

# Zur Detoxifizierung polychlorierter Biphenyle in kontaminierten Medien

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

**genehmigte Dissertation**

von

Diplom-Chemiker

HELMUT GERHARD BENNING

geboren am 2.12.1964 in Hannover

2000

Referent: Prof. Dr. F. Bölsing

Koreferent: Prof. Dr. H. Duddeck

Tag der Promotion: 17.11.1999

Meiner Familie



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 1993 bis 1999 am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Friedrich Bölsing angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Friedrich Bölsing für die Überlassung des Themas, die stets gewährte Hilfe und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. Helmut Duddeck danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Meinen Kollegen, Herrn Andreas Berger und Herrn Dr. Volker Birke danke ich für die gute Zusammenarbeit und viele fruchtbare Anregungen und Diskussionen.

Herrn Andreas Berger, Herrn Dr. Ulrich Krings und Herrn Alexander Risser danke ich für die Aufnahme von GC-MS-Spektren.

Herrn Jörg Mattik danke ich für die Beratung in EDV-Fragen und für sorgfältiges Korrekturlesen.

Herrn Dr. Karl Imkampe danke ich für die Durchführung von Literaturrecherchen.

Weiterhin danke ich den Firmen Aluma GmbH, Fridolfing; Cape Boards Siborit GmbH, Lüneburg; CHE-Metall GmbH, Langelsheim; Fels-Werke GmbH, Kalkwerk Winterberg, Seesen; Hoechst AG, Werk Gendorf, Burgkirchen; non ferrum - Metallpulver GmbH & Co. KG, St. Georgen, Österreich und der Süd-Chemie AG, Moosburg für Chemikalienspenden.

Diese Arbeit wurde mit Hilfe des Programmpaketes  $\text{\LaTeX}$  [1, 2] gesetzt. Daher danke ich allen, die an der Entwicklung dieses hervorragenden Public-Domain Programmpaketes beteiligt sind.



## Abstract

### About the Detoxification of chlorinated Biphenyles in contaminated materials

Polychlorinated aromatics as a rule show an enormously increased toxicity compared to halogen-free aromatics, which is walking along with building up persistence. The amount of persistence as well as toxicity often correlates with the number of halogen atoms in the molecule.[3] Furthermore the lipophilicity of a molecule is increased by introducing chlorine atoms. This encourages the enrichment along the food chain. Accordingly the introduction of chlorine has an effect on three factors, which raise the endangering potential of a compound, and therefore leads to an increase of the endangering potential with the third power. Consequently toxicity as well as the accumulation potential and persistence of the molecules — and accordingly their endangering potential — can drastically be reduced by a complete removal of all halogen atoms.

In this thesis it was shown, that complete dechlorinations of polychlorinated aromatic compounds are possible by various reductive processes.

Chlorinated aromatic compounds can be dechlorinated reductively by finely dispersed sodium or lithium metal. For this the electrons of the metal must be accessible by the substrate. This can be achieved by converting the primary produced alkali metal aryls to uncharged derivatives, which are soluble in the present solvent. Another opportunity is to make the alkali metal aryl layers pervious to chlorinated aromatics. By an appropriate choice chlorine can be substituted by hydrogen, alkylgroups or heteroatomic substituents, by which the dehalogenated products can be adjusted to requirements. In this way waste oil can be worked up and fed to reuse.

Chlorinated aromatics can be reacted and dehalogenated completely with lithium-organic compounds. This is successful at ambient temperature in presence of potassium-*tert.*-butylat. The addition of N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, which leads to 100 % dehalogenation as well, is out of place because cancerogenic N,N-dimethylaniline derivatives are generated.

Trichlorobenzenes and PCB, which contain at least two chlorine atoms attached to one phenyl group, can be separated from mineral oil by nucleophilic substitution by finely divided potassium hydroxide and PEG, which are dispersed on calcium hydroxide. The remaining mono- and dichlorobiphenyls can be dechlorinated by small amounts of sodium. In this way the generation of benzene which would arise from the treatment of mixtures of trichlorobenzenes and PCB is avoided.





## Zur Detoxifizierung polychlorierter Biphenyle in kontaminierten Medien

Polychlorierte Aromaten weisen gegenüber den halogenfreien Derivaten in der Regel eine enorm gesteigerte Toxizität auf, was zudem mit der Ausprägung einer Persistenz einhergeht. Das Ausmaß sowohl der Persistenz als auch der Toxizität korreliert dabei häufig mit der Anzahl der Halogenatome im Molekül.[3] Desweiteren steigt die Lipophilie einer Molekel durch das Einführen von Chloratomen, wodurch einer Anreicherung in der Nahrungskette Vorschub geleistet wird. Die Einführung von Chlor wirkt demnach auf drei Faktoren, die das Gefährdungspotential einer Verbindung erhöhen und führt somit zu einem Anstieg des Gefährdungspotentials mit der dritten Potenz. Folglich können durch die vollständige Entfernung der Halogenatome sowohl Toxizität als auch Akkumulierbarkeit und Persistenz der Moleküle — und damit deren Gefährdungspotential — drastisch reduziert werden.

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß vollständige Dechlorierungen von polychlorierten Aromaten auf verschiedenen reduktiven Wegen möglich sind.

Durch fein verteiltes Natrium oder Lithium können chlorierte Aromaten in aliphatischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur und darunter vollständig reduktiv dehalogeniert werden. Dazu müssen die Elektronen des Metalls für das Substrat zugänglich gehalten werden. Das kann durch in situ Überführen der primär entstehenden Alkalimetallaryle in ungeladene Derivate, die im Lösungsmittel löslich sind, oder Durchgängigmachen der Alkalimetallarylschichten für Chloraromaten erreicht werden. Durch eine entsprechende Auswahl kann hier Chlor durch Wasserstoff, Alkylreste oder heteroatomhaltige Gruppen ersetzt werden, wodurch die dehalogenierten Produkte an die Anforderungen angepaßt werden können. So können Altöle aufgearbeitet und der Wiederverwendung zugeführt werden.

Chloraromaten können durch lithiumorganische Verbindungen quantitativ umgesetzt und vollständig dehalogeniert werden. Bei Raumtemperatur gelingt das unter Zusatz von Kalium-*tertiär*-butylat. Der Einsatz des ebenfalls zu 100 % Abbau führenden N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin ist aufgrund der Bildung cancerogener N,N-Dimethylanilinderivate abwegig.

Aus Mineralöl können Trichlorbenzole und PCB mit mindestens 2 Chloratomen an einem Kern durch nucleophile Substitution mit durch Dispergieren auf Calciumhydroxid feinverteiltem Kaliumhydroxid und PEG abgeschieden werden. Die verbleibenden Mono- und Dichlorbiphenyle können mit wenig Alkalimetall dehalogeniert werden. Auf diese Weise wird die sonst bei der Behandlung von Mischungen von PCB mit Trichlorbenzolen auftretende Generierung von Benzol umgangen.



**Schlagworte**

Dechlorierrung

Polychlorierte Biphenyle

Natrium

**Key words**

Dechlorination

Polychlorinated Biphenyls

Sodium



# Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abkürzungen	XIV
-----------------------------	-----

<b>I Theoretischer Teil</b>	<b>1</b>
-----------------------------	----------

<b>1 Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>3</b>
--	----------

1.1 Toxizität chlorierter organischer Verbindungen . . . . .	3
--	---

1.1.1 Toxizität polychlorierter Biphenyle . . . . .	3
---	---

1.1.2 Metabolismus von PCB . . . . .	5
--------------------------------------	---

1.2 Vorkommen von PCB . . . . .	6
---------------------------------	---

1.2.1 Einsatz von PCB . . . . .	6
---------------------------------	---

1.2.2 Verteilung von PCB . . . . .	7
------------------------------------	---

1.3 Detoxifizierung polychlorierter Biphenyle . . . . .	8
---	---

1.4 Aufgabenstellung . . . . .	9
--------------------------------	---

<b>2 Grundlagen, Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>10</b>
--	-----------

2.1 Dehalogenierung durch Alkalimetalle . . . . .	10
---	----

2.1.1 Dehalogenierungen durch elementares Natrium . . . . .	12
---	----

2.1.1.1 Dechlorierung mehrfach chloresubstituierter Aromaten	15
--	----

2.1.1.2 Dechlorierungen mit Natrium in Anwesenheit von Aminen . . . . .	19
--	----

2.1.1.3 Natrium und Brönsted-Säuren . . . . .	35
---	----

2.1.1.4	Natrium und Alkylhalogenide . . . . .	47
2.1.2	Dechlorierung von technischen PCB-Gemischen . . . . .	50
2.1.3	Dehalogenierungen von PCB in Feststoffen in einer Schwingmühle . . . . .	51
2.1.4	Natriumdispersionen . . . . .	52
2.1.5	Dehalogenierungen durch elementares Lithium . . . . .	53
2.2	Dehalogenierung durch <i>n</i> -Butyllithium . . . . .	54
2.2.1	Wirksamkeit verschiedener Katalysatorsysteme zur Dehalogenierung mit <i>n</i> -Butyllithium . . . . .	57
2.2.2	Produkte und Reaktionswege bei Dehalogenierungen mit <i>n</i> -Butyllithium . . . . .	59
2.2.2.1	Produkte der Dechlorierung mit der Schlosser-Base . . . . .	59
2.2.2.2	Produkte der Dechlorierung mit <i>n</i> -Butyllithium/TMEDA . . . . .	60
2.2.2.3	Produkte der Dechlorierung mit <i>n</i> -Butyllithium/Übergangsmetallchlorid . . . . .	62
2.3	Abtrennung nach Phenolatbildung . . . . .	66
2.3.1	Umsetzungen von Trichlorbenzol mit KPEG-Zubereitungen . . . . .	68
2.3.1.1	Das Protolysegleichgewicht zwischen Hydroxid und Alkohol . . . . .	68
2.3.1.2	Notwendigkeit eines Alkoholates für KPEG-Umsetzungen . . . . .	71
2.3.1.3	Notwendigkeit einer Kationen komplexierenden Komponente . . . . .	74
2.3.2	Umsetzungen ausgewählter PCB-Kongenerere mit KPEG-Zubereitungen . . . . .	74
2.3.3	Umsetzungen von Chlortoluolen mit KPEG-Zubereitungen . . . . .	77
2.3.4	Technologische Aspekte . . . . .	81
2.3.5	Fazit . . . . .	83

2.4	Zusammenfassung . . . . .	85
2.4.1	Dehalogenierung polychlorierter Biphenyle durch Alkalimetalle	85
2.4.2	Dehalogenierung polychlorierter Biphenyle durch Butyllithium	88
2.4.3	Dekontamination von Mineralölen durch Absorption . . . . .	88
<b>II Experimenteller Teil</b>		<b>91</b>
<b>3 Allgemeines</b>		<b>93</b>
3.1	Analytische Methoden und Verfahren . . . . .	93
3.1.1	Gaschromatographie . . . . .	93
3.1.1.1	Perkin Elmer Gaschromatograph Modell 8500 mit ECD und FID . . . . .	93
3.1.1.2	Hewlett-Packard Gaschromatograph Modell HP 5890	94
3.1.2	Spektroskopische Verfahren . . . . .	94
3.1.2.1	IR-Spektroskopie . . . . .	94
3.1.2.2	NMR-Spektroskopie . . . . .	94
3.1.2.3	Massen-Spektroskopie . . . . .	94
3.1.2.4	Elementaranalysen . . . . .	95
3.2	Arbeitstechniken . . . . .	95
3.2.1	Arbeiten unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß . . . . .	95
3.2.2	Apparaturen . . . . .	95
3.3	Reagenzien und Lösungsmittel . . . . .	96
<b>4 Durchführung der Versuche</b>		<b>97</b>
4.1	Dehalogenierung durch Alkalimetalle . . . . .	97
4.1.1	Dehalogenierung durch metallisches Natrium . . . . .	97
4.1.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von 2000 ppm Trichlorbenzolen in <i>n</i> -Hexan mit Natriumdi- spersionen . . . . .	97

4.1.1.2	Isolierung von Benzoesäure bei der Dehalogenierung von Chlorbenzol mit Natrium in verdünnter <i>n</i> -Hexanlösung . . . . .	98
4.1.1.3	Isolierung von Nebenprodukten bei der Dehalogenierung von 1,4-Dichlorbenzol mit Natrium in verdünnter <i>n</i> -Hexanlösung . . . . .	99
4.1.1.4	Umsetzung von 1,4-Dichlorbenzol mit $1,5^{äq}/_{Cl}$ <i>n</i> -Pentylchlorid und $4,5^{äq}/_{Cl}$ Natrium in <i>n</i> -Hexan . . . . .	103
4.1.1.5	Isolierung der Produkte der Dehalogenierung von 2,4-Dichlorbiphenyl mit Natrium und <i>n</i> -Butylamin in <i>n</i> -Hexan . . . . .	104
4.1.1.6	Isolierung von Nebenprodukten bei der Dehalogenierung von 1,2-Dichlorbenzol mit Natrium und Butylamin in <i>n</i> -Hexan . . . . .	107
4.1.1.7	Isolierung von Nebenprodukten bei der Dehalogenierung von 1,4-Dichlorbenzol mit Natrium und Butylamin in <i>n</i> -Hexan . . . . .	110
4.1.1.8	Isolierung von Nebenprodukten bei der Dehalogenierung von 1,3-Dichlorbenzol mit Natrium in <i>n</i> -Butylamin . . . . .	111
4.1.1.9	Isolierung von Zwischenprodukten bei der Dehalogenierung der drei Dichlorbenzole mit Natrium und Butylamin in <i>n</i> -Hexan durch Abbruch der Reaktion nach einer Minute . . . . .	112
4.1.1.10	Isolierung von Zwischenprodukten bei der Dehalogenierung der drei Dichlorbenzole mit Natrium und Butylamin in <i>n</i> -Hexan durch Verwendung von Natrium im Unterschluß . . . . .	114
4.1.2	Natriumdispersionen . . . . .	115
4.1.2.1	Darstellung einer rieselfähigen, trockenen 25-prozentigen Natriumdispersion auf Calciumsilikat . . . . .	115
4.1.2.2	Darstellung einer nicht pyrophoren Natriumdispersion mit Hartparaffin . . . . .	115



4.1.2.3	Darstellung einer äußerst pyrophoren Natriumdispersion mit Stearylamin . . . . .	116
4.1.3	Darstellung benötigter Chemikalien . . . . .	116
4.1.3.1	Darstellung von Mono- und Dichlorbiphenylen . . . . .	116
4.1.3.2	Darstellung von <i>n</i> -Dodecylchlorid . . . . .	119
4.1.3.3	Umsetzung von 2-Chlorbiphenyl mit Natriumdispersion in <i>n</i> -Hexan in Anwesenheit von Octadeuterodioxan . . . . .	121
4.1.4	Dehalogenierung durch metallisches Lithium . . . . .	122
4.1.4.1	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $10^{\text{äq}}/\text{Cl}$ Lithium und $2^{\text{äq}}/\text{Cl}$ <i>n</i> -Butylamin . . . . .	122
4.1.4.2	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $10^{\text{äq}}/\text{Cl}$ Lithium und $1^{\text{äq}}/\text{Cl}$ <i>n</i> -Butanol und $0,1^{\text{äq}}/\text{Cl}$ <i>n</i> -Butylamin . . . . .	122
4.2	Dehalogenierung durch <i>n</i> -Butyllithium . . . . .	123
4.2.1	Versuche zum Vergleich der Reaktivitäten mit 10 000 ppm 1,3,5-TCB, $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ BuLi, bei 60 °C in 30 Minuten . . . . .	123
4.2.1.1	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ <i>n</i> -Butyllithium und $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ <i>n</i> -Butylamin . . . . .	123
4.2.1.2	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $3,3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ <i>n</i> -Butyllithium und $0,3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ <i>n</i> -Butylamin . . . . .	124
4.2.1.3	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ <i>n</i> -Butyllithium und $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ Triethylenglycoldimethylether . . . . .	124
4.2.1.4	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ <i>n</i> -Butyllithium und $0,2^{\text{äq}}/\text{Cl}$ Titantrichlorid . . . . .	124
4.2.1.5	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ <i>n</i> -Butyllithium und $0,2^{\text{äq}}/\text{Cl}$ Titantrichlorid bei Raumtemperatur . . . . .	125
4.2.1.6	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $1,067^{\text{äq}}/\text{Cl}$ <i>n</i> -Butyllithium und $0,067^{\text{äq}}/\text{Cl}$ Titantetrachlorid bei Raumtemperatur . . . . .	126

4.2.1.7	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 3,2 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> <i>n</i> -Butyllithium und 0,2 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> Titan(IV)-chlorid bei Raumtemperatur . . . . .	127
4.2.1.8	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 3 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> <i>n</i> -Butyllithium und 0,2 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> Titantrichlorid und 1,5 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> MTB-Ether bei Raumtemperatur . . . . .	128
4.2.1.9	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 3,2 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> <i>n</i> -Butyllithium und 0,2 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> Titantetrachlorid bei 68 °C	128
4.2.1.10	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 3 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> <i>n</i> -Butyllithium und 0,2 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> Eisen(III)-chlorid bei 68 °C . .	129
4.2.1.11	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 3 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> <i>n</i> -Butyllithium und 0,2 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> Eisen(III)-chlorid . . . . .	130
4.2.1.12	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 3 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> <i>n</i> -Butyllithium und 1 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> Eisen(III)-chlorid bei 68 °C . . .	131
4.2.1.13	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 5 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> <i>n</i> -Butyllithium und 0,2 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> Eisen(III)-chlorid bei 68 °C . .	131
4.2.1.14	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 3 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> <i>n</i> -Butyllithium und 3 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> Kalium- <i>tert.</i> -butylat bei 68 °C .	131
4.2.1.15	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 3 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> <i>n</i> -Butyllithium und 3 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> Kalium- <i>tert.</i> -butylat bei Raumtemperatur . . . . .	132
4.2.1.16	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 3 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> <i>n</i> -Butyllithium, 3 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> Kalium- <i>tert.</i> -butylat und 1,5 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> MTB-Ether bei Raumtemperatur . . . . .	133
4.2.2	Versuche zum Auffinden der Reaktionsprodukte . . . . .	133
4.2.3	Abfangexperimente . . . . .	133
4.2.3.1	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbiphenyl mit 1,1 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> BuLi und Trimethylsilylchlorid . . . . .	133
4.2.4	Versuche zum schrittweisen Entfernen der Chloratome . . . .	135
4.2.4.1	Mit 2 <sup>äq</sup> / <sub>Ring</sub> <i>n</i> -Butyllithium und TMEDA ( $\hat{=}$ 0,67 <sup>äq</sup> / <sub>Cl</sub> ) bei 60 °C . . . . .	135

4.2.5	Versuche in realistischen Medien . . . . .	138
4.2.5.1	Umsetzung von 10 000 ppm Transformer Oil (42 % Chlorgehalt) in Cyclohexan mit $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ <i>n</i> -Butyllithium und $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ TMEDA bei 60 °C . . . . .	138
4.2.5.2	Umsetzung von 10 000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in Cyclohexan mit $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ <i>n</i> -Butyllithium und $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ TME- DA bei 60 °C in Anwesenheit von 15 % Calciumhy- droxid . . . . .	138
4.2.5.3	Umsetzung von 10 000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in Hexan/Calciumhydroxid mit $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ <i>n</i> -Butyllithium und $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ TMEDA bei 60 °C bei einem Calcium- hydroxidanteil von 56 % . . . . .	139
4.2.5.4	Umsetzung von 10 000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in künstlichem, getrocknetem Boden mit $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ <i>n</i> -Bu- tyllithium und $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ TMEDA bei 60 °C . . . . .	139
4.2.5.5	Umsetzung von 10 000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in künstlichem, getrocknetem Boden mit $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ <i>n</i> -Bu- tyllithium und $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ TMEDA bei Raumtemperatur .	140
4.3	Abtrennung nach Phenolatbildung . . . . .	140
<b>III</b>	<b>Anhang</b>	<b>143</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>146</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>148</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>148</b>

## Verzeichnis der Abkürzungen

Abb.	Abbildung
abs.	absolutiert
Ac	Acetyl
Alox	Aluminiumoxid, basisch
AiBN	$\alpha, \alpha'$ -Azo-bis-isobuttersäurenitril
APT	Attached Proton Test
$\ddot{a}q/Br$	Äquivalente pro Bromatom
$\ddot{a}q/CaO$	Äquivalente bezüglich Calciumoxid
$\ddot{a}q/Cl$	Äquivalente pro Chloratom
$\ddot{a}q/Ring$	Äquivalente pro aromatischem Ring
Ar	Aryl <i>oder</i> Argon
ber.	berechnet
BRD	Bundesrepublik Deutschland
$^nBu$	<i>n</i> -Butyl
$^tBu$	<i>tertiär</i> -Butyl
BuLi	Butyllithium
bzgl.	bezüglich
ca.	zirka
d	Tag(e) <i>oder</i> Dublett
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschichtchromatogramm
2,4-DCA	2,4-Dichloranilin
DCB	Dichlorbenzol
DEPT	Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer
dest.	destilliert
Diglyme	Diethylenglykoldimethylether
Disp.	Dispersion
ECD	Electron Capture Detektor
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
FID	Flammenionisationsdetektor
g	Gramm
GC	Gaschromatogramm
gef.	gefunden
ges.	gesättigt <i>oder</i> gesamt
Glyme	Ethylenglykoldimethylether

h	Stunde(n)
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
KO Ac	Kaliumacetat
KO <sup>t</sup> Bu	Kalium- <i>tertiär</i> -Butylat
konz.	konzentriert
18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
l	Liter
Lit.	Literatur
<i>m</i>	Masse
<i>m/z</i>	Masse geteilt durch Ladung
mg	Milligramm
min	Minute(n)
ml	Milliliter
MSD	massenselektiver Detektor
MTB-Ether	Methyl- <i>tertiär</i> -butylether
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Na Ac	Natriumacetat
NOE	Nuclear Overhauser Effect
o.g.	oben genannt
org.	organisch
PCB	polychloriertes Biphenyl
PEG <i>xxx</i>	Polyethylenglykol, nachgestellte Zahl gibt mittlere Molmasse an
PEGM <i>xxx</i>	Polyethylenglykolmonomethylether
PEGD <i>xxx</i>	Polyethylenglykoldimethylether
Ph	Phenyl
ppm	Milligramm pro Kilogramm Gesamtgewicht oder chemische Verschiebung gemäß der $\delta$ -Skala
Rf	Retentionskoeffizient
Rt	Retentionszeit
s.	siehe
s.u.	siehe unten
t	Tonne <i>oder</i> Zeit
T	Temperatur
TCB	Trichlorbenzol

TDA	Tris(2-methoxyethoxy)amin
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin IUPAC-Name: 1,2-Bis(dimethylamino)-ethan
TMS	Tetramethylsilan
Triglyme	Triethylglykoldimethylether
u.	und
<i>U</i>	Umsatz
<i>V</i>	Volumen
v.a.	vor allem
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil
$\mu\text{l}$	Mikroliter
% d.Th.	Prozent der Theorie

# **Teil I**

## **Theoretischer Teil**





# Kapitel 1

## Einleitung und Aufgabenstellung

### 1.1 Toxizität chlorierter organischer Verbindungen

Chlorierte organische Verbindungen besitzen gegenüber ihren nicht halogenierten Analoga eine — häufig extrem — erhöhte Toxizität. Insbesondere die Mutagenität, Teratogenität und Cancerogenität können durch Chlorieren einer organischen Verbindung stark erhöht oder gar erst hervorgerufen werden. Zu dieser Erhöhung der Toxizität genügt das Einführen eines einzigen Chloratoms.[3] Da durch das Einführen von Chloratomen die Stabilität eines Moleküls gegenüber mikrobiellem und chemischem Abbau sowie dessen Lipophilie erhöht wird, können sich chlorierte Verbindungen in der Biosphäre anreichern, so daß das Gefährdungspotential einer organischen Verbindung beim Chlorieren durch drei Faktoren erhöht wird. Umgekehrt läßt sich das Gefährdungspotential halogenorganischer Verbindungen durch Dehalogenierung mit der dritten Potenz reduzieren.

#### 1.1.1 Toxizität polychlorierter Biphenyle

Bei polychlorierten Biphenylen handelt es sich um Gemische unterschiedlicher Isomere verschieden häufig chloresubstituierten Biphenyls. Aufgrund der gemeinsamen Darstellung aus Biphenyl und Chlor unter Eisen(III)-chlorid-Katalyse werden die einzelnen PCB als Kongenere bezeichnet. Die im Tierversuch ermittelte akute Toxizität von PCB ist relativ gering; es werden für verschiedene Tierarten LD<sub>50</sub>-Werte

zwischen 0,4 und 11  $\mu\text{g}/\text{kg}$  angegeben.[4, 5, 6] Neben einem breiten Erscheinungsbild greifen PCB im menschlichen Körper in erster Linie die Leber an und rufen sowohl Enzyminduktionen als auch Repressionen hervor. Daneben können PCB Auslöser für Chlorakne sein. Da PCB sehr gut fettlöslich, kaum wasserlöslich und im Körper nur mit hohen Halbwertszeiten von 90 Tagen bis zu 7 Jahren abbaubar sind,[7] führt auch geringe chronische Exposition — besonders bei den schwerer metabolisierbaren höher substituierten PCB — zu kumulativen Wirkungen. Die Einlagerung erfolgt in der Leber und im Fettgewebe, was für die Ausbildung einer Chlorakne maßgeblich ist. Durchschnittlich sind höher chlorierte PCB toxischer als niedriger substituierte.[4] Das ist auf den langsameren Metabolismus der höher substituierten Kongeneren im menschlichen Körper, die höhere Lipophilie, Enzyminduktor- und Repressoraktivität zurückzuführen. Diesem Zusammenhang ist eine besonders hohe Toxizität koplanarer PCB überlagert, die an den *ortho*-Positionen 2, 2', 6 und 6' unsubstituiert sind und 3 oder mehr Chloratome aufweisen.[8] Diese Kongeneren verhalten sich aufgrund ihrer sterischen Ähnlichkeit wie polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane und koppeln an den AH-Rezeptor in der Zellkernmembran.[9] Insbesondere das 3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl (PCB 77) läßt sich mit 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin nahezu zur Deckung bringen, wie Abb. 1.1 veranschaulicht. Auch andere Substitutionen zeigen eine große Ähnlichkeit, solange die Koplanarität des Grundgerüsts nicht beeinträchtigt wird.

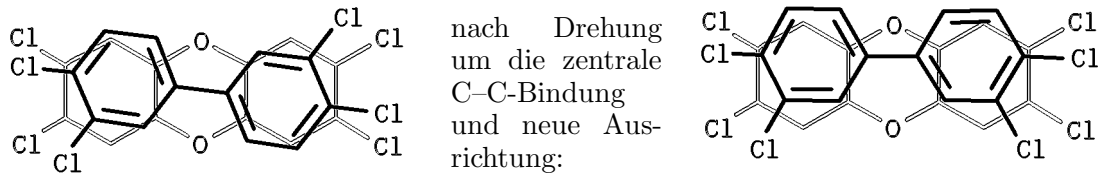


Abbildung 1.1:  
Deckungsähnlichkeit von 3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl (PCB 77) und 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin

Dadurch werden in erster Linie Enzyminduktionen des BNF-Typs der Cytochrom P 450-Familie hervorgerufen. Die höchste Wirkung zeigt hier das 3,3',4,4',5'-Pentachlorbiphenyl (PCB 126), das wesentlich langsamer als das oben angesprochene PCB 77 metabolisiert wird.[10] Dem PCB 126 wird mit 0,1 der gleiche Toxizitätsäquivalenzfaktor wie den toxischsten PCDF zugeordnet.[11, 12] Von nicht koplanaren PCB werden vor allem Enzyminduktionen des PB-B-Typs angesprochen, wozu keine Bindung an den AH-Rezeptor notwendig ist. Mono und di-*ortho*-substituierte PCB zeigen Induktionen beider Typen. Tumorpromovierende Wirkungen sind nach-

gewiesen. Tumorinduktion konnte nicht beobachtet werden.[13]

Aufgrund des niedrigen Dampfdruckes ist die Inhalationstoxizität von PCB — außer beim Auftreten von Aerosolen — relativ gering.[14] Bei niedrigen Luftwechselraten und großen Verdampfungsflächen — z.B. PCB-behandelten Fugendichtmassen oder Flammschutzanstrichen bzw. Imprägnierungen — sind jedoch gesundheitlich bedenkliche Raumluftkonzentrationen zu erwarten.[15, 16] Aus dem Dampfdruck von  $5,3 \cdot 10^{-3}$  mbar für PCB mit 42 % Chlorgehalt ergibt sich nach dem idealen Gasgesetz eine Sättigungskonzentration von  $55,9 \text{ mg/m}^3$ . Der derzeitige MAK-Wert liegt bei  $1 \text{ mg/m}^3$ . [17] Da PCB wegen ihrer Lipophilie sehr schnell durch die Haut aufgenommen werden, ist jeglicher Kontakt zu vermeiden.[18] Um akut hohe Konzentrationen im Körper durch Freisetzen fettgebundener PCB auszuschließen, sollten radikale Abmagerungskuren vermieden werden. Durch Pyrolyse zwischen 300 und 1000 °C in Gegenwart von Sauerstoff werden aus PCB höchst toxische Stoffe — vorrangig polychlorierte Dibenzofurane und zudem polychlorierte Dibenzodioxine — generiert.[19, 20, 13, 21, 22, 18] Erst oberhalb von 1000 °C wird eine vollständige Zerstörung von PCB erreicht. Deshalb müssen bei der Hochtemperaturverbrennung von PCB-haltigen Stoffen mindestens 1200 °C erreicht werden.[23]

### 1.1.2 Metabolismus von PCB

Der erste Schritt des Metabolismus von PCB in Säugetieren besteht in einer Epoxidierung durch unspezifische Monooxygenasen unter Aufbruch des aromatischen Systems. Moleküle mit zwei benachbarten, nicht chlosubstituierten Zentren sind dabei deutlich bevorzugt. Der Angriff der Monooxygenase erfolgt mit Präferenz in 3,4-Stellung, so daß dort unsubstituierte Molekeln deutlich schneller als in beiden *para*-Stellungen substituierte Derivate metabolisiert werden. Diese werden aber bei der technischen Herstellung von PCB bevorzugt generiert. Da die Wahrscheinlichkeit, zwei unsubstituierte benachbarte Kohlenstoffatome anzutreffen, mit dem Substitutionsgrad sinkt, werden höher chlorierte PCB erheblich langsamer abgebaut. An die Monooxygenierung schließt sich eine Umlagerung zum Phenol unter Rearomatisierung oder die Addition von Wasser zum Diol an. Phenol oder Diol können an Glucuronsäure gebunden und ausgeschieden werden.[24] Alternativ kann das Epoxid an Glutathion konjugieren. Weitere Umsetzungen führen dann über Thiophenole zu Methylsulfonen, die — zumindest bei Ratten — in den Klarzellen der Lunge akkumulieren.[25]

Einige Bakterienarten sind in der Lage, PCB durch Dioxygenasen unter Ausbil-

dung von Dioxetanen anzugreifen. Daher sind Kongenere ohne mindestens zwei benachbarte unsubstituierte Positionen dem Bioabbau nur sehr schwer zugänglich. Wenn den Bakterien — wie in den meisten Böden — geeignetere Kohlenstoffquellen zur Verfügung stehen, bleibt der Abbau der PCB völlig aus. Als alleinige Kohlenstoffquelle können PCB mit mehr als 2 Chloratomen nicht dienen, so daß die Kulturen durch Zufütterung von Biphenyl oder Monochlorbiphenyl ernährt werden müssen und in einem Kometabolismus die höher chlorierten Kongenere teilweise abbauen.[26] Im weiteren Verlauf des Abbaus werden unter Spaltung der zentralen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung eine chloresubstituierte Benzoesäure und 2-Oxopent-4-ensäure generiert, bevor der Abbau durch weitere Umsetzung zu Kohlendioxid, Wasser und Chlorid vervollständigt wird. Unter anaeroben Bedingungen können PCB von Mikroorganismen reduktiv dehalogeniert werden.[27] Angaben über Halbwertszeiten liegen verständlicherweise nicht vor, da sie zu stark von den äußeren Parametern abhängig sind, so daß eine Übertragbarkeit auf reale Sanierungsfälle nicht gegeben ist.

## 1.2 Vorkommen von PCB

### 1.2.1 Einsatz von PCB

Seit den dreißiger Jahren sind weltweit mehr als eine Million Tonnen PCB hergestellt worden. PCB fanden Anwendung als Kühlmittel in Transformatoren, Dielektrikum in Kondensatoren, Hydrauliköl, Weichmacher, Papierbeschichtungsmittel, Klebstoff, Flammschutzmittel, Schmiermittel, Trägersubstanz für Insektizide, Sperrflüssigkeit in Meßgeräten und Schweröl in Ringwaagen. Über die Produktion vor 1973 sind keine genauen Zahlen bekannt. Hochrechnungen gehen jedoch davon aus, daß in der BRD von 1950 bis 1980 c.a. 60 000 t PCB für den Einsatz in als geschlossen eingestuften Anwendungen in Transformatoren, Kondensatoren und als Hydrauliköl für die Verwendung unter Tage produziert wurden. Es wird mit einem Exportanteil um 30 % gerechnet, so daß c.a. 45 000 t im Land blieben. Zusätzlich wurden zwischen 10 000 t und 12 500 t als Hydrauliköl im Steinkohlenbergbau eingesetzt, was als geschlossene Anwendung eingestuft wurde, obwohl auch die Anwender einräumen, daß das Öl unter Tage freigesetzt wird und mit der geförderten Kohle, dem Grubenwasser und durch die Lüftung in die Umwelt austritt. Demnach ist mit einer Menge von 45 000 t noch zu entsorgender PCB in geschlossenen Anlagen zu rechnen. Im gleichen Zeitraum wurden bis zum Herstellungsstop 1972 zwischen 22 000 und 23 000 t

PCB für offene Anwendungen hergestellt.[28, 29]

Darüber hinaus entstehen PCB in geringen Konzentrationen bei Verbrennungsvorgängen. Dafür ist die Anwesenheit anorganisch gebundenen Chlors hinreichend. Die vorwiegenden Substitutionsmuster weichen von denen technisch hergestellter Gemische ab.[30, 13]

Seit 1978 durften polychlorierte Biphenyle in der Bundesrepublik Deutschland nur noch in geschlossenen Anlagen angewandt werden. Ab 1981 wurden nur noch niedrig chlorierte PCB-Gemische hergestellt. 1983 wurde die Produktion in der Bundesrepublik Deutschland eingestellt; das dementsprechende Herstellungsverbot folgte erst 1989.[31] Seit 1985 ist die Verwendung von PCB auch in geschlossenen Anlagen EG-weit verboten.[20, 13, 32, 33, 34]

### 1.2.2 Verteilung von PCB

Bis 1972 wurden PCB in großen Mengen aus offenen Anwendungen und der Abfallbeseitigung mit breiter Streuung freigesetzt. Insbesondere die niedrig chlorierten PCB werden durch Verdampfung mit Luftströmungen diffus verbreitet. In der Troposphäre werden PCB vornehmlich durch Reaktion mit Hydroxylradikalen abgebaut. Da die Konzentration der Hydroxylradikale näherungsweise als konstant angesehen werden kann, folgt der Abbau einer Kinetik quasi-erster Ordnung. Die Halbwertszeiten liegen bei 3 bis 8 Tagen für Dichlorbiphenyle und 42 bis 83 Tagen für Pentachlorbiphenyle.[27] Der Abbau gasförmiger PCB führt demnach nicht zu einer wesentlichen Einschränkung des Transportes über die Gasphase. Mit weiter steigenden Halbwertszeiten für stärker chlorierte Kongenere ist zu rechnen. Immissionsmessungen zeigen einen Abfall der PCB-Konzentration in der Luft beim Übergang von städtischen zu ländlichen Gebieten.[35] Bis Mitte der 80er Jahre wurden PCB sehr häufig durch die Zumischung zu Altöl beseitigt, da dessen Entsorgung bis 1985 vergütet wurde, die Verbrennung von PCB aber sehr teuer ist. Das hat zu einer breiten Kontamination von Zweitraffinaten geführt.[14, 36] Die in offenen Anwendungen eingesetzten PCB sind unkontrolliert in die Umwelt entlassen worden. Auch nach dem Beginn der geregelten Entsorgung und dem Verbot offener Anwendungen wurden bei unsachgemäßer Beseitigung und bei Unfällen noch PCB freigesetzt. Desweiteren werden PCB aus nicht gesondert erfaßten Kleinkondensatoren bei der Abfallbeseitigung frei, womit aufgrund deren Verwendungsdauer noch bis weit über das Jahr 2000 hinaus zu rechnen ist.

Bei Einwirkung auf Böden kommt es aufgrund der Adsorption an Schichtsilikaten

und noch stärker an organischen Komponenten zu anhaltenden Depotwirkungen. Daher weist die Humusschicht eines Bodens durchgängig die höchsten Konzentrationen auf.[37] Die polychlorierten Biphenyle reichern sich wegen ihrer Lipophilie und Persistenz in der Nahrungskette an und sind über die gesamte Biosphäre der Erde verteilt. Im Fettanteil von Trinkmilch werden PCB-Konzentrationen von 0,01 bis 0,7 ppm gefunden (erlaubter Grenzwert: 0,45 ppm). Im Fettanteil der Muttermilch beträgt die durchschnittliche Konzentration 2 ppm und im menschlichen Fettgewebe durchschnittlich 6 ppm.[38, 32] Arbeiter, die mit PCB-haltigen Anstrichen umgingen, wiesen Werte bis zu 160 ppm im Körperfett auf.[16]

### 1.3 Detoxifizierung polychlorierter Biphenyle in kontaminierten Medien

Zur Detoxifizierung halogener organischer Verbindungen ist eine vollständige Dehalogenierung notwendig. Also sind aus polychlorierten Biphenylen *alle* Chloratome zu entfernen, um eine wirksame Detoxifizierung zu erreichen.

Zur Entfernung polychlorierter Biphenyle aus unpolaren Solventien oder Gasphasen kann die Abscheidung durch Phenolatbildung sinnvoll sein. Dadurch können Wertstoffe dekontaminiert werden und wiederverwendet werden. Anschließend steht die Dehalogenierung des Rückstandes an.

Wegen ihrer Persistenz sollten PCB nicht auf den heute üblichen Sondermülldeponien abgelagert werden. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Lebensdauer der Abdichtung weit unter der polychlorierter Biphenyle liegt. In der Bundesrepublik Deutschland werden PCB-haltige Materialien derzeit nur in der Untertage-Deponie Herfa-Neuenrode zwischengelagert oder verbrannt.[20] Insbesondere bei Vorliegen niedrig kontaminierter Mineralöle sind daher Verfahren von größtem ökonomischem und ökologischem Interesse, wodurch PCB durch Absorption entfernt oder zu ungiftigen Produkten, die die Eigenschaften des Öls nicht beeinträchtigen, umgesetzt werden. So können die gereinigten Öle wiederverwendet werden. Durch die Behandlung niedrig kontaminierter Böden auf solche Weise kann viel Energie bei der Hochtemperaturverbrennung eingespart werden.

## 1.4 Aufgabenstellung

Aus dem oben Gesagten ergibt sich die Notwendigkeit, polychlorierte Biphenyle aus kontaminierten Medien unter realistischen Bedingungen zu entfernen.

In bisherigen Arbeiten konnte gezeigt werden, daß polychlorierte Aromaten unter Verwendung von Natrium und Alkylaminen bei milden Bedingungen in kurzer Zeit vollständig dechloriert werden können. Dabei intermediär auftretende carbanionische Verbindungen sind in der Lage, die Amine zu deprotonieren. Daher stellt sich die Frage, ob die so generierten Natriumalkylamide vorhandene Chloraromaten zu in toxikologischer Hinsicht bedenklichen Anilinderivaten substituieren können. Gegebenenfalls sind die dafür verantwortlichen Mechanismen zu klären und anhand dessen Methoden zu entwickeln, die diese Nebenproduktbildung verhindern.

Bisher konnte ebenfalls gezeigt werden, daß polychlorierte Aromaten mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von Tetramethylethyldiamin innerhalb kurzer Zeit bei Raumtemperatur totaldechloriert werden können. Da TMEDA von *n*-Butyllithium in Lithiumdimethylamid und Dimethylethylenylamin gespalten werden kann, liegt die Generierung von aromatischen Dimethylaminen nahe. Es ist zu untersuchen, ob Dimethylaminoderivate gebildet werden. Falls das der Fall ist, sind Alternativen zur Aktivierung von *n*-Butyllithium oder andere Varianten zu suchen, die die Bildung cancerogener Nebenprodukte ausschließen.

Da PCB häufig in Mineralölen vorkommen, kann eine Abtrennung nach Funktionalisierung sinnvoll sein. So könnten insbesondere mit 1 % oder weniger PCB kontaminierte Öle, die heute noch häufig anfallen, aufgearbeitet und wiederverwendet werden. Es ist zu untersuchen, ob dazu das für Totaldehalogenierungen untaugliche KPEG-Verfahren anwendbar ist. Die dabei generierten Phenolate und Aryl-PEG-ether sind in Kohlenwasserstoffen nur schwer löslich und können an geeigneten Feststoffen adsorbiert werden. Eine weitere zu untersuchende Möglichkeit ist die partielle Umsetzung mit Natrium zu Arylnatriumderivaten, die in situ mit Kohlendioxid in die Natriumsalze der entsprechenden Benzoessäuren überführt werden könnten. Diese sind in Mineralölen nahezu unlöslich, so daß eine Ausfällung oder Adsorption an Feststoffen zu erwarten ist.

# Kapitel 2

## Grundlagen, Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Dehalogenierung durch Alkalimetalle

Elementare Alkalimetalle sind in der Lage, Elektronen auf Chloraromaten zu übertragen. Unter Abspaltung von Alkalimetalchlorid sind so unter aprotischen Bedingungen aus monochlorierten Edukten Alkalimetalverbindungen erhältlich, was auf eine vollständige Dehalogenierung hinausläuft.[39]

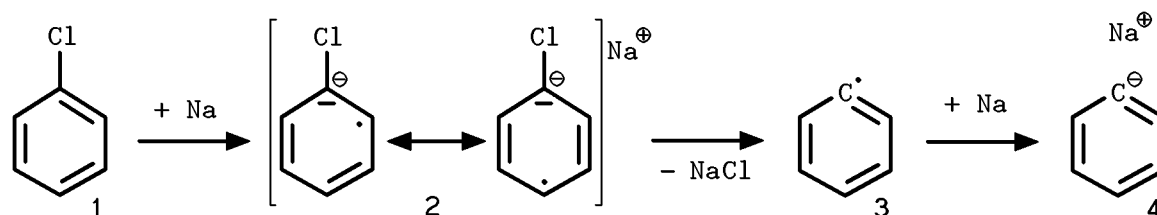


Abbildung 2.1:

Darstellung von Phenylnatrium aus metallischem Natrium und Chlorbenzol. Aus dem primär gebildeten Radikalanion, **2**, wird Natriumchlorid eliminiert, so daß ein Phenylradikal, **3**, generiert wird. Mit einem weiteren Natriumatom wird Phenylnatrium, **4**, gebildet.

Da bereits gebildetes Produkt und auch schon die Radikalanionen in diesem Falle die Oberfläche des Metalls mit einer Schicht belegen, die von dem Edukt nur sehr langsam durchdrungen werden kann, tritt hier eine Hemmung auf.

Grundsätzlich existieren zwei Möglichkeiten, diese Hemmung aufzuheben:

1. Die Elektronen des Alkalimetalls müssen die Metalloberfläche verlassen können.



2. Die Substratmoleküle müssen die Metalloberfläche erreichen können.

Punkt 1 wird durch Lösen des Alkalimetalls in flüssigem Ammoniak erreicht, was allgemein als Erzeugung solvatisierter Elektronen bezeichnet wird. So werden extrem kurze Reaktionszeiten — teilweise unter einer Minute — für Dehalogenierungen bis unter die Nachweisgrenze von PCB erreicht.[40, 41, 42, 43] Ebenso können andere Methoden zur Darstellung solvatisierter Elektronen genutzt werden. Zu erwähnen sind hier die für Aufschlußzwecke oder als Starter anionischer Polymerisationen verwendeten Na-Naphthalin und Na-Biphenyl Reagenzien.[44, 45, 46, 47] Auch kurz-kettige primäre Amine sind in der Lage, wie Ammoniak Natrium zu lösen.[48, 49, 50]

Zur Erfüllung des Punktes 2 gibt es mehrere Möglichkeiten:

- Im Falle des Lithiums sind die Metallaryle — wie Grignard-Verbindungen — in Ethern löslich, so daß keine Metallarylschicht auf der Oberfläche gebildet wird. Bei der Detoxifizierung von Mineralölen, die dann das Lösungsmittel bilden, bringt das aber keinen Vorteil, wenn nicht zusätzlich große Mengen anderer Lösungsmittel angewendet werden, was aufgrund der hohen Kosten für praktische Anwendungen ausscheidet.
- Eine andere Möglichkeit, für eine dauerhafte Zugänglichkeit der Metalloberfläche zu sorgen, besteht darin, die metallorganische Verbindung in ein nicht-ionisches und damit lösliches Produkt zu überführen. Hierfür kommen v.a. Protonierung oder Alkylierung in Frage.
- Außerdem kann die Zugänglichkeit der Metalloberfläche erhalten bleiben, wenn eine Substanz zugesetzt oder in situ erzeugt wird, die sowohl den Chloraromaten als auch die metallorganische Verbindung lösen kann und so die Diffusion unumgesetzter Chloraromaten zum Metall ermöglicht.
- Die vierte Möglichkeit Punkt 2 zu erfüllen besteht darin, durch Temperaturwahl oder Legierungsbildung für eine Verflüssigung des Metalls zu sorgen, so daß die Oberfläche durch geringfügige mechanische Einwirkung — im einfachsten Fall durch Rühren — ständig neu gebildet wird und sich so nichts auf der Oberfläche ablagern kann. Die Größe der Oberfläche ist dann stark von der Rührgeschwindigkeit und der Geometrie des Rührers und des Reaktionsgefäßes abhängig.

### 2.1.1 Dehalogenierungen durch elementares Natrium

Arylchloride reagieren mit Natrium gemäß Abbildung 2.1 auf Seite 10 zum Arylnatrium. In der Regel wird das Edukt nicht wesentlich durch das Arylnatrium angegriffen.[39]

Arylnatrium-Verbindungen sind in Kohlenwasserstoffen generell unlöslich und bilden mit dem ebenfalls gemäß Abbildung 2.1 entstandenen Natriumchlorid Schichten, die das unumgesetzte Natrium umschließen. Diese Schichten sind für Chloraromaten nahezu undurchlässig. Lediglich beim synthetischen Arbeiten mit hohen Konzentrationen wird der Belag so schnell gebildet, daß er in poröser Form anfällt. Trotzdem ist eine besonders große Oberfläche, also eine kleine Korngröße des Metalls, notwendig, um nicht nur niedrige Reaktionszeiten, sondern auch optimale Ausbeuten zu erzielen.[39] Bei längeren Reaktionszeiten reagiert bereits generiertes Arylnatrium mit dem Edukt. Auch durch geringe Konzentrationen, wie sie in kontaminierten Mineralölen auftreten, werden lange Reaktionszeiten mit den gleichen Auswirkungen hervorgerufen. Bei bisher veröffentlichten Verfahren zur Dechlorierung polychlorierter Biphenyle wird neben dem Einsatz extrem feiner Natriumdispersionen mit Korngrößen bis unter 10  $\mu\text{m}$  zusätzlich mit Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Metalls gearbeitet, so daß Probleme mit der Belegung der Oberfläche von vornherein umgangen werden.[51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58] Auch mechanischer Abrieb durch starkes Rühren kann dazu genutzt werden, die Metalloberfläche freizuhalten.[59] Teilweise werden Legierungen zur Erzeugung von Lokalelementen verwendet.[60] Auch über dem Schmelzpunkt des Metalls kann mit feinverteiltem Natrium auf Trägermaterialien gearbeitet werden.[59, 57] Wenn das Arylnatrium für längere Zeit einem Chloraromaten ausgesetzt ist, kommt es vermehrt zu Wurtz-Fittig-Kupplungen.[61, 62, 63, 64, 65] Bromierte Verbindungen sind dafür noch erheblich empfänglicher. Daher muß das Edukt möglichst schnell umgesetzt werden, um die Nebenreaktionen mit der metallorganischen Verbindung zu vermeiden.[39] Zur Darstellung feinsten Dispersionen kann das Metall unter einem inerten Lösungsmittel aufgeschmolzen, mit einem Hochgeschwindigkeitsrührer dispergiert und vor Einsetzen der Koagulation schnell abgekühlt werden. Auch dauerhafte Verflüssigung durch Legierungsbildung — z.B. durch Amalgamierung — ist hier hilfreich. In dieser Arbeit wurden mit Natriumdispersionen auf Calciumsilikat hervorragende Ergebnisse erzielt. Deren Darstellung erfolgt durch trockenes Vermahlen des Natriums mit Calciumsilikat-Schleifstaub unter Argon in einer Kugelmühle.

In Abbildung 2.2 sind die wesentlichen Reaktionspfade der Umsetzung von Chlorbenzol mit Natrium beschrieben. Die Hauptreaktion führt zum Phenylnatrium, **4**,

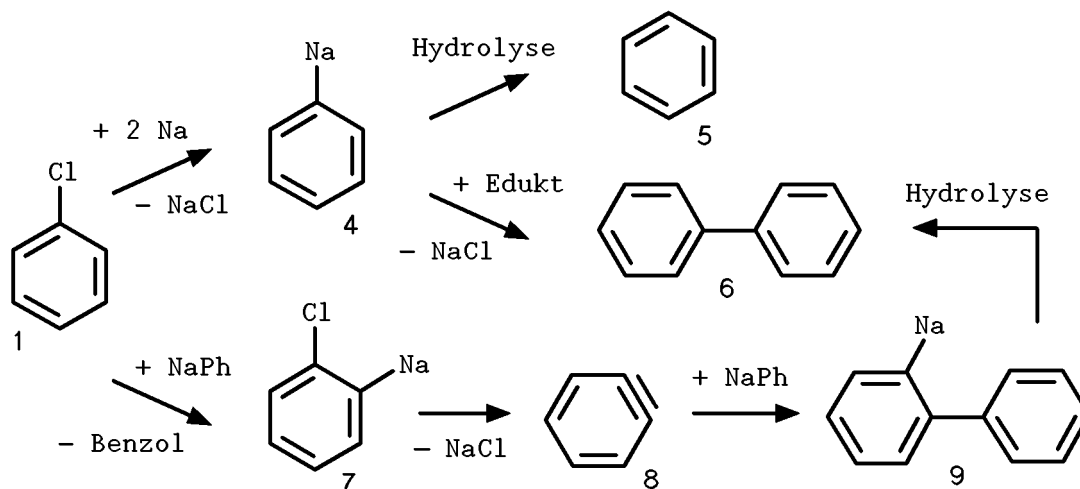


Abbildung 2.2:

Reaktionsmöglichkeiten von Chlorbenzol mit Natrium. Nach der Bildung von Phenylnatrium, **4**, kann dieses das Edukt in *ortho*-Stellung zum Chloratom deprotonieren. Das resultierende *ortho*-Chlorphenylnatrium, **7**, eliminiert Natriumchlorid, so daß 1,2-Dehydrobenzol, **8**, entsteht. Daran kann wieder Phenylnatrium addiert werden.

das im Laufe von Stunden mit dem Edukt, **1**, zu Biphenyl, **6**, koppeln oder das Edukt in *ortho*-Stellung zum Chloratom deprotonieren kann. Das so generierte *ortho*-Chlorphenylnatrium, **7**, eliminiert Natriumchlorid, so daß das Arin **8** entsteht. Daran kann wieder Phenylnatrium addiert werden, wodurch *ortho*-Biphenylnatrium, **9**, generiert wird. Das acideste in diesem Reaktionsgeschehen vorkommende Proton ist das *ortho*-Proton des Chlorbenzols. Ursache dafür ist der negative induktive Effekt des Chloratoms, der mit der Entfernung zum Chloratom stark abnimmt und sich so vor allem in der *ortho*-Position bemerkbar macht. Obwohl die Protonenübertragung vom Chlorbenzol nur langsam abläuft, sind die vorliegenden Arylnatriumverbindungen einem ständigen Angriff ausgesetzt, solange noch Edukt vorhanden ist. Insbesondere das am stärksten basische Phenylnatrium wird zu Benzol protoniert. Bei der Aufarbeitung können die Arylnatrium-Verbindungen mit Kohlendioxid zu Benzoesäure und Biphenyl-2-carbonsäure oder, bei protischer Aufarbeitung, zu Benzol und Biphenyl umgesetzt werden. Bei einer Ausgangskonzentration von 2000 ppm Chlorbenzol in Hexan und einer damit zu vollständigem Umsatz notwendigen Reaktionszeit von 16 Stunden bei 40 °C können nur noch 46 % d.Th. Benzoesäure isoliert werden.

Zur vollständigen Dehalogenierung von niedrigen Konzentrationen an Trichlorbenzolen in *n*-Hexan bei 40 °C ist eine Reaktionsdauer von über 24 Stunden notwendig. Dabei fällt auf, daß bei unvollständigem Umsatz nur sehr geringe Mengen an Mono-

und Dichlorbenzolen beobachtet werden.<sup>1</sup> Offenbar spielt sich das Reaktionsgesche-

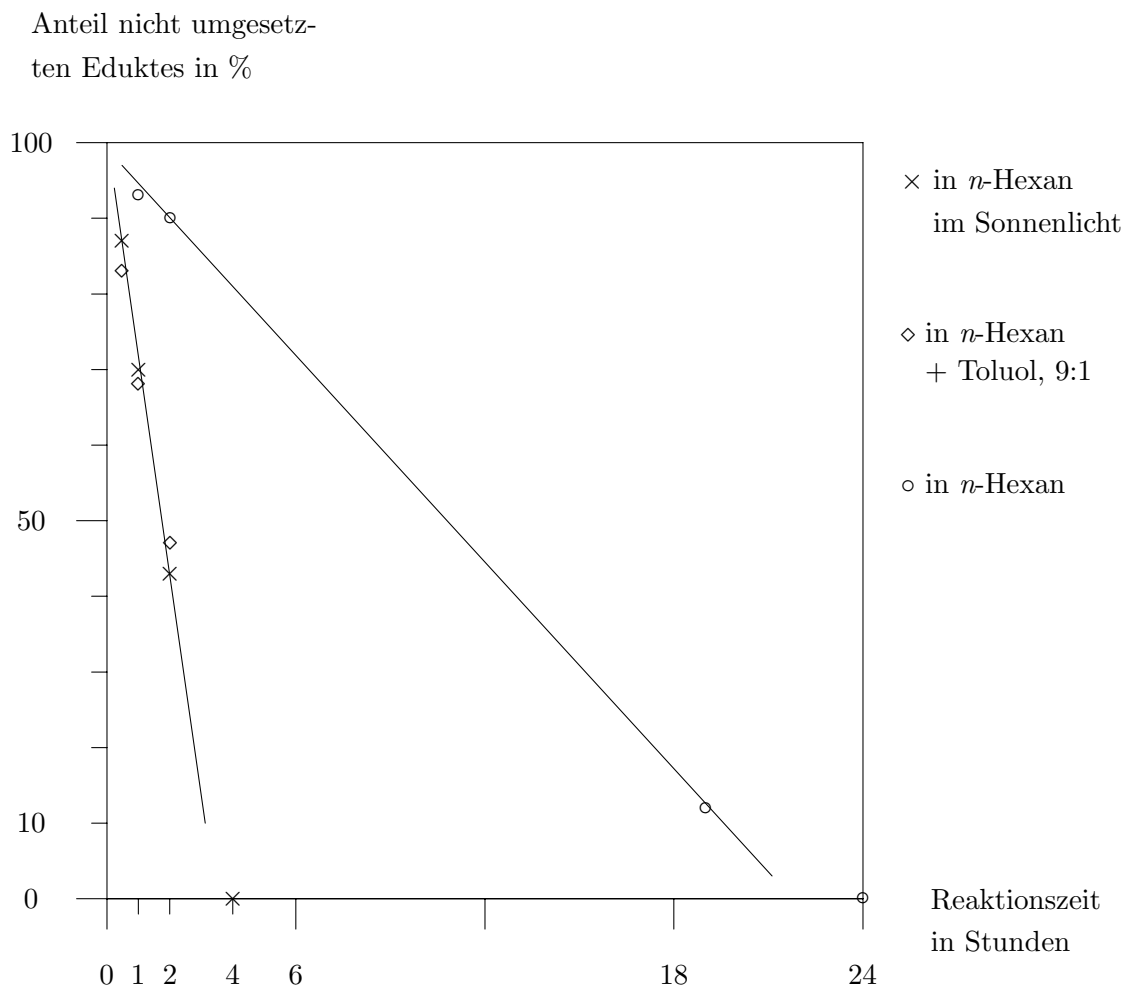


Abbildung 2.3:

Darstellung von Umsetzungen von 1,3,5-Trichlorbenzol mit  $10^{\text{äq}}/\text{Cl}$  Natrium in Kohlenwasserstoffen bei 40 °C. Auftragung des nicht umgesetzten Eduktanteils gegen die Reaktionszeit. Der Reaktionsverlauf ist in allen Fällen linear. Die erhöhte Geschwindigkeit im Sonnenlicht läßt vermuten, daß auch radikalische Prozesse eine Rolle spielen können. Die Benzylprotonen des Toluol sind acider als Protonen am aromatischen Kern, so daß die Metalloberfläche langsam von Phenylnatriumderivaten befreit wird.

hen ausschließlich an der Metalloberfläche ab, wo ein einmal adsorbierter Chloraromat vollständig dehalogeniert wird, bevor er wieder wegdiffundiert. Die Unlöslichkeit der intermediär auftretenden Radikalanionen und salzartigen Arylnatriumverbindungen kommt dem entgegen. Selbst mit einer Lösung von Natrium in Ammoniak bei – 50 °C hat K. Mackenzie das Fehlen von teildehalogenierten Zwischenprodukten beobachtet und selbst hier auf einen transportlimitierten Vorgang geschlossen. Bei

<sup>1</sup>je um 2% d.Th., konstant während der gesamten Reaktionsdauer

erhöhter Temperatur im Autoklaven konnten dagegen Zwischenprodukte gefunden werden.[43] Daß die zwischenzeitlich auch auftretenden nichtionischen Derivate nur in sehr geringem Maße die Metalloberfläche verlassen, also sofort nach ihrer Genese wieder umgesetzt werden, zeigt, wie groß die Reaktivität des Natriums gegenüber Chloraromaten ist. Das Metall muß also lediglich zugänglich gehalten werden, um schnelle Umsetzungen zu erreichen. Es wird eine Kinetik nullter Ordnung bzgl. des Chloraromaten beobachtet, was in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Das ist für Reaktionen typisch, deren Geschwindigkeit durch eine begrenzte, während der Reaktion konstante Zahl an aktiven Zentren bestimmt wird. Die Zahl der aktiven Zentren muß dabei deutlich unter der Stoffmenge der Reagenzien liegen. Das ist eine Bestätigung für den o.g. Reaktionsverlauf, der durch eine während der gesamten Reaktion annähernd konstante Größe der Oberfläche des metallischen Natriums gekennzeichnet ist. Durch die Verwendung großer Überschüsse des Metalls wird die Konstanz der Oberfläche hervorgerufen. Da bei Korngrößen im  $\mu\text{m}$ -Bereich der Anteil des an der Oberfläche befindlichen Natriums sehr klein ist, wird die geforderte niedrige Anzahl aktiver Zentren gewährleistet.

#### 2.1.1.1 Dechlorierung mehrfach chlorsubstituierter Aromaten

Wenn mehrere Chloratome an einem aromatischen Kern vorkommen, bleibt die Reaktion nicht nach der Eliminierung des ersten Chloratoms unter Ausbildung eines Chlorarylnatriums stehen.

Das Chlorarylnatrium zerfällt bei den zu seiner Bildung notwendigen Bedingungen unter Natriumchlorideliminierung, wenn die chlorierte metallorganische Verbindung nicht schnell — z.B. durch Protonierung — abgefangen wird. Daher ist eine quantitative Umsetzung zu Chlorarylnatrium-Verbindungen nicht möglich. Die Idee, Polychloraromaten mit geringen Mengen Natrium als Chlorarylnatrium-Verbindungen zu funktionalisieren, mit Kohlendioxid abzufangen und als Arylcarboxylate auszufällen, mußte aus diesem Grund verworfen werden. Besonders bereitwillig wird aus *ortho*-Chlorarylnatrium Natriumchlorid eliminiert, so daß direkt ein Arin gebildet wird.[66] *para*- oder *meta*-Chlorarylnatrium müssen sich zusätzlich umlagern, um Arine bilden zu können. Daran schließen sich gemäß Abbildung 2.4 Additionsreaktionen mit Arylnatrium oder — bei dessen Fähigkeit dazu — dem Lösungsmittel an. Die Acidität der Protonen des Eduktes ist gegenüber der von Monochlorbenzol nochmals erhöht, so daß das Arylnatrium zudem bereitwilliger durch das Edukt protoniert wird.

Weiterhin kann das Chlorarylnatrium ebenso wie Phenylnatrium das Edukt oder durch Protonierung entstandenes Chlorbenzol nucleophil angreifen.[61, 62, 63, 64, 65] So kann aus 1,4-Dichlorbenzol mit Natrium Polyphenylen mit mittleren Polymerisationsgraden um 34 synthetisiert werden.[67] Es liegen im wesentlichen *para*-Verknüpfungen vor. Da das Polymer löslich ist, muß aber davon ausgegangen werden, daß hier auch *meta*- und *ortho*-Substitutionen vorliegen.

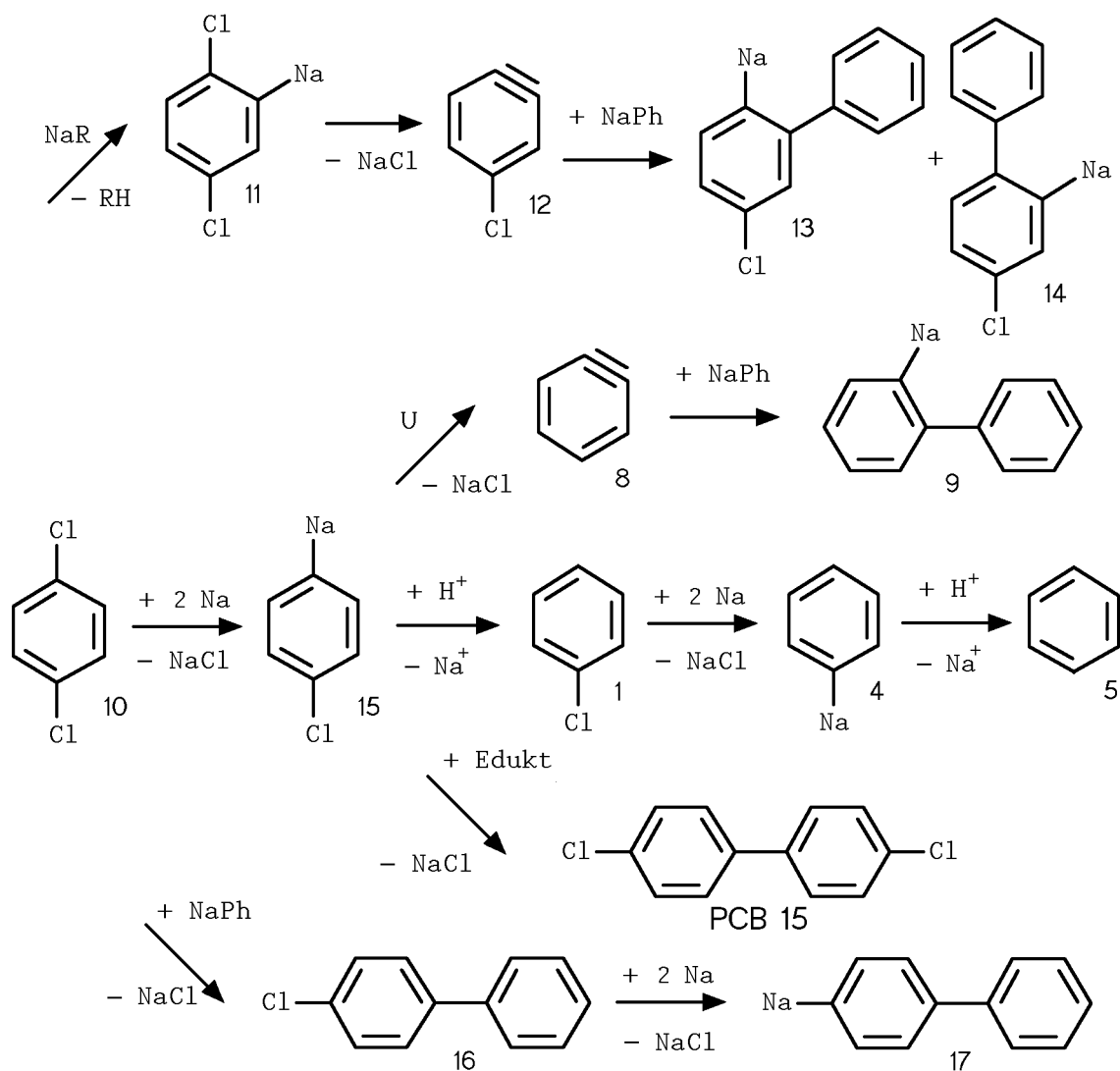


Abbildung 2.4:

Reaktionsmöglichkeiten von 1,4-Dichlorbenzol mit Natrium. Neben der Reaktion mit dem elementaren Metall kommt hier die Protonierung einer natriumorganischen Verbindung und die *ipso*-Substitution durch eine natriumorganische Verbindung in Frage. Das *para*-Chlorphenylnatrium, **15**, kann nach Umlagerungen Natriumchlorid eliminieren, durch das Edukt protoniert werden oder in einer *ipso*-Substitution mit dem Edukt reagieren. Eine *ipso*-Substitution am Chlorbenzol ist aufgrund der fehlenden Aktivierung durch den induktiven Effekt des zweiten Chloratoms unwahrscheinlich.

Eigene Versuche mit 1,4-Dichlorbenzol führten u.a. zur Bildung aller drei isomeren Terphenyle, wobei das *para*-Isomer erwartungsgemäß mit der höchsten Ausbeute anfiel. Auch die Substitution von Aryl-Chlor durch Arylnatrium verläuft also zumindest teilweise über einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus mit Arinen als Zwischenprodukten.

Gemäß Abbildung 2.4 wird 1,4-Dichlorbenzol auf drei verschiedene Weisen durch Natrium und eigene Folgeprodukte umgesetzt:

- 1,4-Dichlorbenzol wird analog zu der in Abbildung 2.1 beschriebenen Reaktion zum *para*-Chlorphenylnatrium, **15**, umgesetzt.
- Das Edukt besitzt 4 identische Wasserstoffatome, die durch den negativen induktiven Effekt je eines in *ortho*- und *meta*-Position befindlichen Chloratoms acidifiziert sind und kann von bereits generiertem Arylnatrium deprotoniert werden. Das so entstandene 2,5-Dichlorphenylnatrium, **11**, weist ein dem Natriumatom benachbartes Chloratom auf, was zu schneller Eliminierung von Natriumchlorid zum Chlorbenz-3-in, **12**, führt. Damit ist ein Fundament für Substitutionen nicht nur in der *para*-Stellung gelegt, wenngleich die Addition von Phenylnatrium bevorzugt in der *para*-Position zum 4-Chlor-*ortho*-biphenylnatrium, **14**, erfolgt. Das untergeordnete *meta*-Substitutionsprodukt ist 5-Chlor-*ortho*-natriumbiphenyl, **13**.
- Die dritte Alternative ist die direkte Substitution eines Chloridions durch ein Arylnatrium — in Abbildung 2.4 wurde Phenylnatrium dargestellt — unter Natriumchlorideliminierung zum 4-Chlorbiphenyl, **16**. Diese *ipso*-Substitution ist zwar wegen der nur mäßigen Aktivierung des Aromaten zu nucleophilen Substitutionen relativ unwahrscheinlich, aufgrund der langen Reaktionsdauer und des starken Nucleophils aber auch nicht auszuschließen.

Wie der zentrale Ast der Abbildung 2.4 zeigt, kann *para*-Chlorphenylnatrium, **15**, durch Umlagerung und Natriumchlorideliminierung zum Arin **8** reagieren, woran sich die Addition eines Arylnatriums anschließt. Die dadurch erzeugte *ortho*-Substitution führt im weiteren Verlauf zu Substitutionen außerhalb der *para*-Position. Eine andere Möglichkeit ist die Protonierung durch das Edukt und somit Demetallierung zum Chlorbenzol, woraus in Anlehnung an Abbildung 2.1 auf Seite 10 Phenylnatrium generiert werden kann. Zusätzlich kann eine Substitution des Eduktes zu **PCB 15** erfolgen; das kann durch direkte S<sub>N</sub>Ar-Reaktion oder durch einen Arin-Mechanismus (Addition an **12**) geschehen. Dem Phenylnatrium stehen wieder

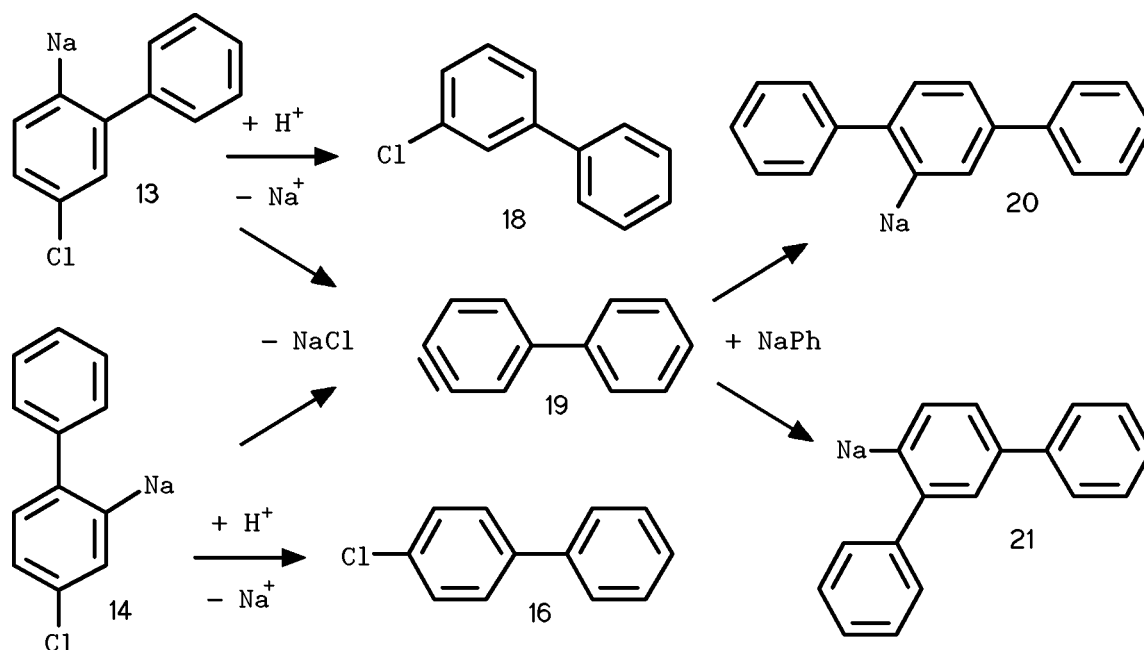


Abbildung 2.5:

Folgereaktionen der Phenylnatriumaddukte des Chlorbenz-3-ins, **13** und **14**. Durch Umlagerung und Eliminierung wird Biphenyl-3-in, **19**, generiert, das Phenylnatrium in beiden möglichen Orientierungen addiert. Durch Protonierung von **13** und **14** werden 3- und 4-Chlorbiphenyl gebildet, denen wieder alle Reaktionsmöglichkeiten offenstehen.

die Möglichkeiten Demetallierung zum Benzol, Addition an ein Arin oder Substitution eines Chloridions an einem Chloraromaten offen.

Das 4-Chlorbiphenyl, **16**, hat dieselben prinzipiellen Möglichkeiten wie das Edukt: Reaktion mit Natrium zum *para*-Biphenylnatrium, **17**, Deprotonierung in *ortho*-Stellung zum Chloratom und Eliminierung zum Biphenyl-3-in, **19**, woran Phenylnatrium mit weniger Selektivität addiert wird als an ein chloriertes Arin, oder direkte Substitution des Chloratoms durch Phenylnatrium zum *para*-Terphenyl.

Gemäß Abbildung 2.5 können die beiden Chlorbiphenylnatrium-Isomere durch Umlagerung und Eliminierung zum selben Arin, Biphenyl-3-in, **19**, reagieren. Daran kann Phenylnatrium mit geringer Selektivität in *meta*-Position zum [1,1';3',1'']-terphenyl-4'-natrium, **21** oder in *para*-Position zum [1,1';4',1'']-terphenyl-2'-natrium, **20**, addiert werden. Protonierung führt zu *meta*- und *para*-Terphenyl. Die beiden Chlorbiphenylnatrium-Isomere können alternativ zu 3- und 4-Chlorbiphenyl protoniert werden.

Gemäß Abbildung 2.6 kann *ortho*-Biphenylnatrium, **9**, zu Biphenyl protoniert werden. Alternativ kann das Edukt oder Chlorbenzol nucleophil angegriffen werden



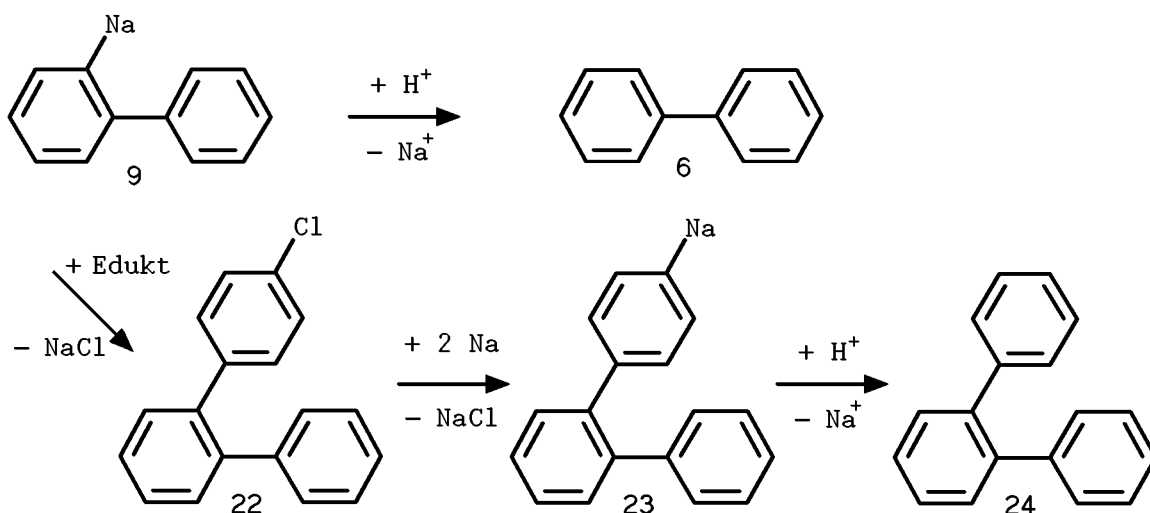


Abbildung 2.6:

Folgereaktionen des Phenylnatriumadduktes von 1,2-Dehydrobenzol. Protonierung führt zu Biphenyl, **6**. Substitution am Edukt führt zu 4-Chlor-*ortho*-terphenyl, **22**, das nach Reaktion mit elementarem Natrium als Ausgangspunkt für weitere Substitutionen oder Additionen dienen kann oder zu *ortho*-Terphenyl, **24**, protoniert wird.

und zu 4-Chlor-*ortho*-terphenyl, **22**, bzw. *ortho*-Terphenyl substituiert werden. Das chlorierte Derivat wird durch elementares Natrium zu *ortho*-terphenyl-4-natrium, **23**, umgesetzt und zu *ortho*-Terphenyl, **24**, protoniert. Alternativ können weitere Kondensationen stattfinden.

Gemäß Abbildung 2.7 kann *para*-Biphenylnatrium, **17**, zu Biphenyl protoniert werden oder mit dem Edukt zu 4-Chlor-*para*-terphenyl, **25**, kondensieren. Nach Reaktion mit Natrium können Protonierung zum *para*-Terphenyl oder weitere Kupplungen zu Oligophenylene erfolgen.

Nach Verschwinden des Eduktes wird durch Abfangen mit Kohlendioxid noch 5,3% d. Th. vorhandenes Phenylnatrium als Benzoesäure abgefangen. Weitere, insbesondere chlorhaltige, Carbonsäuren können nicht gefunden werden. Das Hauptprodukt ist Benzol. Daneben werden noch 6,2% Biphenyl, 0,5% *para*-Terphenyl und je 0,3% *meta*- und *ortho*-Terphenyl isoliert. Bei Erhöhung der Temperatur steigt der Anteil der Kupplungsprodukte stark an.

### 2.1.1.2 Dechlorierungen mit Natrium in Anwesenheit von Aminen

Eine hervorragende Steigerung der Reaktivität des Natriums wird durch Lösen des Metalls in flüssigem Ammoniak erreicht.[40, 41, 42, 43] In flüssigem Ammoniak wer-

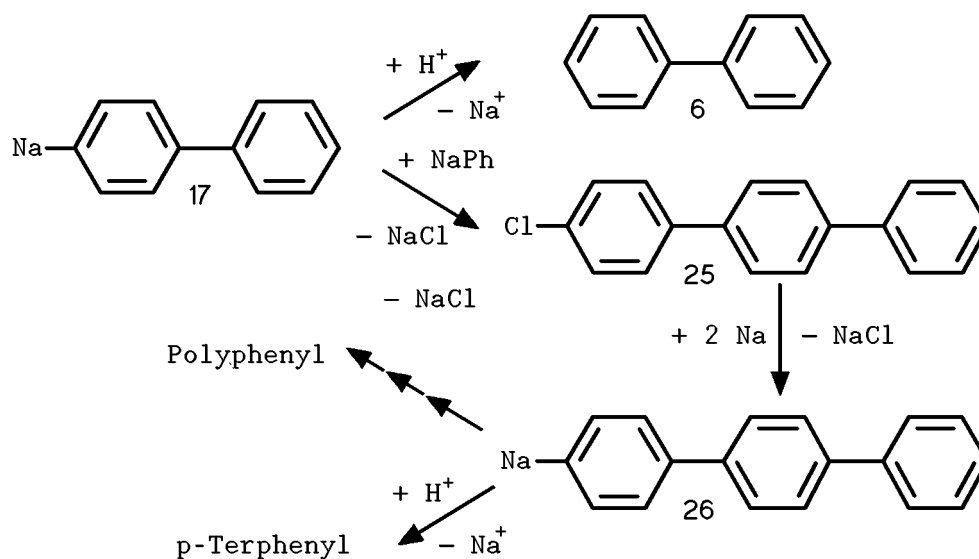


Abbildung 2.7:

Folgereaktionen des *para*-Biphenylnatrium, **17**. Protonierung führt zu Biphenyl, **6**. Durch Substitution am Edukt wird 4-Chlor-*para*-terphenyl, **25** generiert, das Ausgangspunkt für die Bildung von Poly-*para*-phenylen sein kann.

den „solvatisierte Elektronen“ in homogener Lösung bereitgestellt. Beim Verdampfen des Lösungsmittels fällt das Metall wieder aus. Durch die Anwendung des Natriums in homogener Lösung werden die Probleme mit der Belegung der Metalloberfläche umgangen. Das Ammoniak wird von Natrium in Abwesenheit von Übergangsmetallen nur sehr langsam unter Wasserstoffentwicklung angegriffen, protoniert aber Radikalanionen und alkalimetallorganische Verbindungen sehr schnell.[68] Dadurch bekommt die Reaktion des Metalls mit chlorierten Molekülen in Gegenwart von Ammoniak oder auch den unten besprochenen Aminen eine neue Charakteristik. Die sehr schnelle Protonierung der Anionen führt zu einem drastischen Absinken des Anteils der Kupplungsprodukte, so daß nur noch selten geringste Spuren von Kupplungsprodukten beobachtet werden können.[69] Durch nachfolgende Substitutionen mit dem durch eben diese Protonierungen generierten Natriumamid werden allerdings Anilinderivate erhalten.[68, 70] Aufgrund deren Cancerogenität kann ein Verfahren mit flüssigem Ammoniak nicht ohne aufwendige Abtrennung der Anilinderivate empfohlen werden. Auch in kurzkettigen primären Aminen ist Natrium löslich, ohne daß das Metall unter Wasserstoffentwicklung angegriffen wird.[48, 50] Analog dazu wird auch in Anwesenheit primärer Amine ein sehr schneller Abbau polychlorierter Aromaten beobachtet.[71, 72] Dazu ist es nicht notwendig, daß das Amin tatsächlich als Phase vorliegt. Es wurde gefunden, daß die Zugabe von  $0,5 \text{ äq}/\text{Cl}$  eines primärenamins in stark verdünnter Kohlenwasserstofflösung bei Raumtem-

peratur zu Totaldehalogenierungen innerhalb von Minuten führt. Die Reaktionszeit geht gegenüber der alleinigen Anwendung von Natrium um mehr als zwei Größenordnungen zurück, so daß 2000 ppm Trichlorbenzol in *n*-Hexan innerhalb von weniger als 10 Minuten vollständig dehalogeniert werden. Mit 1 äq/C<sub>l</sub> Di-*n*-butylamin sinkt die Reaktionszeit bereits um mehr als eine Zehnerpotenz auf unter 2 Stunden. Selbst langkettige Amine verursachen eine enorme Steigerung der Reaktivität metallischen Natriums. So wird beim Belegen einer trockenen Natriumdispersion auf Calciumsilikat als Trägermaterial mit 2% Stearylamin ein dramatisches Ansteigen der Pyrophorie beobachtet, was auf Seite 53 erwähnt ist. Selbst dieses langkettige Amin ruft schon starke Effekte hervor, die die aufgrund der Belegung der Oberfläche erwartete Desaktivierung überkompensieren. Bei der Dehalogenierung chlorierter Aromaten in verdünnter Lösung zeigt sich jedoch ein beträchtlicher Unterschied zu kurzkettigen Aminen. Ebenso existieren keine Lösungen von Natrium in langkettigen Aminen. Andererseits ist seit langem bekannt, daß auch langkettige Amine substantiv auf Oberflächen von Metallen aufziehen. Es ist also anzunehmen, daß bei Anwesenheit geringer Konzentrationen von Amin auf der Natriumoberfläche ein Aminfilm adsorbiert wird, der ein ähnliches Milieu wie eine Lösung des Metalls in dem Amin oder in Ammoniak bietet. Die Anzahl der Aminfunktionen pro Volumen sinkt mit steigender Kettenlänge des Amins. Zudem werden die Aminfunktionen durch längere Alkylknäuel stärker abgeschirmt. Daraus ergibt sich eine geringere Fähigkeit, Ionen und Elektronen zu solvatisieren.

Die fortlaufende Protonierung von Radikalanionen und Arylnatrium durch das Amin bzw. Ammoniak führt außerdem dazu, daß die Metalloberfläche von unlöslichen Arylnatriumschichten freigehalten wird. Deshalb ist von sekundären Aminen ein mindestens äquimolarer Zusatz notwendig, während primäre Amine nach Addition an ein Arin auch das zweite Proton zur Verfügung stellen können, so daß hier ein halbes Äquivalent pro Chloratom ausreicht. Das ständige Abfangen der Anionen führt dazu, daß keine Additionen von Natriumarylen an Arine oder *ipso*-Substitutionen durch dieselben beobachtet werden. Hierin liegt die Ursache für das Zurückgehen der Wurtz-Kupplungen. So werden bei Umsetzungen von Di- und Trichlorbenzolen kein Biphenyl oder höher gekoppelte Produkte gefunden. Somit reduziert sich die Zahl der Reaktionsalternativen chlorierter aromatischer Verbindungen mit Natrium in Gegenwart primärer oder sekundärer Amine auf zwei:

1. Generierung eines Radikalanions durch Elektronenübertragung vom metallischen Natrium.  
oder

2. Metallierung durch ein Natriumalkylamid in *ortho*-Stellung zu mindestens einem Chloratom und Eliminierung zum Arin.

Das Radikalanion wird durch das Amin protoniert, wobei das für die Metallierung notwendige Natriumalkylamid generiert wird.

### 2.1.1.2.1 Vergleichende Übersicht zur Geschwindigkeitssteigerung mit verschiedenen Aminen

Zusatz	äq/Cl	Anteil nicht umgesetzten Eduktes in % nach			
		10 min	25 min	40 min	1 h
<i>n</i> -Butylamin	1	0,0	—	—	—
Cyclohexylamin	1	0,0	—	—	—
Isopropylamin	1	0,0	—	—	—
Di- <i>n</i> -butylamin	2	88	76	63	42
ohne Amin:	vollständiger Abbau nach 24 Stunden				

Tabelle 2.1:

Umsetzung von 2000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in *n*-Hexan mit Natrium und Aminen bei 40 °C. Mit allen primären Aminen werden vollständige Umsetzungen innerhalb weniger Minuten beobachtet. Die Geschwindigkeit mit dem sekundären Dibutylamin ist wesentlich geringer. Da die Acidität des Aminprotons des sekundären Amins nur unwesentlich niedriger liegt als bei den primären Aminen, müssen hierfür vor allem sterische Effekte verantwortlich gemacht werden, die sich auf die Nucleophilie des Amins und dessen Fähigkeit, Kationen zu solvatisieren, auswirken. Die beobachtete Geschwindigkeit liegt noch deutlich über der sterisch weit weniger gehinderter tertiärer Amine in Tabelle 2.2.

Die Tabelle 2.1 auf Seite 22 zeigt, wie groß die Geschwindigkeit des Trichlorbenzolabbaues mit Natrium in Anwesenheit von Aminen ist. Mit den drei primären Aminen *n*-Butyl-, Cyclohexyl- und Isopropylamin wird innerhalb von zehn Minuten jeweils ein vollständiger Umsatz hervorgerufen, so daß hier keine Aussage über Reaktivitätsunterschiede gemacht werden kann. Das sekundäre Di-*n*-butylamin hingegen führt zu einer weniger stark ausgeprägten Geschwindigkeitssteigerung der Reaktion. Da die Acidität des Aminprotons des sekundären Amins nur unwesentlich niedriger liegt als bei den primären Aminen, müssen hierfür vor allem sterische Effekte verantwortlich gemacht werden. Sterische Effekte haben einen deutlich größeren Einfluß auf die Nucleophilie eines Amins und dessen Fähigkeit Kationen zu komplexieren als auf dessen Basizität. Bisher sind keine Lösungen von Natrium in einfachen, sekundären Aminen bekannt. Inwieweit die heteroatomgebundenen Protonen für die

Solvatisierung von Elektronen eine Rolle spielen ist unklar, zumal gefunden wurde, daß Alkalimetalle auch in Kronenethern löslich sind.[73] Die beobachtete Geschwindigkeit liegt noch deutlich über der mit sterisch weit weniger gehinderten tertiären Aminen erreichten, deren Einfluß auf das Umsatzverhalten in Tabelle 2.2 dargestellt ist.

Zusatz	äq/Cl	Anteil nicht umgesetzten Eduktes in % nach		
		1 h	2 h	4 h
Urotropin	1	88	88	76
DABCO	1	65	54	31
TMEDA	1	83	77	60

Tabelle 2.2:

Umsetzungen von 2000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in *n*-Hexan bei 40 °C mit Natrium und tertiären Aminen. Am wirksamsten ist das sterisch kaum gehinderte DABCO. Die Beschleunigung der Reaktion durch das zweizählige TMEDA bleibt dahinter zurück.

Aromatische Amine stehen im Verdacht, generell cancerogen zu sein. Daher ist deren Bildung bei der Dehalogenierung polychlorierter Biphenyle unerwünscht. Besonderes Interesse gilt daher der Eignung tertiärer Amine, die im Gegensatz zu primären und sekundären Aminen nicht zur Addition an Arine fähig sind, die Umsetzung von Natrium mit Chloraromaten zu beschleunigen. Äquimolarer Zusatz tertiärer Amine beschleunigt die Dechlorierung von Trichlorbenzol nur um etwa eine Zehnerpotenz, wie Tabelle 2.2 zeigt. Diese Beschleunigung weist darauf hin, daß die Abgabe von Protonen nicht allein für die durch primäre Amine hervorgerufene Geschwindigkeitssteigerung verantwortlich ist. Die Umsetzung verläuft wie ohne Zusatz eines Katalysators oder Koreagens nach einem im wesentlichen linearen Zeitgesetz, wie Abbildung 2.8 veranschaulicht. Durch Zusatz stöchiometrischer Mengen an Brönsted-Säuren wird auch mit tertiären Aminen eine Geschwindigkeitssteigerung in derselben Größenordnung wie beim alleinigen stöchiometrischen Einsatz primärer Amine beobachtet, ohne daß die Bildung unerwünschter Anilinderivate in Kauf genommen werden muß. Der Aminzusatz kann dann bis auf 0,1 äq/Cl zurückgefahren werden. Das ist der Tabelle 2.5 auf Seite 39 zu entnehmen. Dies zeigt die katalytische Aktivität tertiärer Amine besonders eindrucksvoll. Ohne Aminzusatz bleiben die Umsätze weit hinter den selbst mit katalytischen Mengen erreichbaren zurück.

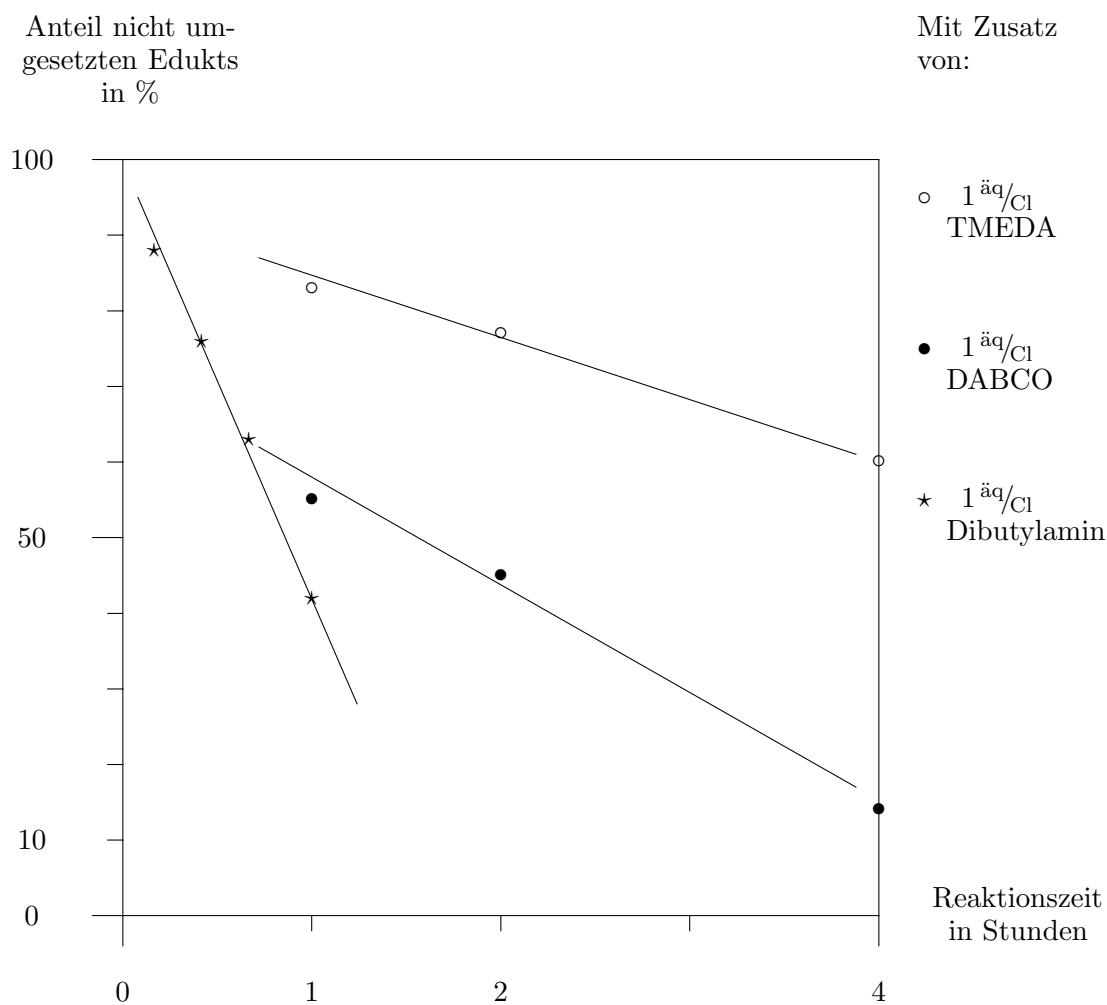


Abbildung 2.8:

Darstellung der Umsetzungen von 1,3,5-Trichlorbenzol mit  $10 \text{ äq}/\text{Cl}$  Natrium und verschiedenen tertiären und sekundären Aminen in *n*-Hexan bei  $40 \text{ °C}$ . Auftragung des nicht umgesetzten Eduktanteils gegen die Reaktionszeit. Durch die Fähigkeit Protonen zu liefern, wird mit Dibutylamin die höchste Reaktionsgeschwindigkeit bei ebenfalls linearem Verlauf erreicht.

### 2.1.1.2.2 Umsetzung von Chlorbenzol sowie Mono- und Dichlorbiphenylen

Bei Monochlorbenzol und den drei isomeren Monochlorbiphenylen geht die N-Butylaminoarylbildung in Übereinstimmung mit der Bevorzugung des Bildungsweges aus den Dichlorbenzolen über die Reduktion von N-Butylaminochlorarylen zurück. Zwar wird hier durch Protonierung von Natriumphenyl aus Butylamin ebenso Natriumbutylamid generiert, die Acidität des monochlorierten Aromaten ist jedoch so gering, daß nur wenig Metallierung stattfindet und die *ortho*-Chlornatriumaryle statt der Eliminierung zum Arin häufig wieder protoniert werden. Die auf Seite 33 zitierten Reaktionszeiten von mehreren Stunden bei Raumtemperatur bis über 100 °C für die Aminsubstitution von Monochloraromaten zeigen die allgemein geringe Bereitschaft zur Substitution. Die in dieser Arbeit ausgeführten Versuche waren bei ausreichendem Zusatz an primären Aminen innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur beendet, so daß die Chancen für Substitutionen nur sehr gering sind. *ipso*-Substitutionen sind aufgrund der mangelhaften Aktivierung der Monochloraromaten ebensowenig zu erwarten. Die Bildung der Alkylarylamide tritt beim Arbeiten mit Brom- oder Jodbenzol in Amin als Lösungsmittel in den Vordergrund. So wird aus Brombenzol in Piperidin unter Rückfluß mit metallischem Natrium um 70 % d. Th. N-Phenylpiperidin erhalten.[74, 75] Eine weitere Steigerung der Ausbeute wird erreicht, wenn das Amid nicht erst in situ aus Amin und alkalimetallorganischer Verbindung, die aus der Reaktion des Halogenaromaten mit elementarem Natrium hervorgeht, dargestellt wird. Dadurch fällt der Verbrauch des Halogenaromaten zur Genese des Amids weg. Mit Natriumamid in dem jeweiligen Amin werden höhere Ausbeuten bis zu 99 % erreicht. Die Substitution erfolgt hier ebenfalls über einen Arin-Mechanismus.[74, 76, 77, 78] Die Selektivität des Arins für das Alkylamin gegenüber dem Ammoniak fällt ins Auge. Mit homogenen Nickelkatalysatoren werden aus Arylchloriden bei ähnlichen Ausbeuten hingegen *ipso*-Substitutionen erreicht, so daß auch mehrfach substituierte Aromaten präparativ sinnvoll verwendet werden können.[79]

Bei zusätzlicher Anwesenheit von Alkohol werden Birch- bzw. Benkeser-ähnliche Hydrierungen eines aromatischen Kerns von Biphenyl beobachtet. Hierzu ist die Benutzung von Alkohol zum Vernichten des überschüssigen Natriums bei der Aufarbeitung hinreichend. Wie bei [71] werden nach Dechlorierungen von PCB-Kongeneren Spuren von Phenylcyclohexan, 1-Phenylcyclohexen und 4-Phenylcyclohexen erhalten, wenn die Aufarbeitung durch Zugabe von Alkohol erfolgt. Wenn überschüssiges Natrium durch Zugabe von Wasser beseitigt wird, werden keine Hydrierungen beobachtet.

Edukt	$\frac{\text{äq}}{\text{Cl}}$ Na	$\frac{\text{äq}}{\text{Cl}}$ Butyl- amin	Erhaltene Menge in % d. Th.					
			Edukt	N-Butyl- anilin	Benzol	2-Chlor- N-butyl- anilin	3-Chlor- N-butyl- anilin	4-Chlor- N-butyl- anilin
1,4-Di- chlor- benzol	4	1	0,0	6,3	52	0,0	3,9	10,2
1,4-Di- chlor- benzol	1,1	2	30	0,0	28	0,0	7,5	15
1,3-Di- chlor- benzol	4	1	0,0	9,6	56	5	26	0,0
1,3-Di- chlor- benzol	1,1	2	37	2,0	34	3,0	17	0,0
1,2-Di- chlor- benzol	4	1	2,2	7,3	50	4,9	30	0,0
1,2-Di- chlor- benzol	1,1	2	36	1,3	32	2,8	20	0,0

Tabelle 2.3:

Unvollständige Umsetzungen der drei Dichlorbenzole mit Natrium und *n*-Butylamin durch Abbruch nach einer Minute oder unterstöchiometrische Natriummenge bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Bei Verwendung einer ausreichenden Natriumstoffmenge ist der Umsatz des Eduktes bereits nach einer Minute vollständig. Dabei steigt die Temperatur zwischenzeitlich auf  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sinkt aber bei guter Kühlung innerhalb einer Minute wieder unter  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Zu diesem Zeitpunkt wird bereits die endgültige Benzolmenge gefunden. Zusätzlich zu einer geringeren Menge N-Butylanilin werden jeweils zwei Chlor-N-butylaniline gefunden. Mit unterstöchiometrischen Natriummengen bleibt die Temperatur annähernd konstant. Es wird jeweils ca. ein Drittel der Ausgangsmenge unveränderten Eduktes gefunden. Die gebildete Benzolmenge liegt in der gleichen Größenordnung. Auch hier werden jeweils dieselben zwei Chlor-N-butylaniline wie mit überschüssigem Natrium gefunden. Die Bildung des N-Butylanilins hat hier noch kaum eingesetzt. Das *para*-Derivat zeigt mit Natrium im Unterschub überhaupt keine Bildung von N-Butylanilin. Hier wird das N-Butylanilin offenbar ausschließlich im weiteren Reaktionsverlauf aus den Chlor-N-butylanilinen generiert. Da aus 1,3-Dichlorbenzol mit Natriumunterschub mehr N-Butylanilin erhalten wird als aus 1,2-Dichlorbenzol, kann die direktere 1,2-Dehydrobenzobildung keine Rolle spielen. Die Protonierung der Radikalanionen ist also so schnell, daß kein Chlornatriumphenyl generiert wird. Aus *para*-Dichlorbenzol werden 3- und 4-Chlor-N-butylanilin jeweils etwa im Verhältnis 1:2 erzeugt. Aus *ortho*- und *meta*-Dichlorbenzol werden 2- und 3-Chlor-N-butylanilin in Verhältnissen um 1:6 generiert.



Bei der Umsetzung von 2,4-Dichlorbiphenyl mit  $10^{\text{äq}}/\text{Cl}$  Natrium und  $2^{\text{äq}}/\text{Cl}$  *n*-Butylamin in *n*-Hexan werden neben 44% Biphenyl alle drei isomeren N-Butylaminobiphenyle isoliert. Die Ausbeuten betragen 4,4% d.Th. des *ortho*-, 7,1% d.Th. des *meta*- und 0,7% d.Th. des *para*-N-Butylaminobiphenyls. Nach Metallierung der 3-Position werden durch Eliminierung des 2-Chloratoms Biphenyl-2-in und nach Eliminierung des 4-Chloratoms Biphenyl-3-in generiert. Da keine größeren elektronischen Wechselwirkungen mit der unsubstituierten Phenylgruppe stattfinden, ist zu erwarten, daß die sterische Abstoßung zwischen dem 2-Chloratom und dem 2'-Wasserstoffatom den Ausschlag zu einer Bevorzugung der Eliminierung zum Biphenyl-2-in verursacht. Da eine Substitution in *para*-Position nur durch Addition an Biphenyl-3-in möglich ist, sind somit die Weichen für die Vorherrschaft der Substitution in *ortho*- und *meta*-Position gestellt.

#### 2.1.1.2.3 Teildehalogenierte Zwischenprodukte

Durch Arbeiten mit Natriumunterschuß oder Abbrechen der Reaktion eines der drei Dichlorbenzole mit Natrium und Amin nach einer Minute mit Eis können chlorhaltige Derivate in nennenswerter Menge isoliert werden; was in Tabelle 2.3 auf Seite 26 dargestellt ist. Bei den teildehalogenierten Produkten handelt es sich ausschließlich um N-Butylchloraniline. Ein Zwischenprodukt ist Chlorbenzol, wovon aber nur bei unterstöchiometrischer Natriummenge Spuren beobachtet werden können. Aufgrund der geringen Acidität der *ortho*-Protonen des Chlorbenzols findet anschließend keine durch Bildung von N-Butylanilin beobachtbare Deprotonierung und Eliminierung zum Arin statt. Intermediär aufgetretenes 1,2-Dehydrobenzol wäre jedoch durch Addition von Butylamin oder -amid zum N-Butylanilin umgesetzt worden. Stattdessen wird das Chlorbenzol ausschließlich zum Benzol reduziert. Die Weiterreaktion des Chlorbenzols geht so schnell vonstatten, daß auch in Anwesenheit einesamins während des gesamten Reaktionsverlaufes nur Spuren auftreten.

Gemäß Abbildung 2.9 werden bei der Reaktion von 1,4-Dichlorbenzol, **10**, mit Natrium und *n*-Butylamin durch Addition des Alkylamids an Chlorbenz-3-in, **12**, Alkylarylamide generiert. Die Addition des Butylamins an Chlorbenz-3-in, **12**, erfolgt etwa im Verhältnis 5:3 an die *para*- und *meta*-Position. Die primär entstehenden *ortho*-Natrium-N-alkylchloraniline werden aufgrund der mehr als 10 Größenordnungen höheren Acidität der Anilinprotonen sehr schnell in die korrespondierenden Anilide **28** und **29** umprotoniert. Mit unterstöchiometrischen Natriummengen, und damit unvollständiger Reaktion werden erhebliche Mengen der Chlor-N-butylaniline aber noch kein chlorfreies N-Butylanilin erhalten. Daraus muß geschlossen werden,

daß letzteres ausschließlich im weiteren Reaktionsverlauf aus den chlorhaltigen Derivaten generiert wird.

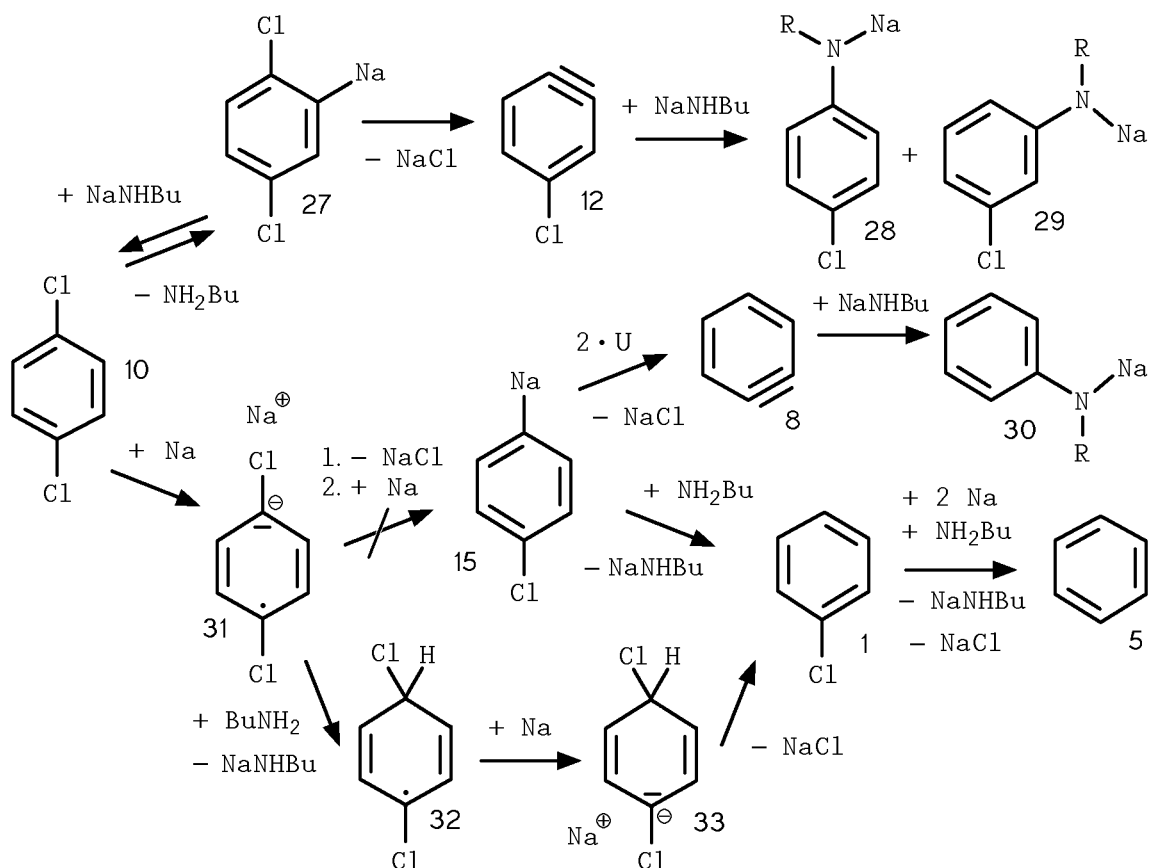


Abbildung 2.9:

Reaktion von 1,4-Dichlorbenzol mit Natrium und *n*-Butylamin. Nach der Reaktion mit dem elementaren Natrium steht hier die Protonierung der Natriumaryle oder bereits die Protonierung der Radikalanionen im Vordergrund. Das durch die Protonierung der Natriumaryle oder Radikalanionen generierte Butylamid substituiert Chloratome über Arin-Mechanismen, so daß *N*-Butylanilinderivate **28** und **29** entstehen. Die *ortho*-Protonen des Monochlorbenzols sind so schwach acid, daß Chlorbenzol nicht wesentlich deprotoniert wird. Das ist an der nicht vorkommenden *N*-Butylanilinbildung mit unterschüssigem Natrium, wie in Tabelle 2.3 dargestellt, erkennbar. Das später auftretende *N*-Butylanilin wird also ausschließlich aus **28** und **29** generiert.

Wenn *ortho*- oder *meta*-Dichlorbenzol eingesetzt werden, werden 2-Chlor-*N*-butyl-Natriumanilid und 3-Chlor-*N*-butyl-natriumanilid im gleichen Verhältnis von etwa 1:6 gebildet. Wie aus den Abbildungen 2.10 und 2.11 hervorgeht, gehen diese Verbindungen aus demselben Intermediat — Chlorbenz-2-in, **36** — hervor. 4-Chlor-*N*-butyl-anilin wird weder aus 1,2- noch aus 1,3-Dichlorbenzol generiert. 1,3-Dichlorbenzol wird demnach nur in der acideren 2-Position zwischen beiden Chloratomen deprotoniert, so daß die anschließende Eliminierung ausschließlich zum Chlor-

benz-2-in führt. Das Proton in 4-Position wird nicht angegriffen, so daß das für die Generierung von 4-Chlor-N-butyl-anilin notwendige Chlorbenz-3-in nicht gebildet wird.

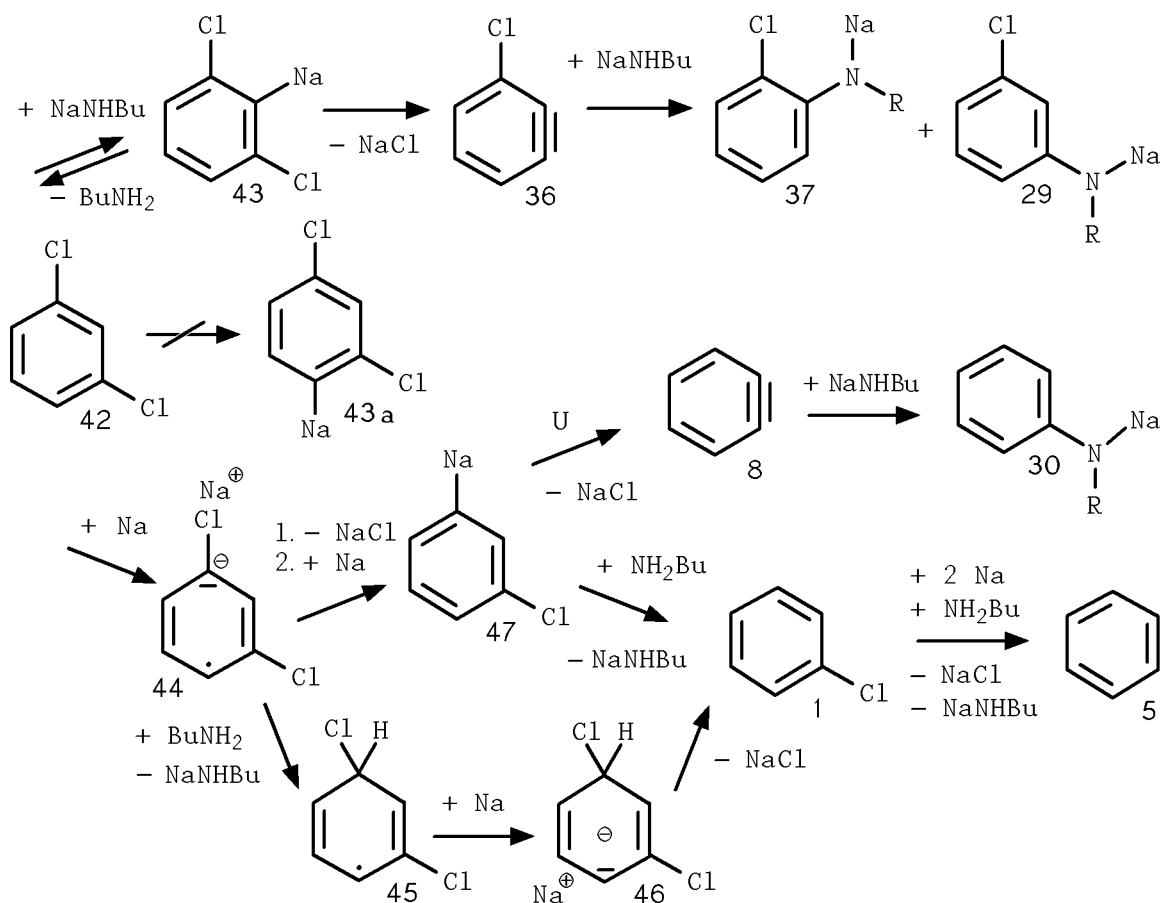


Abbildung 2.10:

Reaktion von 1,3-Dichlorbenzol mit Natrium und *n*-Butylamin. Wie in Abbildung 2.9 steht hier die Protonierung der Natriumaryle **47** und **4** oder bereits die Protonierung der Radikalanionen im Vordergrund. Das Butylamid deprotoniert das 1,3-Dichlorbenzol, **42**, ausschließlich in 2-Position zu **43**. Im Anschluß daran ist durch Eliminierung von Natriumchlorid nur Chlorbenz-2-in, **36**, erhältlich. Die Addition des Amins an das Arin erfolgt hier mit einem *meta:ortho*-Verhältnis von 6:1 zu **29** und **37**.

Die Addition des Amins folgt den Regeln für die Addition an Arine, wonach die Elektronendichteverteilung im aromatischen  $\pi$ -System aufgrund der Orthogonalität der p-Orbitale zu den, die Arin-Protonen beherbergenden,  $\text{sp}^2$ -Orbitalen nur wenig Einfluß auf den Substitutionsort hat. Für die Elektronendichte an den beiden Arin-Zentren sind vielmehr induktive Effekte, die sich durch die  $\sigma$ -Bindungen fortsetzen, entscheidend. Daher erfolgen nucleophile Additionen an Chlorarine bevorzugt in der entfernteren Position, da die bei der Addition am nicht substituierten Zentrum

auftretende negative formale Ladung um so besser durch dessen negativen induktiven Effekt kompensiert werden kann, je näher dieses Zentrum dem Chloratom ist.[80, 81, 82, 83] Wie auch anhand dieser Arbeit gezeigt werden kann, ist der Unterschied der Substitutionshäufigkeiten bei der Addition an Chlorbenz-2-in größer als bei der Addition an Chlorbenz-3-in. Das stimmt mit der überproportionalen Abnahme des induktiven Effekts mit der Entfernung zum Chloratom überein. Auch der sterische Unterschied zwischen der *meta*- und *para*-Position ist kleiner als der zwischen *ortho*- und *meta*-Position.

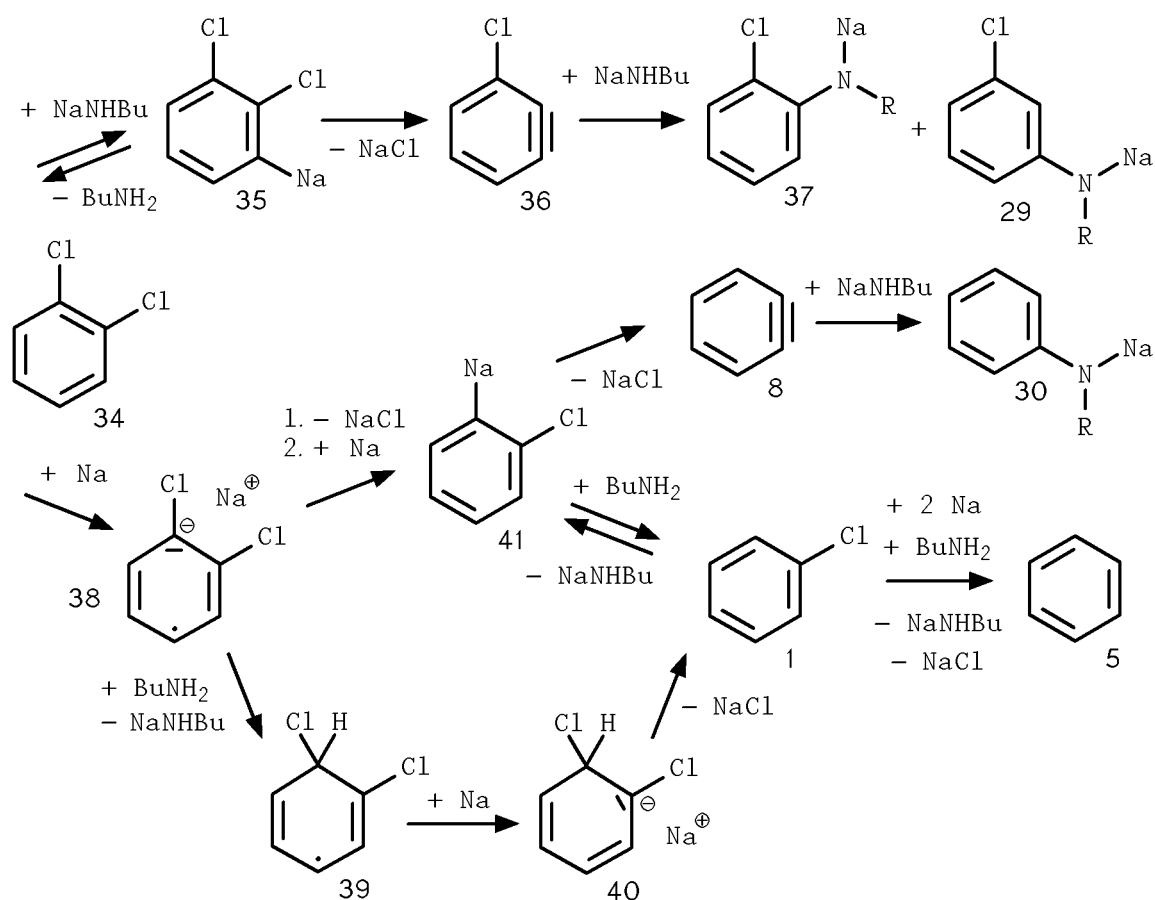
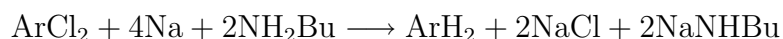


Abbildung 2.11:

Reaktion von 1,2-Dichlorbenzol mit Natrium und *n*-Butylamin. Wie in den Abbildungen 2.9 und 2.10 steht hier die Protonierung der Radikalanionen im Vordergrund. Das Butylamid deprotoniert das *ortho*-Dichlorbenzol, **34**, in Nachbarschaft eines Chloratoms. Daraus ist durch Eliminierung von Natriumchlorid nur Chlorbenz-2-in, **36**, erhältlich. Die Addition desamins an das Arin erfolgt hier wie beim *meta*-Dichlorbenzol mit einem *meta:ortho*-Verhältnis von 6:1, was den Arin-Mechanismus der Substitution des Chloratoms durch Amin erhärtet.

Die Nucleophilie der neutralen Verbindung ist zwar kleiner als die des Anions, reicht aber bei weitem aus, um zu Additionen zu führen.[80] Natriumbutylamid wird im Anschluß an die Reduktion des Dichlorbenzols zum Chlorbenzol und des Chlorbenzols zum Benzol erzeugt. Da das Amin in Abwesenheit von Eisen oder anderen Katalysatoren nur sehr langsam vom elementaren Natrium deprotoniert wird, ist dies die einzige Quelle für die Erzeugung des Amids. Die in Tabelle 2.3 auf Seite 26 dargestellten Ergebnisse, insbesondere in den Zeilen 2, 4 und 6, zeigen, daß die Aminsstitution mit der Reduktion weitgehend schritthält. Die Deprotonierung der Dichlorbenzole geht demnach sehr zügig vonstatten, so daß nach Eliminierung zum Arin weiteres Natriumbutylamid addiert wird. Gemäß



und



werden bei der Reduktion eines Mols Dichlorbenzol zum Benzol 2 Moleküle Natriumbutylamid erzeugt. Bei der Substitution eines Mols Dichlorbenzol zum entsprechenden N-Butyl-chlornatriumanilid über den Arin-Mechanismus werden 2 Mol Natriumbutylamid verbraucht. Das Anilinderivat ist um ca. 6 Größenordnungen acider als das aliphatische Amin. Aufgrund der hohen Acidität der Anilinderivate liegen diese Intermediate im Reaktionsgemisch deprotoniert vor, so daß eine weitere Elektronenübertragung vom elementaren Natrium und damit die Voraussetzung für eine Dehalogenierung extrem erschwert wird.

#### 2.1.1.2.4 Folgereaktionen der N-Butylchloraniline

Die Umsetzung des Eduktes ist bei Anfangskonzentrationen um 1000 ppm bis in den ppb-Bereich innerhalb einer Minute abgeschlossen. Die chlorhaltigen N-Butylanilinderivate können nach 10 Minuten ebenfalls nicht mehr nachgewiesen werden. Die auffallend niedrigen Konzentrationen des N-Butylanilins bei Einsatz unterstöchiometrischer Natriummengen bzw. das Nichtvorhandensein bei der Umsetzung mit 1,4-Dichlorbenzol deuten darauf hin, daß dieses vorwiegend aus den chlorhaltigen Derivaten gemäß Abbildung 2.12 auf Seite 32 gebildet wird. Die nach Vervollständigung der Reaktion erhaltenen N-Butylanilinmengen zeigen, daß die Hauptmenge der Chloranilinderivate in Anlehnung an Abbildung 2.1 auf Seite 10 zur Dinatriumverbindung mit anschließender Protonierung durch Butylamin zum N-Butylnatriumanilid umgesetzt werden. Nach vollständigem Umsatz des Eduktes und damit Beendigung der Hauptreaktion und Versiegen der Arinquelle ist nur noch die-

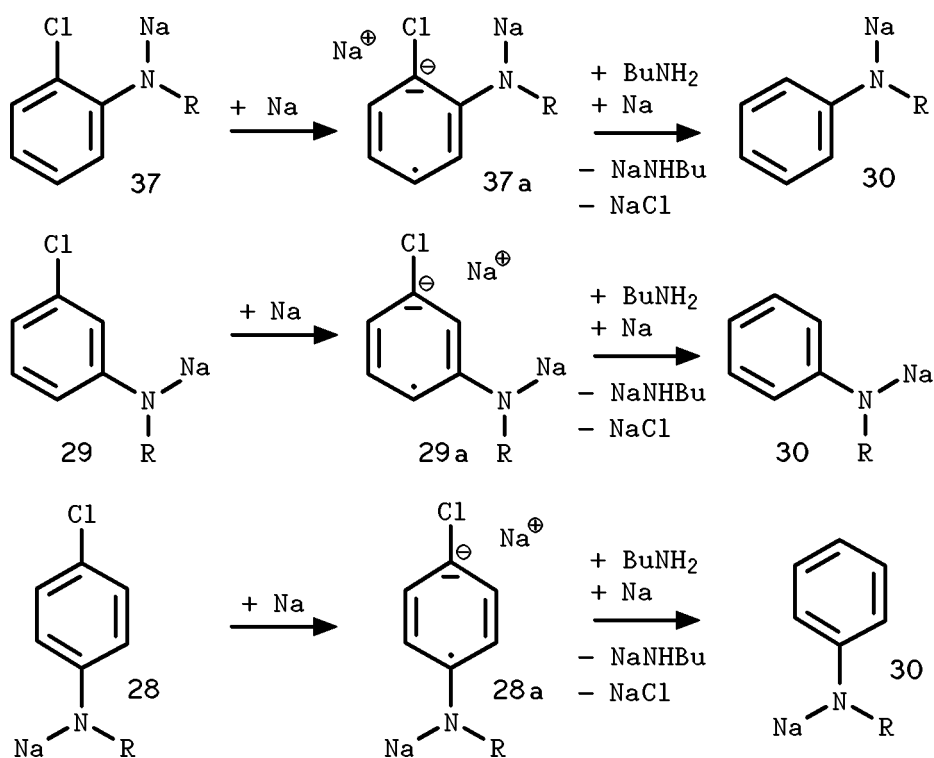


Abbildung 2.12:

Umsetzung der Chlor-natriumbutylanilide. Nach vollständigem Umsatz der Edukte bleibt im wesentlichen die Reaktion mit dem elementaren Natrium. Daneben werden über einen weiteren Arinmechanismus Spuren von Bis-(N-butylamino)-benzol generiert. Das Natriumbutylanilid wird erst bei der Aufarbeitung mit Wasser oder Alkohol zu N-Butylanilin protoniert.

se Reaktion möglich. Die Protonierung des anilinischen Stickstoffatoms erfolgt erst durch wässrige oder alkoholische Aufarbeitung.

Solange Arine vorhanden sind, also bevor das Edukt vollständig umgesetzt ist, kann die Addition eines N-Butylchlornatriumanilids an ein Arin erfolgen. Beim dadurch generierten tertiären Amin verbleibt die negative Ladung als Carbanion am ehemaligen Arin-Ring, bis Protonierung durch das aliphatische Amin erfolgt, da intramolekular kein Anilinproton mehr zur Verfügung steht. Im Falle des aus 2-Chlor-N-butyl-anilin und 1,2-Dehydrobenzol erhältlichen N-Butyl-(2-chlorphenyl)-(2-natriumphenyl)-amins, **48**, führt intramolekulare Substitution zum Ringschluß unter Natriumchloridabspaltung und Generierung von N-Butylcarbazol, **49**. Die Addition der N-Butylnatriumanilide, die etwas schwächer nucleophil sind als Butylnatriumamid, an eins der intermediär auftretenden Arine tritt als Nebenreaktion auf und kann durch hohe Butylaminkonzentrationen zugunsten der N-Butylanilinbildung zurückgedrängt werden. Auch das neutrale Amin ist nucleophil genug, um an ein

Arin addiert zu werden.

#### 2.1.1.2.5 Bildung von Carbazol- und Diphenylaminderivaten

Auch beim Arbeiten mit geringen Aminkonzentrationen wird die Substitution durch das Amin nicht vollständig unterdrückt. Vielmehr tritt dann vermehrt weitere Addition zum Diarylalkylamin und bei Anwesenheit weiterer Chlorsubstituenten in *ortho*- oder *meta*-Stellung Ringschluß zum N-Alkylcarbazolderivat auf. Tatsächlich ist N-Butylcarbazol, **49**, bei Reaktionen von 1,2- oder 1,3-Dichlorbenzol mit Natrium und Butylamin nach N-Butylanilin das zweithäufigste Nebenprodukt. Aus 1,4-Dichlorbenzol ist das Carbazolderivat nur in Spuren erhältlich, da die im Produkt vorliegende 1,2-Substitution nur über eine Aneinanderreihung sehr unwahrscheinlicher Zwischenprodukte erreichbar ist. Daher führt die Einbeziehung des zweiten Aminprotons beim 1,4-Dichlorbenzol zur Bildung von Butyldiphenylamin.

Aus Abbildung 2.13 auf Seite 34 wird deutlich, daß die auftretenden Carbazolderivate stets nach Addition von N-Butyl-2-chlornatriumanilid, **37**, an ein Arin generiert werden. Dieses Derivat ist aus 1,4-Dichlorbenzol nicht erhältlich. In Übereinstimmung damit treten Carbazolderivate bei Einsatz von 1,4-Dichlorbenzol nur in Spuren auf. Aus 1,2-Dichlorbenzol werden größere Mengen an Carbazolderivaten gebildet als aus 1,3-Dichlorbenzol, weil 1,2-Dehydrobenzol, **8**, nur aus 1,2-Dichlorbenzol gemäß Abbildung 2.11 auf Seite 30 direkt durch Eliminierung von Natriumchlorid aus **41** gebildet werden kann. Dessen Bildung aus 1,3-Dichlorbenzol ist, wie Abbildung 2.10 zeigt, nur indirekt nach Umlagerung von 3-Chlornatriumbenzol, **47** möglich. Eine Genese von **8** durch Deprotonierung von Chlorbenzol und anschließende Natriumchlorideliminierung ist aufgrund der geringen Acidität wenig wahrscheinlich. Die Acidität des jeweils anwesenden Dichlorbenzols ist immer deutlich höher. Das wird auch durch die Bedingungen deutlich, die für präparative Zwecke angewandt werden müssen. Nucleophile Substitutionen an Monochloraromaten über den Arin-Mechanismus werden bei Temperaturen um 100 °C innerhalb von mehreren Stunden durchgeführt.[79, 74, 84] Demgegenüber ist der Umsatz von Dichlorbenzolen mit Natrium und Amin, bei Raumtemperatur oder darunter, innerhalb von weniger als einer Minute vollständig. Zudem wird aus der in Tabelle 2.3 dargestellten Umsetzung von 1,4-Dichlorbenzol mit Natriumunterschluß deutlich, daß Chlorbenzol ausschließlich zu Benzol reduziert wird und in Gegenwart eines Dichlorbenzols nicht deprotoniert und zum Arin eliminiert wird.

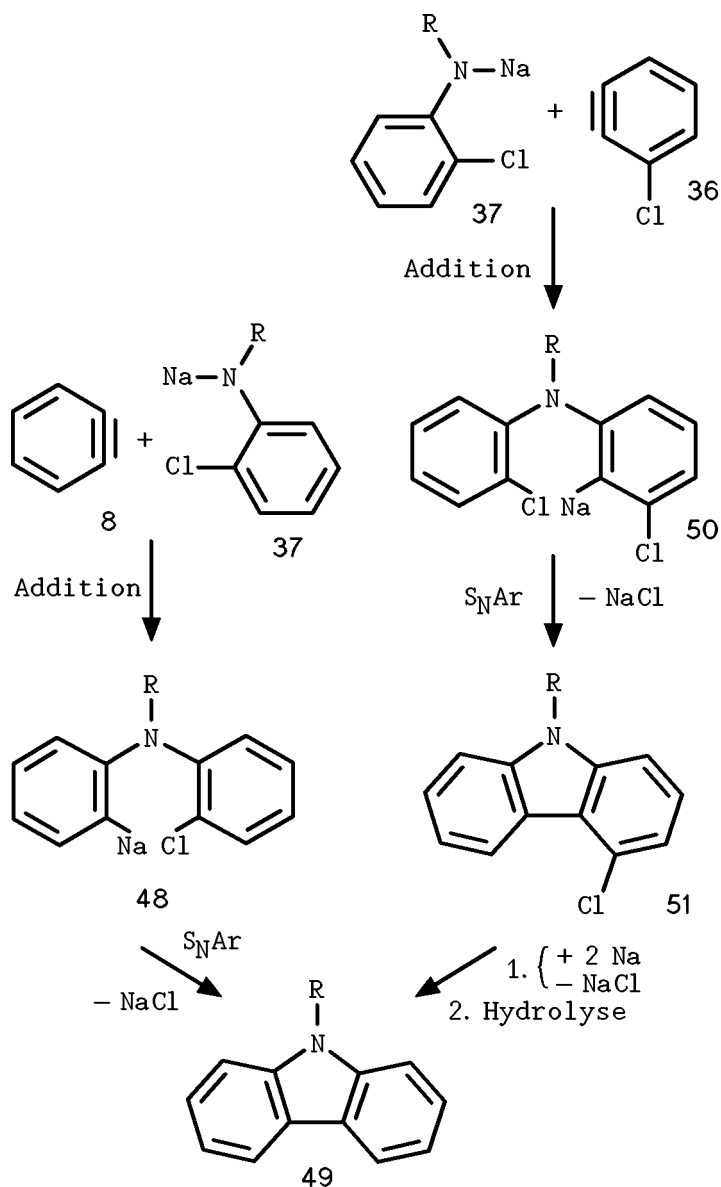


Abbildung 2.13:

Bildungswege für N-Butylcarbazol. Carbazolderivate werden stets nach Addition von N-Butyl-2-chloranilinderivat, **37**, an ein Arin generiert. Dadurch wird ein 2-Chlor-2'-Natriumdiphenylaminderivat generiert, das aufgrund der räumlichen Anordnung für eine sonst in diesem System unwahrscheinliche *ipso*-Substitution prädestiniert ist. Dadurch wird das Carbazol-Grundgerüst komplettiert. Falls von einem chlorhaltigen Arin ausgegangen wurde, wird anschließend das Chloratom entfernt. Dabei kann neben Wasserstoff auch eine Aminoalkylgruppe eingeführt werden.



Wie Tabelle 2.3 auf Seite 26 zeigt, wird aus 1,4-Dichlorbenzol bei Natriumunterschluß kein N-Butylanilin gebildet. Da die N-Butylchloraniline jedoch im weiteren Reaktionsverlauf im wesentlichen zum N-Butylanilin reduziert werden, ist dies ein hinreichender Beweis für die Nichtbildung von 1,2-Dehydrobenzol aus 1,4-Dichlorbenzol. Im Gegensatz dazu werden bei 1,2- und 1,3-Dichlorbenzol mit Natrium im Unterschluß geringe Mengen von N-Butylanilin beobachtet. Aus dem *ortho*-Derivat ist *ortho*-Chlornatriumphenyl, **41**, in Anlehnung an Abbildung 2.1 auf Seite 10 erhältlich, so daß durch die folgende Eliminierung Dehydrobenzol, **8**, erhalten wird, woraus durch Addition von Butylamin N-Butylanilin generiert wird. Um vom *meta*-Dichlorbenzol zu **8** zu gelangen, muß das *meta*-Chlornatriumphenyl, **47**, zunächst umgelagert werden. Trotzdem wird hier die doppelte Menge an N-Butylanilin gefunden. Das weist darauf hin, daß in beiden Fällen bereits die Reduktion der N-Butylchlornatriumanilide eingesetzt hat und tatsächlich bereits die Radikalanionen protoniert werden, so daß die Bildung der Chlornatriumbenzole **41** und **47** ausbleibt.

#### 2.1.1.2.6 Fazit: Wirkungsweise der Amine

Die intermediär gebildeten Natriumaryle müssen auch in Anwesenheit von Aminen durch Protonierung von der Oberfläche des Metalls entfernt werden, um durchgreifende Reaktionen zu erreichen. Die geschwindigkeitssteigernde Wirkung von Aminen beruht folglich auf einer Kombination aus Bereitstellung solvatisierter Elektronen und Freihalten der Metalloberfläche durch Protonierung der Metallaryle. Die Protonierung kann auch an eine andere Brönsted-Säure delegiert werden. In Anwesenheit von Brönsted-Säuren, deren Acidität ausreichen würde, um mit elementarem Natrium Wasserstoff zu entwickeln, erhöht die Anwesenheit eines Amins die Selektivität der Protonen für die Reaktion mit der metallorganischen Verbindung gegenüber dem Angriff auf das metallische Natrium. Es wird sogar berichtet, daß flüssiges Ammoniak in der Lage ist, Wasser derart zu maskieren, daß selbst  $2 \text{ }^{35}\text{Cl}$  Wasser die Dechlorierung von Chloraromaten mit stöchiometrischen Natriummengen nur geringfügig stören.[43]

#### 2.1.1.3 Natrium und Brönsted-Säuren

Durch Abfangen der Arylnatriumverbindungen mit Protonen und somit Überführen in lösliche Aromaten kann die Oberfläche des Metalls freigehalten werden. Das führt zu exzellenten Dechlorierungen innerhalb kürzester Zeit. Zusätzlich werden Polymerisationen der chlorierten Aromaten und Reaktionen mit eventuell vorhandenem Mineralöl wirksam unterbunden.[85]

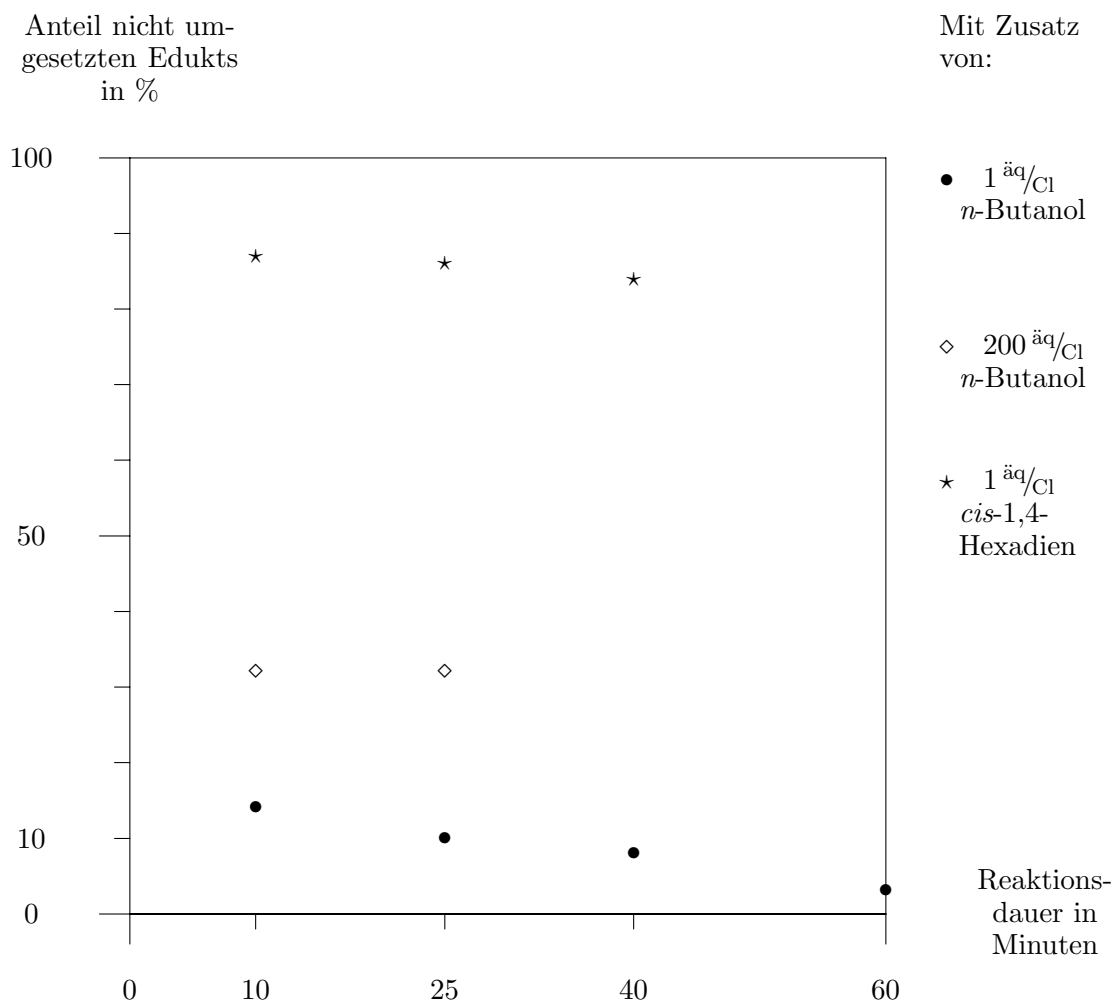


Abbildung 2.14:

Umsetzungen von 2000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol mit 10 äq/Cl Natrium in Gegenwart von Brönsted-Säuren bei 40 °C. Durch Nebenreaktionen des Alkohols mit dem Metall kann die Unterschußkomponente verbraucht werden, so daß eine Stagnation der Dechlorierung beobachtet wird. Mit überschüssigem Alkohol kommt die Reaktion völlig zum Erliegen, während ein Natriumüberschuß für eine langsame Fortsetzung sorgt. Die Reaktion mit dem Dien zeigt ähnliches Verhalten.

### 2.1.1.3.1 Alkohol als Protonenquelle

Vollständige Dehalogenierungen mono- und polychlorierter Aromaten mit Natrium und Ethanol wurden bereits 1906 publiziert.[86] Dafür war ein 25-facher Überschuß des Metalls notwendig, weil die Umsetzung des Natriums mit dem Alkohol zu Alkoholat und Wasserstoff gegenüber der Umsetzung mit dem Halogenaromaten eine übermächtige Konkurrenz darstellt. Auch kürzlich wurden noch Arbeitsvorschriften mit 40 äq/Cl Natrium und 20 äq/Cl Alkohol vorgeschlagen.[85] Bei Reaktionen in verdünnter Kohlenwasserstofflösung tritt diese Nebenreaktion verlangsamt

auf, was aber nach wie vor zu einem erhöhten Verbrauch an Alkohol und Metall

Zusatz	äq/Cl	Anteil nicht umgesetzten Eduktes in % nach				
		5 min	10 min	25 min	40 min	1 h
<i>n</i> -Butanol	1	—	14	10	8	5,1
<i>n</i> -Butanol (extrem schnell eingespritzt)	1	30	26	—	—	—
Methanol	1	—	92	86	83	85
Methanol	2	—	81	73	—	—
<i>n</i> -Butanol	2	—	3,3	0,0	—	—
<i>n</i> -Butanol (in 10 min zugetropft)	1	—	4,4	0,0	—	—
Wasser (in 10 min zugetropft)	2	—	90	92	—	—
Isopropanol	1	—	0,0	—	—	—
<i>sec</i> -Butanol	1	—	0,0	—	—	—
<i>tert</i> -Butanol	1	—	< 0,2	0,0	—	—
<i>n</i> -Hexanol	1	—	0,0	—	—	—
Methanol	20	—	86	82	—	—
<i>n</i> -Butanol	20	—	1,6	0,0	—	—
<i>n</i> -Butanol	200	—	32	32	—	—
Natriumbutanolat	2	—	90	84	85	87

Tabelle 2.4:

Umsetzung von 2000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in *n*-Hexan mit Natrium und Alkohol bei 40 °C. Nach stürmischem Reaktionsbeginn stagniert der Umsatz bei kurzkettigen primären Alkoholen. Durch Einsatz eines Überschusses kann trotz des Alkoholverbrauchs bei der Wasserstoffentwicklung mit dem Metall eine Totaldehalogenierung erreicht werden. Eleganter ist das langsame Zutropfen einer stöchiometrischen Alkoholmenge, wodurch die Dechlorierung bei konstant niedriger Alkoholkonzentration vollständig wird und die Selektivität des Alkohols für die Reaktion mit der metallorganischen Verbindung eindrucksvoll gezeigt wird. Eine andere Alternative ist die Verwendung eines weniger reaktiven längerkettigen oder sekundären bzw. tertiären Alkohols. Der sehr geringe Umsatz mit Natriumalkoholat verdeutlicht, daß das Alkoholat nicht für die sehr schnelle Dechlorierung in Gegenwart von Alkohol verantwortlich ist.

führt. Insbesondere sterisch nicht gehinderte, kurzkettige primäre Alkohole erzeugen Selektivitätsprobleme, da der Alkohol mit abnehmender Kettenlänge vermehrt das elementare Natrium unter Wasserstoffentwicklung angreift. Nach Zugabe der stöchiometrisch benötigten Menge von einem Äquivalent Alkohol steht nach der Nebenreaktion mit dem Metall nicht mehr genügend Alkohol für die Protonierung der Natriumaryle zur Verfügung. Dadurch kann die Natriumoberfläche wieder mit einer Schicht metallorganischer Verbindungen belegt werden. Die daraus resultie-

rende Stagnation des Umsatzes des chlorierten Aromaten ist in Abbildung 2.14 auf Seite 36 dargestellt. Dem kann durch Verwendung eines sekundären oder tertiären Alkohols, die das Metall erheblich langsamer angreifen oder auch durch einen hinreichenden Überschuß eines primären Alkohols begegnet werden. Dadurch können Reaktionsgeschwindigkeiten wie mit Amininen erreicht werden, wie Tabelle 2.4 auf Seite 37 zeigt. Wenn die Alkoholkonzentration durch langsames Zutropfen während der Reaktion konstant niedrig gehalten wird, kann die Selektivität des Protons für die Reaktion mit der metallorganischen Verbindung und gegen die mit dem elementaren Natrium ausgenutzt werden. Die Abbaugeschwindigkeit ist dann von der Zugabegeschwindigkeit abhängig, so daß innerhalb von etwas mehr als 10 Minuten ein vollständiger Abbau mit nur einem Äquivalent Alkohol erreicht wird. Analog ist bereits früher 7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]heptan mit nur 4<sup>äq</sup>/<sub>Br</sub> Natrium zum Bicyclo[4.1.0]heptan reduziert worden.[87]

Auch bei Einsatz sterisch gehinderter Alkohole wird offenbar, daß das alkoholische Proton eine hervorragende Selektivität zugunsten des Arylnatriums besitzt, die nur genutzt zu werden braucht. Selbst mit Wasser kann durch langsames Zutropfen und damit konstant niedrigen Konzentrationen eine Teildehalogenierung erreicht werden. Stöchiometrische Alkoholmengen führen nur zu vollständigen Dehalogenierungen, wenn die Reaktion des Alkohols mit dem elementaren Natrium durch sterische Hinderung oder konstant niedrige Konzentrationen vermieden wird. Der Einsatz leicht überstöchiometrischer Mengen toleriert auch größere Anfangskonzentrationen. Bei großem Überschuß des Alkohols gegenüber dem Metall wird das Metall unter Wasserstoffbildung im wesentlichen zu Alkoholat umgesetzt, so daß die Dehalogenierung stark beeinträchtigt wird.

Die ersten drei Zeilen der Tabelle 2.4 auf Seite 37 zeigen eine Stagnation des Umsatzes nach den ersten Minuten der Reaktion. Das ist in Abbildung 2.14 graphisch dargestellt. Während der ersten Minuten wird eine starke Gasentwicklung beobachtet. Nach wenigen Minuten ist der Alkohol durch Reaktion mit dem elementaren Natrium deprotoniert und hinterläßt nur das korrespondierende Alkoholat. Daraufhin geht die Reaktionsgeschwindigkeit stark zurück. Die daraus resultierende Vermutung, daß das Alkoholat nicht zu einer Beschleunigung der Reaktion beiträgt, wird durch den in der letzten Zeile der Tabelle 2.4 dargestellten Versuch verdeutlicht, wo die Geschwindigkeit von Anfang an niedrig bleibt. Da der wesentliche Unterschied zwischen einem Alkohol und dem korrespondierenden Alkoholat in dem Vorhandensein eines aciden Protons besteht, liegt hier ein deutlicher Hinweis darauf vor, daß die Geschwindigkeitssteigerung durch Alkohole durch die Protonenübertragung hervorgerufen wird.

Zusatz	$\ddot{a}q/Cl$	Anteil nicht umgesetzten Eduktes in % nach			
		10 min	25 min	40 min	1 h
DABCO	1				
+ <i>n</i> -Butanol	1	2,5	0,0	—	—
Ethanolamin	1	99	97	—	—
<i>n</i> -Butylamin	0,1				
+ <i>n</i> -Butanol	1	0,0	—	—	—
<i>n</i> -Butylamin	0,01				
+ <i>n</i> -Butanol	1	14,6	10,3	5,6	—
TDA	1	77	69	65	—
TDA	1				
+ <i>n</i> -Butanol	1	0,0	—	—	—
TDA	0,1				
+ <i>n</i> -Butanol	1	0,0	—	—	—
Stearylamin	0,1				
+ <i>n</i> -Butanol	1	22	22	—	—
<i>n</i> -Butylamin	0,1	—	—	—	36

Tabelle 2.5:

Umsetzung von 2000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in *n*-Hexan mit  $10 \ddot{a}q/Cl$  Natrium, Amin und Alkoholen bei 40 °C. Durch Zusatz geringer Aminmengen kann die Reaktivität von Alkoholen, die sonst ohne Einfluß auf die Dechlorierung das Natrium angreifen, vollständig auf die Natriumaryle gelenkt werden, so daß totale Dehalogenierungen innerhalb kurzer Zeitspannen erreicht werden.

Durch Zusatz einer katalytischen Aminmenge läßt sich auch mit zu Beginn der Reaktion schnell zugesetztem  $1 \ddot{a}q/Cl$  *n*-Butanol ein vollständiger Abbau erreichen. Die Selektivität des alkoholischen Protons zugunsten der Protonierung der alkalimetallorganischen Verbindung anstelle des Angriffs auf das elementare Natrium wird also durch Anwesenheit des Amins weiter gesteigert. Dieser Effekt kann analog zu der von K. Mackenzie gemachten Beobachtung, daß Natrium in Ammoniak Halogenaromaten schneller angreift als Wasser,[43] gesehen werden. Dort wird auf eine Maskierung des Wassers durch Ammoniak geschlossen. Eine andere Möglichkeit ist eine Hydrophobierung des Natriums durch das Amin. Wie seit langem bekannt ist, haften Amine besonders gut an Metallen, so daß der hydrophobe Alkylrest des Amins die Metalloberfläche abschirmt. Die Annäherung von Chloraromaten wird dadurch nicht wesentlich erschwert. Die Art des Amins ist dabei zweitrangig, wie Tabelle 2.5 auf Seite 39 zu entnehmen ist. Der zum Vergleich hinzugezogene Versuch mit  $0,1 \ddot{a}q/Cl$  *n*-Butylamin allein zeigt, daß aufgrund der zu geringen Protonenzahl kein vollständiger Umsatz des Trichlorbenzols innerhalb weniger Minuten zu erreichen

ist. Die Anwesenheit eines Äquivalents Protonen ist also notwendig. Die Möglichkeit mit unterstöchiometrischen Mengen tertiärer Amine auszukommen, wenn eine andere Protonenquelle vorhanden ist, zeigt, daß auch tertiäre Amine wie TDA und DABCO die Fähigkeit besitzen, Natrium zu lösen oder zumindest eine Schicht zu bilden, die die Elektronen des Natriums besonders bereitwillig an Halogenaromaten abgibt. Hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang die offensichtlich erhöhte Selektivität des Natriums für die Reaktion mit Halogenaromaten und gegen die Wasserstoffentwicklung mit alkoholischen Protonen.

### 2.1.1.3.2 C–H-acide Verbindungen als Protonenquellen

In Tabelle 2.6 auf Seite 40 wird gezeigt, daß die geschwindigkeitssteigernde Wirkung

Zusatz	äq/Cl	Anteil nicht umgesetzten Eduktes in % nach			
		10 min	25 min	40 min	1 h
<i>n</i> -Butylamin + Diglyme	0,1 1	0,0	—	—	—
Diglyme	1	89	59	0,0	—
<i>n</i> -Butylamin	0,1	—	—	—	36
<i>n</i> -Butylamin + MTB-Ether	0,1 1	45	38	37	—
MTB-Ether	1	95	35 min: 96		75
TDA + Dioxan	0,1 2	95	—	—	83
<i>n</i> -Butylamin + Dioxan	0,1 2	36	30	—	—
<i>n</i> -Butylamin + Dioxan	0,25 2	0,0	—	—	—
<i>n</i> -Butylamin + Tetraglyme	0,1 1	0,0	—	—	—
<i>n</i> -Butylamin + Tetraglyme	0,1 2	0,0	—	—	—

Tabelle 2.6:

Umsetzung von 2 000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in *n*-Hexan mit Natrium, Amin und Ethern bei 40 °C. Durch geringe Aminzusätze können die Reaktionsgeschwindigkeiten mit Di- und Tetraglyme erheblich gesteigert werden. Das gilt mit Einschränkungen auch für Dioxan. Der auch allein nahezu nicht aktive MTB-Ether zeigt in Kombination mit Amin nur die Reaktionsgeschwindigkeit, die dem unterschüssigen Amin allein zuzuordnen ist. Die drei Diether haben den Vorteil, daß das bei einer  $\beta$ -Eliminierung von Alkoholat zu eliminierende Proton durch den negativen induktiven Effekt des geminalen Sauerstoffatoms acidifiziert ist.

von Diglyme durch Zusatz katalytischer Aminmengen an die Verwendung äquimolarer Aminmengen heranreicht. Während mit Diglyme allein noch Reaktionszeiten von knapp einer Stunde notwendig sind, führt die Zugabe selbst katalytischer Mengen an *n*-Butylamin zu vollständigem Trichlorbenzolabbau innerhalb von weniger als 10 Minuten. Das ist ein Hinweis darauf, daß die geschwindigkeitssteigernde Wirkung von Diglyme auf dessen Brönsted-sauren Eigenschaften beruht. MTB-Ether ist nicht geeignet, Protonen zu liefern, so daß nur sehr wenig Reaktionsgeschwindigkeitserhöhung beobachtet werden kann. Der Abbau entspricht bei Anwesenheit einesamins im Unterschluß in etwa dem mit Aminunterschluß allein erreichbaren. Dem einfachen Ether fehlt die Möglichkeit, die Bildung eines Carbanions durch Eliminierung eines Alkoholates unter Bildung eines Vinylethers zu umgehen. Bei einem einfachen Ether wäre dazu die Abspaltung eines  $\beta$ -Protons notwendig, das aber nicht genügend acidifiziert ist. Bei 1,2-Diethern sind die zwischen den Sauerstoffatomen liegenden Wasserstoffatome jeweils  $\beta$ -ständig zu einem Sauerstoffatom und kommen so für eine Eliminierung in Frage. Durch das geminale Sauerstoffatom wird eine Aktivierung hervorgerufen, die offenbar ausreicht, eine hinreichende Acidifizierung für die Protonierung von Natriumarylen herbeizuführen. In Abbildung 2.15 auf Seite 41 ist die Deprotonierung und Eliminierung am Beispiel von Diglyme dargestellt. Das (2-Methoxyethoxy)-ethen, **52**, konnte per GC-MS in erheblicher Menge nachgewiesen werden. Selbst die antiperiplanare Stellung des Sauerstoff- und des Wasserstoffatoms sorgt bereits für eine Erhöhung der Acidität, so daß eine Eliminierung auch im Anschluß an die Deprotonierung erfolgen kann.

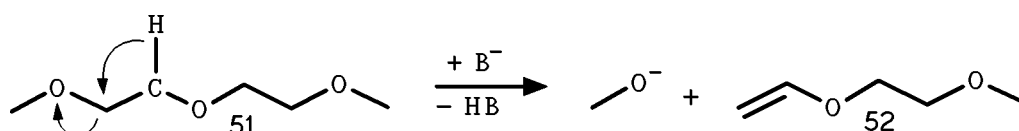


Abbildung 2.15:

Deprotonierung von Diglyme mit anschließender Spaltung in einen Vinylether und Methanolat. Durch das zu dem zu eliminierenden Proton geminale Sauerstoffatom wird eine zusätzliche Acidifizierung hervorgerufen. Das macht vermutlich den Unterschied zu einfachen Ethern wie MTB-Ether aus.

Die Abbauraten in Anwesenheit von Dioxan bleiben hinter denen mit dem offenkettigen Diglyme weit zurück. Zu einer Eliminierung eines axialen Protons, ( $H_a$ ), wie in Abbildung 2.16 auf Seite 42 veranschaulicht, wäre die Eliminierung aus einer synclinalen Konformation nötig. Die bevorzugte antiperiplanare Konformation ist nur bei Beteiligung eines äquatorialen Protons, ( $H_e$ ), möglich.

Besonders deutlich wird die Schwierigkeit, Dioxan zu deprotonieren, bei der Be-



Abbildung 2.16:

Sterische Einflüsse bei der Deprotonierung und Etherspaltung des Dioxans. Nur bei der Eliminierung eines äquatorialen Protons liegt ein Sauerstoffatom antiperiplanar. Daher wird kein axiales Proton eliminiert.

trachtung der Newman-Projektionen in Abbildung 2.17 auf Seite 42. Das zum zu eliminierenden Sauerstoffatom antiperiplanar stehende äquatoriale Proton ( $H_e$ ) sieht sich den zwei nichtbindenden Elektronenpaaren des benachbarten Sauerstoffatoms in jeweils synclinaler Anordnung gegenüber. Diese beiden Elektronenpaare stellen für eine angreifende Base ein Hindernis dar. Die offenkettigen Oligoether Diglyme und Tetraglyme haben die Möglichkeit, eine Konformation anzunehmen, worin nur ein freies Elektronenpaar synclinal zum eliminierbaren Wasserstoffatom angeordnet ist.

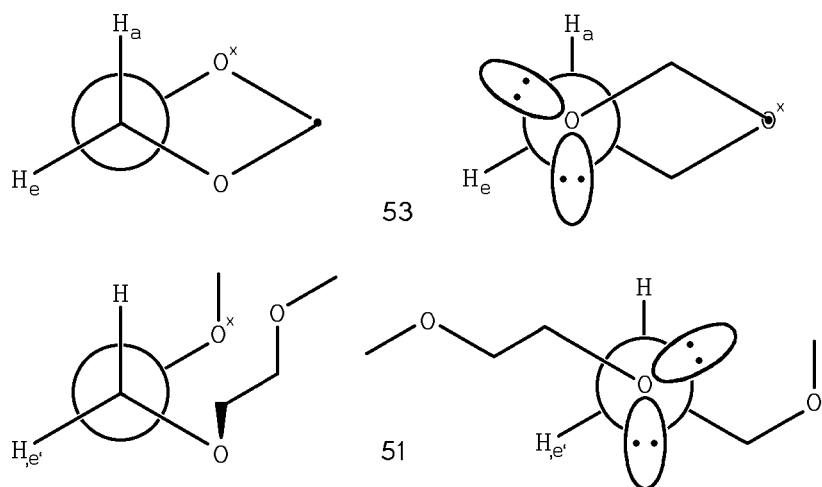


Abbildung 2.17:

Newman-Projektionen zur Deprotonierung und Etherspaltung von Dioxan und Diglyme. Das eliminierbare Wasserstoffatom des Diglymes ist mit  $e'$  und die zu eliminierenden Sauerstoffatome sind mit  $x'$  gekennzeichnet. Das äquatoriale Wasserstoffatom des Dioxans ist von zwei nichtbindenden Elektronenpaaren des geminalen Sauerstoffatoms umgeben, so daß Basen ferngehalten werden.

Um die Herkunft des Protons aus dem Ether zu untermauern, können Versuche mit deuteriertem Ether durchgeführt werden. Da nur deuteriertes Dioxan zur Verfügung steht, muß dafür eine optimale Versuchsdurchführung gesucht werden. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 2.7 auf Seite 43 aufgelistet. Die Verwendung von primären Ami-



nen sollte wegen der Übertragung derer Protonen vermieden werden. Unterstöchiometrische Natriumamidmengen haben keinen geschwindigkeitssteigernden Einfluß auf Reaktionen von Trichlorbenzol mit Natrium und Diglyme. Lithiumbutylamid im Unterschuß erweist sich mit Diglyme ebenso wie äquimolare Zusätze an Natriumbutanolat als beschleunigend. Mit Dioxan wird nur in Anwesenheit von Lithiumbutylamid eine leichte Beschleunigung beobachtet. Da die Reaktion nach 10 Minuten stagniert, muß geschlossen werden, daß auch das zweite Proton eines primären Amins in die Reaktion verwickelt ist und nach Verbrauch aller Aminprotonen die Reaktion nur noch wenig fortschreitet. Eine besonders gute Möglichkeit, das zweite Aminproton verfügbar zu machen, besteht nach Addition des Amids an ein Arin, wie schon in Kapitel 2.1.1.2 ausgeführt.

Zusatz	äq/Cl	Anteil nicht umgesetzten Eduktes in % nach			
		10 min	25 min	40 min	1 h
Diglyme + NaNH <sub>2</sub>	1 0,1	91	72	37	0.0
Diglyme + LiNH <sup>n</sup> Bu	1 0,1	11	—	0.0	—
DABCO + Dioxan	2 2	100	100	—	—
DABCO + Dioxan <sup>a</sup>	2 2	88	—	—	84
LiNH <sup>n</sup> Bu + Dioxan	1 2	0.0	—	—	—
LiNH <sup>n</sup> Bu + Dioxan	0,1 1	52	47	47	—
Na-Butanolat + Diglyme	1 1	61	0.0	—	—
Na-Butanolat + Dioxan	1 1	91	90	87	87

<sup>a</sup>Bei Rückfluß

Tabelle 2.7:

Umsetzung von 2000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in *n*-Hexan mit Natrium und 1,2-Diethern bei 40 °C. Mit Natriumamid wird keine Geschwindigkeitssteigerung beobachtet. Lithiumbutylamid und Natriumbutanolat zeigen mit Diglyme eine gute Wirksamkeit. Die Aktivierung von Dioxan gestaltet sich sehr schwierig.

Um die Fähigkeit von 1,2-Diethern, Protonen zu liefern, zu überprüfen, wurden die drei Monochlorbiphenyle in Gegenwart von Octadeutero-1,4-dioxan umgesetzt. Da die Reaktion mit Dioxan nicht in gleichem Maße wie von Diglyme beschleunigt wird, mußte Amin zugegeben werden, so daß nur 10 % Deuterierung beobachtet werden

konnten. Der Beweis, daß vom Ether Protonen geliefert werden, ist aber dennoch erbracht.

Zusatz	$\text{äq}/\text{Cl}$	Anteil nicht umgesetzten Eduktes in % nach			
		10 min	25 min	40 min	1 h
Aceton	1	96	89	92	—
Aceton + <i>n</i> -Butylamin	1 0,1	75	—	52	—
Acetylaceton	1	70	57	46	44
Acetylaceton + <i>n</i> -Butylamin	1 0,1	31	25	22	—
<i>cis</i> -1,4-Hexadien	1	87	86	84	—
<i>cis</i> -1,4-Hexadien + <i>n</i> -Butylamin	1 0,1	43	35	26	—
1-Hexin	1	21	21	—	14
1-Hexin + <i>n</i> -Butylamin	1 0,1	0,0	—	—	—
<i>n</i> -Butylamin	0,1	—	—	—	36

Tabelle 2.8:

Umsetzung von 2000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in *n*-Hexan mit Natrium und C–H-aciden Verbindungen bei 40 °C. Teilweise wird 0,1  $\text{äq}/\text{Cl}$  *n*-Butylamin zugesetzt. Aceton zeigt allein nur wenig Effekt, und zusammen mit Amin ist kein größerer Effekt als mit dem Amin allein zu beobachten. Acetylaceton zeigt eine bessere Geschwindigkeitssteigerung, führt aber — auch mit Amin — zu einer Stagnation des Umsatzes nach etwa 40 Minuten. Der Befund mit *cis*-1,4-Hexadien ist ähnlich. 1-Hexin zeigt mit 0,1  $\text{äq}/\text{Cl}$  *n*-Butylamin eine Totaldechlorierung in weniger als 10 Minuten.

Parallel wurde geprüft, ob Protonen bei der Aufarbeitung eingeführt werden. Dazu wurden die vollständig umgesetzten Reaktionsgemische der drei Monochlorbiphenyle mit Natrium, 2  $\text{äq}/\text{Cl}$  Diglyme und 0,1  $\text{äq}/\text{Cl}$  *n*-Butylamin mit deuteriertem Wasser hydrolysiert. Ein Einbau von Deuterium in das gebildete Biphenyl konnte nicht beobachtet werden. Daher kann geschlossen werden, daß keine Protonen bei der Aufarbeitung mit Wasser eingeführt werden. Sämtliche zur Reduktion der Chlorbiphenyle notwendigen Protonen stammen also von Butylamin und Diglyme. Aus dem Amin können bei Verfügbarkeit beider Aminprotonen 20 % des Protonenbedarfs gedeckt werden; die restlichen 80 % müssen aus dem Ether stammen.

Auch andere C–H-acide Verbindungen stellen mögliche Quellen für die Protonierung von Natriumarylen dar. Häufig läßt sich die Aktivität wiederum durch Zusatz geringer Aminmengen signifikant steigern. In Tabelle 2.8 auf Seite 44 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit C–H-aciden Verbindungen, teilweise mit Aminzusatz,

dargestellt.

Der Trichlorbenzolabbau wird durch Zusatz von Aceton nur geringfügig beeinflusst. In Gegenwart von zusätzlich  $0,1 \text{ äq/Cl}$  *n*-Butylamin ist der Abbau nicht signifikant besser als mit der unterstöchiometrischen Aminmenge allein. Mit  $1 \text{ äq/Cl}$  Acetylacetone wird eine deutliche Geschwindigkeitssteigerung beobachtet, nach 40 Minuten ist mehr als die Hälfte des Edukts dehalogeniert. Zusatz von  $0,1 \text{ äq/Cl}$  *n*-Butylamin führt nochmals zu einer Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit, die aber nicht mehr konstant bleibt, sondern im Verlauf der Reaktion langsamer wird. Ob das Natrium direkt mit dem Acetylacetone reagiert, so daß dessen Stoffmenge am Ende nicht mehr ausreicht, wurde nicht untersucht. Durch  $1 \text{ äq/Cl}$  *cis*-1,4-Hexadien wird nur eine geringfügige Reaktionsgeschwindigkeitssteigerung erreicht. Durch Zusatz von  $0,1 \text{ äq/Cl}$  *n*-Butylamin wird mit *cis*-1,4-Hexadien ein Umsatz von fast 75 % nach 40 Minuten erreicht. 100 % Abbau nach bereits 10 Minuten werden mit  $1 \text{ äq/Cl}$  1-Hexin und  $0,1 \text{ äq/Cl}$  *n*-Butylamin erreicht.

### 2.1.1.3.3 Bestimmung des Reduktionsanteils bei Zusatz verschiedener Protonenquellen

Eine hundertprozentige Reduktion von Trichlorbenzol zu Benzol findet nur in Gegenwart von Alkoholen statt. Mit 1-Hexin wird dieser Wert annähernd erreicht. Mit Diglyme allein bleibt der Reduktionsanteil knapp unter 90 %. Sobald Butylamin zugesetzt wird, verringert sich der Reduktionsanteil. Mit der Kombination Überschuß Di- oder Tetraglyme + *n*-Butylamin im Unterschluß werden noch Werte von 60 bis knapp über 70 % Reduktion gefunden. Bei alleiniger stöchiometrischer Applikation desamins sinkt der Reduktionsanteil auf 50 %. Dies stimmt mit den in Kapitel 2.1.1.2.3 gezeigten Mechanismen überein, wonach das bei der Dechlorierung durch Reduktion generierte Butylamid nahezu vollständig zur Bildung von Arinen führt. Durch Addition von Nucleophilen an die Arine resultiert eine Substitution. Die Dichlorbenzole zeigen höhere Reduktionsraten als Trichlorbenzol. Mit  $2 \text{ äq/Cl}$  Diglyme und  $0,1 \text{ äq/Cl}$  *n*-Butylamin wird bis zu 87 % Benzol generiert. Mit  $1 \text{ äq/Cl}$  *n*-Butylamin allein liegt der Reduktionsanteil bei 52 bis 56 %, was eine leichte Erhöhung gegenüber Trichlorbenzol darstellt. Aus Monochlorbiphenyl oder Chlorbenzol werden auch mit  $2 \text{ äq/Cl}$  Diglyme und  $0,1 \text{ äq/Cl}$  *n*-Butylamin 100 % Biphenyl bzw. Benzol generiert. Eine Voraussetzung für die Arinbildung ist die Bildung eines 1-Chlor-2-natriumaryls. Dessen Generierung kann entweder durch Deprotonierung eines Chloraryls in *ortho*-Stellung zum Chloratom oder — bei *ortho*-Dichlorarylen — durch Substitution ei-

nes Chloratoms durch Natrium erfolgen. Die außerdem denkbare Bildung durch

Zusatz	äq/Cl	Substrat	% d. Th. Benzol
Diglyme + <i>n</i> -Butylamin	2 0,1	1,3-Dichlorbenzol	87
Diglyme + <i>n</i> -Butylamin	2 0,1	1,2-Dichlorbenzol	72
Diglyme + <i>n</i> -Butylamin	2 0,1	1,4-Dichlorbenzol	75
Diglyme + <i>n</i> -Butylamin	2 0,1	1,3,5-Trichlorbenzol	60
Diglyme + <i>n</i> -Butylamin	2 0,1	1,3,5-Trichlorbenzol	72
Diglyme + <i>n</i> -Butylamin	2 0,1	1,3,5-Trichlorbenzol	70
Tetraglyme + <i>n</i> -Butylamin	2 0,2	1,3,5-Trichlorbenzol	57
Tetraglyme + <i>n</i> -Butylamin	1 0,1	1,3,5-Trichlorbenzol	57
Tetraglyme + <i>n</i> -Butylamin	2 0,1	1,3,5-Trichlorbenzol	65
Isopropanol	1	1,3,5-Trichlorbenzol	100
1-Hexin	1	1,3,5-Trichlorbenzol	90
Diglyme	2	1,3,5-Trichlorbenzol	85
<i>n</i> -Butylamin	1	1,4-Dichlorbenzol	52
<i>n</i> -Butylamin	1	1,3-Dichlorbenzol	56
<i>n</i> -Butylamin	1	1,3,5-Trichlorbenzol	50
<i>tert</i> -Butanol	1	1,3,5-Trichlorbenzol	73

Tabelle 2.9:

Anteile der Substitution durch Wasserstoff bei der Dechlorierung von Chlorbenzolen mit Natrium in *n*-Hexan bei 40 °C. Ausschließliche Reduktion zu Benzol findet nur in Anwesenheit von Alkohol statt. Mit 1-Hexin wird dieser Wert annähernd erreicht. Mit Diglyme allein bleibt der Reduktionsanteil knapp unter 90 %. Sobald Butylamin zugesetzt wird, verringert sich der Reduktionsanteil. Mit der Kombination Überschuß Di- oder Tetraglyme + *n*-Butylamin im Unterschluß werden noch Werte von 60 bis knapp über 70 % Reduktion gefunden. Bei alleiniger stöchiometrischer Applikation des Amins sinkt der Reduktionsanteil auf 50 %. Außerdem sinkt der Reduktionsanteil mit steigendem Chlorgehalt des Substrates.

Natriumhydrideliminierung aus einem Natriumaryl kommt im wesentlichen nur bei Aliphaten vor. Die Acidität der Protonen an Chloraromaten steigt mit dem Substitutionsgrad, so daß die zur Arinbildung notwendige Deprotonierung bei höher substituierten Substraten erheblich leichter erfolgt. Dies ist ein Punkt, der zu weniger Reduktion höher substituiertes Chloraromaten führt. Bei hoch substituierten

Chlorbenzolen können zusätzlich zur Substitution über den Arin Mechanismus auch *ipso*-Substitutionen stattfinden. Zudem werden durch Beschreiten des Reduktionsweges von höher substituierten Chloraromaten die niedriger substituierten Derivate durchschritten, so daß außerdem ein statistischer Faktor hinzukommt. Bei Anwesenheit stöchiometrischer Aminmengen wirkt aber offenbar die durch die Protonierung von Natriumarylen erzeugte Natriumbutylamidmenge limitierend, so daß der Unterschied zwischen Di- und Trichlorbenzolen nur wenige Prozent beträgt. Lediglich die gegenüber einer Substitution abweisenden Monochloraromaten zeigen auch in Anwesenheit eines primären Amins 100 % Reduktion.

#### 2.1.1.4 Natrium und Alkylhalogenide

In der Literatur finden sich Belege, daß aromatische Natriumverbindungen und solche mit sekundären Alkylresten für die zugehörigen Chlorverbindungen weitgehend undurchlässige Beläge bilden. Im Gegensatz dazu bilden aliphatische Natriumverbindungen mit primären Alkylresten der Kettenlängen 4 bis 6 durchlässige, quellbare Gele.[88] Sowohl die Ausbeuten an Natriumalkyl als auch die Reaktionsgeschwindigkeiten sind bei den Reaktionen von *n*-Chloraliphaten mit Natrium größer als mit *s*-Chloraliphaten oder Aromaten. Die höchsten Ausbeuten werden mit *n*-Amylchlorid erreicht.[88, 89] Mit den korrespondierenden Alkylchloriden zeigen Natriumalkyle nur eine geringe Neigung zur Wurtz-Kupplung oder Disproportionierung.[90] Bei höheren Temperaturen ist diese Neigung allerdings nicht zu vernachlässigen: Bereits 1921 wurde die Darstellung von 1,4-Di-*n*-butylbenzol aus 1,4-Dichlorbenzol mit Natrium in siedendem Xylol in geringer Ausbeute dokumentiert.[91] Die dort beschriebenen enormen Schwierigkeiten bei der Isolierung des erwünschten Produktes sowie die Bildung von Biphenyl und eines dunkelbraunen, fluoreszierenden, viskosen Rückstands lassen auf die Bildung von weiteren butylsubstituierten Produkten und von Oligophenylen schließen.

Daher wurde die Eignung einiger Alkylhalogenide zum Zugänglichhalten der Natriumoberfläche bei gemäßigten Temperaturen bis 40 °C getestet. Die dabei zu erwartende teilweise Einführung von Alkylgruppen ist bezüglich der Toxizität von Vorteil, da ein Alkylsubstituent einen weiteren Angriffspunkt für den biologischen Abbau bietet. Wie Tabelle 2.10 auf Seite 48 zeigt, können durch Aufquellen der Natriumarylschicht gute Geschwindigkeitssteigerungen erreicht werden. Aus der Abbildung 2.18 auf Seite 49 wird deutlich, daß auch die durch Zusatz von *n*-Alkylhalogeniden als Koreagens beschleunigten Umsetzungen annähernd linear verlaufen. Weiterer Zusatz von Diglyme hat auf die Reaktionsgeschwindigkeit keinen signifikanten Einfluß.

Zusatz	äq/Cl	Anteil unveränderten Edukts in % nach				
		10 min	25 min	40 min	1 h	2 h
<i>n</i> -Butylchlorid	1	—	—	—	13	0,0
<i>n</i> -Butylbromid	1	—	—	—	45	40
<i>n</i> -Butylchlorid	2	43	0,0	—	—	—
<i>sec</i> -Butylchlorid	1	97	95	92	87	—
<i>n</i> -Pentylchlorid	1	23	0,0	—	—	—

Tabelle 2.10:

Umsetzung von 2000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in *n*-Hexan mit Natrium und Alkylhalogeniden bei 40 °C. Die höchste Reaktionsgeschwindigkeit wird mit *n*-Pentylchlorid erreicht. 2 äq/Cl *n*-Butylchlorid zeigen eine etwas niedrigere Wirkung. Das Bromid ist aufgrund der erleichterten Wurtz-Kupplung und dem daraus resultierenden Verbrauch der aliphatischen Verbindung nur wenig wirksam und zeigt eine Stagnation des Umsatzes. *sec*-Butylchlorid führt zu deutlich weniger Umsatz als *n*-Butylchlorid, was im Zusammenhang mit [88] den Verdacht erhärtet, daß tatsächlich die Ausbildung einer durchlässigen Schicht das entscheidende Kriterium für eine Umsatzsteigerung durch Alkylchloride ist.

Zusätzlich verfügbare Protonen sind in diesem System also nicht von Vorteil. Die Neigung des Butylbromids zur Wurtz-Kupplung ist bereits so ausgeprägt, daß erhebliche Mengen *n*-Octan generiert werden und die Reaktionsgeschwindigkeit hinter der mit *n*-Butylchlorid erreichten zurückbleibt und analog zu den Umsetzungen mit primären Alkoholen eine Stagnation der Reaktion eintritt, nachdem das Koreagens verbraucht ist. *s*-Butylchlorid führt zu deutlich weniger Umsatz als *n*-Butylchlorid, was im Zusammenhang mit [88] den Verdacht erhärtet, daß tatsächlich die Ausbildung einer durchlässigen Schicht das entscheidende Kriterium für eine Umsatzsteigerung durch Alkylchloride ist. Bemerkenswert ist, daß *n*-Butylchlorid nicht als gesundheitsschädlich eingestuft ist und demnach für Anwendungen in der Umwelt geeignet erscheint. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur fortgesetzt. In Tabelle 2.11 auf Seite 50 ist zu sehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nur wenig niedriger liegt als bei 40 °C. Das Jodid zeigt selbst bei der niedrigeren Temperatur hohe Wurtz-Kupplungsanteile zwischen Pentyljodid und Natriumpentyl neben schlechten Trichlorbenzolumsätzen, während der Zusatz von Pentylbromid trotz etwas erhöhter *n*-Decanbildung die höchste Geschwindigkeit für den Trichlorbenzolabbau hervorruft. Die Alkylkette von Laurylchlorid ist offensichtlich zu lang.

Neben Benzol wird bei Reaktionen mit Alkylhalogeniden die Bildung von alkylsubstituierten Produkten beobachtet. Die Rolle der Alkylhalogenide beschränkt sich demnach nicht auf die Erhaltung der Zugänglichkeit der Metalloberfläche. Zusätzlich greifen die Natriumalkyle in den Reaktionsablauf ein. Eine nucleophile Substitution am aliphatischen Kohlenstoffatom durch Natriumaryle ist nach den vorlie-

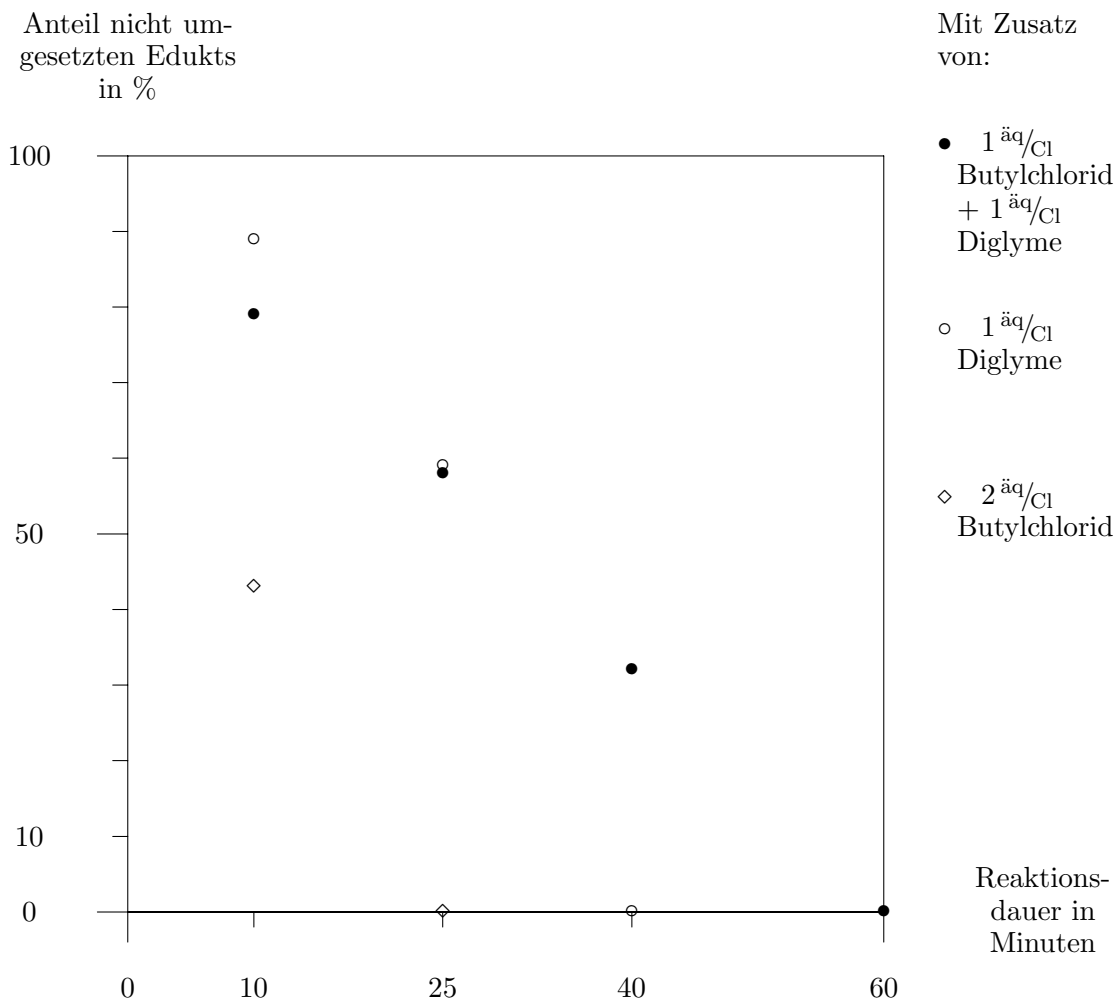


Abbildung 2.18:

Darstellung der Umsetzungen von 1,3,5-Trichlorbenzol mit  $10 \text{ äq/Cl}$  Natrium und Diglyme und/oder *n*-Butylchlorid in *n*-Hexan bei  $40 \text{ °C}$ . Auftragung des nicht umgesetzten Eduktanteils gegen die Reaktionszeit. Die Umsetzungen verlaufen im wesentlichen linear.

genden Ergebnissen bei Alkylchloriden untergeordnet. So werden nur 4% d.Th. *n*-Decan nach vollständigem Umsatz von 1,4-Dichlorbenzol mit  $4,5 \text{ äq/Cl}$  Natrium und  $1,5 \text{ äq/Cl}$  *n*-Pentylchlorid isoliert. Vielmehr substituiert das Natriumalkyl Chloratome via Arin-Mechanismus. Im GC-MS werden jeweils mehrere Isomere beobachtet. Natriumalkyle sind erheblich reaktiver als Natriumaryle. Das wirkt sich sowohl auf die Deprotonierung von Chloraromaten als auch auf die Addition an in dessen Folge generierte Arine und, bei stark substituierten Derivaten, auf die *ipso*-Substitution von Chloratomen aus. Die Positionen der eingetretenen Alkylgruppen sind nicht an die vorherigen Positionen der Chloratome gebunden. Demnach erfolgt die Substitution auch hier überwiegend durch den Arin-Mechanismus. Die Kupplung des Natriumaryls mit dem Alkylchlorid bleibt hinter der Substitution der Chloratome

Zusatz	$\ddot{a}q/Cl$	Anteil nicht umgesetzten Eduktes in %					
		nach 10 min	25 min	40 min	1 h	2 h	4 h
<i>n</i> -Pentylchlorid	1	60	0,0	—	—	—	—
Laurylchlorid	1	100	94	—	83	90	43
<i>n</i> -Pentylbromid	1	27	0,0	—	—	—	—
<i>n</i> -Pentyljodid	1	96	82	71	68	—	—
Benzylchlorid	1	100	100	100	—	—	—
zum Vergleich:							
<i>n</i> -Butylamin	1	0,0	—	—	—	—	—

Tabelle 2.11:

Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit Natrium und Alkylhalogeniden bei Raumtemperatur. Aufgrund der geringeren Temperatur wird mit *n*-Pentylbromid die höchste Geschwindigkeit erreicht. Die Wurtz-Kupplung zu *n*-Decan ist zwar häufiger als beim Chlorid aber noch so wenig ausgeprägt, daß die Dechlorierung beendet ist, bevor das Bromid verbraucht ist. Beim Jodid überwiegt auch bei Raumtemperatur die Wurtz-Kupplung, so daß keine gute Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Benzyl- und Laurylchlorid sind nahezu unwirksam.

am Aromaten zurück. Mit Alkylbromiden kehrt sich diese Tendenz aufgrund der höheren Reaktivität der Bromverbindungen um.

Durch Zugänglichhalten der Oberfläche des Natriums kann also eine gute Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden. Die Bildung der bei Aminkatalyse auftretenden Anilinderivate kann so vollständig vermieden werden. Bei Anwesenheit einesamins wird die durch die Zugabe von Alkylchloriden erreichbare Reaktionsgeschwindigkeit aber noch leicht übertroffen.

### 2.1.2 Dechlorierung von technischen PCB-Gemischen

Technische PCB-Gemische, die verbreitet als Verunreinigungen in Mineralölen auftreten, können mit Natrium und Amin vollständig dechloriert werden. Ein Mineralöl, das mit 17 700 ppm eines PCB-Gemisches mit 42 % Chlorgehalt kontaminiert ist, wird bei 40 °C durch Rühren mit 10  $\ddot{a}q/Cl$  einer Natriumdispersion und 2  $\ddot{a}q/Cl$  *n*-Butylamin vollständig von PCB befreit. Nach Vernichtung des überschüssigen Natriums mit Wasser werden die Amine durch Schütteln mit Phosphorsäure oder saurem Kieselgel entfernt. Ein Mineralöl, das mit 2 000 ppm eines technischen PCB-Gemisches mit 42 % Chlorgehalt kontaminiert ist, wird auf dieselbe Weise bis unter die Nachweisgrenze von PCB befreit. Die Nachweisgrenze liegt bei dem hier verwendeten Analyseverfahren bei 0,45 ppm nach LAGA.



Außerdem wurden zwei Altölfractionen erfolgreich behandelt:

- Schweröl F
- Flashdestillat

Die Ausgangskonzentrationen lagen beim Schweröl F bei 2 ppm PCB und 327 ppm insgesamt organisch gebundenem Chlor. Eine Besonderheit des Schweröl F ist der bei 4700 ppm liegende Schwefelanteil. Durch Reduktion des Schwefels bis zum Sulfid wird dementsprechend sehr viel Natrium verbraucht. Für das Flashdestillat wurden 1,5 ppm PCB und c.a. 80 ppm insgesamt organisch gebundenes Chlor angegeben.

Das Schweröl F konnte durch einstündiges Rühren bei 50 °C mit 76 äq/Cl Natrium, 4 äq/Cl *n*-Butylamin und 12 äq/Cl *n*-Butanol vollständig von PCB befreit werden. Der insgesamt organisch gebundene Chloranteil ging dadurch nur um 90 % zurück. Der Schwefelanteil wird durch Extrahieren des entstandenen Sulfids mit Wasser auf 3700 ppm gesenkt. Eine vollständige Entfernung sämtlicher organisch gebundener Chloratome aus Schweröl F gelingt innerhalb einer Stunde durch Umsetzung mit 280 äq/Cl Natrium, 15 äq/Cl Diglyme und 9,5 äq/Cl Cyclohexylamin bei 95 °C. Die Entfernung des Schwefels ist hierbei aber auch nicht vollständig.

Das Flashdestillat wird durch halbstündiges Rühren bei 50 °C mit 90 äq/Cl Natriumdispersion und je 10 äq/Cl *n*-Butylamin und *n*-Butanol vollständig von chlorhaltigen Bestandteilen befreit. Aufgrund der geringen Chlormenge beträgt der Reagenzzusatz in diesem Fall nur 2,6 %.

### 2.1.3 Dehalogenierungen von PCB in Feststoffen in einer Schwingmühle

Auch in Feststoffen können PCBs mit Natrium vollständig dehalogeniert werden. Dazu ist nicht nur eine innige Vermischung einer Natriumdispersion mit dem Feststoff nötig. Außerdem muß ständig für eine frische Oberfläche des Metalls gesorgt werden, so daß PCB und Metall in Kontakt treten können. Eine triviale Lösung des Problems kann durch Aufschlännen in einem geeigneten Lösungsmittel und Katalyse durch eines der bereits erwähnten Katalysatorsysteme erreicht werden. Das wäre eine Rückführung auf ein Problem, das bereits gelöst wurde. In der Praxis ist es jedoch wenig sinnvoll, für das Lösen einiger Milligramm an PCBs aus einem Kilogramm eines Feststoffes bis zu einem Liter — und damit bis zum millionenfachen —

an Lösungsmittel einzusetzen. Daher sollte nur so viel Lösungsmittel verwendet werden, wie nötig ist, um die PCB aus den unzugänglichen Poren soweit zu mobilisieren, daß diese für das Metall zugänglich werden. Für Zerkleinerung und Durchmischung der Feststoffmatrix und des Metalls sowie zum Abreiben von Sperrschichten, die das Metall belegen, bietet sich eine Kugelmühle an.[71] Für eine Versuchsreihe wurde eine Schwingmühle mit zwei Mahlbechern mit je einem Liter Inhalt der Firma Siebtechnik benutzt. Es wurde bei allen Versuchen mit Natrium innerhalb einer halben bis einer Stunde eine vollständige Dechlorierung der PCB erreicht. Mit 20  $\frac{\text{äq}}{\text{Cl}}$  Natrium ist kein Zusatz von Lösungsmitteln erforderlich, um Chlophen A 30 in Sand vollständig zu dehalogenieren.

Mit Magnesium und Aluminium wurde in keinem Fall ein Umsatz beobachtet. Auch Zusatz von Triglyme, Alkoholen, Aminen und Kombinationen davon erbrachten keinen Umsatz. In einer Fliehkraft-Kugelmühle, wie sie in [71] benutzt wurde, die von vornherein höhere Beschleunigungen als die hier verwendete Schwingmühle bietet, findet eine vollständige Dehalogenierung von PCB in Sand oder Sand/Ton-Gemischen mit Magnesium nur dann statt, wenn die Kugeln groß und damit schwer genug sind. Nach einem Rückgang des Durchmessers der Kugeln von 20 mm auf ca. 17 mm ging der Umsatz deutlich zurück.[92]

Für Natrium ist der mit der Schwingmühle übertragene Impuls also ausreichend während der Übergangsbereich für Magnesium zwischen der Schwingmühle und der Fliehkraftmühle liegt. Da Magnesium auch in der Schwingmühle noch zerkleinert wird, kann geschlossen werden, daß der beobachtete Effekt nicht auf das Fehlen einer frischen Oberfläche zurückzuführen ist. Im Zusammenhang mit der Lösungsmittelfreien Umsetzung mit Natrium liegt der Schluß nahe, daß das duktilere Natrium in ausreichendem Maße in die Poren, in denen die PCB vorliegen, gepreßt wird und die Reaktion an einer unter Spannung stehenden Metalloberfläche mit frischen Fehlstellen abläuft. Beim weniger duktilen Magnesium sind dafür die höheren Kräfte, die nur in der Fliehkraftmühle auftreten, notwendig.

#### 2.1.4 Natriumdispersionen

Neben kommerziell erhältlichen Natriumdispersionen in Hartparaffin und PEGD 2000 wurden Feststoffdispersionen selbst hergestellt, getestet und verwendet. Die Herstellung erfolgte durch Vermahlen von Natriumstücken mit einem Trägerstoff in einer Fliehkraftkugelmühle unter Argon. Bei Verwendung von Sand lassen sich maximal 10 % Natrium auf dem Träger unterbringen. Aluminiumoxid, Tone und

Calciumsilikat können mit 33 % Natrium beladen werden. Die so erhaltenen Dispersionen sind den o.g. kommerziell erhältlichen Dispersionen bezüglich der Reaktivität ebenbürtig. Die Vorteile der trockenen Dispersion liegen in der leichteren Dosierbarkeit, Freiheit von eventuell störenden Paraffinkohlenwasserstoffen, Emulgatoren und Polyethern sowie dem Fehlen von Konzentrationsgradienten, die bei Dispersionen in flüssigen Dispersionsmitteln auftreten können. Der Zerteilungsgrad steigt mit der Mahldauer. Dabei vertieft sich die Farbe der Dispersion von grau nach schwarz. In trockenem Zustand sind die Dispersionen, sobald keine Natriumstückchen mehr erkennbar sind, pyrophor. Die Pyrophorie steigt mit der Mahldauer und der damit hervorgerufenen Steigerung des Zerteilungsgrades. Durch Arbeiten unter einem inertem Lösungsmittel kann jedoch ein sicheres Arbeiten gewährleistet werden. Belegen der Dispersion mit zwei Prozent Hartparaffin kann die Pyrophorie beseitigen. Zusatz von Paraffinöl ist etwas weniger wirksam, so daß zum Erreichen einer gefahrlosen Handhabbarkeit an der Luft etwa die 2-fache Menge gegenüber Hartparaffin angewandt werden muß. Die Haltbarkeit der mit Kohlenwasserstoffen belegten Dispersionen an der Luft ist begrenzt. Daher muß die Handhabung ohne Schutzgas auf kurzzeitige Operationen beschränkt bleiben. Belegung einer Natriumdispersion mit Stearylamin führt zu einem dramatischen Anstieg der Pyrophorie. Dies ist ein Verhalten entgegen der Erwartung, durch Belegen der Natriumoberfläche das Metall gegen die Reaktionen mit Sauerstoff und Wasser schützen zu können. Das bestätigt die bereits in Kapitel 2.1.1.2 diskutierte Aktivierung metallischen Natriums durch katalytische Aminmengen.

### 2.1.5 Dehalogenierungen durch elementares Lithium

Mit metallischem Lithium verlaufen Dechlorierungen chlorierter Aromaten ähnlich wie mit metallischem Natrium ab. Lithiumaryle sind aufgrund des extrem kleinen Lithiumradius und der stärker kovalent ausgeprägten C–Li-Bindung etwas stabiler als die korrespondierenden Natriumverbindungen.

Ohne katalysierende Zusätze sind für totale Dehalogenierungen von chlorierten Aromaten mit Lithium mehr als 20 Stunden notwendig. Mit 1 äq/Cl *n*-Butylamin wird innerhalb von 15 Minuten bei 50 °C eine totale Dehalogenierung von Trichlorbenzol in *n*-Hexan erreicht. Der Versuch, mit 0,1 äq/Cl Amin auszukommen und durch Zusatz stöchiometrischer Mengen von *n*-Butanol die lithiumorganischen Verbindungen von der Oberfläche des Metalls zu entfernen, führt im Gegensatz zur Reaktion mit Natrium nicht zum Erfolg. Der beobachtete Umsatz liegt nach 15 Minuten bei 28 % und stagniert anschließend. Durch Einbeziehung beider Aminprotonen sind 20 %

Umsatz zu erreichen. Die alkoholischen Protonen können also nur teilweise genutzt werden. Durch nachträgliche Zugabe einer hinreichenden Aminmenge werden ebenso vollständige Dehalogenierungen beobachtet.

## 2.2 Dehalogenierung durch *n*-Butyllithium

Lithiumalkyle zeichnen sich durch eine hervorragende Basizität und primäre aliphatische Derivate auch durch eine sehr hohe Nucleophilie aus. Der ionische Anteil der C–Li-Bindung wird mit 43 % angegeben.[93] Die Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen sowie Destillierbarkeit und die geringe elektrische Leitfähigkeit im flüssigen Zustand zeigen, daß die C–Li-Bindung in erster Linie kovalenten Charakter besitzt. Die Polarität liegt über der von Grignard-Verbindungen aber deutlich unter der der Verbindungen der höheren Alkalimetalle, die eine salzartige Charakteristik aufweisen.[93] *n*-Butyllithium liegt in Kohlenwasserstoffen als Hexamer vor.[94, 95, 96] Aus diesem Komplex muß ein einzelnes Molekül austreten, um Reaktionen eingehen zu können. In Diethylether werden Komplexe gebildet, die nur noch 4 Moleküle *n*-Butyllithium enthalten.[94, 96] Zusätzlich wird der carbanionische Charakter des Butylrestes durch Komplexierung des Lithiums gesteigert, woher eine höhere Nucleophilie und Basizität rühren.[97, 98, 99] Ähnliche Reaktivitätssteigerungen wie in reinem Ether werden durch Zugabe eines halben Äquivalentes eines Ethers zu einer Lösung der lithiumorganischen Verbindung in einem Kohlenwasserstoff erzielt.[100] Mehrzählige Liganden zeigen eine noch deutlich höhere Wirkung.[101] Mit den nucleophileren tertiären Aminen wird die Wirkung von Ethern übertroffen.[102, 103] Das zweizählige TMEDA (N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin) bildet mit *n*-Butyllithium einen 2:2-Komplex.[94, 104] Parallel dazu nimmt auch die Empfindlichkeit von *n*-Butyllithium gegenüber sterischen Hindernissen vom Hexamer in Hexan über das etherkomplexierte Tetramer zum dimeren TMEDA-Komplex ab.[105, 106] Das Lithiumkation wird von TMEDA so gut komplexiert, daß die Reaktivität des Lithiumalkyls so stark gesteigert wird, daß selbst Benzol und andere Kohlenwasserstoffe, deren pKs-Werte über 35 liegen, in guten Ausbeuten metalliert werden.[102, 107, 108, 109, 110, 111] Auch die anionische Polymerisation von Ethylen läßt sich durch BuLi + TMEDA zu hohen Polymerisationsgraden führen.[112] Mit der Kombination *n*-BuLi/TMEDA sind darüber hinaus Polymetallierungen möglich.[111, 113] Ähnliche Ergebnisse wie mit TMEDA werden mit HMPT (Hexamethylphosphorsäuretriamid) hervorgerufen. Die Wirkung von DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan) bleibt dagegen etwas zurück.[107, 114]

Aufgrund der Cancerogenität des Phosphorsäureamids ist dessen Einsatz zur De-toxifizierung mit chlorierten Organika belasteter Medien jedoch abwegig. Auch in chemischen Laboratorien wird HMPT deswegen durch TMEDA ersetzt.[114] Die äquimolare Zugabe von Natrium- und insbesondere Kaliumalkoholaten führt zu Re-aktivitätssteigerungen, die denen mit zweizähligen Aminen erreichten ebenbürtig sind oder diese übertreffen.[101, 109, 115, 116, 117] Die Steigerung der Reaktivität gilt in erster Linie der Basizität, so daß Chloralkane in der Regel nicht substi-tuiert sondern dehydrohalogeniert und anschließend in Allylstellung deprotoniert werden. Ohne Anwesenheit eines Substrates zerfällt der BuLi-KOR-Komplex unter Ausfällung von *n*-Butylkalium; ob das Kaliumalkyl die aktive Spezies ist, ist damit aber noch nicht bewiesen.[118, 119] Eine weitere Steigerung der Basizität kann durch äquimolaren Zusatz von TMEDA erreicht werden, so daß mit diesem ternären Sys-tem selbst Ethen direkt metalliert wird.[120] Allgemein wird durch Komplexbildung mit Lewis-Basen nicht nur die Reaktivität gegenüber Substraten erhöht, sondern auch die Stabilität des Reagens gegenüber dem Zerfall durch Lithiumhydridelim-inierung herabgesetzt.[107, 112, 121] Auch die Eliminierung von Lithiumhalogenid aus  $\alpha$ -Halogenverbindungen wird durch Lewis-Basen beschleunigt. Daneben stellen Ether und auch tertiäre Amine potentielle Reaktanden dar. Durch Eliminierung von Alkoholat wird Diethylether unter Konsumierung eines Äquivalentes einer lithium-organischen Verbindung gespalten.[122, 123] Auch TMEDA wird gemäß der oberen Zeile der Abbildung 2.20 auf Seite 61 in Lithiumdimethylamid und Ethylendime-thylamin gespalten.[102, 113]

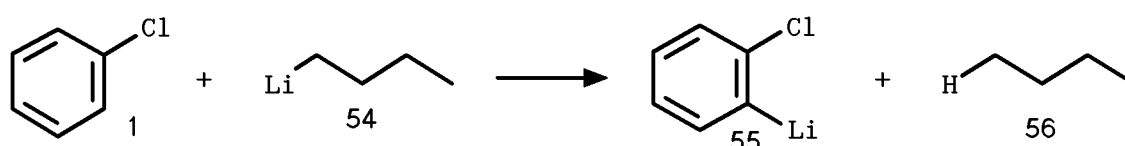
Zur Dehalogenierung von Halogenaromaten mit lithiumorganischen Verbindungen sind mehrere Reaktionsmechanismen relevant:

- Als einfachster Mechanismus ist die direkte nucleophile aromatische Substitu-tion,  $S_NAr$  zu nennen.

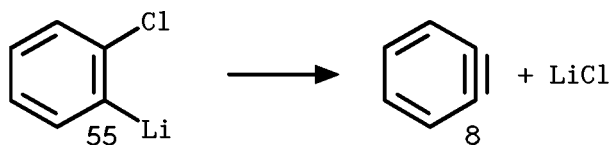
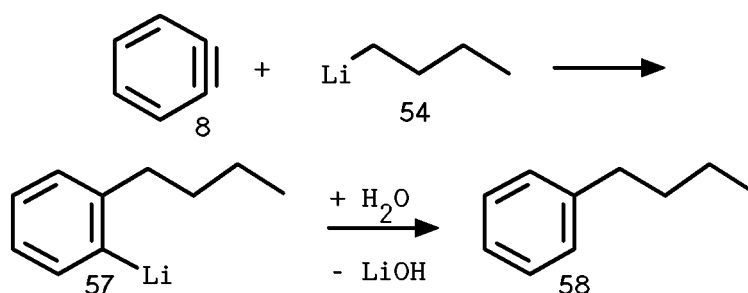


- Weiterhin ist eine defacto-Substitution über den Arin-Mechanismus denkbar:

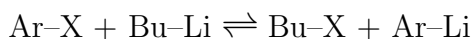
#### 1. Metallierung



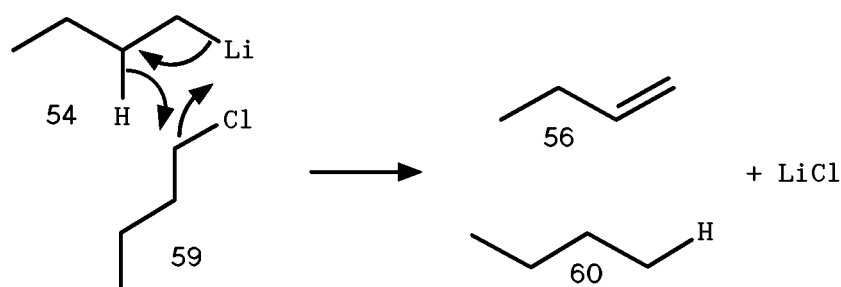
## 2. Eliminierung von Lithiumhalogenid

3. Addition eines zweiten Moleküls *n*-Butyllithium und protische Aufarbeitung

- Es kann ein Metall-Halogen-Austausch stattfinden.



- Direkte Reduktionen durch lithiumorganische Verbindungen mit mindestens einem Wasserstoffatom am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom werden nur mit aliphatischen Halogeniden beobachtet.[100]



Insbesondere für den Metall-Halogen-Austausch gibt es Hinweise auf radikalische Zwischenschritte.[97, 124, 125, 126]

Das System *n*-Butyllithium/Titansalz ist bisher im wesentlichen als Katalysator zur Niederdruckpolymerisation von Olefinen eingesetzt worden.[127, 128] Außerdem wird eine Katalyse zur Isomerisierung von Alkenen im Anschluß an Diels-Alder-Reaktionen erwähnt.[129] Daß auch eine Dehalogenierung durch Übergangsmetallkomplexe katalysiert werden kann, ist bisher nicht berichtet worden. Denkbar wäre ein an die Ziegler/Natta-Katalyse der Niederdruckpolymerisation von

Olefinen[130, 131] angelehnter Mechanismus gemäß Abbildung 2.19. Alternativ ist auch eine schlichte Schwächung der Kohlenstoff–Chlor-Bindung durch ein Lewis-saures Titansalz denkbar. Das würde nicht nur die *ipso*-Substitution, sondern auch die Eliminierung zum Arin fördern.

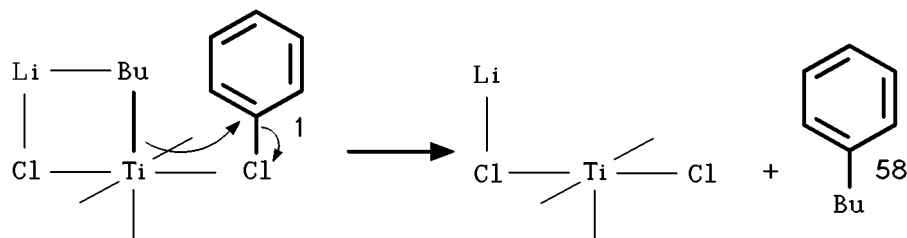


Abbildung 2.19:

Denkbare Katalyse der Dehalogenierung chlorierter Aromaten durch Titanverbindungen. Der Ablauf könnte der Ziegler/Natta-Katalyse der Niederdruckpolymerisation von Olefinen ähneln. Alternativ ist auch eine schlichte Schwächung der Kohlenstoff–Chlor-Bindung durch ein Lewis-saures Titansalz denkbar. Die Koordinierung des Butylanions am Titan würde dann wegfallen.

Zur Deoxygenierung von Epoxiden wurde *n*-Butyllithium/Eisen(III)-chlorid erfolgreich eingesetzt.[132] Auch bei Dechlorierungen ist eine Katalyse durch Eisen(III)-chlorid durch dessen Lewis-saure Eigenschaft und somit Polarisierung der Kohlenstoff–Chlor-Bindung denkbar.

### 2.2.1 Wirksamkeit verschiedener Katalysatorsysteme zur Dehalogenierung mit *n*-Butyllithium

Bei der in bezug auf möglichst große Unterschiede der Reaktivitäten besonders günstigen Temperatur von 60 °C wurde 1,3,5-Trichlorbenzol in Cyclohexan mit 3 äq/Cl *n*-Butyllithium und dem jeweiligen Zusatz 30 min gerührt. Dabei zeigten sich Abbauraten des organischen Chlors von 9 % (ohne Zusätze) bis 100 %. Das primäre *n*-Butylamin zeigt eine von der Stöchiometrie abhängige Wirkung. Wird es äquimolar zum *n*-Butyllithium eingesetzt, so ist durch die sehr schnelle vollständige Protonierung des BuLi nur noch Lithiumbutylamid als Nucleophil in der Lage, durch Substitution — vorwiegend über den Arin-Mechanismus — Halogenidionen aus einem Aromaten zu entfernen, wodurch immerhin 57 % des organisch gebundenen Chlors aus dem Edukt eliminiert werden. Wenn stattdessen nur 1/10 Äquivalent des Amins bezüglich des BuLi eingesetzt wird, wird nur 1/10 des BuLi zur Amidbildung verbraucht, während der überwiegende Teil — unterstützt von der starken Base

**Dehalogenierungsgrade  
bei 60 °C in 30 Minuten**

Zusatz	äq/Cl	Dehalogenierungs- grad in %
keiner [133]	—	9
TMEDA [133]	3	100
<i>n</i> -Butylamin	0,3	67
<i>n</i> -Butylamin	3,0	57
TMEDA + Ca(OH) <sub>2</sub>	3,0 —	100
TMEDA + Boden	3,0 —	100
Triethylglykol- dimethylether	3,0	76
TiCl <sub>3</sub>	0,2	83
FeCl <sub>3</sub>	0,2	85
K- <i>tert</i> -Butylat	3	100
<b>bei Raumtemperatur:</b>		
TMEDA	3	100
K- <i>tert</i> -Butylat	3	98
K- <i>tert</i> -Butylat + MTB-Ether	3 3	100

Tabelle 2.12:

Dehalogenierung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit *n*-Butyllithium. Es werden jeweils 3 äq/Cl *n*-Butyllithium verwendet. Die Substratkonzentration beträgt 10 000 ppm in Cyclohexan. Mit TMEDA oder K-*tert*-Butylat werden Totaldehalogenierungen beobachtet. Mit über 80 % Dehalogenierung verursachen die Übergangsmetallsalze ebenfalls gute Dechlorierungen. Der mehrzählige Komplexbildner Triglyme ruft 76 % Dechlorierung hervor. Das primäre Amin protoniert das *n*-Butyllithium, so daß die niedrigere Menge durch Komplexierung des Lithiums mehr Dechlorierung nach sich zieht als eine zum BuLi äquimolare Menge.

Amid — für die Dehalogenierung des Trichlorbenzols zur Verfügung steht, so daß 67 % des organisch gebundenen Chlors eliminiert wird. Mit Hilfe des zweizähligen tertiären Amins TMEDA, das äquimolar zum Butyllithium eingesetzt wird, werden 100 % des organisch gebundenen Chlors eliminiert. [133] Das ändert sich auch nicht in Anwesenheit von trockenem Calciumhydroxid (= unvollständig gelöschtem Calciumoxid) oder eines mit einem Überschuß an Calciumoxid getrockneten Modellbodens aus Seesand mit 5 % Bentonit. Das zeigt, daß *n*-Butyllithium mit TMEDA auch zur Beseitigung von polychlorierten Biphenylen in kontaminierten Böden eingesetzt werden kann, nachdem diese mit Calciumoxid getrocknet wurden. Mit äquimolar



zum *n*-Butyllithium eingesetztem Triethylglykoldimethylether, einer mehrzähligen Base, die allerdings deutlich schwächer als TMEDA ist, wird 76 % des organisch gebundenen Chlors eliminiert. Mit nur 0,2 äq/Cl Titantrichlorid, das nach R.N. HAWARD et al. durch Reduktion von Titantrichlorid durch *n*-Butyllithium in situ erzeugt wird,[128] wird bereits eine Entfernung von 83 % des organisch gebundenen Chlors erreicht. Mit Eisen(III)-chlorid steigt dieser Wert geringfügig auf 85 %. Durch Einsatz von Kalium-*tert.*-butylat äquimolar zum *n*-Butyllithium wird eine vollständige Dehalogenierung erreicht. Bei Raumtemperatur geht die Dehalogenierungsrate auf 98 % zurück, kann jedoch durch ebenfalls äquimolaren Zusatz von MTB-Ether wieder auf 100 % gesteigert werden.

**Dehalogenierungsgrade  
bei 68 °C in 30 Minuten**

Zusatz	äq/Cl	äq/Cl <i>n</i> -BuLi	Dehalogenierungs- grad in %
keiner	0	3,0	67
TiCl <sub>4</sub> + MTB-Ether	0,2 1,5	3,2	79
FeCl <sub>3</sub>	0,2	3,0	85
FeCl <sub>3</sub>	1,0	3,0	75
FeCl <sub>3</sub>	0,2	5,0	84
Kalium- <i>tert.</i> -butylat	1,5	3,0	100

Tabelle 2.13:

Dechlorierungen von 10 000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in *n*-Hexan durch *n*-Butyllithium unter Rückfluß, was 68 °C entspricht. Mit Hilfe von Übergangsmetallsalzen werden ansprechende aber nicht ganz vollständige Dechlorierungen erreicht. Eine Erhöhung des Übergangsmetallzusatzes auf äquimolare Mengen drängt die Dechlorierung wieder zurück. Mit 1,5 äq/Cl Kalium-*tert.*-butylat ist die Dechlorierung vollständig.

## 2.2.2 Produkte und Reaktionswege bei Dehalogenierungen mit *n*-Butyllithium

### 2.2.2.1 Produkte der Dechlorierung mit der Schlosser-Base

Bei Einsatz von Kalium-*tert.*-butylat mit *n*-Butyllithium werden unter vollständiger Chlorabspaltung fast ausschließlich butylsubstituierte Benzolderivate gebildet, wie eine GC-MS-Analyse zeigt. Das Integral des Totalionenchromatogramms zeigt, ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren, folgende Komponenten:

- Butylbenzol (11 %)
- Dibutylbenzole (1,6 + 23 + 9,3 % )
- Tributylbenzole (3,5 + 1,1 + 11,7 % )
- Tetrabutylbenzol (1,7 % )
- Dibutylbiphenyl (1,5 % )
- Tributylbiphenyle ( 5,9 + 5,5 % )
- Tetrabutylbiphenyl (1,3 %)

Da jeweils alle Di- und Tributylbenzole gefunden werden, muß die Substitution der Chloratome über den Eliminierungs-Additions-Mechanismus erfolgen. Es ist literaturbekannt (siehe Seite 55), daß die Erhöhung der Basizität des *n*-Butyllithiums durch Alkoholatzugabe erheblich stärker ist als die dadurch hervorgerufene Erhöhung der Nucleophilie. Daher ist die gefundene Bevorzugung des Arin-Mechanismus zu erwarten. Besonders interessant ist das Auftreten eines Tetrabutylbenzols. Eine Erhöhung der Substituentenzahl ist nur durch intermediäre Addition von Butylchlorid an ein Arin oder Substitution des Chloratoms an Butylchlorid durch ein Lithiumaryl möglich. Butylchlorid wird bei einem Metall-Halogen-Austausch zwischen *n*-Butyllithium und einem Chloraromaten generiert. Es findet also eine Reihe von Reaktionen nebeneinander statt. Eine Addition des tertiären Alkoholates wird erwartungsgemäß nicht beobachtet.

### 2.2.2.2 Produkte der Dechlorierung mit *n*-Butyllithium/TMEDA

Die Umsetzung unter Katalyse mit TMEDA ergibt eine erheblich breitere Produktverteilung als ohne Aminkatalyse. Neben den butylsubstituierten Derivaten werden Produkte generiert, die Stickstoff in Form von Dimethylaminogruppen am aromatischen Kern enthalten, da TMEDA unter den zur vollständigen Dehalogenierung notwendigen Reaktionsbedingungen von *n*-Butyllithium unter Bildung von Lithiumdimethylamid gespalten wird. Das Lithiumdimethylamid kann hochchlorierte Edukte in einer S<sub>N</sub>Ar-Reaktion direkt substituieren oder an bereits generierte Arine addiert werden. Mit unterstöchiometrischen *n*-Butyllithium- und TMEDA-Mengen von nur 0,33 äq/Cl werden 33 % des organisch gebundenen Chlors zu anorganischem Chlorid umgesetzt. An Anilinderivaten können dann

- 1-Chlor-3,5-bis(dimethylamino)-benzol (0,5 % d.Th.)

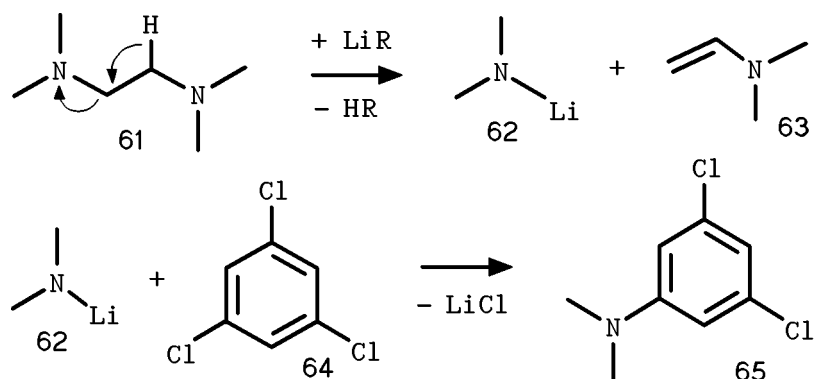


Abbildung 2.20:

Spaltung von TMEDA und Substitution von Trichlorbenzol mit Lithiumdimethylamid. Obwohl der Substituent am ehemaligen Ort des Chloratoms eintritt, ist anzunehmen, daß die Substitution nicht nur als *ipso*-Substitution sondern vor allem über den Arin-Mechanismus stattfindet. Die Addition eines Nucleophils an ein Chlorar-2-in erfolgt aus elektronischen Gründen (s.S. 29) mit Präferenz in *meta*-Position; ein sekundäres Amid wird aufgrund seines sterischen Anspruches zusätzlich bevorzugt in der *meta*-Position addiert.

- 1,3-Dichlor-5-dimethylaminobenzol (1,5 % d. Th.)
- 1-Butyl-3-chlor-5-dimethylaminobenzol (0,2 % d. Th.)

isoliert werden.

Bei vollständigen Umsetzungen mit ausreichenden BuLi- und TMEDA-Mengen werden nur noch chlorfreie Derivate beobachtet. Dimethylaminogruppen werden nur in Positionen gefunden, die im Edukt mit Chlor substituiert waren. In Abbildung 2.20 ist der Verlauf der TMEDA-Spaltung und der Substitution des Trichlorbenzols zum 1,3-Dichlor-5-dimethylaminobenzol skizziert. Deprotonierung und Spaltung von TMEDA werden in der Literatur erwähnt. TMEDA wird durch *n*-Butyllithium erheblich schneller gespalten als DABCO. Dabei wird — nach Hydrolyse — Dimethylamin freigesetzt.[102, 113] Die Protonen des DABCO können ohne erhebliche Spannungen im Gerüst nicht in periplanare Position zum Stickstoffatom gebracht werden, so daß eine Eliminierung extrem behindert wird. Deshalb erweist sich DABCO ebenfalls als resistenter gegenüber einer Spaltung als das frei bewegliche Triethylamin.[102] Außerdem werden 9,5 % d.Th. 3,5-Dichlor-(1,2-bis-(dimethylamino)-ethyl)-benzol erhalten. Substitutionen finden also auch durch das direkte Deprotonierungsprodukt von TMEDA statt. Das Auffinden dieses Produktes zeigt, daß die Eliminierung von Lithiumdimethylamid nicht synchron mit der Deprotonierung des TMEDA erfolgt. Bereits die Deprotonierung wird durch eine periplanare Anordnung gefördert.

Der Ablauf der Substitution zusätzlich zur dargestellten *ipso*-Substitution über den Arin-Mechanismus kann, obwohl im isolierten Material nur in der *meta*-Position substituierte Derivate gefunden werden, nicht ausgeschlossen werden, zumal nicht alle in Spuren auftretenden Isomere isoliert werden konnten. In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, daß die Metallierung durch TMEDA stärker beschleunigt wird als der Metall-Halogen-Austausch.[134] Daher ist ein Anstieg des Umsatzes gemäß des Arin-Mechanismus zu erwarten. In Kapitel 2.1.1.2.3 wurde bereits die Bevorzugung der Addition eines Nucleophils in *meta*- gegenüber der in *ortho*-Position zu einem Chloratom an ein Chlorarin erwähnt. Hier tritt zusätzlich ein größerer sterischer Anspruch des sekundären Amids auf, so daß eine Addition erheblich stärker bevorzugt in *meta*-Position zum verbliebenen Chloratom stattfindet, so daß das *ortho*-Substitutionsprodukt nicht mehr nachgewiesen werden kann. Aufgrund des krebserzeugenden Potentials der N,N-Dimethylanilinderivate muß auf den Einsatz von TMEDA in praktischen Anwendungen wahrscheinlich verzichtet werden. Möglich wäre allenfalls eine anschließende Abscheidung der Anilinderivate an sauren Fällungsmitteln oder Extraktion mit einer sauren wässrigen Lösung, was aber das Problem der Entsorgung nicht ausräumt, sondern nur verlagert. Immerhin wird dadurch die Menge des kontaminierten Materials verringert. Im Falle von PCB-kontaminiertem Mineralöl wird so ein Recycling ermöglicht.

### 2.2.2.3 Produkte der Dechlorierung mit *n*-Butyllithium/Übergangsmetallchlorid

Umsetzungen mit Titan- oder Eisenchlorid liefern Stellungsisomere verschieden häufig butylsubstituierter Benzolderivate, die aufgrund der nicht vollständigen Dehalogenierung noch teilweise Chlor enthalten.

#### 2.2.2.3.1 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 0,2<sup>äq/Cl</sup> Titantrichlorid und 3<sup>äq/Cl</sup> *n*-Butyllithium bei 60 °C

Der Abbau der organisch gebundenen Chloratome zu Chlorid beträgt 73 %. Durch eine GC-MS-Analyse können teilweise chlorhaltige, verschieden häufig butylsubstituierte Benzolderivate erkannt werden. Das Integral des Totalionenchromatogramms zeigt ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren folgende Zusammensetzung:

- Chlorbenzol (3 %)
- Dichlorbenzol ( 4,3 %)

- Butylbenzol (7 %)
- Chlorbutylbenzole (7,5 + 8,1 %)
- Dibutylbenzol (4,7 %)
- Dibutylchlorbenzol (11,5 %)
- Tributylbenzol (1,3 %)

Da Isomere auftreten, kann die These der Ziegler/Natta-analogen Katalyse nicht als alleiniger Mechanismus aufrechterhalten werden. Eine Einführung von Butylgruppen in Positionen, die vorher nicht durch Chloratome substituiert waren, ist damit nicht vereinbar. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, daß durch Lewis-saure Aktivität des Metallsalzes die C–Cl-Bindung polarisiert und infolge dessen die Eliminierung zum Arin erleichtert wird.

#### 2.2.2.3.2 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 0,2 $\text{äq}/\text{Cl}$ Titantrichlorid und 3 $\text{äq}/\text{Cl}$ *n*-Butyllithium bei Raumtemperatur

Der Umsatz ist sehr gering. Anhand eines GC-MS können das Edukt und einige teilweise butylsubstituierte Dechlorierungsprodukte erkannt werden. Das Integral des Totalionenchromatogramms zeigt ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren folgende Zusammensetzung:

- Dichlorbenzol (9 %),
- Trichlorbenzol (83 %)
- Butylchlorbenzol (1,5 %)
- Butyldichlorbenzol (1,3 %)
- Dibutylbenzol (1,3 %)
- Chlordibutylbenzol (0,9 %)

#### 2.2.2.3.3 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 0,2 $\text{äq}/\text{Cl}$ Titantrichlorid und 3 $\text{äq}/\text{Cl}$ *n*-Butyllithium bei 68 °C

Durch GC-MS werden neben dem Dichlorbenzol und dem Edukt nennenswerte Mengen von Butylbenzol, Chlorbenzol und butylsubstituierten, teildehalogenierten Produkten erkannt. Das Integral des Totalionenchromatogramms zeigt ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren folgende Zusammensetzung:

- Chlorbenzol (6,2 %)
- Dichlorbenzol (30 %)
- Butylbenzol (9,5 %)
- Trichlorbenzol (22 %)
- Butylchlorbenzole (4,7 + 6,9 %)
- Butyldichlorbenzol (2,9 %)

Auch hier treten wieder Isomere auf. In Anwesenheit eines Titansalzes findet also zumindest ein Teil der Dehalogenierung durch Eliminierungs-Additions-Mechanismen statt.

#### 2.2.2.3.4 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 0,067 $\text{äq}/\text{Cl}$ Titantrichlorid und 1 $\text{äq}/\text{Cl}$ *n*-Butyllithium bei Raumtemperatur

Anhand von GC-MS können wieder chlor- und butylsubstituierte Benzolderivate beobachtet werden. Mit der unterstöchiometrischen Menge ist das Edukt am stärksten vertreten. Dichlorbenzol folgt mit deutlichem Abstand — sowohl nach oben als auch nach unten — auf Platz 2. Das Integral des Totalionenchromatogramms zeigt ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren folgende Zusammensetzung:

- Chlorbenzol (0,7 %)
- Dichlorbenzol (8,8 %)
- Butylbenzol (0,6 %)
- Trichlorbenzol (61 %)
- Butylchlorbenzole (0,8 % + 1,2 %)
- Butyldichlorbenzole (0,4 % + 1,3 %)
- Dibutylbenzol (0,6 %)
- Dibutylchlorbenzol (0,7 %)

Bei Raumtemperatur tritt ebenfalls Isomerisierung auf. Die katalytische Wirkung der Titanverbindung ist also auch bei Raumtemperatur nicht auf die Förderung von *ipso*-Substitutionen beschränkt.

**2.2.2.3.5 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 0,067<sup>äq/Cl</sup> Titantrichlorid und 1<sup>äq/Cl</sup> *n*-Butyllithium bei 68 °C**

Der Umsatz liegt bei ca. 20 %; das Hauptprodukt ist Dichlorbenzol.

**2.2.2.3.6 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 0,2<sup>äq/Cl</sup> Eisen(III)-chlorid und 3<sup>äq/Cl</sup> *n*-Butyllithium bei 68 °C**

Der Abbau der organisch gebundenen Chloratome zu Chlorid beträgt 85 %. Anhand eines GC-MS können die gleichen Produkte wie bei dem analogen Versuch mit Titantrichlorid identifiziert werden. Das Integral des Totalionenchromatogramms zeigt ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren folgende Zusammensetzung:

- Chlorbenzol (4,5 %)
- Dichlorbenzol (19 %)
- Butylbenzol (8 %)
- Trichlorbenzol (2 %)
- Butylchlorbenzole (3,5 + 4 %)
- Biphenyl (2,3 %)
- Butyldichlorbenzol (8 %)
- Dibutylbenzole (2,2 + 3 %)
- Dibutylchlorbenzol (6 %)

Die Mengen der chlorierten Derivate — insbesondere des Eduktes — sind hier jeweils etwas geringer. Im Gegensatz zu Versuchen mit Titantrichlorid tritt Biphenyl auf. Die Tendenz zur Wurtz-Kupplung ist also stärker.

## 2.3 Abtrennung nach Phenolatbildung

Oberhalb von etwa 350 °C werden chlorierte Aromaten von Alkalihydroxiden durch nucleophile Substitution gemäß dem Raschig-Verfahren zur Phenolsynthese zu den entsprechenden Phenolen umgesetzt.[135] Das kann auch zur Entfernung polychlorierter Biphenyle aus unpolaren Ölen oder aus Gasen genutzt werden.[136, 137, 138] Mit Alkalialkoholaten werden bei 350 °C Substitutionen der kerngebundenen Chloratome erreicht.[139] Mit Kalium-*tertiär*-butylat wird sogar ein vollständiger Umsatz polychlorierter Biphenyle bei 200 bis 250 °C beschrieben.[140] Aus den hierbei generierten Alkylarylethern werden durch Substitution am aliphatischen Kohlenstoffatom Phenolate freigesetzt. Die generierten Phenolate scheiden sich aus unpolaren Medien wie Gasen und Mineralölen ab.

Mit dem System Polyethylenglykol / Kaliumhydroxid können Chloraromaten bei Temperaturen unter 100 °C nucleophil zu PEG-Arylethern substituiert werden, die sich aus unpolaren Lösungsmitteln und aus Gasen abscheiden.[141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149] Einige der Autoren postulieren eine Totaldehalogenie-

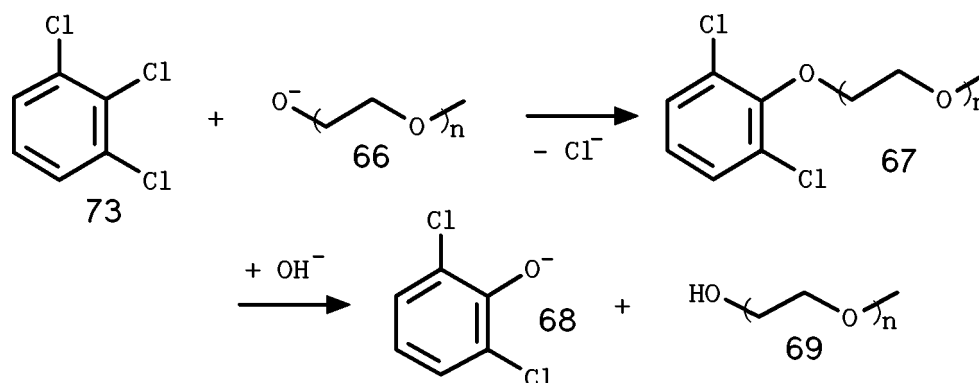


Abbildung 2.21:

Substitution eines Chloratoms durch das KPEG-Verfahren. Durch Komplexbildung des Kations wird das Alkoholat-Anion so nucleophil, daß S<sub>N</sub>Ar-Reaktionen möglich werden.

Die Substitution erfolgt durch mehrfaches Abströmen der Substitution. Das steht aber in Widerspruch zu den allgemein anerkannten Regeln der nucleophilen Substitution an Aromaten. Durch Ethersubstitution wird die Elektronendichte im Kern erhöht, wodurch weitere nucleophile Substitutionen inhibiert werden. Tatsächlich konnte bereits nachgewiesen werden, daß auch unter drastischen Bedingungen eine Totaldehalogenierung nur bei *meta*-Anordnung der Chloratome im Edukt erreicht werden kann.[150, 71] In dieser Arbeit wurden bei Versuchen mit Trichlorbenzolen nach vollständigem Umsatz des Eduktes und wässriger Aufarbeitung Chloridmengen gefunden, die dem 1,1- bis



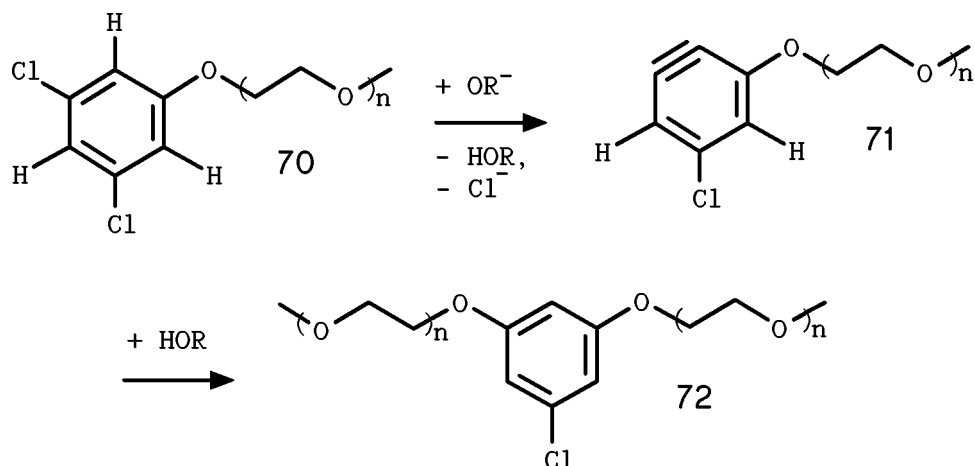


Abbildung 2.22:

Arinbildung bei der KPEG-Methode. Durch Ethersubstituenten an einem aromatischen Kern wird die Acidität der dazu in *ortho*-Stellung befindlichen Wasserstoffatome erheblich stärker gesteigert als durch Halogenatome, so daß Eliminierungen zu Arinen erleichtert werden. Durch den +M-Effekt von Ethersubstituenten werden *ipso*-Substitutionen inhibiert. Zwischen Arin-Mechanismus und *ipso*-Substitution besteht eine Konkurrenz, die bei perchlorierten oder akzeptorsubstituierten Aromaten zugunsten der *ipso*-Substitution und bei niedrig chlorierten Aromaten zugunsten des Arin-Mechanismus ausfällt.

2,5-fachen einer Monosubstitution entsprechen. Die Dehalogenierung ist also auch hier bei weitem nicht vollständig, geht aber deutlich über eine Monosubstitution hinaus. Anstatt der bei über 350 °C stattfindenden Substitution durch Hydroxidionen ist eine nucleophile aromatische Substitution eines Chloridions durch ein Alkoholat-anion — wie in Abbildung 2.21 dargestellt — der wahrscheinlichste Reaktionsweg. Insbesondere bei niedrig substituierten und damit für  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -Reaktionen nicht aktivierten Chloraromaten überwiegt der Eliminierungs-Additions-Mechanismus mit einem Arin als Zwischenprodukt. Dieser Mechanismus ist darüber hinaus bei Zweit-substitutionen relevant, wie Abbildung 2.22 zeigt. Die Eliminierung ethersubstituierter Chloraromaten zum Arin überwiegt gegenüber der *ipso*-Substitution und stellt eine starke Konkurrenz zur  $\text{S}_{\text{N}}$ -Reaktion am gesättigten Kohlenstoffatom dar. Durch den negativen induktiven Effekt von Ethersubstituenten wird ein benachbartes Proton weitaus stärker acidifiziert als durch den eines Chloratoms. Dadurch wird die Eliminierung zum Arin wesentlich erleichtert. Voraussetzung dafür ist natürlich, daß die zweite *ortho*-Position des Wasserstoffatoms durch ein Chloratom belegt ist. Nach einer vorangegangenen Substitution durch den Arin-Mechanismus ist diese Stellung auch bei 1,2-dichlorierten Aromaten wahrscheinlich, weil die Addition eines Alkohols an ein Chlorar-2-in bevorzugt in *meta*-Position erfolgt, wie bereits in Kapitel 2.1.1.2.3 auf Seite 30 erwähnt wurde.[80, 81, 82, 83] Durch  $\text{S}_{\text{N}}$ -Reaktion am

gesättigten Kohlenstoffatom gemäß Abbildung 2.23 und damit verbundener Phenolatbildung werden weitere Substitutionen unterbunden. Das Phenolat-Anion ist für Nucleophile ebensowenig attraktiv wie dessen Protonen für Basen, so daß keine weiteren Umsetzungen erfolgen.

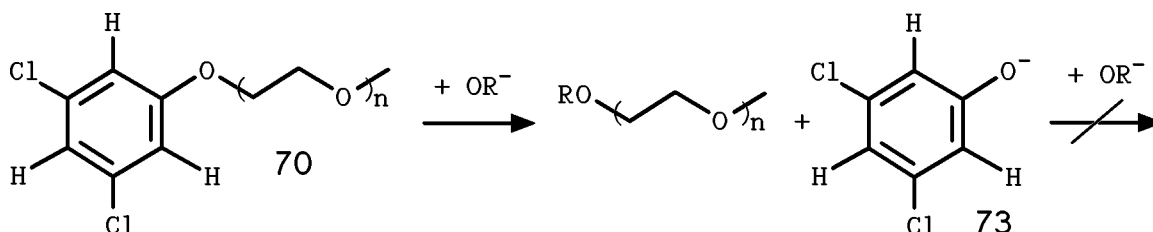


Abbildung 2.23:

Phenolatbildung bei der KPEG-Methode. Durch nucleophile Substitution in der Seitenkette wird ein Phenolat exprimiert. Aufgrund des Elektronenreichtums dieser Substanzklasse werden anschließend sowohl die zum Arin führende Deprotonierung als auch die *ipso*-Substitution unterbunden.

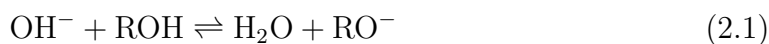
### 2.3.1 Umsetzungen von Trichlorbenzol mit KPEG-Zubereitungen

Nach 5 Stunden wird mit Dispersionen, die 18 % PEGM750 enthalten, maximal 98 % Umsatz erreicht, wie in Tabelle 2.14 dargestellt ist. Die Zumischung des leicht sauren Bentonits verschlechtert die Umsätze noch weiter.

Tabelle 2.15 zeigt, daß die Substitution des Chloraromaten erheblich schneller abläuft, wenn die Hälfte des Kaliumhydroxids durch die wesentlich stärkere Base Alkoholat ersetzt wird, so daß Umsätze von über 99 % bereits nach 2 Stunden erreicht werden und Vollständigkeit des Umsatzes nach 5 Stunden in der Regel eingetreten ist. Das gilt auch für Dispersionen mit nur 18 % PEGM-Anteil.

#### 2.3.1.1 Das Protolysegleichgewicht zwischen Hydroxid und Alkohol

Die für die Umsetzung ausschlaggebende Alkoholatkonzentration wird durch Deprotonierung des Alkohols durch Hydroxid gemäß dem Gleichgewicht



erreicht.

### KPEG-Umsätze mit 18 % PEGM 750 auf Calciumhydroxid

weitere Reagenzien	Temperatur in °C	Umsatz des Eduktes in % nach	
		2 Stunden	5 Stunden
15 äq/Ring KOH + 20 % Bentonit (Ver)	97	13	23
15 äq/Ring KOH + 7 % Natriumaluminat	80	—	98
15 äq/Ring KOH + 7 % Natriumaluminat	97	91	97,3
15 äq/Ring KOH + 2 % Al(OH) <sub>3</sub> -Gel	80	72	94
KOH, Bentonit, <b>ohne PEGM!</b>	97	0	0
PEGD 2000, 15 äq/Ring KOH	97	28	41
15 äq/Ring KOH	97	11	19

Tabelle 2.14:

KPEG-Umsätze mit nur 18 % PEGM 750 auf Calciumhydroxid. Die Darstellung der Dispersionen erfolgt durch Löschen eines Gemenges aller Komponenten und des Calciumoxids mit der stöchiometrischen Wassermenge. Die Menge der Dispersion wird so bemessen, daß immer 15 äq/Ring Kaliumhydroxid und 5 äq/Ring PEGM 750 enthalten sind. Der Versuch ohne PEGM in Zeile 5 zeigt die Notwendigkeit der Anwesenheit einer Kationen komplexierenden Komponente, um die Reaktivität der Anionen zu erhöhen. Ohne die Adsorptionskapazität des Calciumhydroxids auszureizen, werden im Versuchszeitraum keine vollständigen Umsetzungen erzielt.

Aus der Division der Definitionsgleichungen für die  $K_S$ -Werte von Wasser und Alkohol

$$K_S(\text{ROH}) = \frac{C_{\text{RO}^-} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C_{\text{ROH}} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}} \quad (2.2)$$

$$K_S(\text{H}_2\text{O}) = \frac{C_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (2.3)$$

ergibt sich mit

$$\text{Alkoholatkonzentration} = C_{\text{RO}^-}$$

$$\text{Alkoholkonzentration} = C_{\text{ROH}}$$

$$\text{Wasserkonzentration} = C_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{Hydroxidkonzentration} = C_{\text{OH}^-}$$

$$\frac{K_S(\text{ROH})}{K_S(\text{H}_2\text{O})} = \frac{C_{\text{RO}^-} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^2}{C_{\text{ROH}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}} \quad (2.4)$$

### KPEG-Umsätze mit nur 18 % PEGM 750 und Natriumisopropylat auf Calciumhydroxid

weitere Reagenzien	Temperatur in °C	Umsatz des Eduktes in % nach	
		2 Stunden	5 Stunden
7,5 äq/Ring KOH + 7,5 äq/Ring Natriumisopropylat	80	88	99,8
7,5 äq/Ring KOH + 7,5 äq/Ring Natriumisopropylat	97	99,7	100
7,5 äq/Ring KOH + 7,5 äq/Ring Natriumisopropylat	80	98,8	100
7,5 äq/Ring KOH + 7,5 äq/Ring Natriumisopropylat	97	99,5	100

Tabelle 2.15:

KPEG-Umsätze mit nur 18 % PEGM 750 auf Calciumhydroxid in Anwesenheit von Natriumisopropylat. Zur Erzeugung des Alkoholates wird Isopropanol mitdispersiert und direkt vor Beginn der Reaktion mit der stöchiometrischen Menge einer Natriumdispersion auf Calciumoxid verrieben. Die Menge der Dispersion wird so bemessen, daß immer 7,5 äq/Ring Kaliumhydroxid, 7,5 äq/Ring Alkoholat und und 3 äq/Ring PEGM 750 enthalten sind. Durch Steigerung der Alkoholatkonzentration läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich anheben. Der Umsatz beträgt nach 2 Stunden bereits bis zu 99,7 % und ist nach 5 Stunden in der Regel vollständig.

Weil Wasser und Alkoholat gemäß Gleichgewicht 2.1 synchron in gleichen Mengen generiert werden und keine weiteren Quellen existieren gilt  $C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{RO}^-}$ . Nach Kürzen folgt dann aus Gleichung 2.4 :

$$\frac{K_S(\text{ROH})}{K_S(\text{H}_2\text{O})} = \frac{C_{\text{RO}^-} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{ROH}} \cdot C_{\text{OH}^-}} \quad (2.5)$$

Da sowohl Hydroxid als auch Alkoholat und Alkohol fast vollständig auf der Oberfläche des Calciumhydroxids adsorbiert sind, kann die Konzentration nicht ermittelt werden, da das Volumen der Adsorbatschicht nicht bekannt ist. Nach zweimaliger Erweiterung mit dem zwar unbekanntem aber für alle Komponenten identischen Volumen treten nur noch die bekannten Stoffmengen  $n$  auf; nach Umstellung folgt dann:

$$n_{\text{RO}^-}^2 = \frac{K_S(\text{ROH}) \cdot n_{\text{ROH}} \cdot n_{\text{OH}^-}}{K_S(\text{H}_2\text{O})} \quad (2.6)$$

$$\Leftrightarrow n_{\text{RO}^-} = \sqrt{\frac{K_S(\text{ROH}) \cdot n_{\text{ROH}} \cdot n_{\text{OH}^-}}{K_S(\text{H}_2\text{O})}} \quad (2.7)$$

Da der Umsatz nur klein ist, können die dadurch hervorgerufenen Stoffmengenänderungen vernachlässigt und mit den Eingangskonzentrationen von PEGM und Hydroxid gerechnet werden. Mit  $K_S(\text{ROH}) \approx 10^{18}$  und  $K_S(\text{H}_2\text{O}) = 10^{15,4}$  sowie 6,6 mmol KOH und 2,2 mmol PEGM 750 ergibt sich eine Alkoholatstoffmenge von 0,19 mmol, was einem Anteil von 8,7 % des eingesetzten Alkohols entspricht. Bezüglich der als Alkoholat direkt eingebrachten Menge von 3,3 mmol liegt die oben errechnete Stoffmenge nur bei 5,7 % . Der deutliche Geschwindigkeitsanstieg, der beim Übergang vom reinen PEG/KOH-System zum PEG/KOH/Alkoholat-System auftritt, ist also plausibel.

### KPEG-Umsätze mit mehr als 1,1 $\ddot{\text{a}}\text{q}/\text{CaO}$ Wasser bei 110 °C

Zusammensetzung des Absorptionsmittels	Umsatz des Eduktes in % nach	
	2 Stunden	4 Stunden
15 $\ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ KOH, 5 $\ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ PEGM 750 auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 20 Mol% Wasser	– 1	3
15 $\ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ KOH, 5 $\ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ PEGM 750, Wasser zur Veflüssigung	– 4	3

Tabelle 2.16:

KPEG-Umsätze in Gegenwart von Wasser. Größere Mengen Wasser protonieren die Alkoholatanionen, so daß keine signifikanten Umsätze beobachtet werden.

Wenn Wasser zusätzlich vorhanden ist, werden Alkoholatanionen augenblicklich protoniert, so daß keine Umsetzungen beobachtet werden können. Das Gleichgewicht 2.1 wird dann weiter nach links verschoben. Wasser inhibiert also die Reaktion, da durch dessen Protonierung des Alkoholates die Alkoholatkonzentration verringert wird. Darauf sind die ungenügenden Umsätze der in Tabelle 2.16 dargestellten Versuche zurückzuführen. Ebenso war eine Versuchsreihe mit KPEG in Emulsion durchweg nicht erfolgreich. Das hier in großem Überschuß vorliegende Wasser inhibiert die Umsetzungen, so daß keine Umsätze beobachtet werden.

#### 2.3.1.2 Notwendigkeit eines Alkoholates für KPEG-Umsetzungen

Die Basizität des auch in Anwesenheit von Wasser und in wässriger Lösung vorhandenen Hydroxids reicht bei Temperaturen um 100 °C offenbar nicht aus, Tri-

### KPEG-Umsätze mit $1,1 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{CaO}$ Wasser bei $110 \text{ } ^\circ\text{C}$

Zusammensetzung des Absorptionsmittels	Umsatz des Eduktes in % nach	
	2 Stunden	4 Stunden
$15 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ KOH, $5 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ <i>n</i> -Pentanol auf CaO + $1,1 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{CaO}$ Wasser	– 1	7
$15 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ KOH auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 10 Mol% Wasser, nachträglich zugegeben: $5 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ Tetraethylenglycol	95	98
$15 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ KOH, $5 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ PEGM 750 auf CaO + $1,1 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{CaO}$ Wasser und 7,5 Gew.% Flygtol A	12	19
$15 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ KOH, $5 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ PEGM 750 auf CaO + $1,1 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{CaO}$ Wasser und 7,5 Gew.% Alox AX 506	79	94
$15 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ KOH, $5 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ PEGM 750 auf CaO + $1,1 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{CaO}$ Wasser und 7,5 Gew.% Aluminiumhydroxid OL 107	75	88
$15 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ KOH, $5 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ PEGM 750 auf CaO + $1,1 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{CaO}$ Wasser	23	46
$15 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ KOH auf CaO + $1,1 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{CaO}$ Wasser	1	2
$15 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ KOH auf CaO + $1,1 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{CaO}$ Wasser, nachträglich zugegeben: $5 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ Tetraglyme	0	0
$15 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ KOH auf CaO + $1,1 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{CaO}$ Wasser, nachträglich zugegeben: $5 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ Glycerin	1	—
$15 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ KOH auf CaO + $1,1 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{CaO}$ Wasser, nachträglich zugegeben: $5 \text{ } \ddot{\text{a}}\text{q}/\text{Ring}$ PEGM 750	100	—

Tabelle 2.17:

KPEG-Umsätze in Gegenwart von Wasserspuren. Das als Trägermaterial verwendete Calciumoxid wird mit 110 % der stöchiometrischen Wassermenge gelöscht. Der überschüssige Anteil verdampft während des Löschens wegen der großen Wärmeentwicklung. Die Zeilen 2 und 7 – 10 verdeutlichen die Notwendigkeit von Base, Alkohol und einer Kationen komplexierenden Komponente. In Zeile 7 fehlen Alkohol und PEG, in Zeile 8 die Alkoholfunktion und in Zeile 9 die komplexbildende Komponente, was in allen Fällen zu nicht meßbaren Umsätzen führt. In Zeile 10 sind alle Komponenten vorhanden, so daß der Umsatz nach 2 Stunden vollständig ist. Im Vergleich zwischen den Zeilen 2 und 8 sind nur die endständigen Methylgruppen entfernt worden, die in Zeile 8 die Alkoholfunktion maskieren. Auch der dreiwertige Alkohol Glycerin besitzt offenbar nicht die Fähigkeit, PEG als Komplexbildner zu ersetzen.

chlorbenzol zu deprotonieren und so die Substitution über den Arin-Mechanismus einzuleiten. Die Nucleophilie des Hydroxids ist ebenfalls zu klein, um bei Temperaturen um  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$  nucleophile *ipso*-Substitutionen an Trichlorbenzolen zu erreichen. Nur

in Abwesenheit von Wassermengen, die über Spuren hinausgehen, ist das KPEG-Verfahren bei mäßigen Temperaturen erfolgreich. Wenn das als Trägermaterial und Trockenmittel verwendete Calciumoxid mit nur 110 % der stöchiometrischen Wasser-

### KPEG-Umsätze mit $1,0 \frac{\text{äq}}{\text{CaO}}$ Wasser bei $97 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. ohne Wasserzugabe bei anderen Trägersubstanzen

Zusammensetzung des Absorptionsmittels	Umsatz des Edukts in %	
	2 Stunden	4 Stunden
$15 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ KOH, $5 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ PEGD 500 auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$	—	20
$15 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ KOH, $5 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ PEGM 750 auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$	92	100
$15 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ KOH, $5 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ PEGM 750 auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , beim Löschen des Calciumoxids so warm geworden, daß es unter Rauchentwicklung zu einer Verkohlung kam.	0	0
$15 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ KOH auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , nachträglich: $5 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ PEGM 750	100	100
$15 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ KOH, $5 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ PEGM 750 auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 8 % Flygtol A	65	85
$15 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ KOH, $5 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ PEGM 750 auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 8 % Aktivkohle, Substrat: <b>1,2,3-Trichlorbenzol</b>	100	100
$15 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ KOH, $5 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ PEGM 750 auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 8 % Aktivkohle	100	100
$15 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ KOH, $5 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ PEGM 750 auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 8 % Aktivkohle bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$	50	79
nur Aktivkohle, gleiche Menge wie in den oben benutzten Dispersion	0	0

Tabelle 2.18:

KPEG-Umsätze mit zum Calciumoxid stöchiometrischer Wasserzugabe bei  $97 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ein Vergleich der Zeilen 2 und 3 zeigt das Verschwinden der Reaktivität der Dispersion durch zu starke Erwärmung beim Löschen des Kalks. Zeile 5 weist darauf hin, daß saure Komponenten die Reaktion inhibieren. Die Zeilen 6 und 7 zeigen, daß Trichlorbenzole unabhängig von der Anordnung der Chloratome vollständig umgesetzt werden können. Der Vergleich mit Zeile 8 deutet auf die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes hin. Zeile 9 zeigt, daß die Adsorption an Aktivkohle keinen Umsatzanstieg vortäuschen kann.

menge gelöscht wird, verdampft bei der Herstellung der Dispersion das überschüssige Wasser. Die erhaltene Dispersion enthält so wenig Wasser, daß die Eliminierung bzw.

Substitution von Chlor an Aromaten nicht durch Verschiebung des Gleichgewichtes 2.1 auf Seite 68 nach links inhibiert wird, wie Tabelle 2.17 zeigt. Die Zeilen 7 – 10 verdeutlichen die Notwendigkeit von Base, Alkohol und Kationen komplexierender Komponente. In Zeile 7 fehlen Alkohol und PEG, in Zeile 8 die Alkoholfunktion und in Zeile 9 die komplexbildende Komponente, was in allen Fällen zu nicht wahrnehmbaren Umsätzen führt. In Zeile 10 sind alle Komponenten vorhanden, so daß der Umsatz nach 2 Stunden vollständig ist.

### 2.3.1.3 Notwendigkeit einer Kationen komplexierenden Komponente

Ein Vergleich der Zeilen 6 und 8 der Tabelle 2.18 zeigt, daß der Polyether nicht mitdispergiert zu werden braucht. Sowohl mit mitdispergiertem PEGM 750 als auch dann, wenn der Polyether erst bei der Umsetzung dazudosiert wird, werden vollständige Umsätze nach 2 Stunden beobachtet. Auch im zweiten Fall werden nur Spuren des PEGM im unpolaren Lösungsmittel gefunden. Der Polyether zieht also aus der Lösung auf die Dispersion auf. Dort kommt das PEGM mit dem Kaliumhydroxid in Kontakt und ist als Substrat und Komplexbildner an der Bildung der für die Umsetzung des Chloraromaten verantwortlichen Alkoholate beteiligt. Mit  $5^{\text{äq}}/\text{Ring}$  des aliphatischen Alkohols *n*-Pentanol anstatt eines PEG wird kein beobachtbarer Umsatz erreicht, wie die erste Zeile der Tabelle 2.17 zeigt. Die verschwindend geringen Umsätze mit Glycerin anstelle eines PEG in der Zeile 9 der Tabelle 2.17 und in den Zeilen 1 und 7 der Tabelle 2.20 zeigen, daß selbst ein mehrwertiger Alkohol kein Ersatz für einen Poly- oder Oligoether ist. Die komplexierende Funktion des PEG ist also unabdingbar für KPEG-Umsetzungen und kann auch nicht durch mehrwertige Alkohole ersetzt werden.

### 2.3.2 Umsetzungen ausgewählter PCB-Kongenerere mit KPEG-Zubereitungen

Nur das Dichlorbiphenyl wird vollständig umgesetzt. Die Monochlorbiphenyle verhalten sich gegenüber KPEG-Reagenzien nahezu inert. Zur Arinbildung unter den hier angewandten Bedingungen mit PEG und Kaliumhydroxid sind demnach zwei Chloratome an einem aromatischen Ring notwendig. Sonst ist der Aromat nicht elektronenarm genug, um für nucleophile Substitutionen — unabhängig davon, ob es sich um eine *ipso*-Substitution oder um den Eliminierungs-Additions-Mechanismus handelt — ausreichend aktiviert zu sein. In Übereinstimmung damit wird bei der



**KPEG-Umsätze mit 1,0 äq/CaO Wasser bei 110 °C  
bzw. ohne Wasserzugabe bei anderen Trägersubstanzen**

Zusammensetzung des Absorptionsmittels	Umsatz des Edukts in % nach	
	2 Stunden	4 Stunden
15 äq/Ring KOH, 5 äq/Ring PEGM 750 auf Aluminiumhydroxid OL 107	– 2	0
15 äq/Ring KOH, 5 äq/Ring PEGM 750 auf Aluminiumhydroxid-Gel	– 2	– 4
15 äq/Ring KOH, 5 äq/Ring PEGM 750 auf Aluminiumoxid AX 506	9	12
15 äq/Ring KOH, 5 äq/Ring PEGM 750 auf Ca(OH) <sub>2</sub> mit 7,5 Gew.-% Alox AX 506	100	100
15 äq/Ring KOH, 5 äq/Ring PEGM 750 auf Ca(OH) <sub>2</sub> mit 7,5 Gew.-% Aluminiumhydroxid OL 107	87	97,4
15 äq/Ring KOH, 5 äq/Ring PEGM 750 auf Ca(OH) <sub>2</sub>	100	100
15 äq/Ring KOH auf Ca(OH) <sub>2</sub> nachträglich zugegeben: 5 äq/Ring PEGM 750	69	87
dito Wiederholung mit frischer Dispersion	100	—
15 äq/Ring KOH auf Ca(OH) <sub>2</sub> nachträglich zugegeben: 5 äq/Ring Tetraethylenglycol	24	40
dito Wiederholung mit frischer Dispersion	99,3	99,9
15 äq/Ring KOH auf Ca(OH) <sub>2</sub>	0	0
15 äq/Ring KOH und Kaliumpolysulfid auf Ca(OH) <sub>2</sub> , nachträglich zugegeben: 5 äq/Ring PEGM 750	66	99,2

Tabelle 2.19:

KPEG-Umsätze mit zum Calciumoxid stöchiometrischer Wasserzugabe. Die in den ersten drei Zeilen dargestellten schlechten Umsätze können auf die Anwesenheit des im Kaliumhydroxid enthaltenen Wassers zurückgeführt werden. Das Aluminiumoxid kann möglicherweise noch Wasser aufnehmen, so daß hier im Gegensatz zu Versuchen mit Aluminiumhydroxiden noch ein Umsatz beobachtet werden kann. Mit einer Calciumhydroxiddispersion, worin das Wasser aus dem Kaliumhydroxid gebunden wurde, einer Kationen komplexierenden Komponente, einem Alkohol und einer Base können vollständige Umsätze innerhalb von 2 Stunden erreicht werden. Es ist unerheblich, ob der Poly- oder Oligoether bereits während des Lösens des Kalks oder erst zur Reaktion zugesetzt wird, wie aus den unisono guten Umsätzen in den Zeilen 6 und 8 hervorgeht. Weitere Zusätze zur Dispersion rufen keine Verbesserung der Umsetzung hervor. Vergleiche der Zeilenpaare 7/8 und 9/10 weisen darauf hin, daß die Ca(OH)<sub>2</sub>-Dispersionen einer Alterung unterliegen.

### KPEG-Umsätze mit $0,8 \frac{\text{äq}}{\text{CaO}}$ Wasser bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$

Zusammensetzung des Absorptionsmittels	Umsatz des Eduktes in % nach	
	2 Stunden	4 Stunden
$15 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ KOH, $5 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ Glycerin auf mit $0,8 \frac{\text{äq}}{\text{CaO}}$ Wasser gelöschtem Calciumoxid	1	0
$15 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ KOH, $5 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ PEGM750 auf mit $0,8 \frac{\text{äq}}{\text{CaO}}$ Wasser gelöschtem Calciumoxid	2	5
$15 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ KOH, $5 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ PEGM750 auf mit $0,8 \frac{\text{äq}}{\text{CaO}}$ Wasser gelöschtem Calciumoxid mit 7,5 Gew.-% Alox	3	6
$15 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ KOH auf mit $0,8 \frac{\text{äq}}{\text{CaO}}$ Wasser gelöschtem Calciumoxid, nachträglich zugegeben: $5 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ PEGM750	53	62
dito Wiederholung	52	69
dito Wiederholung mit frischer Dispersion	99,5	100
$15 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ KOH auf mit $0,8 \frac{\text{äq}}{\text{CaO}}$ Wasser gelöschtem Calciumoxid, nachträglich zugegeben: $5 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ Glycerin	– 1	—
$15 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ KOH auf mit $0,8 \frac{\text{äq}}{\text{CaO}}$ Wasser gelöschtem Calciumoxid, nachträglich zugegeben: $5 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ Tetraethylenglycol	98,7	99,8
$15 \frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$ KOH auf mit $0,8 \frac{\text{äq}}{\text{CaO}}$ Wasser gelöschtem Calciumoxid	2	—

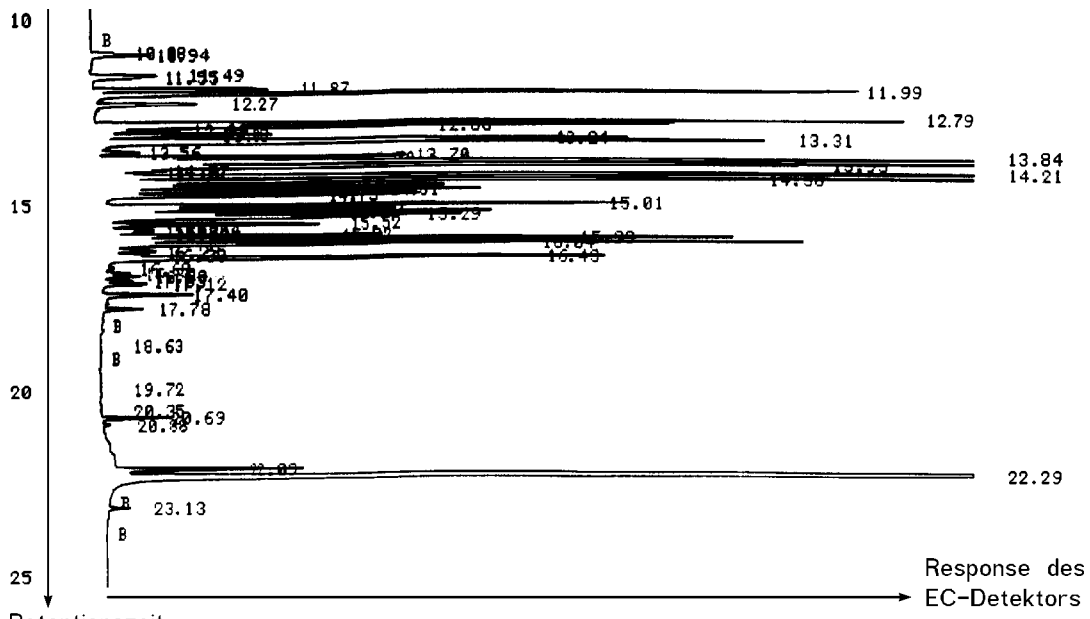
Tabelle 2.20:

KPEG-Umsätze mit 80 % des zum Calciumoxid stöchiometrischen Wasserzusatzes. Mit einer trockenen Dispersion können wie in Gegenwart von Wasserspuren vollständige Umsätze innerhalb von 2 Stunden erreicht werden. Die Calciumhydroxiddispersionen verlieren im Laufe von Wochen einen Teil ihrer Aktivität, wie aus den Zeilen 4 – 6 hervorgeht. Die Zeilen 7 – 9 zeigen, daß auf jeden Fall Hydroxid, Alkohol und PEG notwendig sind. Der ausbleibende Umsatz in Zeile 7 zeigt, daß auch der mehrwertige Alkohol Glycerin keine komplexierenden Eigenschaften besitzt. Der gute Umsatz in Zeile 8 bestätigt, daß bereits ein PEG mit 5 Sauerstoffatomen Kaliumkationen maskieren kann und so die Basizität und Nucleophilie von Alkoholaten erhöht.

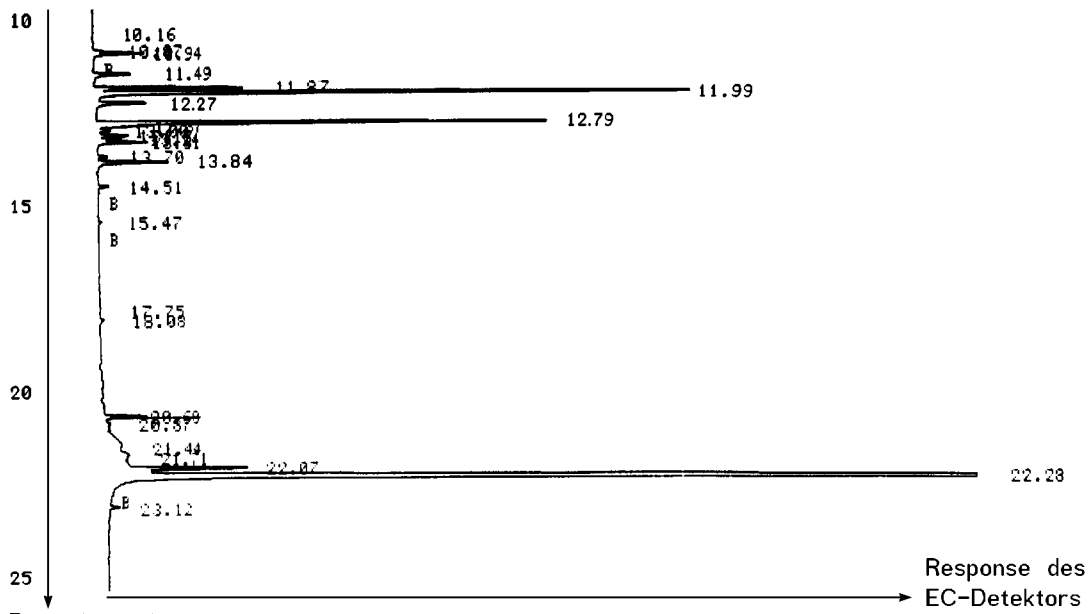
Umsetzung technischer PCB-Gemische ein Verschwinden der höher substituierten Kongeneren aus der Lösung beobachtet, während die niedrig substituierten Kongeneren in unveränderter Konzentration erhalten bleiben. Betrachtung der Abbildungen der Gaschromatogramme einer Umsetzung von Chlophen<sup>®</sup> A 30 in *n*-Heptan bei 97 °C zeigt die Schwächen des KPEG-Verfahrens. Chlophen<sup>®</sup> A 30 ist ein Kongenerengemisch mit 42 % Chlorgehalt, was einer durchschnittlichen Anzahl von 3,2 Chloratomen pro Molekül entspricht. Im technischen Gemisch liegen 2 % Monochlorbiphenyle, 20 % Dichlorbiphenyle, 56 % Trichlorbiphenyle, 20 % Tetrachlorbiphenyle und 2 % Pentachlorbiphenyle vor.[151] Die bevorzugt gebildeten Dichlorderivate tragen die Chlorsubstituenten in 2,2'-, 2,4'- und 4,4'-Positionen, weisen die Chlorsubstituenten also nicht am selben Ring auf, so daß sie für KPEG-Umsetzungen nur wenig aktiviert sind. Nach 10 Stunden sind die Kongeneren mit mindestens 3 Chloratomen, was gleichbedeutend mit mindestens 2 Chloratomen an einem Ring ist, nahezu vollständig umgesetzt, wie in Abbildung 2.24 zu sehen ist. Die Retentionszeiten von Trichlorbiphenylen liegen etwa bei 13,5 bis 14,5 Minuten. Bei höheren Retentionszeiten können keine PCB mehr nachgewiesen werden. Ein Vergleich der Peakflächen mit dem internen Standard, Decachlorbiphenyl, Retentionszeit 22,29 Minuten, ergibt für die Peaks bei 11,99, 12,27, 12,79 und 13,84 Minuten nicht umgesetzte Mengen von 103 %, 68%, 88% und 13 %. Aufgrund der Unzulänglichkeiten der ECD-Linie des verwendeten Gaschromatographen sind diese Werte allerdings mit Fehlern bis 50 % behaftet. Die Bestimmung des PCB-Gehaltes in Umweltproben nach [152] erfolgt durch Bestimmung der Konzentrationen der 6 häufigsten Kongenere mit den Ballschmitter-Nummern 28, 52, 191, 135, 153 und 180 mit 3 bis 7 Chloratomen und anschließende Interpolation auf den Gesamtgehalt an PCB. Daher ist hier die Gefahr gegeben, daß KPEG-behandelte Materialien trotz eines hohen Mono- und Dichlorbiphenylgehaltes und Spuren von Trichlorbiphenylen irrtümlich als ungefährlich eingestuft werden. Auch mit Zusatz der von anderen Autoren empfohlenen Schwefelverbindungen[153, 154] werden mit 3-Chlorbiphenyl keine signifikanten Umsätze beobachtet, wie die Zeile 8 der Tabelle 2.21 zeigt.

### 2.3.3 Umsetzungen von Chlortoluolen mit KPEG-Zubereitungen

Die noch elektronenreicheren 3-Chlortoluol und 3,4-Dichlortoluol zeigen sich nahezu inert gegenüber sämtlichen angebotenen nucleophilen Reagenzien und werden innerhalb von Stunden kaum angegriffen. 3-Chlortoluol wird auch bei Erhöhung der Temperatur auf 121 °C von KPEG-Zubereitungen nur sehr langsam umgesetzt,



Retentionszeit in Minuten ECD-Gaschromatogramm von 2000 ppm Chlophen A30 in n-Heptan unbehandelt, mit internem Standard Decachlorbiphenyl



Retentionszeit in Minuten ECD-GC von 2000 ppm Chlophen A30 in n-Heptan nach 10 Stunden KPEG-Behandlung bei 97 °C, mit internem Standard Decachlorbiphenyl

Abbildung 2.24: ECD-Gaschromatogramme eines PCB-Abbaues mit der KPEG Methode. Nach 10 Stunden sind die Kongeneren mit mindestens 3 Chloratomen, nahezu vollständig umgesetzt. Die Retentionszeiten von Trichlorbiphenylen liegen etwa bei 13,5 bis 14,5 Minuten. Bei höheren Retentionszeiten, wo PCB mit 4 oder mehr Chloratomen eluieren, können keine PCB mehr nachgewiesen werden. Ein Vergleich der Peakflächen mit dem internen Standard, Decachlorbiphenyl, mit einer Retentionszeit von 22,29 Minuten, ergibt für die Peaks bei 11,99, 12,79 und 13,84 Minuten nicht umgesetzte Mengen von 103 %, 88 % und 13 %.

wie Tabelle 2.22 zeigt. Der höchste erreichte Umsatz innerhalb von 5 Stunden liegt bei 11 % . Der Zusatz von Aktivkohle zur Dispersion bringt hier keinen positiven Effekt. Der leichte Rückgang des Umsatzes auf 9 % liegt innerhalb der Meßgenauigkeit.

### KPEG-Umsätze von niedrig chlorierten PCB-Derivaten bei 110 °C

Zusammensetzung der Dispersion	Substrat	Umsatz des Eduktes in % nach	
		2 Stunden	4 Stunden
CaO + 0,8 $\frac{\text{äq}}{\text{CaO}}$ Wasser + Kaliumhydroxid, nachträglich PEGM 750	2,4-Dichlorbiphenyl	94,3	> 99,9
CaO + 1 $\frac{\text{äq}}{\text{CaO}}$ Wasser + Kaliumhydroxid + PEGM 750	2,4-Dichlorbiphenyl	45	55
CaO + 0,8 $\frac{\text{äq}}{\text{CaO}}$ Wasser + Kaliumhydroxid, nachträglich PEGM 750	3-Chlorbiphenyl	0	0
CaO + 1,0 $\frac{\text{äq}}{\text{CaO}}$ Wasser + Kaliumhydroxid, nachträglich PEGM 750	2-Chlorbiphenyl	3	1
CaO + 1,0 $\frac{\text{äq}}{\text{CaO}}$ Wasser + Kaliumhydroxid, nachträglich PEGM 750	3-Chlorbiphenyl	—	7
CaO + 1,0 $\frac{\text{äq}}{\text{CaO}}$ Wasser + Kaliumhydroxid, nachträglich PEGM 750	4-Chlorbiphenyl	1	2
CaO + 1,0 $\frac{\text{äq}}{\text{CaO}}$ Wasser + Kaliumhydroxid + AX 506, nachträglich PEGM 750	3-Chlorbiphenyl	2	3
CaO + 1,0 $\frac{\text{äq}}{\text{CaO}}$ Wasser + Kaliumhydroxid + Kaliumpolysulfid, nachträglich PEGM 750	3-Chlorbiphenyl	- 3	3

Tabelle 2.21:

KPEG-Umsätze mit niedrig halogenierten PCB-Kongeneren. Nur das Dichlorbiphenyl wird vollständig umgesetzt. Die Monochlorbiphenyle verhalten sich gegenüber KPEG-Reagenzien nahezu inert. Zur Arinbildung unter den hier angewandten Bedingungen mit Alkoholat sind demnach zwei Chloratome an einem aromatischen Ring notwendig. Auch mit Zusatz von Schwefelverbindungen werden mit 3-Chlorbiphenyl keine signifikanten Umsätze beobachtet.

**KPEG-Umsätze von 3-Chlortoluol**

Dispersionsaufbau	Temperatur in °C	Umsatz des Eduktes in % nach	
		2 Stunden	5 Stunden
25 % PEGM 750, KOH	97	5	7
25 % PEGM 750, KOH	121	8	11
25 % PEGM 750, KOH, Aktivkohle	121	4	9

Tabelle 2.22:

KPEG-Umsätze mit 3-Chlortoluol. Auch bei Erhöhung der Temperatur wird 3-Chlortoluol nicht wesentlich angegriffen.

**KPEG-Umsätze von 3,4-Dichlortoluol**

Dispersionsaufbau	Temperatur in °C	Umsatz des Eduktes in % nach	
		2 Stunden	5 Stunden
CaO + 1,0 äq/CaO H <sub>2</sub> O, PEGM 750, KOH, Aktivkohle	121	16	28
CaO + 1,0 äq/CaO H <sub>2</sub> O, PEGM 750, KOH, Aktivkohle	97	25	29
CaO + 1,0 äq/CaO H <sub>2</sub> O, Natriumthiosulfat	97	5	4
CaO + 1,0 äq/CaO H <sub>2</sub> O, Natriumsulfid	3	1	–
CaO + 1,0 äq/CaO H <sub>2</sub> O, Natriumsulfid, PEGD 500	97	– 3	– 4
CaO + 1,0 äq/CaO H <sub>2</sub> O, Natriumsulfid, PEGD 500, KOH	97	0	8
CaO + 1,0 äq/CaO H <sub>2</sub> O, Natriumsulfid, PEGD 2000, Aktivkohle	97	2	1
CaO + 1,0 äq/CaO H <sub>2</sub> O, Natriumsulfid, PEGD 2000, Aktivkohle	121	0	3
CaO + 1,0 äq/CaO H <sub>2</sub> O, Natriumsulfid, PEGD 2000, Aktivkohle	148	– 4	– 1
CaO + 1,0 äq/CaO H <sub>2</sub> O, KOH, Aktivkohle, nachträglich 25 % PEGM 750	148	4	6

Tabelle 2.23:

KPEG-Umsätze von 3,4-Dichlortoluol. Die Dichlorverbindung wird etwas besser angegriffen als die Monochlorverbindung in Tabelle 2.22. Schwefelhaltige Verbindungen führen zu kleineren Umsätzen als die Kombination Kaliumhydroxid/PEG. Negative Werte zeigen die Größe des Meßfehlers.

Versuche, 3,4-Dichlortoluol mit KPEG-Zubereitungen umzusetzen, haben bestenfalls mäßigen Erfolg. Der Umsatz liegt mit einer Dispersion, die 5  $\frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$  PEGM 750, 15  $\frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$  Kaliumhydroxid und 8 Gew.-% Aktivkohle enthält bei knapp 30 %. Dabei ist der Umsatz nur wenig temperaturabhängig, wie ein Vergleich der Zeilen 1 und 2 der Tabelle 2.23 zeigt. Erstaunlicherweise ist der Umsatz mit einer ähnlichen Dispersion unter nachträglichem PEGM-Zusatz bei 148 °C weniger erfolgreich (siehe Tabelle 2.23 Zeile 10). Vermutlich ist diese Dispersion zu stark gealtert. Versuche, die Alkoholfunktion durch die weiche Base Natriumsulfid zu ersetzen, sind durchweg nicht von Erfolg gekrönt, wie die Zeilen 3 – 9 der Tabelle 2.23 zeigen. Die in den Patenten [153, 154] erwähnten Möglichkeiten lassen sich also nicht auf Versuche in Lösung bei mäßigen Temperaturen übertragen.

### 2.3.4 Technologische Aspekte

BUNNET et. al. haben mit Kaliumhydroxid und Polyethylenglykol in durch starkes Rühren erhaltenen Emulsionen gearbeitet.[141] In dieser Arbeit wurden die Reagenzien durch Vermengen mit Calciumoxid und anschließendes Löschen des Kalks auf Calciumhydroxid aufgezogen. Die resultierende, extrem feinkörnige Dispersion enthält alle Komponenten in feinverteilter, hochreaktiver Form. Dabei zeigt sich, daß bis zu einem Gewichtsanteil von 25 % Polyethylenglykol die Dispersion trocken und rieselfähig bleibt und beim Einbringen in aliphatische Kohlenwasserstoffe nicht verklumpt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit korreliert mit dem Reagensanteil auf der Dispersion. 1,3,5-Trichlorbenzol wird bei 97 °C in 4 Stunden von einer Dispersion mit 15  $\frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$  Kaliumhydroxid und 5  $\frac{\text{äq}}{\text{Ring}}$  Polyethylenglykolmonomethylether vollständig aus *n*-Heptan absorbiert, wenn die Dispersion 25 % PEGM beinhaltet (s. Tabelle 2.18). Bei einem Anteil des PEGM von nur 18 % ist der Umsatz bei gleichen Stoffmengenverhältnissen nach 5 Stunden noch nicht vollständig. Es stehen also nicht alle Reagenzien auf der Oberfläche der Dispersion zur Verfügung: ein Teil ist im Calciumhydroxid inkorporiert. Bei noch höheren PEG-Anteilen auf der Dispersion beginnt die Suspension zu verklumpen, so daß die Oberfläche verkleinert wird und der Umsatz zurückgeht.

Eine mit PEG gesättigte und mit der nötigen Menge Kaliumhydroxid beladene Dispersion erweist sich als erheblich reaktiver als Kaliumhydroxid-Pulver in Anwesenheit von PEG. Hier wirken sich vier Vorteile der verwendeten Dispersion aus:

- Durch die Darstellung der Dispersion durch Löschen von mit den Reagenzien vermengtem Kalk ist die Dispersion erheblich feinkörniger als verriebenes Kaliumhydroxid und weist damit eine größere Oberfläche auf.
- Durch unvollständiges Löschen des Calciumoxids läßt sich der Wassergehalt der Dispersion einstellen, während in käuflichem Kaliumhydroxid immer mindestens 15 % Wasser enthalten sind. Durch überschüssige CaO-Mengen wird das zur Bildung von Alkoholat führende Gleichgewicht 2.1 auf Seite 68 nach rechts verschoben.
- Zum Aufwirbeln der Dispersion reichen niedrige Rührgeschwindigkeiten aus. Dadurch kann der apparative Aufwand vermindert werden.
- Es können weitere Katalysatoren mitdispargiert werden, die so in direkter Nachbarschaft auf den Calciumhydroxidpartikeln vorliegen, während bloßes Verreiben mit Kaliumhydroxid bei der Anwendung zur Entmischung führt.

Selbst bei der Darstellung kleiner Mengen ab 10 g der Dispersionen muß allerdings gekühlt werden, um beim Löschen des Kalks nicht die Zersetzungstemperatur des Polyethers, die an der Luft bei etwa 140 °C liegt, zu überschreiten. Die Zersetzung des Polyethers ist so durchgreifend, daß Umsetzungen mit einer solchen Dispersion nicht mehr beobachtet werden. Daher wurde mit Erfolg dazu übergegangen, nur das Kaliumhydroxid und gegebenenfalls andere hitzefeste Zusätze direkt in das Calciumoxid einzubringen und mitzudispargieren. Der Polyether wurde dann direkt bei der Umsetzung zudosiert, was zu gleichen Absorptionsraten führt.

Vergleiche der Zeilenpaare 7/8 und 9/10 in Tabelle 2.18 und Zeilen 4 – 6 in Tabelle 2.20 weisen darauf hin, daß die  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Dispersionen einer Alterung unterliegen. Bei Verwendung der jeweils älteren Dispersion sind die Umsätze wesentlich schlechter. Für diesen Rückgang der Aktivität kommen Diffusion von Kohlendioxid durch den Kunststoffdeckel des Aufbewahrungsgefäßes oder Eindringen von Wasser durch Undichtigkeiten in Frage. Die beobachtete Häufung des Phänomens und die Verwendung von Parafilm sowie die Lagerung der Dispersionen unter Argon lassen die zweite Möglichkeit sehr unwahrscheinlich erscheinen. Die dritte Alternative ist eine Alterung durch Umlagerung der Dispersionsbestandteile zu grobkörnigeren Agglomeraten.

Alle Versuchsreihen wurden mit 2 000 ppm des jeweiligen Substrates unter Rückfluß in Kohlenwasserstoffen, die gegenüber den angewandten Reagenzien inert sind, durchgeführt. Die Temperaturkontrolle erfolgt durch Wahl des Lösungsmittels und Durchführung der Versuche unter Rückfluß:



- 80 °C: Cyclohexan
- 97 °C: *n*-Heptan
- 110 °C: Toluol
- 121 °C: Octanfraktion
- 148 °C: Cyclooctan

Alle Reaktionen werden durch Einspritzen des Substrates — in der Regel 1,3,5-Trichlorbenzol — und des internen GC-Standards (*n*-Dodecan) in wenig Lösungsmittel gestartet. Die Quantifizierung des Umsatzes des Edukts erfolgt gaschromatographisch gegen *n*-Dodecan als internen Standard.

### 2.3.5 Fazit

Es ist offensichtlich, daß zur Funktionalisierung mit Hydroxylgruppen

- ein Alkoholat und
- eine Kationen komplexierende Komponente

notwendig sind. Das kann in vorteilhafter Weise durch Verwendung von Kaliumhydroxid und eines Polyethers mit mindestens einer freien Hydroxylgruppe erreicht werden. Durch die Einführung einer Polyetherseitenkette über den Arin- oder *ipso*-Substitutionsmechanismus wird bereits gemäß Abbildung 2.21 eine im zu dekontaminierenden Kohlenwasserstoff schwerlösliche Verbindung generiert, die infolge dessen in der PEG-Phase bleibt und dort im weiteren Verlauf über den Arinmechanismus gemäß Abbildung 2.22 weiter substituiert und letztendlich durch  $S_N$ -Reaktion am aliphatischen Kohlenstoffatom in ein unlösliches Phenolat und ein PEG gespalten wird. Eine Verteilung der Alkohol- und Polyetherfunktionen auf zwei Moleküle ist aber auch möglich; dann bleibt das primäre Substitutionsprodukt — der Alkylarylether — jedoch in der unpolaren Phase löslich. Auch hier wird jedoch durch die oben erwähnte nucleophile Substitution am aliphatischen Kohlenstoffatom ein unlösliches Phenolat generiert. Durch Zugabe weiterer Reagenzien wird nur wenig Erhöhung der Reaktivität erreicht. Aktivkohle kann die Reaktion leicht beschleunigen. Vermutlich wird die Reaktivität durch Adsorption kleiner Substanzmengen an Aktivkohle erhöht. Aktivkohle allein bewirkt keine meßbare Abnahme des Trichlorbenzolgehaltes einer verdünnten Lösung in Kohlenwasserstoffen. Die Konkurrenz

des in enormem Überschuß vorhandenen Lösungsmittels um Adsorptionsplätze ist überwältigend. Durch Zusatz leicht sauren Tones oder potentiell wasserabgebender Substanzen wie Aluminiumhydroxid wird die Reaktion dagegen inhibiert. Alkalischer Ton, Aluminiumoxid und das als weiches Nucleophil vorgesehene Kaliumpolysulfid bewirken keine Veränderung des Umsatzes.

Die Reaktivität chlorierter Aromaten nimmt mit sinkender Anzahl der Chloratome ab. So lassen sich die reaktionsfreudigen 1,2,3- und 1,3,5-Trichlorbenzol bei 97 °C innerhalb von 2 Stunden vollständig absorbieren, während von 2,4-Dichlorbiphenyl nach 4 Stunden nur noch Spuren zu beobachten sind. Die Monochlorbiphenyle werden nicht von KPEG-Systemen umgesetzt.

## 2.4 Zusammenfassung

Chlorierte Aromaten wie Chlorbenzole und PCB lassen sich unter bestimmten Randbedingungen sowohl mit Natrium und Lithium wie auch mit Butyllithium auf einfache Weise unter milden Bedingungen dehalogenieren und damit detoxifizieren. Auch die Dekontamination PCB-verunreinigter Altöle gelingt, wenn man die Chloraromaten durch Monosubstitution zu Phenolen funktionalisiert und diese absorptiv entfernt.

### 2.4.1 Dehalogenierung polychlorierter Biphenyle durch Alkalimetalle

In dieser Arbeit wurde beobachtet, daß bei der vollständigen Dehalogenierung von 2,4-Dichlorbiphenyl mit Natrium und *n*-Butylamin alle 3 isomeren N-Butylaminobiphenyle anfallen. Bei Umsetzungen der drei monochlorierten Biphenyle oder Chlorbenzol werden nur geringe Spuren an N-butylaminosubstituiertem Material beobachtet. Bei der Umsetzung der drei Dichlorbenzole mit Natrium und *n*-Butylamin kann neben Benzol in allen Fällen als häufigstes Nebenprodukt N-Butylanilin isoliert werden. Mit dem 1,2- oder 1,3-Isomer als Edukt ist N-Butylcarbazol das zweithäufigste Nebenprodukt. Weitere isolierte Nebenprodukte sind N-Butyl-N,N-diphenylamin, 1-N-Butylamino-9-butylcarbazol, 1,3-Di(N-butylamino)-benzol; weitere stärker substituierte Produkte werden per GC-MS beobachtet. Eine Erhöhung der Aminkonzentration bewirkt eine Zunahme der N-Butylanilinbildung auf Kosten der N-Butylcarbazolbildung. Es konnte also gezeigt werden, daß das Amin mit einem Chloraromaten um ein Arin konkurriert. Wenn 1,4-Dichlorbenzol als Edukt verwendet wird, ist die Bildung der Carbazolderivate untergeordnet. Der einfache Weg über die Addition von Amin an Arin und Wurtz-Kupplung scheidet hier aus.

Bekanntlich verlaufen Umsetzungen zwischen Chloraromaten und Natrium ohne Zusatz von Aminen nur sehr langsam, weil bereits gebildetes Arylnatrium unlöslich ist und die Metalloberfläche belegt. Es ist auch bekannt, daß mit Natrium in flüssigem Ammoniak bereits die Radikalanionen protoniert werden, so daß es überhaupt nicht zu einer Bildung von Arylnatrium kommt.

In dieser Arbeit konnte nun gezeigt werden, daß obiges auch für Natriumdispersionen in Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit von *n*-Butylamin gilt. Eine Reaktion mit 1,4-Dichlorbenzol und 55 % der stöchiometrischen Natriummenge führt zur Bildung

von *meta*- und *para*-Chlor-N-Butylanilin, wohingegen N-Butylanilin nicht beobachtet wird. Aus 1,2- und 1,3-Dichlorbenzol werden nur Spuren von N-Butylanilin erhalten. Da zudem weniger N-Butylanilin aus 1,2- als aus 1,3-Dichlorbenzol erhalten wird, kann dessen Bildung nach Eliminierung von Natriumchlorid aus Chlorphenylnatrium ausgeschlossen werden, da bekanntlich aus *ortho*-Chlorphenylnatrium erheblich leichter Natriumchlorid eliminiert wird als aus *meta*-Chlorphenylnatrium.

Ferner konnte gezeigt werden, daß die Wirkung von Aminen nicht allein in der Protonierung unlöslicher Zwischenprodukte besteht. Die außergewöhnliche Aktivierung des Natriums durch das Amin offenbart sich insbesondere in der Geschwindigkeitssteigerung durch Zusatz unterstöchiometrischer Mengen in Anwesenheit anderer Protonendonatoren. Es ist von großer praktischer Bedeutung, daß auch tertiäre Amine aktivierend wirken. Darüber hinaus wird eine Steigerung der Selektivität des elementaren Natriums zugunsten von Chloraromaten gegenüber alkoholischen Protonen beobachtet. Da elementares Natrium nicht nur in flüssigem Ammoniak sondern auch in manchen kurzkettigen Aminen löslich ist, liegt in Anbetracht der geschilderten Beobachtungen die Hypothese nahe, daß andere kurzkettige Amine zumindest die Oberfläche des Metalls belegen und dort ein Milieu etablieren, das bezüglich der Verfügbarkeit von Elektronen und der Maskierung von Wasser dem System Natrium in flüssigem Ammoniak ähnelt.

Die gaschromatographische Quantifizierung des aus den drei Dichlorbenzolen generierten Benzols zeigt ein Abfallen des Reduktionsanteils mit steigender Nucleophilie der mit der zugesetzten Brönsted-Säure korrespondierenden Base. Bei ausschließlicher Verwendung von Butylamin werden aus Di- oder Trichlorbenzolen nur wenig mehr als 50 % Benzol bei vollständigem Umsatz erhalten, während das Zuzumischen von Diglyme oder 1-Hexin und Reduzieren des Aminzusatzes auf  $0,1 \frac{\text{Äq}}{\text{Cl}}$  zwischen 70 und 90 % Reduktion hervorrufen. Bei Anwesenheit von Alkoholen ist die Protonierung der Natriumaryle vollständig, so daß 100 % Benzol nachgewiesen werden können. Beim Übergang auf Monochlorbiphenyle werden auch mit Diglyme/Butylamin 100 % Biphenyl erhalten. Es ist demnach in der Tat möglich, Chloraromaten vollständig zu dechlorieren, ohne die Bildung von Anilinderivaten in Kauf nehmen zu müssen.

Um die Fähigkeit von 1,2-Diethern, Protonen zu liefern, nachzuweisen, wurden die drei Monochlorbiphenyle in Gegenwart von Octadeutero-1,4-dioxan umgesetzt. Der Einbau von Deuterium im entstehenden Biphenyl konnte beobachtet werden, wodurch der Beweis erbracht wurde, daß Ether in dieser Reaktion Protonen liefern können. Bei Verwendung von Diglyme als Protonenquelle wurde im GC-MS-

Experiment (2-Methoxyethoxy)-ethen beobachtet. Der Vinylether wird durch Umlagerung des deprotonierten Diglyme unter Abspaltung von Methanolat generiert.

Weitere Alternativen, die eine Bildung von Anilinderivaten ausschließen, können an der Überwindung der Arylnatrium-Sperrschicht ansetzen. Bekanntlich bilden *n*-Alkylnatriumverbindungen der Kettenlängen 4 – 6 auf Natrium keine undurchlässigen Schichten, sondern werden vom Chloralkan penetriert. Es konnte gezeigt werden, daß chlorierte Aromaten ebenso durch Alkylnatriumschichten zum Metall diffundieren: Durch Zugabe der entsprechenden 1-Chloralkane konnte die Reaktionszeit selbst bei Raumtemperatur auf unter 25 Minuten gedrückt werden. Durch Substitutionen über den Arin-Mechanismus werden hier chlorfreie Alkylaromaten als Nebenprodukte erhalten. Die Reaktion von 1-Chlorpentan mit *n*-Pentylnatrium ist untergeordnet.

Eine andere Möglichkeit die Metalloberfläche freizuhalten besteht darin, das primär gebildete Arylnatrium in eine ungeladene und somit lösliche Spezies zu überführen. Der einfachste Ersatz für das Natrium-Kation ist das Proton. Auch die oben erwähnte Nebenreaktion zu Alkylaromaten in Anwesenheit von Alkylhalogeniden erfüllt die Löslichkeitsbedingung. Für die Substitution des Natriums durch Protonen muß eine Brönsted-Säure gefunden werden, die das elementare Natrium nicht oder nur unwesentlich angreift. Mit Toluol sinkt die Reaktionszeit bereits von 24 auf 4 Stunden. Versuche mit 1-Hexin verliefen noch erfolgreicher — es findet totale Dehalogenierung innerhalb von 10 Minuten statt. Auch sterisch gehinderte Alkohole übertragen ihr Proton selektiv auf die alkalimetallorganische Verbindung und ermöglichen bei äquimolaren Zusätzen Reaktionszeiten von unter 10 Minuten bei Raumtemperatur. Die Protonierung alkalimetallorganischer Verbindungen einschließlich der primär gebildeten Radikalanionen ist erheblich schneller als die Eliminierung zum Arin, so daß 100% Reduktion beobachtet werden. Kurze primäre Alkohole greifen dagegen vermehrt das elementare Natrium an, so daß Wasserstoffentwicklung nebst unvollständigem Abbau beobachtet wird, wenn nicht mit überstöchiometrischen Alkohol- und Natriummengen gearbeitet wird. Erfreulicherweise kann hier aber die Selektivität zugunsten der metallorganischen Verbindung gesteigert werden, indem 10 Mol-% eines Amins zugesetzt werden oder der Alkohol nach und nach im Verlaufe der Reaktion zugetropft wird. Neben primären Aminen sind hier auch tertiäre Amine — z.B. DABCO oder TDA — wirksam. Auch aliphatische 1,2-Diether haben hinreichend acide Protonen, um unter Spaltung in einen Enolether und ein Alkoholat die alkalimetallorganische Verbindung zu protonieren. Die Wirksamkeit ist allerdings um etwa eine Größenordnung geringer als bei den o.g. Verbindungen. Durch Zugabe von 10 Mol-% eines Amins kann hier die Reaktionsgeschwindigkeit um die besagte Größenordnung angehoben werden.

## 2.4.2 Dehalogenierung polychlorierter Biphenyle durch Butyllithium

Basische Katalysatoren können Butyllithium bekanntlich stark aktivieren. In früheren Arbeiten wurde bereits gefunden, daß TMEDA die Dechlorierung deutlich beschleunigt.

Neben den erwünschten butyl- und wasserstoffsubstituierten Produkten werden mit TMEDA unter Spaltung des Amins auch N,N-Dimethylanilinderivate erhalten. Mit einem Unterschuß an TMEDA und BuLi wurden aus 1,3,5-Trichlorbenzol 0,5 % 1-Chlor-3,5-bis(dimethylamino)-benzol, 1,5 % 1,3-Dichlor-5-dimethylaminobenzol, 1,1 % 1-Butyl-3,5-dichlorbenzol und 0,2 % 1-Butyl-3-chlor-5-dimethylaminobenzol erhalten. Das ist aufgrund der Cancerogenität — auch der im weiteren Verlauf generierten chlorfreien Derivate — dieser Verbindungen für die Detoxifizierung, etwa von Böden, nicht hinnehmbar; für die Dekontaminierung von Ölen bedeutet dies einen weiteren Verfahrensschritt zur Entfernung der Anilinderivate und das Anfallen einer Sondermüllfraktion.

Es wurde gefunden, daß die als Schlosser-Base bekannte Kombination mit Kalium-*tert*-butylat innerhalb einer halben Stunde bei Raumtemperatur ebenfalls 100 % Dechlorierung hervorruft. Primäre Amine werden von Butyllithium deprotoniert und leisten daher im Unterschuß als Lithiumamide mehr Hilfe als bei äquimolarem Einsatz. Daneben sind auch Übergangsmetallsalze zur Reaktivitätssteigerung geeignet. Mit nur 0,2  $\mu\text{g}/\text{Cl}$  Titantrichlorid wird bereits eine Chlorideliminierungsrate von 83 % erreicht. Mit der gleichen Menge Eisen(III)-chlorid werden 85 % des Chlors eliminiert. Dabei werden Butylgruppen unterschiedlicher Anzahl in verschiedenen Positionen eingeführt. Die plausibelste Erklärung für dieses Verhalten ist eine Lewis-saure Katalyse durch Polarisierung der C–Cl-Bindung. Bei Dehalogenierung mit der Schlosser-Base werden fast ausschließlich butylsubstituierte Benzole und Biphenyle beobachtet.

## 2.4.3 Dekontamination von Mineralölen durch Absorption

Zur Entfernung polychlorierter Biphenyle aus unpolaren Mineralölen wurden verschiedene APEG-Verfahren vorgeschlagen. Wie frühere Arbeiten im Gegensatz zur Proklamation der Autoren solcher Verfahren aber im Einklang mit den allgemein anerkannten Regeln der nucleophilen Substitution an Aromaten gezeigt haben, ist

zwar der Umsatz, nicht aber die Dehalogenierung vollständig; durch die Unlöslichkeit der Reaktionsprodukte ist jedoch eine Dekontamination des Öls erreichbar.

Bisher wurde mit pulverförmigem Kaliumhydroxid und Polyethylenglykol in durch Hochgeschwindigkeitsrühren erhaltenen Emulsionen gearbeitet.[141] In dieser Arbeit wurden die Reagenzien mit Calciumoxid vermischt und durch anschließendes Löschen des Kalks feinkörnige, rieselfähige Dispersionen erhalten. Eine mit PEG gesättigte und mit der nötigen Menge Kaliumhydroxid beladene Dispersion erweist sich als erheblich reaktiver als Kaliumhydroxid-Pulver in Anwesenheit von PEG. Hier wirken sich vier Vorteile der verwendeten Dispersion aus:

- Durch die DCR-Reaktion ist die Dispersion erheblich feinkörniger als verriebenes Kaliumhydroxid und weist damit eine größere Oberfläche auf.
- Durch unvollständiges Löschen des Calciumoxids läßt sich der Wassergehalt der Dispersion einstellen, während in käuflichem Kaliumhydroxid immer mindestens 15 % Wasser enthalten sind.
- Zum Aufwirbeln der Dispersion reichen niedrige Rührgeschwindigkeiten aus. Der apparative Aufwand wird reduziert.
- Es können weitere Katalysatoren mitdispergiert werden, die so in direkter Nachbarschaft auf den Calciumhydroxidpartikeln vorliegen, während bloßes Verreiben mit Kaliumhydroxid bei der Anwendung zur Entmischung führt.

Die Phenolate und Aryl-PEG-ether scheiden sich auf dem Festkörper ab. Durch Filtrieren, Absetzen lassen oder Zentrifugieren und Dekantieren kann das Öl vom Niederschlag getrennt werden. Da gezeigt werden konnte, daß innerhalb akzeptabler Reaktionszeiten nur die PCB vollständig umgesetzt werden, die an einem Ring mindestens 2 Chloratome enthalten, kann das Verfahren so nicht empfohlen werden. Da nach DIN die Bestimmung des PCB-Gehaltes in Umweltproben durch Bestimmung der Konzentrationen 6 einzelner Kongenere mit 3 bis 8 Chloratomen und anschließende Interpolation auf den Gesamtgehalt an PCB erfolgt, ist hier die Gefahr gegeben, daß KPEG-behandelte Materialien trotz eines hohen Mono- und Dichlorbiphenylgehaltes und Spuren von Trichlorbiphenylen formal als PCB-frei eingestuft werden.

Zur Behandlung technischer Gemische von PCB mit Trichlorbenzolen, die u.a. als Askarele® in den Handel kamen, kann ein erster Verfahrensschritt zur Entfernung der Trichlorbenzole, ohne daß durch reduktive Dechlorierung Benzol generiert wird,

sinnvoll sein. Anschließend können mit Natrium oder Butyllithium die niedrig chlorierten PCB zu Biphenyl umgesetzt werden.

Die Vorstellung, polychlorierte Aromaten mit geringen Natriummengen zu monofunktionalisieren und abzuscheiden, kann nicht realisiert werden. Im ersten Reaktionsschritt generiertes Chlorarylnatrium, das plangemäß mit Kohlendioxid zum Natriumsalz der korrespondierenden Carbonsäure umgesetzt werden sollte, zerfällt unter Eliminierung zum Arin. Daran schließen sich Additionen und weitere Reaktionen mit dem metallischen Natrium an, so daß im weiteren Verlauf eine vollständige Dechlorierung resultiert. Wenn die Natriummenge nur für die Monofunktionalisierung bemessen wird, bleibt nach der Reaktion ein Gemisch aus Edukt und vollständig dehalogeniertem Produkt zurück. Zwischenprodukte treten nur in Spuren auf.



## **Teil II**

# **Experimenteller Teil**



# Kapitel 3

## Allgemeines

### 3.1 Analytische Methoden und Verfahren

#### 3.1.1 Gaschromatographie

##### 3.1.1.1 Perkin Elmer Gaschromatograph Modell 8500 mit ECD und FID

- FID: Split/splitless-Injektor, Quarzkapillarsäule Permaphase PVMS/54 SE 54 (= 95 % Methyl- und 5 % Phenylsilikon) Fa. Perkin Elmer, 25 m Länge, innerer Durchmesser 0,32 mm, Filmdicke 0,25  $\mu\text{m}$ , später Quarzkapillarsäule RT<sub>x</sub>35 (65 % Methyl- und 35 % Phenylsilikon) Fa. Restek, 25 m Länge, 0,32 mm Innendurchmesser, Filmdicke 0,5  $\mu\text{m}$ . Trägergas: Stickstoff 5.0, ECD-Qualität, Fa. Messer Griesheim, Sauerstoffgehalt durch einen Oxisorb<sup>®</sup>-Filter von 2 ppm auf unter 0,1 ppm gesenkt. Betriebsgase: Wasserstoff 5.0, Fa. Linde und synthetische Luft 80 % Stickstoff, 20 % Sauerstoff, Fa. Linde, später haus eigene Druckluft, gereinigt und getrocknet durch Aktivkohle- und Molekularsiebfilter. Meßprogramm für qualitative, halbquantitative und quantitative Messungen: Eine Minute isotherm bei 50 °C, Rampe mit 15 °C/min bis auf 280 °C, 5 Minuten isotherm; die Gesamtdauer beträgt 21,33 Minuten. Injektortemperatur 280 °C, Detektortemperatur 300 °C, Aufgabe per Hand, jeweils 0,5 bis 2  $\mu\text{l}$ . Meßprogramm für quantitative Benzol-Messungen: Eine Minute isotherm bei 40 °C, Rampe mit 15 °C/min bis auf 280 °C, 5 Minuten isotherm; die Gesamtdauer beträgt 22 Minuten. Injektortemperatur 280 °C, Detektortemperatur 300 °C, Aufgabe per Hand, jeweils 0,5 oder 1  $\mu\text{l}$ .

- ECD:  $^{63}\text{Ni}$ -Folie, 560 MBq, Split/Splitless-Injektor, Quarzkapillarsäule HT 5 (Siloxan/Carboran-Kopolymer) Fa. Scientific Glass Engeneering, 25 m Länge, innerer Durchmesser 0,22 mm, Filmdicke 0,1  $\mu\text{m}$ , später Modell mit gleichen Daten von der Fa. SGE, Trägergas: Stickstoff 5.0, ECD-Qualität, Fa. Messer Griesheim, Sauerstoffgehalt durch einen Oxisorb<sup>®</sup>-Filter reduziert von 2 ppm auf unter 0,1 ppm. Make-up Gas: Argon/Methan Gemisch (95 % Argon 4.8, 5 % Methan 3.5) ECD-Qualität, Fa. Messer Griesheim, Sauerstoffgehalt durch einen Oxisorb-Filter von 2 ppm auf unter 0,1 ppm reduziert.

### 3.1.1.2 Hewlett-Packard Gaschromatograph Modell HP 5890

Detektor: MSD, Massenspektrometer, Modell 5972 der Fa. Hewlett-Packard. Split/Splitless-Injektor. Quarzkapillarsäule, HP-5 (= 95 % Methyl- und 5 % Phenylsilikon), 30 m Länge, innerer Durchmesser 0,25  $\mu\text{m}$ . Trägergas: Helium 5.0 der Fa. Linde.

## 3.1.2 Spektroskopische Verfahren

### 3.1.2.1 IR-Spektroskopie

Spektrometer Modell 580 und FT 1710 der Fa. Perkin Elmer. Die Wellenzahlen werden in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die Intensitäten werden mit vs = sehr stark, s = stark, m = mittel und w = schwach angegeben.

### 3.1.2.2 NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern WP 200 und AM 400 der Fa. Bruker aufgenommen. Die Messungen wurden, soweit nicht anders angegeben, in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind gemäß der  $\delta$ -Skala in ppm, die Kopplungskonstanten,  $J$ , in Hertz angegeben.

### 3.1.2.3 Massen-Spektroskopie

Niederauflösungsspektren wurden mit einem MAT 312 der Fa. Finnigan bei einem Ionisierungspotential von 70 eV aufgenommen. Die Angabe der Intensitäten erfolgt in % vom Basispeak.

Hochauflösungsspektren wurden nach der Peak-Matching-Methode bei einer Auflösung  $\geq 1000$  durchgeführt.

#### 3.1.2.4 Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden an einem Gerät des Typs CHN-Rapid der Firma Heraeus durchgeführt.

## 3.2 Arbeitstechniken

### 3.2.1 Arbeiten unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß

Reaktionen mit Metallen oder metallorganischen Verbindungen werden in Glasapparaturen durchgeführt, die über Nacht im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet und heiß im Stickstoffstrom zusammengebaut wurden. Alternativ wird die zusammengebaute Apparatur im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und viermal mit Stickstoff gespült. Das Befüllen der Apparatur erfolgt im Stickstoffgegenstrom oder per Spritze durch ein Septum. Die Reaktionen werden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, die durch einen stickstoffgefüllten Ballon aufrecht erhalten wird. Mahlbecher der Kugelmühlen werden mit Argon gespült und dicht verschlossen.

### 3.2.2 Apparaturen

Alle Reaktionen in Lösung wurden in Normschliffapparaturen aus Glas durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wird mit Magnetprüher und teflonummantelten Rührstäbchen gerührt.

Für Reaktionen mit überwiegenden Feststoffanteilen, zur Zubereitung von Dispersionen und zum Pulverisieren unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wurde eine Fliehkraftkugelmühle der Firma Retsch, Typ S1, verwendet. Je nach Menge des Mahlgutes wurde das Volumen des Mahlbeckers ausgewählt: 50 ml Mahlbecher und drei Kugeln mit je 20 mm Durchmesser oder 500 ml Mahlbecher mit 4 Kugeln mit je 40 mm Durchmesser aus rostfreiem Werkzeugstahl. Es wird immer die maximale Umdrehungszahl gewählt.

Eine Versuchsreihe wurde in einer Schwingmühle, Vibratom 0,6, der Firma Siebtechnik mit zwei Mahlbechern mit je 1000 ml Volumen durchgeführt.

### 3.3 Reagenzien und Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel werden fraktioniert destilliert und über Kaliumhydroxid getrocknet. Trocknen über Calciumoxid führte nicht zu Änderungen der Ergebnisse, ist aber schwieriger abzutrennen und wurde deshalb nur anfangs angewandt.

*n*-Hexan für Versuche mit elementarem Natrium, Lithium, Magnesium oder Butyllithium wird über Natrium unter Rückfluß gekocht, unter Stickstoff destilliert und über Molekularsieb aufbewahrt.

Di- und Trichlorbenzole der Firmen Fluka und Aldrich wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Chlorbenzol wird vor Gebrauch destilliert.

TMEDA wird unter Stickstoff über Kaliumhydroxid bei 4 °C aufbewahrt. Die *n*-Butyllithiumlösungen der Firmen CHE Metall und Fluka werden unbehandelt eingesetzt.

PEG und PEG-Derivate wurden von den Firmen Hoechst und Fluka bezogen.

Zur Darstellung von Calciumhydroxid wird Weichbrannt-Calciumoxid der Firma Fels-Werke GmbH verwendet. Basisches Aluminiumoxid wird im Reagenzglas mit der entleuchteten Bunsenbrennerflamme oder im Ölpumpenvakuum bei 150 °C getrocknet. Paraffinöl wird bei 70 °C und 12 Torr unter Stickstoff getrocknet. Calciumsilikat-Schleifstaub wird von der Firma Cape-Siborit bezogen, bei 120 °C über Nacht getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

# Kapitel 4

## Durchführung der Versuche

### 4.1 Dehalogenierung durch Alkalimetalle

#### 4.1.1 Dehalogenierung durch metallisches Natrium

##### 4.1.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von 2 000 ppm Trichlorbenzolen in *n*-Hexan mit Natriumdispersionen

Generell werden  $10^{\text{äq}}/\text{Cl}$  einer Natriumdispersion verwendet. Etwa 400 mg der Dispersion ( $\hat{=}$  100 mg Natrium,  $\hat{=}$  4,35 mmol) werden genau abgewogen und in einem trockenen Kolben unter Stickstoff oder Argon 15 Minuten trocken gerührt. Der Natriummenge entsprechend werden 26,3 mg Trichlorbenzol ( $\hat{=}$  0,145 mmol,  $\hat{=}$  0,435 mmol Cl) und ca. 20 mg *n*-Dodecan in ein Präparateglas eingewogen. Der Kolben wird auf 40 °C temperiert und mit 3/4 der benötigten Menge trockenen *n*-Hexans beschickt. Da die Konzentration des Trichlorbenzols generell 2 000 ppm beträgt, sind insgesamt etwa 20 ml ( $\hat{=}$  13 g) *n*-Hexan notwendig. Nach ca. fünf Minuten wird das Gemisch aus Substrat und internem Standard mit dem restlichen trockenen *n*-Hexan in den Kolben gespritzt. Nach Durchmischung wird sofort eine Probe von ca. einem halben Milliliter mit einer Spritze entnommen, mit einem halben Milliliter verd. Salzsäure geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und gaschromatographisch untersucht. In Zeitabständen von 5 Minuten bis 24 Stunden werden auf gleiche Weise Proben entnommen, behandelt und untersucht. Nicht nur Linearität sondern auch Proportionalität von Probenkonzentration und Peakfläche sind für den verwendeten FID eine gute Näherung, wie die Messung von Eichreihen gezeigt hat. Daher kann der nicht umgesetzte Anteil

des Eduktes durch einfachen Abgleich mit dem internen Standard ermittelt werden. Die Berechnung erfolgt mit

$$\begin{aligned}
 U &= \text{Umsatz} \\
 F(t=0)_{\text{St}} &= \text{Fläche des Standardpeaks bei } t=0 \\
 F(t=x)_{\text{St}} &= \text{Fläche des Standardpeaks bei } t=x \\
 F(t=0)_{\text{TCB}} &= \text{Fläche des Trichlorbenzolpeaks bei } t=0 \\
 F(t=x)_{\text{TCB}} &= \text{Fläche des Trichlorbenzolpeaks bei } t=x
 \end{aligned}$$

nach

$$1 - U = \frac{F(t=x)_{\text{TCB}} \cdot F(t=0)_{\text{St}}}{F(t=x)_{\text{St}} \cdot F(t=0)_{\text{TCB}}} \quad (4.1)$$

Falls weitere Reagenzien oder Koreagenzien verwendet werden, wird der Zeitpunkt des Einspritzens der letzten Komponente mit „ $t=0$ “ bezeichnet. Die stärkste Brönsted-Säure wird grundsätzlich zuletzt eingespritzt.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe finden sich in den Tabellen 2.1 – 2.2, 2.4 – 2.7 und 2.10 – 2.11 auf den Seiten 22 bis 50.

#### 4.1.1.2 Isolierung von Benzoesäure bei der Dehalogenierung von Chlorbenzol mit Natrium in verdünnter *n*-Hexanlösung

Verwendete Chemikalien:

Stoffmenge	<i>m</i> bzw. <i>V</i>	Name
4,44 mmol	0,50 g	Chlorbenzol
88,8 mmol	2,04 g	Natrium <sup>a</sup>
–	250 g	<i>n</i> -Hexan
44,4 mmol	1080 ml	Kohlendioxid (g)

<sup>a</sup>als 25%ige Dispersion auf Calciumsilikat  $\hat{=}$  8,2 g der Dispersion

Das Chlorbenzol wird in 375 ml trockenem *n*-Hexan in einem trockenen Rundkolben unter Stickstoff auf 40 °C erwärmt. Die Natriumdispersion wird im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Nach 16 Stunden wird durch GC-FID kein Chlorbenzol mehr detektiert. Es wird Kohlendioxid eingeleitet und so vorhandene Arylnatriumverbindungen zu den korrespondierenden Carbonsäuren umgesetzt. Die Farbe der Dispersion ändert sich von tiefschwarz nach braun. Anschließend wird mit Wasser gequench, wobei neben einer leichten Erwärmung eine Entfärbung des Niederschlags sowie eine Gasentwicklung auftritt. Die klare, farblose organische Phase wird abgetrennt und die Dispersion dreimal mit je 10 ml 2 N Natronlauge gewaschen. Das Filtrat



ist orange gefärbt. Die wässrige Lösung wird mit 6 N Salzsäure angesäuert, wobei Gasentwicklung auftritt und die Farbe etwas heller wird. Es wird dreimal mit je 25 ml MTB-Ether ausgeschüttelt, die vereinigten Etherphasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

**4.1.1.2.1 Benzoessäure** Aus den Etherphasen werden 0,251 g eines blaßgelben Feststoffes erhalten. Retentionszeit und die Peakform stimmen mit den Daten von Benzoessäure überein. 251 mg entsprechen 2,06 mmol Benzoessäure. Die Ausbeute beträgt 46 %. Zweimaliges Umkristallisieren des hellgelben Feststoffes aus *n*-Hexan liefert farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 122 °C.

**FT-IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3072 (m), 3008 (m), 2964 (m), 2916 (m), 2884 (m), 2844 (m), 2676 (m), 2604 (m), 2560 (m), 1684 (vs), 1452 (s), 1424 (s), 1324 (s), 1292 (s), 932 (m), 708 (vs).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 123 (7,1), 122 (73,7), 121 (2,0), 107 (2,7) 106 (8,8), 105 (100), 79 (3,1), 78 (10,8), 77 (76,5).

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, CO(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $\delta$  = 11,3, s (breit), 1 H, COO-; 8,06, dd, <sup>3</sup>*J* = 8 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1,5 Hz, 2 H, *ortho*; 7,65, tt, <sup>3</sup>*J* = 7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1,5 Hz, 1 H, *para*; 7,53, dd, <sup>3</sup>*J* = 8 Hz, <sup>3</sup>*J* = 7 Hz, 2 H, *meta*.

#### 4.1.1.3 Isolierung von Nebenprodukten bei der Dehalogenierung von 1,4-Dichlorbenzol mit Natrium in verdünnter *n*-Hexanlösung

Verwendete Chemikalien:

Stoffmenge	m bzw. V	Name
34 mmol	5 g	1,4-Dichlorbenzol
170 mmol	3,91 g	Natrium <sup>a</sup>
–	500 g	<i>n</i> -Hexan

<sup>a</sup>als 25%ige Dispersion auf Calciumsilikat  $\hat{=}$  15,6 g der Dispersion

Die Natriumdispersion wird in einem trockenen Rundkolben unter Stickstoff 10 Minuten trocken gerührt (Magnetrührer). Nach Zugabe von 700 ml trockenem *n*-Hexan wird auf 40 °C erwärmt und das Dichlorbenzol in 50 ml *n*-Hexan eingespritzt. Nach 30 Minuten werden 0,5 ml der Lösung entnommen, Kohlendioxid eingeleitet, mit 1 ml 2 N Salzsäure geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und gaschromatographisch mit FID untersucht. Das Chromatogramm

zeigt nur den Dichlorbenzolpeak. Das Aussehen der Lösung und der Dispersion hat sich nicht verändert. Nach 2 Stunden wird auf dieselbe Weise eine Probe entnommen und untersucht. Das Ergebnis ist identisch. Nach 19 Stunden ist die Dispersion tief-schwarz. Es wird eine Probe nach Absitzen und eine Probe mit Niederschlag gezogen. Ohne Niederschlag werden das Edukt und Chlorbenzol im Verhältnis 10:1 beobachtet. Mit Niederschlag werden zusätzlich breite Peaks bei höheren Retentionszeiten beobachtet. Nach 24 Stunden ist die überstehende Lösung nach CO<sub>2</sub>-Einleiten gelb. Das Verhältnis von Edukt zu Chlorbenzol ist kleiner geworden. Nach 48 Stunden sind nur noch wenig Edukt und Chlorbenzol vorhanden. Nach 91 Stunden wird kein Edukt mehr beobachtet. Die Reaktion wird durch Einleiten von Kohlendioxid abgebrochen und vorhandene Natriumaryle zu den korrespondierenden Carbonsäuren umgesetzt. Die Farbe der Dispersion ändert sich von tiefschwarz nach braun. Unter Eiskühlung wird mit 2 N Salzsäure gequenchet, mit MTB-Ether in einen Scheidetrichter überführt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase, in der sich ein voluminöser Niederschlag befindet, zweimal mit je 20 ml MTB-Ether gewaschen, der schließlich farblos bleibt. Durch Einengen werden 1,3 g eines braunen Öls erhalten, das in 20 ml *n*-Hexan auch in der Wärme nicht vollständig löslich ist. Zugabe von 10 ml MTB-Ether führt zu vollständiger Lösung. Es wird dreimal mit je 10 ml 2 N Natronlauge gewaschen, die vereinigten wässrigen Phasen mit 6 N Salzsäure angesäuert und mit dreimal je 10 ml MTB-Ether extrahiert. Die Etherphasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen; es resultieren 0,935 g eines braunen Öls, das im folgenden als MTB-sauer bezeichnet wird. Abziehen der Lösungsmittel aus der getrockneten, mit Natronlauge extrahierten Phase ergibt 0,338 g eines Öls, das im folgenden als MTB-alk+n bezeichnet wird.

**4.1.1.3.1 Biphenyl** Isolierung aus MTB-alk+n durch Chromatographieren an 130 g Kieselgel mit *n*-Hexan. Es werden 324 mg ( $\hat{=}$  2,11 mmol) erhalten; die Ausbeute beträgt 6,2% .

**FT-IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3085 (w), 3061 (w), 3035 (m), 1940 (w), 1875 (w), 1568 (m), 1480 (s), 1430 (m), 730 (vs), 699 (vs).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 156 (1,6), 155 (15,1), 154 (100), 153 (32,6), 152 (22,8), 151 (5,8), 78 (2,0), 77 (9,5), 76 (19,2), 75 (6,3).

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 7,6, m, 4 H; 7,3 - 7,5, m, 6 H.

**4.1.1.3.2 Benzoessäure** Isolierung aus MTB-sauer durch Lösen in 2 N Natronlauge, Abfiltrieren von geringer Feststoffmenge, Ansäuern mit konz. Salzsäure und Extrahieren mit dreimal je 10 ml MTB-Ether. Nach Eindampfen wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Es werden 220 mg ( $\hat{=}$  1,80 mmol) erhalten; die Ausbeute beträgt 5,3% .

**FT-IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3072 (m), 3008 (m), 2964 (m), 2916 (m), 2884 (m), 2844 (m), 2676 (m), 2604 (m), 2560 (m), 1684 (vs), 1452 (s), 1424 (s), 1324 (s), 1292 (s), 932 (m), 708 (vs).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 123 (7,1), 122 (73,7), 121 (2,0), 107 (2,7) 106 (8,8), 105 (100), 79 (3,1), 78 (10,8), 77 (76,5).

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, CO(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $\delta$  = 11,3, s (breit), 1 H, COO-; 8,06, dd, <sup>3</sup>*J* = 8 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1,5 Hz, 2 H, *ortho*; 7,65, tt, <sup>3</sup>*J* = 7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1,5 Hz, 1 H, *para*; 7,53, dd, <sup>3</sup>*J* = 8 Hz, <sup>3</sup>*J* = 7 Hz, 2 H, *meta*.

**4.1.1.3.3 *para*-Terphenyl** Isolierung aus MTB-alk+n durch Chromatographieren an Kieselgel, einmal mit *n*-Hexan und zweimal mit *n*-Hexan:Toluol 10:1. Es werden 39 mg ( $\hat{=}$  0,17 mmol) erhalten; die Ausbeute beträgt 0,5% .

**FT-IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3060 (m), 3032 (m), 1480 (s), 1452 (m), 1404 (m), 1004 (m), 836 (m), 744 (vs), 688 (s).

**MS (60 °C):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 232 (3,3), 231 (19,8), 230 (100), 229 (9,1), 228 (11,7), 215 (3,7), 202 (6,3), 165 (3,2), 152 (6,1), 115 (13,2).

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 7,68, s, 4 H, mittlerer Ring; 7,65, dt, 6,8 Hz+1,5 Hz, 4 H; 7,43, m, 6 H.

**4.1.1.3.4 *meta*-Terphenyl** wird im Gemisch mit *ortho*-Terphenyl nach Chromatographieren an Kieselgel mit *n*-Hexan, *n*-Hexan:Toluol 10:1, *n*-Hexan:MTB-Ether 19:1, *n*-Hexan:MTB-Ether 38:1 und Umkristallisierungsversuchen aus *n*-Hexan und *n*-Hexan:Toluol 10:1 erhalten. Identifizierung durch GC-MS und GC-IR. Die Masse des Isomerengemisches beträgt 47 mg. Das entspricht insgesamt 0,204 mmol. Da beide Peaks ähnlich intensiv sind, resultiert eine Ausbeute von je ca. 0,3% .

**FT-IR (GC):**  $\tilde{\nu} = 3069$  (vs), 3037 (s), 1939 (w), 1872 (w), 1797 (w), 1595 (s), 1495 (w), 1475 (s), 1405 (m), 1025 (m), 893 (m), 796 (m), 750 (vs), 700 (vs), 615 (m). Die Übereinstimmung mit dem Spektrum aus der Datenbank, Aldrich.lib#2573, ist sehr gut.

**MS (GC):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 232 (1,6), 231 (20,6), 230 (100), 228 (15,8), 227 (6,8), 226 (7,7), 215 (5,3), 202 (6,9), 152 (4,0), 115 (6,9), 101 (4,0), 88 (1,8). Die Übereinstimmung mit dem Spektrum aus der Datenbank ist sehr gut.

**<sup>1</sup>H-NMR:** im Gemisch mit *ortho*-Terphenyl, 400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\delta = 7,83$ , t, 1,3 Hz, 1 H; 7,60, m, 2 H; 7,52, dd, 8,8 Hz + 6,7 Hz, 1 H; 7,47, tt, 7,5 Hz + ca. 1,5 Hz, 4 H; 7,42, s, 3 H; 7,38, tt, 7,3 Hz + 1,2 Hz, 2 H; 7,21, m, 5 H, 7,14, m, 3 H.

**<sup>13</sup>C-NMR:** im Gemisch mit *ortho*-Terphenyl, BB, 100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\delta = 142,1$ ; 142,0; 141,4; 141,0; 130,9; 130,2; 129,6; 129,2; 128,2; 127,8; 127,5; 126,8; 126,4; 126,3.

**4.1.1.3.5 *ortho*-Terphenyl** wird im Gemisch mit *meta*-Terphenyl nach Chromatographieren an Kieselgel mit *n*-Hexan, *n*-Hexan:Toluol 10:1, *n*-Hexan:MTB-Ether 19:1, *n*-Hexan:MTB-Ether 38:1 und Umkristallisierungsversuchen aus *n*-Hexan und *n*-Hexan:Toluol 10:1 erhalten. Identifizierung durch GC-MS und GC-IR.

**FT-IR (GC):**  $\tilde{\nu} = 3068$  (s), 3031 (m), 1944 (w), 1884 (w), 1799 (w), 1744 (w), 1596 (m), 1472 (m), 1437 (m), 1009 (m), 747 (vs), 699 (vs). Die Übereinstimmung mit dem Spektrum aus der Datenbank, Aldrich.lib#2572, ist ausgezeichnet.

**MS (GC):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 232 (1,6), 231 (19), 230 (100), 229 (68), 228 (36), 227 (14,5), 226 (18,5), 216 (6,8), 215 (37), 203 (4,2), 202 (14,5), 189 (3,2), 176 (2,4), 165 (3,1), 152 (3,1), 151 (2,3), 150 (1,9), 114 (11,0), 113 (11,1), 101 (9,4), 88 (3,2). Die Übereinstimmung mit dem Spektrum aus der Datenbank ist sehr gut.

**<sup>1</sup>H-NMR:** im Gemisch mit *meta*-Terphenyl, 400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\delta = 7,83$ , t, 1,3 Hz, 1 H; 7,60, m, 2 H; 7,52, dd, 8,8 Hz + 6,7 Hz, 1 H; 7,47, tt, 7,5 Hz + ca. 1,5 Hz, 4 H; 7,42, s, 3 H; 7,38, tt, 7,3 Hz + 1,2 Hz, 2 H; 7,21, m, 5 H, 7,14, m, 3 H.

**<sup>13</sup>C-NMR:** im Gemisch mit *meta*-Terphenyl, BB, 100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\delta = 142,1$ ; 142,0; 141,4; 141,0; 130,9; 130,2; 129,6; 129,2; 128,2; 127,8; 127,5; 126,8; 126,4; 126,3.

#### 4.1.1.4 Umsetzung von 1,4-Dichlorbenzol mit 1,5<sup>äq/Cl</sup> *n*-Pentylchlorid und 4,5<sup>äq/Cl</sup> Natrium in *n*-Hexan

10 g 1,4-Dichlorbenzol ( $\hat{=} 0,068 \text{ mol} \hat{=} 0,136 \text{ mol Cl}$ ) werden unter Stickstoff in 1000 ml trockenem *n*-Hexan gelöst, 56,3 g einer 25prozentigen Dispersion von Natrium auf Calciumsilikat ( $\hat{=} 14,1 \text{ g Na} \hat{=} 0,612 \text{ mol}$ ) und 24,7 ml *n*-Pentylchlorid ( $\hat{=} 0,204 \text{ mol}$ ) zugegeben. Es wird eine Stunde gerührt. Nach 10 Minuten ist die Natriumdispersion tiefschwarz und eine leichte Wärmetönung festzustellen, nach 20 Minuten wird die Siedetemperatur des Lösungsmittels erreicht. Nach einer Stunde ist die Lösung abgekühlt und es werden vorsichtig im Stickstoffgegenstrom 20 ml Wasser zugetropft. Die überstehende Lösung ist orange gefärbt. Der Niederschlag wird abgetrennt und mit *n*-Hexan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und mit 238-H benannt. 1  $\mu\text{l}$  dieser Lösung wird per GC-MS untersucht. Das Integral des Totalionenchromatogramms zeigt ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren folgende Zusammensetzung:

- *n*-Decan (12,3 %, Rt = 5,74 min)  
Übereinstimmung mit dem Massenspektrum aus der Datenbank
- *n*-Pentylbenzol (18,4 %, Rt = 7,60 min)  
Übereinstimmung mit dem Massenspektrum aus der Datenbank
- Chlorpentylbenzole (3,6 % + 1,5 %, Rt = 9,56 und 9,64 min)  
 $\frac{m}{z} = 185 (1,9); 184 (16,7); 183 (6,1); 182 (52); 147 (6,9); 139 (13,6); 126 (100);$   
 $125 (84); 115 (9,9); 103 (18,2); 91 (100); 89 (30); 77 (18,7); 57 (9,0).$   
*und*  $\frac{m}{z} = 185 (0,9); 184 (7,3); 183 (2,2); 182 (22); 147 (3,4); 139 (3,3); 125$   
 $(100); 103 (5,8); 91 (18,4); 77 (6,4).$
- Biphenyl (3,7 %, Rt = 9,93 min)  
Übereinstimmung mit dem Massenspektrum aus der Datenbank
- Dipentylbenzole (5,1 + 6,5 + 11,0 %, Rt = 11,87 und 11,95 und 12,19 min)  
 $\frac{m}{z} = 220 (0,2); 219 (3,3); 218 (19,1); 161 (9,3); 147 (9,3); 105 (100); 91 (20);$   
 $77 (4,5).$   
*und*  $\frac{m}{z} = 220 (0,4); 219 (8,7); 218 (47); 175 (22); 162 (80); 161 (50); 147 (17,2);$   
 $105 (100); 92 (42); 91 (62).$   
*und*  $\frac{m}{z} = 220 (0,3); 219 (3,4); 218 (21); 161 (100); 147 (3,6); 115 (6,0); 105$   
 $(13,9); 104 (14,6); 91 (33).$

- Pentylbiphenyle (3,0 + 2,4 + 3,5 %, Rt = 12,87 und 13,98 und 14,25 min)  
 $\frac{m}{z} = 226 (0,4); 225 (7,2); 224 (38); 181 (7,5); 167 (100); 165 (43); 152 (21);$   
 $115 (4,2); 91 (1,5); 77 (1,8).$   
*und*  $\frac{m}{z} = 226 (0,9); 225 (10,4); 224 (59); 181 (12,2); 168 (100); 167 (98); 152$   
 $(33); 139 (4,2); 115 (8,4); 91 (4,2); 77 (3,9).$   
*und*  $\frac{m}{z} = 226 (0,3); 225 (5,7); 224 (30); 167 (100); 152 (12,8); 115 (3,9); 91$   
 $(1,2); 77 (1,3).$
- Dipentylchlorbenzol (3,0 %, Rt = 13,43 min)  
 $255 (0,9); 254 (6,1); 253 (3,3); 252 (18,7); 195 (7,2); 181 (2,4); 178 (2,7); 161$   
 $(48); 139 (100); 115 (10,4); 105 (5,2); 103 (9,7); 91 (4,6); 77 (4,8).$
- Tripentylbenzol (5,7 %, Rt = 14,95 min)  
 $\frac{m}{z} = 290 (1,0); 289 (9,7); 288 (44); 231 (37); 217 (3,3); 175 (100); 161 (19,3);$   
 $119 (18); 117 (10,3); 115 (7,5); 105 (18,2); 91 (9,9).$
- Dipentylbiphenyl (1,3 %, Rt = 15,89 min)  
 $\frac{m}{z} = 296 (1,5); 295 (15,1); 294 (66); 237 (56); 181 (8,1); 178 (24); 167 (100);$   
 $165 (44); 152 (10,4); 115 (4,9); 91 (2,7); 71 (9,9).$

Das vermutlich als Hauptprodukt generierte Benzol kann hier nicht erfaßt werden. Daher sind die oben genannten Werte um einen idealerweise konstanten Faktor zu hoch. Eine Abschätzung anhand des Verhältnisses der isolierten *n*-Decanmenge zur im GC/MS erfaßten *n*-Decanmenge läßt einen Faktor im Bereich von 1/3 oder höher (durch Verlust bei der Isolierung) erwarten. Demnach würde eine generierte Benzolmenge von bis zu 70 % d.Th. resultieren. 238-H wird eingedampft woraus 8,86 g eines braunen Öls resultieren. Nach Chromatographieren mit Hexan an 250 g Kieselgel wird die erste Fraktion destilliert und bei 98 °C und 70 mbar 0,63 g *n*-Decan ( $\hat{=}$  4 % d.Th.) erhalten.

#### 4.1.1.5 Isolierung der Produkte der Dehalogenierung von 2,4-Dichlorbiphenyl mit Natrium und *n*-Butylamin in *n*-Hexan

1,049 g 2,4-Dichlorbiphenyl = 4,706 mmol  $\hat{=}$  9,41 mmol Cl

2  $\hat{\text{äq}}_{\text{Cl}}$   $\hat{=}$  18,8 mmol *n*-Butylamin = 1,38 g = 1,87 ml

10  $\hat{\text{äq}}_{\text{Cl}}$   $\hat{=}$  94,1 mmol Na = 8,66 g Dispersion

10 000 ppm erfordern 105 g Lsg.  $\hat{=}$  160 ml *n*-Hexan

Die Natriumdispersion wird trocken unter Stickstoff 5 Minuten gerührt. Das Dichlorbiphenyl wird mit trockenem *n*-Hexan im Stickstoffgegenstrom in den Kolben überführt und auf 40 °C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur wird das Butylamin eingespritzt. Innerhalb einiger Sekunden färbt sich die durch ständiges Rühren aufgewirbelte Dispersion rotbraun. Nach 30 Minuten werden 0,5 ml der überstehenden Lösung entnommen, Kohlendioxid eingeblasen, mit Wasser geschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und gaschromatographisch (FID) untersucht. Das Edukt ist nicht mehr nachweisbar. In die Lösung wird Kohlendioxid eingeleitet, so daß die rotbraune Färbung verschwindet und die graue, überschüssige Natriumdispersion sichtbar wird. Es wird mit Eiswasser gekühlt, und im kräftigen Stickstoffgegenstrom Eis eingeworfen. Der Niederschlag wird fast farblos; die organische Lösung ist schwach gelb. Niederschlag und wässrige Phase werden dreimal mit je 15 ml MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 207-alk+n bezeichnet. Der Niederschlag wird mit Wasser extrahiert und die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 6 N Salzsäure angesäuert und fünfmal mit je 20 ml MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden als 207-sauer bezeichnet. 207-alk+n wird zweimal mit je 10 ml 2 N Salzsäure extrahiert und mit Wasser neutral gewaschen. Die gewaschene organische Phase wird als 207-neutral bezeichnet. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit konz. Kalilauge alkalisch gemacht und zweimal mit je 10 ml MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden als 207-alk bezeichnet.

**4.1.1.5.1 Biphenyl** Isolierung aus der neutralen Fraktion, 207 neutral, durch Chromatographieren mit *n*-Hexan an Kieselgel. Es werden 320 mg erhalten. Die Ausbeute beträgt 44 %.

Die Daten stimmen mit den in Kapitel 4.1.1.3.1 genannten überein.

**4.1.1.5.2 *ortho*-N-Butylaminobiphenyl** Isolierung aus 207-neutral durch Chromatographieren mit *n*-Hexan an Kieselgel. Es werden 28 mg erhalten. Weitere 14 mg werden durch mehrmaliges Chromatographieren von 207-alk erhalten. Die Ausbeute beträgt 4,4 %.

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 3413 (m), 3056 (m), 3035 (m), 2957 (m), 2929 (s), 2872 (m), 1604 (s), 1582 (s), 1510 (vs), 1491 (m), 1462 (m), 1437 (s), 1318 (m), 1284 (m), 1162 (m), 1073 (m), 1009 (m), 770 (m), 747 (s), 736 (s), 703 (vs).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 227 (2,1), 226 (6,3), 225 (58), 195 (1,6), 194 (4,2), 193 (1,6), 183 (20,5), 182 (100), 181 (6,1), 180 (10,9), 166 (5,0), 165 (25,2), 164 (2,1), 153 (5,0), 152 (10,1), 151 (6,3).

**MS-Hochauflösung:** ber.: 225,151750 gef.: 225,151749 (Abw. = 0,0 ppm)

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 7,5 - 7,3, m, 5 H, freie Phenylgruppe, 7,24, ddd, <sup>3</sup> $J$  = 8 Hz, <sup>3</sup> $J$  = 7,5 Hz, <sup>4</sup> $J$  = 1,8 Hz, 1 H, 4-; 7,08, dd, <sup>3</sup> $J$  = 7,5 Hz, <sup>4</sup> $J$  = 1,8 Hz, 1 H, 6-; 6,75, td, <sup>3</sup> $J$  = 7,5 Hz, <sup>4</sup> $J$  = 1 Hz, 1 H, 5-; 6,70, dd, <sup>3</sup> $J$  = 8 Hz, <sup>4</sup> $J$  = 1 Hz, 1 H, 3-; 3,9, s (breit), 1 H, N-; 3,09, t, <sup>3</sup> $J$  = 7 Hz, 2 H, Methylen; 1,53, qi, <sup>3</sup> $J$  = 7 Hz, 2 H, Methylen; 1,34, hx, <sup>3</sup> $J$  = 7 Hz, 2 H, Methylen; 0,91, t, <sup>3</sup> $J$  = 7 Hz, 3 H, Methyl.

**<sup>13</sup>C-NMR:** BB, DEPT, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 130,3 (CH); 129,3 (CH); 128,9 (CH); 128,7 (CH); 127,3 (CH); 31,2 (CH<sub>2</sub>); 29,9 (CH<sub>2</sub>); 20,2 (CH<sub>2</sub>); 13,8 (CH<sub>3</sub>).

**4.1.1.5.3 meta-N-Butylaminobiphenyl** Isolierung aus 207-neutral durch dreifaches Chromatographieren an Kieselgel mit *n*-Hexan und Übergang zu Ethanol, Petrolether:Toluol, 1:1 und *n*-Hexan:MTB-Ether, 8:1 sowie aus 207-alk durch zweifaches Chromatographieren an Kieselgel mit *n*-Hexan und Übergang zu MTB-Ether und *n*-Hexan:MTB-Ether, 20:1. Es werden insgesamt 76 mg (= 0,336 mmol) erhalten. Die Ausbeute beträgt 7,1 %.

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 3412 (m), 3052 (w), 3028 (w), 2956 (s), 2928 (s), 2868 (m), 1604 (vs), 1512 (m), 1488 (s), 1328 (w), 1228 (w), 756 (vs), 696 (vs).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 227 (3,4), 226 (6,5), 225 (22,8), 224 (2,3), 184 (6,0), 183 (15,3), 182 (100), 155 (2,3), 154 (6,8), 153 (9,1), 152 (16,4), 151 (1,4).

**MS-Hochauflösung:** ber.: 225,151750 gef.: 225,151792 (Abw. = -0,2 ppm)

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 7,57, m, 2 H; 7,38, m, 3 H; 7,24, dd, <sup>3</sup> $J$  = 8 Hz und <sup>3</sup> $J$  = 7,5 Hz, 1 H, 5-; 6,91, ddd, <sup>3</sup> $J$  = 7,5 Hz, <sup>4</sup> $J$  = 1,7 Hz und <sup>4</sup> $J$  = 1 Hz, 6-; 6,80, dd, <sup>4</sup> $J$  = 2,5 Hz und <sup>4</sup> $J$  = 1,7 Hz, 1 H, 2-; 6,60, ddd, <sup>3</sup> $J$  = 8 Hz, <sup>4</sup> $J$  = 2,5 Hz und <sup>4</sup> $J$  = 1 Hz, 4-; 3,66, s (breit), 1 H, N-; 3,17, t, 7 Hz, 2 H; 1,63, qi, 7 Hz, 2 H; 1,45, hx, 7 Hz, 2 H; 0,97, t, 7 Hz, 3 H.

**<sup>13</sup>C-NMR:** BB, DEPT, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 142,5 (C); 141,7 (C); 129,6 (CH); 129,2 (CH); 129,0 (CH); 128,6 (CH); 127,7 (CH); 127,19 (CH); 127,17 (CH); 44,4 (CH<sub>2</sub>); 31,4 (CH<sub>2</sub>); 20,3 (CH<sub>2</sub>); 13,9 (CH<sub>3</sub>).



**4.1.1.5.4 *para*-N-Butylaminobiphenyl** Isolierung aus 207-alk durch dreifaches Chromatographieren an Kieselgel mit *n*-Hexan und Übergang zu MTB-Ether, *n*-Hexan:MTB-Ether, 20:1 und *n*-Hexan:Toluol:MTB-Ether, 30:15:1. Es werden 17 mg (=0,076 mmol) erhalten. Die Ausbeute beträgt 1,6 %.

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 3404 (w), 3026 (w), 2956 (s), 2928 (s), 2870 (m), 1610 (vs), 1526 (s), 1487 (s), 1377 (m), 757 (vs), 698 (vs).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 227 (1,0), 226 (7,8), 225 (35,5), 224 (2,4), 184 (1,8), 183 (16,3), 182 (100), 155 (1,6), 154 (4,8), 153 (5,1), 152 (11,9), 151 (2,5), 92 (2,8), 91 (9,4).

**MS-Hochauflösung:** ber.: 225,151750; gef.: 225,151672 (Abw. = 0,3 ppm)

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 7,54, dd, 8,5 Hz+1,5 Hz, 2 H, 2'- und 6'-; 7,42, dd, 8,5 Hz+7 Hz, 2 H, 3'- und 5'-; 7,37, d, 8,5 Hz, 2- und 6-; 7,24, tt, 7 Hz+1,5 Hz, 1 H, 4'-; 6,67, d, 8,5 Hz, 2 H, 3- und 5-; 3,67, s (breit), 1 H, N-; 3,15, t, 7 Hz, 2 H; 1,63, qi, 7 Hz, 2 H; 1,45, hx, 7 Hz, 2 H; 0,97, t, 7 Hz, 3 H.

#### 4.1.1.6 Isolierung von Nebenprodukten bei der Dehalogenierung von 1,2-Dichlorbenzol mit Natrium und Butylamin in *n*-Hexan

1,2 ml 1,2-Dichlorbenzol = 1,56 g = 10,6 mmol  $\hat{=}$  21,2 mmol Cl

10  $\hat{=}$  212 mmol Natrium = 4,83 g  $\hat{=}$  19,4 g Dispersion

2  $\hat{=}$  42,4 mmol *n*-Butylamin = 3,10 g = 4,2 ml

10 000 ppm  $\hat{=}$  156 g Lösung  $\hat{=}$  236 ml *n*-Hexan

In einem trockenen Rundkolben werden unter Stickstoff 1,56 g 1,2-Dichlorbenzol in 236 ml *n*-Hexan vorgelegt, auf 40 °C erwärmt und unter Rühren 19,4 g einer 25%igen Natriumdispersion auf Calciumsilikat im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Anschließend werden 4,2 ml *n*-Butylamin eingespritzt und 20 Minuten bei 40 °C gerührt. Es wird von außen mit Eiswasser gekühlt und die Reaktion durch Einwerfen von Eisstücken beendet. Es wird vom Calciumsilikat abfiltriert und der Filterkuchen mit *n*-Hexan gewaschen. Die wässrige Phase ist gelb und die organische Phase orange gefärbt. Die organische Phase wird mit 2 N Natronlauge gewaschen, die farblos bleibt. Anschließend wird die organische Phase mit 6 N Salzsäure gewaschen. Dadurch wird die organische Phase nahezu entfärbt, während die wässrige Phase eine grüne Farbe aufweist. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet

und nach Abziehen des Lösungsmittels 121 mg eines braunen Öls erhalten, das als Org.n bezeichnet wird. Die wässrige saure Phase wird mit Natriumhydroxid alkalisch gemacht und zweimal mit je 10 ml MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Es resultierten 356 mg eines dunkelbraunen Öls, das als Org.alk bezeichnet wird.

**4.1.1.6.1 N-Butylcarbazol** Isolierung aus Org.n durch Chromatographieren an 12 g Kieselgel mit Hexan:Toluol, 10:1. Es werden 35 mg (= 0,158 mmol) erhalten. Die Ausbeute beträgt 1,5 % .

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 3053 (w), 2953 (s), 2927 (s), 2868 (m), 1592 (m), 1483 (s), 1463 (s), 1452 (s), 1378 (m), 1349 (m), 1326 (m), 1213 (m), 750 (vs), 725 (s).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 225 (4,0), 224 (6,9), 223 (31,9), 182 (9,4), 181 (14,8), 180 (100), 153 (3,2), 152 (9,6), 151 (3,1).

**MS-Hochauflösung:** ber.: 223,136100; gef.: 223,135941 (Abw. = 0,7 ppm)

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 8,10, ddd, <sup>3</sup>*J* = 7,5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1 Hz, <sup>5</sup>*J* = 0,5 Hz, 2 H, 4- und 5-; 7,46, td, <sup>3</sup>*J* = 8 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1 Hz, 2 H; 7,43, m, 2 H; 7,22, td, 8 Hz, 1,5 Hz, 2 H; 4,29, t, <sup>3</sup>*J* = 7 Hz, 2 H; 1,84, qi, 7 Hz, 2 H; 1,39, hx, 7 Hz, 2 H; 0,93, t, <sup>3</sup>*J* = 7,5 Hz, 3 H, Methyl-.

**<sup>13</sup>C-NMR:** BB, DEPT, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 140,5 (C), 125,5 (CH), 123 (C), 120 (CH), 118,5 (CH), 109 (CH), 43 (CH<sub>2</sub>), 31 (CH<sub>2</sub>), 20,5 (CH<sub>2</sub>), 14 (CH<sub>3</sub>).

**4.1.1.6.2 N-Butylanilin** Isolierung aus Org.alk durch Chromatographieren an 35 g Kiesegel mit *n*-Hexan:Toluol, 2:1. Es werden 58 mg (= 0,389 mmol) erhalten. Die Ausbeute beträgt 3,7 % .

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 3408 (m), 3052 (m), 3020 (w), 2956 (s), 2928 (s), 2868 (s), 1604 (vs), 1508 (vs), 1476 (m), 1320 (m), 1264 (m), 748 (s), 692 (s).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 151 (2,4), 150 (4,6), 149 (22,2), 108 (2,5), 107 (12,3), 106 (100), 78 (4,9), 77 (19,7).

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 7,17, dd, <sup>3</sup>*J* = 8,5 Hz, <sup>3</sup>*J* = 7,5 Hz, 2 H, *meta*-; 6,66, tt, <sup>3</sup>*J* = 7,5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1 Hz, 1 H, *para*-; 6,60, dd, <sup>3</sup>*J* = 8,5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1 Hz, 2 H, *ortho*-; 3,55, s (breit), 1 H, N-; 3,10, t, <sup>3</sup>*J* = 7 Hz, 2 H; 1,6, qi, <sup>3</sup>*J* = 7 Hz, 2 H; 1,45, hx, <sup>3</sup>*J* = 7 Hz, 2 H; 0,95, t, <sup>3</sup>*J* = 7 Hz, 3 H, Methyl-.

**4.1.1.6.3 1,3-Di(N-butylamino)-benzol** Isolierung aus Org.alk durch mehrmaliges Chromatographieren an Kieselgel: mit Hexan:Toluol, 2:1 und Übergang zu MTB-Ether, Petrolether:Toluol:MTB, 18:1:1 und Übergang zu MTB-Ether, Toluol:MTB-Ether, 4:1 und Hexan:Toluol:MTB-Ether, 10:10:1. Mit Chromatographieren der Mischfraktionen mit Methylenchlorid an Kieselgel werden 19 mg (= 0,086 mmol) erhalten. Die Ausbeute beträgt 0,8 % .

**FT-IR (CHCl<sub>3</sub>):**  $\tilde{\nu}$  = 2999 (m), 2960 (vs), 2930 (vs), 2873 (s), 1614 (s), 1582 (s), 1466 (s), 1366 (m), 1261 (m), 1136 (m).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 222 (1,1), 221 (4,6), 220 (31,2), 179 (1,6), 178 (17,0), 177 (100).

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 6,90, t, <sup>3</sup> $J$  = 8,4 Hz, 1 H, 5-; 5,95, dd, <sup>3</sup> $J$  = 8,4 Hz, <sup>4</sup> $J$  = 2 Hz, 2 H, 4- und 6-; 5,85, t, <sup>4</sup> $J$  = 2 Hz, 1 H, 2-; 3,5, s (breit), 2 H, N-; 3,02, t, <sup>3</sup> $J$  = 7 Hz, 4 H; 1,53, qi, <sup>3</sup> $J$  = 7 Hz, 4 H; 1,35, hx, <sup>3</sup> $J$  = 7 Hz, 4 H; 0,88, t, <sup>3</sup> $J$  = 7 Hz, 6 H.

**4.1.1.6.4 1,9-Di(N-butylamino)-carbazol** Isolierung aus Org.n durch mehrmaliges Chromatographieren an Kieselgel mit Hexan:Toluol, 10:1 und Übergang zu MTB-Ether, Hexan:Toluol, 2:1 und Umkristallisieren aus *n*-Hexan. Es werden 6 mg (= 0,0212 mmol) erhalten. Die Ausbeute beträgt 0,2 % .

**FT-IR (CHCl<sub>3</sub>):**  $\tilde{\nu}$  = 2999 (m), 2961 (s), 2931 (s), 2874 (s), 1591 (vs), 1506 (m), 1465 (vs), 1340 (m), 1298 (m), 1156 (m).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 295 (3,6), 294 (15,6), 293 (1,6), 252 (8,9), 251 (100), 207 (2,1), 195 (1,6), 193 (2,8), 180 (3,4), 104 (2,3).

**MS-Hochauflösung:** ber.: 294,209599 gef.: 294,209564 (Abw. = 0,1 ppm)

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 7,91, dt, <sup>3</sup> $J$  = 8 Hz, <sup>4</sup> $J$  = 1 Hz, 1 H, 8-; 7,35, t, <sup>3</sup> $J$  = 8 Hz, 1 H, 3-; 6,82, dd, <sup>3</sup> $J$  = 8 Hz, <sup>4</sup> $J$  < 1 Hz, 1 H, 2-; 6,49, dd, <sup>3</sup> $J$  = 8 Hz, <sup>4</sup> $J$  < 1 Hz, 1 H, 4-; 4,5, s (breit), 2 H, N- und N'-; 4,27, t, 7 Hz, 2 H; 3,38, t, 7 Hz, 2 H; 1,85, m, 4 H; 1,56, hx, 7 Hz, 2 H; 1,40, hx, 7 Hz, 2 H; 1,03, t, 7 Hz, 3 H; 0,93, t, 7 Hz, 3 H.

#### 4.1.1.7 Isolierung von Nebenprodukten bei der Dehalogenierung von 1,4-Dichlorbenzol mit Natrium und Butylamin in *n*-Hexan

2,94 g 1,4-Dichlorbenzol = 20 mmol  $\hat{=}$  40 mmol Cl

5  $\overset{\text{äq}}{\text{Cl}}$   $\hat{=}$  212 mmol Natrium = 4,6 g  $\hat{=}$  18,4 g Dispersion

2  $\overset{\text{äq}}{\text{Cl}}$   $\hat{=}$  80 mmol *n*-Butylamin = 5,85 g = 7,9 ml

10 000 ppm  $\hat{=}$  294 g Lösung  $\hat{=}$  446 ml *n*-Hexan

In einem trockenen Rundkolben werden unter Stickstoff 2,94 g 1,4-Dichlorbenzol in 446 ml *n*-Hexan vorgelegt, auf 40 °C erwärmt und unter Rühren 18,4 g einer 25%igen Natriumdispersion auf Calciumsilikat im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Anschließend werden 7,9 ml *n*-Butylamin zugetropft und 30 Minuten bei 40 °C gerührt. Es wird von außen mit Eiswasser gekühlt und die Reaktion durch Gießen auf Eisstücke beendet. Nach Auflösung des überschüssigen Natriums wird vom Silikat abfiltriert, die Phasen getrennt und die wässrige Phase bis zur Farblosigkeit mit *n*-Hexan gewaschen. Die organische Phase wird als Org.alles bezeichnet. Ein GC-FID zeigt eine große Übereinstimmung mit der Reaktion von 1,2- und 1,3-Dichlorbenzol mit 10  $\overset{\text{äq}}{\text{Cl}}$  Natrium und 2  $\overset{\text{äq}}{\text{Cl}}$  *n*-Butylamin. Es fehlen die Peaks, die den Carbazolderivaten zuzuordnen wären. Org.alles wird zweimal mit je 30 ml 6 N Salzsäure gewaschen; die gewaschene organische Phase wird mit Org.n bezeichnet. Die vereinigten sauren wässrigen Phasen werden mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht und dreimal mit je 20 ml MTB-Ether gewaschen. Die vereinigten Etherphasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das resultierende schwarze Öl (738 mg) wird mit Org.alk bezeichnet.

**4.1.1.7.1 Butyldiphenylamin** Isolierung aus Org.n durch Chromatographieren an 30 g Kieselgel mit Hexan:Toluol, 10:1. Es werden 15 mg (= 0,67 mmol) erhalten. Die Ausbeute beträgt 0,3% .

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 3086 (w), 3059 (m), 2957 (s), 2930 (s), 2871 (m), 1589 (vs), 1496 (vs), 1468 (m), 1364 (s), 1243 (s), 872 (m), 747 (vs), 694 (vs).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 226 (5,3), 225 (28,9), 224 (1,0), 184 (1,4), 183 (14,8), 182 (100), 168 (2,9), 167 (6,0), 166 (1,3), 105 (1,6), 104 (7,0), 91 (2,0), 77 (11,1).

**MS-Hochauflösung:** ber.: 225,151750 gef.: 225,151749 (Abw. = 0,0 ppm)

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta = 7,25$ , dd,  $^3J = 8,8$  Hz,  $^3J = 7,4$  Hz, 4 H; 6,98, dd,  $^3J = 8,8$  Hz,  $^4J = 1,2$  Hz, 4 H; 6,93, tt,  $^3J = 7,4$  Hz,  $^4J = 1,2$  Hz, 2 H; 3,68, t, 7,5 Hz, 1,65, m, 2 H; 1,35, hx, 7,3 Hz, 0,92, t,  $^3J = 7,3$  Hz, 3 H, Methyl-.

#### 4.1.1.8 Isolierung von Nebenprodukten bei der Dehalogenierung von 1,3-Dichlorbenzol mit Natrium in *n*-Butylamin

0,30 g 1,3-Dichlorbenzol = 2,04 mmol  $\hat{=}$  4,08 mmol Cl  
5  $\hat{\text{äq}}_{\text{Cl}}$   $\hat{=}$  20,2 mmol Natrium = 469 mg  $\hat{=}$  1,04 g Dispersion  
2  $\hat{\text{äq}}_{\text{Cl}}$   $\hat{=}$  42,4 mmol *n*-Butylamin = 3,10 g = 4,2 ml  
10%  $\hat{=}$  3 g Lösung  $\hat{=}$  3 ml *n*-Butylamin = 10  $\hat{\text{äq}}_{\text{Cl}}$

In einem trockenen Rundkolben werden unter Stickstoff 1,04 g einer 45 %igen Natriumdispersion in Paraffin in 3 ml *n*-Butylamin vorgelegt und unter Rühren das Dichlorbenzol in 1 ml *n*-Butylamin eingespritzt, wobei es zu einer leichten Erwärmung kommt, und 20 Minuten gerührt. Es wird von außen mit Eiswasser gekühlt und die Reaktion durch Einspritzen von 3 ml Wasser beendet. Der dabei gebildete weiße Niederschlag geht nach Zugabe von 5 ml *n*-Hexan und 5 ml Wasser in Lösung. Es wird mit 6 N Salzsäure angesäuert, die Phasen getrennt und die organische Phase mit 2 N Salzsäure gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und 435 mg eines leicht gelben Öls erhalten, das mit Org.n bezeichnet wird. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht und zweimal mit je 10 ml MTB-Ether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten Etherphase und Abziehen des Lösungsmittels werden 118 mg eines schwarzen Öls erhalten.

**4.1.1.8.1 Butyl-phenyl-(*ortho*-N-butylaminophenyl)-amin** Isolierung aus Org.n durch Chromatographieren mit Methylcyclohexan an Kieselgel und Übergang zu MTB-Ether.

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu} = 3411$  (m), 3062 (m), 3036 (m), 2956 (vs), 2928 (vs), 2870 (s), 1599 (vs), 1513 (vs), 1497 (vs), 1462 (s), 1362 (s), 1323 (s), 1278 (s), 1159 (s), 1142 (s), 745 (vs), 692 (s).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 298 (2,5), 297 (17,8), 296 (73), 282 (2,7), 281 (9,9), 254 (20,0), 253 (100), 240 (7,9), 239 (15,4), 222 (3,5), 221 (13,7), 197 (11,6), 196 (25,8), 195 (83,4), 182 (15,2), 147 (18,0), 92 (25,1), 91 (14,2), 73 (37,8).

**MS-Hochauflösung:** ber.: 296,225249 gef.: 296,225403 (Abw. = -0,5 ppm)

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta = 7,18$ , td,  $^3J = 7,5$  Hz,  $^4J = 1,6$  Hz, 1 H; 7,15, dd 8,8 Hz, 7,3 Hz, 2 H; 7,01 Hz, dd,  $^3J = 7,5$  Hz,  $^4J = 1,6$  Hz, 1 H; 6,70, tt, 8,3 Hz, 1,2 Hz, 2 H; 6,68, td, 7,5 Hz, 1,5 Hz, 1 H; 6,58, dd, 8,8 Hz, 1,1 Hz, 2 H; 4,15, s(breit), 1 H, N-; 3,49, t, 7,8 Hz, 2 H, N-Methylen-; 3,10, t, 7,1 Hz, 2 H, NH-Methylen-; 1,6, m, 4 H; 1,35, m, 4 H; 0,93, t, 7,2 Hz, 3 H; 0,88, t, 7,0 Hz, 3 H.

#### 4.1.1.9 Isolierung von Zwischenprodukten bei der Dehalogenierung der drei Dichlorbenzole mit Natrium und Butylamin in *n*-Hexan durch Abbruch der Reaktion nach einer Minute

Jeweils ca. 1000 mg einer Dispersion von 25 % Natrium auf Calciumsilikat werden in einem trockenen Zweihalskolben unter Argon vorgelegt, eine 10prozentige Lösung des jeweiligen Dichlorbenzols in *n*-Hexan zugegeben und mit Eis/Kochsalz auf -10 °C gekühlt. Die Menge des Dichlorbenzols wird so bemessen, daß 4 <sup>äq</sup>/<sub>Cl</sub> Natrium vorhanden sind. Die Reaktion wird durch Einspritzen von 1 <sup>äq</sup>/<sub>Cl</sub> *n*-Butylamin gestartet. Die Innentemperatur steigt innerhalb von ca. 15 Sekunden auf bis zu 40 °C und sinkt schnell wieder ab. Nach einer Minute wird die Reaktion durch Zugabe von Eis beendet. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase jeweils einmal mit ca. 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Es werden jeweils ca. 200 mg eines braunen Öls erhalten. Die weitere Aufarbeitung erfolgt durch Chromatographieren an Kieselgel.

**4.1.1.9.1 *ortho*-N-Butylaminochlorbenzol** Isolierung nach der Umsetzung von 1,3-Dichlorbenzol. Das Laufmittel ist Petrolether:Toluol, 10:1. Es werden 17,4 mg ( $\hat{=}$  0,095 mmol) erhalten. Bei einer eingesetzten Menge von 1,87 mmol Dichlorbenzol beträgt die Ausbeute 5,1 %. Quantitative GC-FID-Analyse ergibt hier einen Wert von 5,0 % Produktbildung. Nach der Umsetzung von 1,2-Dichlorbenzol wird ebenfalls *ortho*-N-Butylaminochlorbenzol erhalten. Auf eine Isolierung über GC-MS hinaus wird aber verzichtet. Quantitative GC-FID-Analyse ergibt hier einen Wert von 4,9 % Produktbildung.

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu} = 3420$  (m), 3068 (w), 2956 (s), 2928 (s), 2872 (m), 1600 (vs), 1512 (s), 1480 (m), 1460 (m), 1324 (m), 1032 (m), 740 (s).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 186 (1,2), 185 (6,6), 184 (2,8), 183 (20,3), 182 (1,2), 154 (1,4), 152 (1,5), 143 (3,5), 142 (32,5), 141 (8,6), 140 (100), 78 (3,0), 77 (13,6).

**MS-Hochauflösung:** ber.: 183,081477; gef.: 183,081497, (Abw. = -0,1 ppm)

**<sup>1</sup>H-NMR:** 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 7,23, dd, 7,0 Hz + 1,5 Hz, 1 H; 7,13, ddd 8,3 Hz + 7,4 Hz + 1,6 Hz, 1 H; 6,65, dd, 8,2 Hz + 1,4 Hz, 1 H; 6,60, td, 7,6 Hz, 1,4 Hz, 1 H; 4,3, m, 1 H; 3,4, t, 7,1 Hz, 2 H; 1,7, qi, 7,3 Hz, 2 H; 1,5, hex, 7,4 Hz, 2 H; 0,95, t, 7,3 Hz, 3 H.

**<sup>13</sup>C-NMR:** BB, DEPT, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 144,4 (C); 129,8 (CH); 127,8 (CH); 119,0 (C); 116,9 (CH); 111,1 (CH); 43,1 (CH<sub>2</sub>); 31,5 (CH<sub>2</sub>); 20,3 (CH<sub>2</sub>); 13,9 (CH<sub>3</sub>).

**4.1.1.9.2 *meta*-N-Butylaminochlorbenzol** Isolierung aus der Umsetzung von 1,3-Dichlorbenzol. Laufmittel ist Petrolether:Toluol, 10:1. Es werden 70 mg ( $\hat{=}$  0,38 mmol) erhalten. Bei einer eingesetzten Menge von 1,87 mmol Dichlorbenzol beträgt die Ausbeute 20 %. Quantitative GC-FID-Analyse ergibt hier einen Wert von 26 % Produktbildung. Nach der Umsetzung von 1,2-Dichlorbenzol wird ebenfalls *meta*-N-Butylaminochlorbenzol erhalten. Auf eine Isolierung über GC-MS hinaus wird aber verzichtet. Quantitative GC-FID-Analyse ergibt hier einen Wert von 30 % Produktbildung.

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 3416 (m), 3073 (w), 3014 (w), 2956 (s), 2928 (s), 2872 (m), 1600 (vs), 1504 (vs), 1484 (s), 1420 (m), 1376 (m), 1296 (m), 1280 (m), 1244 (m), 1164 (m), 1144 (m), 1088 (m), 988 (m), 912 (m), 836 (m), 760 (s), 680 (s).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 186 (1,54), 185 (7,38), 184 (3,06), 183 (19,53), 182 (1,13), 143 (3,31), 142 (30,75), 141 (8,77), 140 (100), 139 (1,51), 113 (2,71), 112 (2,81), 111 (6,55), 106 (1,29), 105 (4,17).

**MS-Hochauflösung:** ber.: 183,081589; gef.: 183,081467 (Abw. = -0,6 ppm)

**<sup>1</sup>H-NMR:** 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 0,95, t, 7,3 Hz, 3 H; 1,41, hex, 7,4 Hz, 2 H; 1,58, pe, 7,2 Hz, 2 H; 3,07, t, 7,1 Hz, 2 H; 3,65, s(breit), 1 H; 6,44, dd, 7,9 Hz + 2,1 Hz, 1 H; 6,55, t, 2,1 Hz, 1 H; 6,63, dd, 7,9 Hz + 2,1 Hz, 1 H.

<sup>13</sup>C-NMR: BB, DEPT, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta = 149,6$  (C); 134,9 (C); 130,1 (CH); 116,5 (CH); 111,9 (CH); 110,8 (CH); 43,5 (CH<sub>2</sub>); 31,4 (CH<sub>2</sub>); 20,7 (CH<sub>2</sub>); 13,7 (CH<sub>3</sub>).

**Elementaranalyse:**



ber.: C 65,390 % H 7,683 % N 7,626 %

gef.: C 65,327 % H 7,396 % N 7,258 %

**4.1.1.10 Isolierung von Zwischenprodukten bei der Dehalogenierung der drei Dichlorbenzole mit Natrium und Butylamin in *n*-Hexan durch Verwendung von Natrium im Unterschuß**

Jeweils ca. 250 mg einer Dispersion von 25 % Natrium auf Calciumsilikat werden in einem trockenen Zweihalskolben unter Argon vorgelegt, eine 10prozentige Lösung des jeweiligen Dichlorbenzols in *n*-Hexan zugegeben und mit Eis/Kochsalz auf  $-10$  °C gekühlt. Die Menge des Dichlorbenzols wird so bemessen, daß 1,1 <sup>äq</sup>/Cl Natrium vorhanden sind. Die Reaktion wird durch Einspritzen von 2 <sup>äq</sup>/Cl *n*-Butylamin gestartet. Die Innentemperatur bleibt nahezu konstant. Nach 5 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von Eis beendet. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase jeweils einmal mit ca. 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Es werden jeweils ca. 200 mg eines braunen Öls erhalten. Die weitere Aufarbeitung erfolgt durch Chromatographieren an Kieselgel.

**4.1.1.10.1 *para*-N-Butylaminochlorbenzol** Isolierung aus der Umsetzung von 1,4-Dichlorbenzol. Laufmittel ist Petrolether:Toluol, 10:1. Es werden 110 mg ( $\hat{=}$  0,60 mmol) erhalten. Bei einer eingesetzten Menge von 5,89 mmol Dichlorbenzol beträgt die isolierte Ausbeute 10,2 %. Quantitative GC-FID-Analyse ergibt hier einen Wert von 15 % Produktbildung.

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu} = 3416$  (m), 3088 (w), 3052 (w), 3024 (w), 2956 (s), 2928 (s), 2872 (m), 1600 (s), 1500 (vs), 1400 (m), 1376 (w), 1316 (m), 1292 (m), 1260 (m), 1176 (m), 1140 (w), 1092 (m), 812 (s).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 185 (10,7), 184 (8,65), 183 (22,4) 143 (7,0), 142 (36,6), 141 (12,8), 140 (100), 127 (7,3), 112 (7,1), 111 (10,3).

**MS-Hochauflösung:** ber.: 183,081477; gef.: 183,081467 (Abw. = 0,1 ppm)



<sup>1</sup>H-NMR: 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta = 7,1$ , dt, 8,9 Hz + 2,7 Hz, 2 H; 6,5, dt, 8,9 Hz, 2,7 Hz, 2 H; 3,6, s(breit), 1 H; 3,06, t, 7,2 Hz, 2 H; 1,58, qi, 7,2 Hz, 2 H; 1,41, h, 7,4 Hz, 2 H, 0,95, t, 7,4 Hz, 3 H.

<sup>13</sup>C-NMR: BB, DEPT, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta = 147,1$  (C); 129 (CH); 121,5 (C); 113,7 (CH); 43,8 (CH<sub>2</sub>); 31,6 (CH<sub>2</sub>); 20,3 (CH<sub>2</sub>); 14 (CH<sub>3</sub>).

**Elementaranalyse:**



ber.: C 65,390 % H 7,683 % N 7,626 %

gef.: C 65,282 % H 7,377 % N 7,559 %

## 4.1.2 Natriumdispersionen

### 4.1.2.1 Darstellung einer rieselfähigen, trockenen 25-prozentigen Natriumdispersion auf Calciumsilikat

Natrium wird unter Petrolether in Stücke mit Kantenlängen unter 8 mm geschnitten. Die Stücke werden unter Argon abgetupft und getrocknet. 40 g werden unter Argon abgewogen und mit 120 g trockenem Calciumsilikat im 500 ml Mahlbecher einer Retsch-Kugelmühle S 1 10 Minuten mit 4 Stahlkugeln, 40 mm Durchmesser, bei höchster Stufe gemahlen. Da das Produkt pyrophor ist, wird der geschlossene Mahlbecher mindestens eine Stunde in der Mühle gelassen, um abzukühlen. Das erhaltene dunkelgraue bis schwarze Pulver muß unter Argon gehandhabt werden. Größere Mengen entzünden sich an der Luft. Eine Spatelspitze (ca. 20 mg) des Pulvers läuft an der Luft nur langsam weiß an, ohne daß die Wärmeentwicklung ausreicht, eine Entzündung zu verursachen. Bei Wasserkontakt erfolgt Verpuffung.

### 4.1.2.2 Darstellung einer nicht pyrophoren Natriumdispersion mit Hartparaffin

9 g Calciumsilikat Schleifstaub, 3 g unter Petrolether frisch geschnittene, abgetupfte Natriumstückchen mit einer maximalen Kantenlänge von 4 mm und 0,13 g Hartparaffin werden unter Argon im 50-ml Mahlbecher einer Retsch-Kugelmühle S 1 30 Minuten auf höchster Stufe vermahlen. Das resultierende fast schwarze Pulver entzündet sich auch in Mengen um 1 g an der Luft nicht, läuft insbesondere bei erhöhter Luftfeuchtigkeit aber grau-weiß an. Bei Wasserkontakt erfolgt ebenso wie mit einer paraffinfreien Dispersion Verpuffung.

### 4.1.2.3 Darstellung einer äußerst pyrophoren Natriumdispersion mit Stearylamin

9 g Calciumsilikat Schleifstaub, 3 g unter Petrolether frisch geschnittene, abgetupfte Natriumstückchen mit einer maximalen Kantenlänge von 4 mm und 0,13 g Stearylamin werden unter Argon im 50-ml Mahlbecher einer Retsch-Kugelmühle S 1 30 Minuten auf höchster Stufe vermahlen. Das resultierende fast schwarze Pulver entzündet sich auch in kleinen Mengen bei Luftzutritt sofort. Ein Versuch mit Wasser ist also nicht möglich.

## 4.1.3 Darstellung benötigter Chemikalien

### 4.1.3.1 Darstellung von Mono- und Dichlorbiphenylen

Verwendete Chemikalien:

Stoffmenge	$m$ bzw. $V$	Name
0,075 mol	12,15 g	$x, y$ -Dichloranilin
bzw 0,075 mol	9,57 g	$x$ -Chloranilin
0,113 mol	9,57 g	Kaliumnitrit
0,36 mol	30 ml	konz. Salzsäure
3,75 mmol	0,99 g	18-Krone-6
0,45 mol	45 g	Kaliumacetat
8,5 mol	750 ml	Benzol

0,075 mol des Chlor- bzw. Dichloranilins werden in einem 150-Milliliter Dreihalskolben mit Tropftrichter, Innenthermometer und Gasableitungsrohr in 30 ml konzentrierter Salzsäure unter Rühren suspendiert und eine halbe Stunde weitergerührt, so daß die Bildung des Hydrochlorids anhand dessen weißer Färbung beobachtet wird. Es wird mit Eis/Kochsalz von außen auf  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und  $1,5\text{ äq}/\text{Cl}$  Kaliumnitrit (= 0,113 mol, 9,57 g) in 15 ml Wasser so langsam zugetropft ( $\hat{=}$  1 Tropfen in 5 s), daß die Temperatur nicht über  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  steigt. Anschließend wird noch eine halbe Stunde weitergerührt.

0,99 g 18-Krone-6 werden in 750 ml Benzol gelöst und auf  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dazu werden die oben hergestellte Diazosalzlösung und eine Lösung von 45 g Kaliumacetat in 125 ml Wasser gegeben, das Eisbad entfernt und 2 Stunden kräftig gerührt. Die anfangs hellgelbe organische Phase färbt sich innerhalb dieser Zeit tiefrot. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit Wasser und MTB-Ether in einen Scheidetrichter überführt, die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase einmal

mit 100 ml ges. Kochsalzlösung und dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Von der mit Natriumsulfat getrockneten Lösung werden die Lösungsmittel abgezogen, wodurch ein tiefrotes bis schwarzes Öl erhalten wird. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an der 40-fachen Menge Kieselgel mit *n*-Hexan gereinigt.

**4.1.3.1.1 Darstellung von 2-Chlorbiphenyl** Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 6,34 g ( $\hat{=}$  0,034 mol) eines farblosen Öls erhalten. Die Ausbeute beträgt 45 % .

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 3056 (s), 3028 (m), 1952 (m), 1592 (m), 1580 (m), 1496 (m), 1468 (vs), 1448 (s), 1424 (vs), 1128 (s), 1072 (s), 1036 (vs), 1008 (s), 748 (vs), 724 (s), 700 (vs), 680 (s).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 191 (4,5), 190 (35,3), 189 (14,4), 188 (100), 187 (1,2), 154 (3,1), 153 (18,3), 152 (33,2), 151 (8,8), 150 (3,7), 127 (3,1), 126 (3,6), 77 (2,2), 76 (12,2), 75 (3,5).

**MS-Hochauflösung:** ber.: 188,039278; gef.: 188,039337 (Abw. = -0,3 ppm)

**<sup>1</sup>H-NMR:** 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 7,465, dd, 7,1 Hz + 1,9 Hz, 1 H; 7,43, m, 3 H; 7,42 - 7,32, m, 3 H; 7,30, td, 7,3 Hz + 1,6 Hz, 1 H; 7,265, td, 7,1 Hz + 2,5 Hz, 1 H.

**<sup>13</sup>C-NMR:** APT, 50 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 140,5 (-) C-1; 139,4 (-) C-1'; 132,5 (-) C-2; 131,4 (+) C-3; 129,9 (+) C-4; 129,4 (+) C-3' und C-5'; 128,5 (+) C-6; 128,0 (+) C-2' und C-6'; 127,6 (+) C-4'; 126,8 (+) C-5.

**Elementaranalyse:**

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Cl

ber.: C 76,398 H 4,809

gef.: C 76,967 H 4,788

**4.1.3.1.2 Darstellung von 3-Chlorbiphenyl** Der  $R_F$ -Wert des Produktes liegt bei 0,37. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 8,33 g ( $\hat{=}$  0,0441 mol) eines farblosen Öls erhalten. Die Ausbeute beträgt 59 %.

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 3063 (m), 3033 (m), 1594 (s), 1566 (s), 1474 (s), 1462 (m), 1406 (s), 1099 (m), 1082 (m), 1046 (m), 882 (m), 794 (s), 754 (vs), 696 (vs).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 191 (4,0), 190 (30,6), 189 (15,6), 188 (100), 187 (1,52), 155 (2,1), 154 (4,9), 153 (31,6), 152 (56,2), 151 (17,8), 150 (8,8), 128 (2,0), 127 (6,8), 126 (9,2), 125 (2,8), 77 (12,1), 76 (19,8), 75 (13,3).

**MS-Hochauflösung:** ber.: 188,039278; gef.: 188,038956 (Abw. = 1,7 ppm)

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 7,57, m, 3 H; 7,48, m, 1 H;

**<sup>1</sup>H-NMR:** 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 7,56, t, 1,9 Hz, 1 H; 7,54, m, 2 H; 7,43, m, 3 H; 7,35, m, 2 H; 7,30, dt, 7,9 Hz + 1,7 Hz, 1 H.

**<sup>13</sup>C-NMR:** BB, DEPT, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 143,1 (C), 139,8 (C), 134,6 (C), 130,0 (CH), 128,9 (CH), 127,8 (CH), 127,28 (CH), 127,24 (CH), 127,1 (CH), 125,3 (CH).

**Elementaranalyse:** C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Cl  
ber.: C 76,398 H 4,809  
gef.: C 76,228 H 4,788

**4.1.3.1.3 Darstellung von 4-Chlorbiphenyl** Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 8,16 g ( $\hat{=}$  0,0433 mol) farblose Nadelchen erhalten. Die Ausbeute beträgt 58 % . Der Schmelzpunkt liegt bei 76 °C.

**FT-IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3064 (w), 3032 (w), 1656 (w), 1640 (w), 1592 (w), 1476 (s), 1448 (m), 1400 (m), 1100 (s), 1004 (s), 832 (vs), 756 (vs), 688 (s).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 191 (4,6), 190 (32,6), 189 (13,8), 188 (100), 154 (3,6), 153 (28,2), 152 (48,0), 151 (13,0), 149 (1,9), 128 (1,3), 127 (4,9), 126 (5,2), 125 (2,0).

**MS-Hochauflösung:** ber.: 188,039278; gef.: 188,039322 (Abw. = -0,2 ppm)

**<sup>1</sup>H-NMR:** 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 7,54, dd, <sup>3</sup>J = 7 Hz, <sup>4</sup>J = 1,3 Hz, 2 H, 2'- und 6'-; 7,5, d, <sup>3</sup>J = 8,6 Hz, 2 H, 2- und 6-; 7,43, t, <sup>3</sup>J = 7,2 Hz, 2 H, 3'- und 5'-; 7,39, d, <sup>3</sup>J = 8,6 Hz, 2 H, 3- und 5-; 7,35, tt, <sup>3</sup>J = 7,4 Hz, <sup>4</sup>J = 1,3 Hz, 1 H, 4'.

**<sup>13</sup>C-NMR:** APT, 50 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 140,0 (-) C-1'; 139,7 (-) C-1; 133,4 (-) C-4; 129,1 (+); 128,4 (+); 127,6 (+); 127,1 (+).

**Elementaranalyse:** C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Cl  
ber.: C 76,398 H 4,809  
gef.: C 76,345 H 4,6481

**4.1.3.1.4 Darstellung von 2,4-Dichlorbiphenyl** Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 11,98 g ( $\hat{=}$  0,0537 mol) eines farblosen Öls erhalten. Die Ausbeute beträgt 72 % .

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 3080 (m), 3063 (m), 3031 (m), 1603 (m), 1588 (s), 1552 (m), 1466 (vs), 1445 (s), 1376 (s), 1105 (s), 1074 (s), 1008 (s), 869 (m), 813 (vs), 763 (vs), 716 (m), 699 (vs).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 227 (1,58), 226 (10,3), 225 (8,5), 224 (61,7), 223 (14,0), 222 (100), 189 (1,1), 188 (4,1), 187 (3,3), 186 (10,2), 153 (10,2), 152 (84,9), 151 (22,7), 150 (16,7), 127 (1,5), 126 (7,2), 125 (3,9), 94 (3,7), 93 (10,9), 76 (11,9), 75 (17,9), 74 (13,0).

**MS-Hochauflösung:** ber.: 222,000306; gef.: 222,000153 (Abw. = 0,7 ppm)

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 7,49, dd,  $^3J$  = 1,7 Hz,  $^4J$  = 0,7 Hz, 1 H, H-5; 7,42, m, 5 H, H-2',3',4'; 7,29, d,  $^3J$  = 1,7 Hz, 1 H, H-6; 7,28, d,  $^4J$  = 0,7 Hz, 1 H, H-3.

**<sup>13</sup>C-NMR:** BB, DEPT, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 139,10 (C), 138,32 (C), 133,69 (C), 133,27 (C), 132,09 (CH), 129,69 (CH), 129,34 (CH), 128,17 (CH), 127,91 (CH), 127,14 (CH).

<b>Elementaranalyse:</b>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>
ber.:	C 64,604 H 3,615
gef.:	C 64,593 H 3,496

#### 4.1.3.2 Darstellung von *n*-Dodecylchlorid

Die Darstellung erfolgt gemäß einer Arbeitsvorschrift von LANDINI durch S<sub>N</sub>-Reaktion des Alkohols mit Salzsäure unter Phasentransferkatalyse.[155]

Verwendete Chemikalien:

Stoffmenge	<i>m</i> bzw. <i>V</i>	Name
0,1 mol	18,6 g	Dodecanol
0,0025 mol	0,91 g	Hexadecyltrimethylammoniumbromid
2,5 mol	205 ml	konz. Salzsäure

zur Aufarbeitung:

100 ml	ges. Kochsalzlösung
500 ml	Wasser
ca. 600 ml	Petrolether
10 ml	<i>n</i> -Amylalkohol
50 ml	Natriumcarbonatlösung (10 % aq.)
30 ml	Methanol
	Natriumsulfat (sicc)
800 g	Kieselgel

Die oben erwähnten Chemikalien werden über Nacht rückflussiert. Wie die Beobachtung einer milchigen Trübung zeigt, bildet sich die geplante Emulsion. Nach 16 Stunden ist die Emulsion dickflüssig. Eine Phasentrennung wird erst durch Zugabe von 100 ml gesättigter Kochsalzlösung und 500 ml Wasser erreicht. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 ml Petrolether, dem jeweils einige Milliliter *n*-Amylalkohol zugesetzt sind, gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml 10-prozentiger Natriumcarbonatlösung gewaschen; Phasentrennung erfolgt hier erst nach Zugabe von 30 ml Methanol. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und mit 50 g Kieselgel filtriert. Nach Einrotieren bleiben 29 g eines klaren, farblosen Öls zurück. Das Öl wird bei 3 Torr destilliert. Bei 27 °C gehen 10 g *n*-Pentanol über. Bei 100–103 °C gehen 14,6 g eines Gemisches von 85 % des Produktes und 15 % (GC-FID) des Eduktes über. Durch eine Säulenfiltration an der 45-fachen Kieselgelmengemenge mit Petrolether werden 10,7 g *n*-Dodecylchlorid ( $\hat{=}$  0,052 mol) erhalten. Die Ausbeute beträgt 52 %.

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 2924 (vs), 2852 (s), 1464 (m), 720 (w), 652 (w).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 206 (3,0), 205 (2,1), 204 (7,3), 177 (1,8), 175 (4,2), 163 (2,4), 161 (5,3), 160 (3,1), 149 (2,8), 147 (6,8), 146 (3,7), 135 (5,0), 133 (14,3), 121 (15,2), 119 (38,4), 107 (38,7), 106 (19,1), 105 (49,7), 104 (22,1), 93 (55,6), 92 (38,5), 91 (100), 85 (48), 84 (40,6), 83 (50,6), 82 (29).

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, ( $\delta$ , Mult., *J* Hz, *n*, Pos.) 3,53, t, 7 Hz, 2 H, 1-; 1,77, tt, 7 Hz + 7 Hz, 2 H, 2-; 1,3, nicht aufgelöst, 18 H, 3- – 17-; 0,9, t, 7 Hz, 3 H, 18-.

### 4.1.3.3 Umsetzung von 2-Chlorbiphenyl mit Natriumdispersion in *n*-Hexan in Anwesenheit von Octadeuterodioxan

Verwendete Chemikalien:

Stoffmenge	<i>m</i> bzw. <i>V</i>	Name
0,65 mmol	122,5 mg	2-Chlorbiphenyl
1,3 mmol	109 $\mu$ l	Dioxan-D <sub>8</sub>
0,13 mmol	12,8 $\mu$ l	<i>n</i> -Butylamin
6,5 mmol	149,5 mg	Natrium (als 25 %ige Dispersion)
–	18 ml	<i>n</i> -Hexan

598 mg der Natriumdispersion werden unter Argon 10 Minuten trocken gerührt. Es werden 122,5 mg 2-Chlorbiphenyl in 18 ml *n*-Hexan zugegeben, auf 40 °C erwärmt und 109  $\mu$ l Dioxan-D<sub>8</sub> und 12,8  $\mu$ l *n*-Butylamin eingespritzt. Nach einer Stunde ist der Umsatz noch nicht vollständig, woraufhin weitere 10  $\mu$ l *n*-Butylamin eingespritzt werden. Nach Vervollständigung des Umsatzes wird das überschüssige Natrium durch Zugabe von Methanol umgesetzt. Im Gegensatz zum Reaktionsabbruch mit Wasser laufen dabei Hydrierungen des aromatischen Kerns ab, die der Birch-Reaktion ähneln. Deshalb muß das Biphenyl anschließend von den Hydrierungsprodukten befreit werden. Das erfolgt durch Chromatographieren an Kieselgel mit Petrolether und Umkristallisieren aus Petrolether.

**4.1.3.3.1 2-Deuterobiphenyl** Wird im Gemisch mit Biphenyl erhalten. Die Masse beträgt 68 mg, was einer Biphenylausbeute von 68 % entspricht.

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 3060 (m), 3032 (m), 1942 (w), 1870 (w), 1636 (w), 1616 (w), 1596 (w), 1568 (m), 1480 (s), 1428 (m), 1344 (m), 1004 (m), 904 (m), 767 (w), 728 (vs), 696 (s).

**MS (RT):** *m/z* (% d. Basispeaks) = 156 (2,6), 155 (21,6), 154 (100), 153 (32,7), 152 (22,3), 151 (6,5).

**MS-Hochauflösung:** ber.: 155,084183; gef.: 155,084527 (Abw. = 0,3 ppm)

**<sup>1</sup>H-NMR:** 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 7,59, dd, 7,5 Hz + 1,3 Hz, 3,9 H, *ortho*; 7,44, t, 7,5 Hz, 4,0 H, *meta*; 7,34, tt, 7,5 Hz + 1,3 Hz, 2,0 H, *para*.

**<sup>13</sup>C-NMR:** DEPT, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 141,3 (C), 128,75 (CH), 127,25 (CH), 127,16 (CH).

Die Intensivierung des MS-Signals bei  $m/z = 155$  um 6,5 % und die Abnahme der Intensität des  $^1\text{H}$ -Signals der 4 *ortho*-Wasserstoffatome um 2,5 % lassen auf einen Anteil an monodeuteriertem Produkt um 8 % schließen.

#### 4.1.4 Dehalogenierung durch metallisches Lithium

##### 4.1.4.1 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $10^{\text{äq/Cl}}$ Lithium und $2^{\text{äq/Cl}}$ *n*-Butylamin

34,4 mg Lithiumpulver ( $\hat{=} 4,96$  mmol) werden unter Stickstoff in einem trockenen Kolben vorgelegt und 15 Minuten trocken gerührt. 30 mg 1,3,5-Trichlorbenzol ( $\hat{=} 0,165$  mmol,  $\hat{=} 0,496$  mmol Cl) und ca. 20 mg *n*-Dodecan in 4,55 ml *n*-Hexan werden zugegeben und 98  $\mu\text{l}$  *n*-Butylamin ( $\hat{=} 0,992$  mmol) eingespritzt. Der Kolben wird sofort in das auf 50 °C geheizte Ölbad abgesenkt und eine halbe Stunde bei konstanter Temperatur gerührt. Der Rührer wird angehalten, ein halber Milliliter der schwach gelben Lösung entnommen und mit verd. Salzsäure geschüttelt, wobei die organische Phase sich entfärbt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und gaschromatographisch mit FID untersucht. Es wird kein Trichlorbenzolpeak mehr beobachtet, während der Dodecanpeak seine Fläche beibehält.

##### 4.1.4.2 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $10^{\text{äq/Cl}}$ Lithium und $1^{\text{äq/Cl}}$ *n*-Butanol und $0,1^{\text{äq/Cl}}$ *n*-Butylamin

34,4 mg Lithiumpulver ( $\hat{=} 4,96$  mmol) werden unter Stickstoff in einem trockenen Kolben vorgelegt und 15 Minuten trocken gerührt. 30 mg 1,3,5-Trichlorbenzol ( $\hat{=} 0,165$  mmol,  $\hat{=} 0,496$  mmol Cl) und ca. 20 mg *n*-Dodecan in 4,55 ml *n*-Hexan werden zugegeben und 4,9  $\mu\text{l}$  *n*-Butylamin ( $\hat{=} 0,0496$  mmol) sowie 45  $\mu\text{l}$  *n*-Butanol ( $\hat{=} 0,496$  mmol) eingespritzt. Der Kolben wird sofort in das auf 50 °C geheizte Ölbad abgesenkt und bei konstanter Temperatur gerührt. Zur Probenahme wird der Rührer angehalten, jeweils ein halber Milliliter der schwach gelben Lösung entnommen und mit verd. Salzsäure geschüttelt, wobei die organische Phase sich entfärbt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und gaschromatographisch mit FID untersucht. Peakflächenvergleiche mit dem *n*-Dodecan ergeben eine nicht umgesetzte Eduktmenge von jeweils 72 % nach 15, 30 und 60 Minuten sowie 69 % nach 120 Minuten. Nach 2 Stunden werden daher weitere 49  $\mu\text{l}$  *n*-Butylamin eingespritzt. Nach weiteren 30 Minuten ist kein Trichlorbenzol mehr nachweisbar.



## 4.2 Dehalogenierung durch *n*-Butyllithium

### 4.2.1 Versuche zum Vergleich der Reaktivitäten mit 10 000 ppm 1,3,5-TCB, $3^{\text{äq/Cl}}$ BuLi, bei 60 °C in 30 Minuten

Die in [133] vorgenommenen Untersuchungen wurden weitergeführt. Generell werden ca. 0,2 g 1,3,5-Trichlorbenzol in eine ausgeheizte Apparatur unter Stickstoff genau eingewogen und in so viel trockenem Cyclohexan gelöst, daß die Konzentration des Trichlorbenzols 10 000 ppm beträgt. Nach Erreichen einer Innentemperatur von 60 °C werden der Katalysator und das *n*-Butyllithium zugegeben und 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Eis abgebrochen, mit dreinormaler Salpetersäure angesäuert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird einmal mit 10 ml MTB-Ether gewaschen und auf 100 ml aufgefüllt. Anschließend wird in je 10 ml der wässrigen Phase die Chloridmenge nach KAINZ und RESCH bestimmt.[156] Das Chlorid wird mit einem Überschuß an Silbernitratlösung gefällt und abfiltriert. Anschließend werden die überschüssigen Silberionen mit Kaliumjodidlösung gegen Jod/Stärke zurücktitriert. Die Chloridmenge in den vereinigten organischen Phasen wird nach Auffüllen derselben auf 100 ml in je 20 ml durch Behandeln mit Natrium/Biphenyl-Reagens und Bestimmung des Chlorids in der dabei erhaltenen wässrigen Phase oder durch Eindampfen der organischen Phase, Aufschließen eines genau abgewogenen Teils davon nach WURZSCHMITT[157] und Bestimmung nach KAINZ und RESCH ermittelt.[156]

#### 4.2.1.1 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $3^{\text{äq/Cl}}$ *n*-Butyllithium und $3^{\text{äq/Cl}}$ *n*-Butylamin

In einer trockenen Apparatur wird 1,3,5-Trichlorbenzol mit  $3^{\text{äq/Cl}}$  *n*-Butyllithium und  $3^{\text{äq/Cl}}$  *n*-Butylamin umgesetzt. Nach Abbruch der Reaktion durch Zugabe von Eis wird durch Titration des Chlorids in der wässrigen Phase eine Dehalogenierung von 57 % ermittelt. Das weist darauf hin, daß Butyllithium das Amin zumindest teilweise deprotoniert und damit inaktiv wird. Die Restaktivität wird vermutlich durch Nucleophile Aromatische Substitution durch das bei der Deprotonierung entstandene Lithiumbutylamid hervorgerufen.

#### 4.2.1.2 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $3,3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ *n*-Butyllithium und $0,3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ *n*-Butylamin

1,3,5-Trichlorbenzol wird mit  $3,3^{\text{äq}}/\text{Cl}$  *n*-Butyllithium und  $0,3^{\text{äq}}/\text{Cl}$  *n*-Butylamin dehalogeniert. Da Butylamin durch das Butyllithium deprotoniert wird, wurde ein entsprechender Überschuß an Butyllithium eingesetzt, so daß  $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$  Butyllithium zur Dehalogenierung des TCB zur Verfügung stehen. So wird eine Dehalogenierung von 67% erreicht.

#### 4.2.1.3 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ *n*-Butyllithium und $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ Triethylenglycoldimethylether

In einer trockenen Apparatur werden 203,8 mg 1,3,5-Trichlorbenzol ( $\hat{=}$  3,4 mmol Cl) unter Stickstoff in 22,9 ml Cyclohexan gelöst und auf 60 °C temperiert. Es werden 1,83 ml Triethylenglycoldimethylether ( $\hat{=}$  10,1 mmol) und 0,94 ml einer 10,7molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan ( $\hat{=}$  10,1 mmol) eingespritzt. Nach 30 Minuten wird Eis zugegeben und mit halbkonzentrierter Salpetersäure angesäuert, mit MTB-Ether und Wasser in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 10 ml MTB-Ether gewaschen. Dabei ist die wässrige Phase farblos und klar, der Ether schwach gelb. Die wässrige Phase wird mit Aktivkohle gefiltert und auf 200 ml aufgefüllt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. In je 20 ml der wässrigen Phase werden durchschnittlich 0,255 mmol Chlorid gefunden, was auf die ganze Probe bezogen 76% des eingesetzten Chlors bedeutet.

#### 4.2.1.4 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ *n*-Butyllithium und $0,2^{\text{äq}}/\text{Cl}$ Titantrichlorid

In einer trockenen Apparatur werden 0,175 g 1,3,5-Trichlorbenzol ( $\hat{=}$  2,89 mmol Cl) in 20 ml trockenem, sauerstofffreien Cyclohexan gelöst, unter Stickstoff auf 60 °C erhitzt, unter Rühren 0,838 ml einer 10,7molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan ( $\hat{=}$  0,00897 mol  $\hat{=}$   $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$  +  $n_{\text{TiCl}_4}$ ) eingespritzt, was aufgrund der Viskosität der Lösung ca. 2 Minuten in Anspruch nimmt. Anschließend werden 69  $\mu\text{l}$  Titantrichlorid ( $\hat{=}$  0,626 mmol;  $\hat{=}$   $0,2^{\text{äq}}/\text{Cl}$ ;  $\hat{=}$  2,50 mol Cl) in 2,5 ml Cyclohexan eingespritzt. Dabei wird die Reaktionslösung sofort tiefschwarz. Nach 30 Minuten wird der Kolben aus dem Ölbad gehoben und sofort Eis zugegeben. Die organische Phase bleibt schwarz, die wässrige trübt sich etwas. Es wird mit halbkonzentrierter Salpetersäure

angesäuert, wobei die wässrige Phase hellgelb und die organische Phase fast farblos wird. Es wird mit MTB-Ether und Wasser in einen Scheidetrichter überführt und die organische Phase zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 10 ml MTB-Ether gewaschen. Die wässrige Phase wird auf 250 ml aufgefüllt und in je 20 ml durchschnittlich 0,392 mmol Chlorid titriert, was auf die gesamte wässrige Phase bezogen 4,894 mmol Chlorid entspricht. Nach Abzug des aus dem Titantrichlorid stammenden Chlorids bleiben 2,39 mol Chlorid organischen Ursprungs, was 83 % der eingesetzten Menge entspricht. In 0,143 g der auf 0,3435 g eingedampften, über Natriumsulfat getrockneten organischen Phasen werden nach Wurzschnitt-Aufschluß 0,205 mmol Chlorid gefunden, was auf die gesamte organische Phase bezogen 0,492 mmol entspricht. Das entspricht 17 % des eingesetzten organischen Chlors.

#### 4.2.1.5 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 3 <sup>äq</sup>/<sub>Cl</sub> *n*-Butyllithium und 0,2 <sup>äq</sup>/<sub>Cl</sub> Titantrichlorid bei Raumtemperatur

Zu 0,93 ml einer 10,7molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan ( $\hat{=}$  9,9 mmol) und 15 ml Cyclohexan werden bei Raumtemperatur 68  $\mu$ l Titantrichlorid ( $\hat{=}$  0,62 mmol) in 5 ml Cyclohexan getropft. Nach Ende der Reaktion wird auf 60 °C erwärmt und 187,6 mg 1,3,5-Trichlorbenzol ( $\hat{=}$  3,1 mmol Cl) in 4 ml Cyclohexan eingespritzt. Nach 30 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von Eis abgebrochen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit 5 ml MTB-Ether gewaschen. Es wird eine Dehalogenierung von 73 % erreicht, wie eine Chloridbestimmung in der wässrigen Phase zeigt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und 1  $\mu$ l mit GC-MS untersucht. Das Integral des Totalionenchromatogramms zeigt ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren folgende Zusammensetzung:

- Chlorbenzol (3 %) Rt = 4,28 min  
Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.
- Dichlorbenzol (4,3 %) Rt = 6,26 min  
Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.
- Butylbenzol (7 %) Rt = 6,84 min  
Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.

- Butylchlorbenzole (7,5 + 8,1 %) Rt = 8,96 und 9,04 min  
 $\frac{m}{z} = 171 (1,3); 170 (13,6); 169 (4,3); 168 (42); 139 (7,5); 133 (2,7); 126 (77); 125 (79); 103 (16,4); 91 (100); 77 (15,6).$   
 und  $\frac{m}{z} = 171 (0,7); 170 (7,5); 169 (2,2); 168 (23); 139 (3,4); 125 (100); 103 (5,8); 91 (16,7).$
- Dibutylbenzol (4,7 %) Rt = 10,66 min  
 $\frac{m}{z} = 191 (6,4); 190 (43); 148 (82); 147 (54); 133 (14,2); 105 (100); 91 (63); 77 (14,9); 57 (14,5).$
- Chlordibutylbenzol (11,5 %) Rt = 12,37 min  
 $\frac{m}{z} = 227 (1,8); 226 (12,8); 225 (6,0); 224 (32); 195 (2,7); 182 (100); 167 (4,2); 147 (72); 139 (69); 126 (32); 125 (21); 103 (36); 91 (13,7); 77 (17,2); 57 (13,1).$
- Tributylbenzol (1,3 %) Rt = 13,46 min  
 $\frac{m}{z} = 247 (4,3); 246 (21); 203 (24); 161 (100); 147 (16,4); 119 (13,3); 105 (18,7); 91 (11,3); 57 (4,5).$

#### 4.2.1.6 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 1,067 $\frac{\text{äq}}{\text{Cl}}$ *n*-Butyllithium und 0,067 $\frac{\text{äq}}{\text{Cl}}$ Titan-tetrachlorid bei Raumtemperatur

Zu 363 mg 1,3,5-Trichlorbenzol ( $\hat{=}$  6 mmol Cl) in 55 ml *n*-Hexan unter Stickstoff werden bei Raumtemperatur 4 ml einer 1,6molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan ( $\hat{=}$  6,4 mmol) und 44  $\mu\text{l}$  Titan-tetrachlorid ( $\hat{=}$  0,4 mmol) eingespritzt. Nach wenigen Minuten ist die gesamte Lösung tiefschwarz. Nach 4 Stunden wird die Reaktion durch Zugabe von Eis abgebrochen und mit dreinormaler Salpetersäure angesäuert. Die inzwischen farblosen Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und 1  $\mu\text{l}$  mit GC-MS untersucht. Das Integral des Totalionenchromatogramms zeigt ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren folgende Zusammensetzung:

- Dichlorbenzol (8,8 %) Rt = 6,25 min  
 Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.
- Butylbenzol (0,6 %) Rt = 6,83 min  
 Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.

- Trichlorbenzol (61,4 %)  $R_t = 7,82$  min  
Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.
- Butylchlorbenzole (0,8 + 1,2 %)  $R_t = 8,95$  und  $9,03$  min  
 $\frac{m}{z} = 171$  (1,3); 170 (13,6); 169 (4,3); 168 (42); 139 (7,5); 133 (2,7); 126 (77); 125 (79); 103 (16,4); 91 (100); 77 (15,6).  
und  $\frac{m}{z} = 171$  (0,7); 170 (7,5); 169 (2,2); 168 (23); 139 (3,4); 125 (100); 103 (5,8); 91 (16,7).
- Butyldichlorbenzole (0,4 und 1,3 %)  $R_t = 10,03$  und  $10,49$  min  
 $\frac{m}{z} = 207$  (0,4); 206 (2,1); 205 (1,8); 204 (15,4); 203 (2,7); 202 (22); 173 (100); 159 (11,9); 137 (21); 133 (4,8); 125 (4,6); 102 (23).  
und  $\frac{m}{z} = 207$  (0,3); 206 (2,3); 205 (1,5); 204 (13,5); 203 (2,3); 202 (21); 159 (100); 125 (15,6).
- Dibutylbenzol (0,6 %)  $R_t = 10,66$  min  
Das Massenspektrum stimmt mit  $R_t = 10,66$  min aus 4.2.1.5 überein.
- Chlordibutylbenzol (0,7 %)  $R_t = 12,36$  min  
Das Massenspektrum stimmt mit  $R_t = 12,37$  min aus 4.2.1.5 überein.

#### 4.2.1.7 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $3,2^{\text{äq/Cl}}$ *n*-Butyllithium und $0,2^{\text{äq/Cl}}$ Titan(IV)-chlorid bei Raumtemperatur

Zu 363 mg 1,3,5-Trichlorbenzol ( $\hat{=}$  6 mmol Cl) in 55 ml *n*-Hexan unter Stickstoff werden 132  $\mu$ l Titan-tetrachlorid ( $\hat{=}$  1,2 mmol) und 1,8 ml einer 10,7 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan ( $\hat{=}$  19,2 mmol) getropft. Nach 30 Minuten wird Eis zugegeben, mit dreinormaler Salpetersäure angesäuert, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit 10 ml Hexan gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und 1  $\mu$ l mit GC-MS untersucht. Das Integral des Totalionenchromatogramms zeigt ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren folgende Zusammensetzung:

- Dichlorbenzol (8,9 %)  $R_t = 6,25$  min  
Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.

- Trichlorbenzol (83,5 %)  $R_t = 7,78$  min  
Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.
- Butylchlorbenzole (1,0 + 0,4 %)  $R_t = 8,95$  min und 9,04 min  
Die Massenspektren stimmen mit  $R_t = 8,96$  aus 4.2.1.5 und 8,66 min aus 4.2.1.9 überein.
- Butyldichlorbenzol (1,3 %)  $R_t = 10,49$  min  
Das Massenspektrum stimmt mit  $R_t = 10,10$  aus 4.2.1.5 überein.
- Dibutylbenzol (1,1 %)  $R_t = 10,66$  min  
Das Massenspektrum stimmt mit 10,66 min aus 4.2.1.5 überein.
- Chlordibutylbenzol (0,9 %)  $R_t = 12,36$  min  
Das Massenspektrum stimmt mit 12,37 min aus 4.2.1.5 überein.

#### 4.2.1.8 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $3^{\text{äq/Cl}}$ *n*-Butyllithium und $0,2^{\text{äq/Cl}}$ Titantrichlorid und $1,5^{\text{äq/Cl}}$ MTB-Ether bei Raumtemperatur

10 000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in Cyclohexan werden mit  $0,2^{\text{äq/Cl}}$  Titantrichlorid und  $3^{\text{äq/Cl}}$  *n*-Butyllithium bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 30 Minuten wird Eis zugegeben und so die Reaktion abgebrochen. Damit werden 79 % Dehalogenierung erreicht.

#### 4.2.1.9 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $3,2^{\text{äq/Cl}}$ *n*-Butyllithium und $0,2^{\text{äq/Cl}}$ Titan-tetrachlorid bei 68 °C

363 mg 1,3,5-Trichlorbenzol werden in 55 ml *n*-Hexan unter Stickstoff gelöst und zum Rückfluß erhitzt. Es werden 1,8 ml einer 10,7molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan ( $\hat{=}$  19,2 mmol) und 132  $\mu$ l Titan-tetrachlorid ( $\hat{=}$  1,2 mmol) zugetropft. Beim Zutropfen des Titan-tetrachlorids nimmt die Heftigkeit des Siedens zu. Nach 30 Minuten wird Eis zugegeben, mit dreinormaler Salpetersäure angesäuert, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit 10 ml Hexan gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und 1  $\mu$ l mit GC-MS untersucht. Das Integral des Totalionenchromatogramms zeigt ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren folgende Zusammensetzung:

- Chlorbenzol (6,2 %) Rt = 3,95 min  
Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.
- Dichlorbenzol (29,7 %) Rt = 5,95 min  
Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.
- Butylbenzol (9,5 %) Rt = 6,50 min  
Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.
- Trichlorbenzol (83,5 %) Rt = 7,43 min  
Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.
- Butylchlorbenzole (4,7 + 6,9 %) Rt = 8,58 und 8,66 min  
Die Massenspektren stimmen mit Rt = 8,96 und 9,04 min aus 4.2.1.5 überein.
- Butyldichlorbenzole (1,3 %) Rt = 10,10 und 10,13 min  
 $\frac{m}{z} = 207 (0,3); 206 (2,3); 205 (1,5); 204 (13,5); 203 (2,3); 202 (21); 159 (100); 125 (15,6).$   
*und*  $207 (0,5); 206 (3,7); 205 (2,6); 204 (23); 203 (3,9); 202 (35); 160 (98); 159 (39); 125 (100).$
- Dibutylbenzole (2,7 + 3,0 %) Rt = 10,23 und 10,27 min  
 $\frac{m}{z} = 192 (0,2); 191 (2,6); 190 (17,0); 147 (7,8); 133 (7,8); 105 (100); 91 (18,7).$   
*und*  $192 (0,5); 191 (6,3); 190 (41); 161 (4,0); 148 (72); 147 (46); 133 (12,3); 105 (100); 91 (61); 77 (11,6); 57 (8,9).$
- Chlordibutylbenzol (6,8 %) Rt = 11,95 min  
Das Massenspektrum stimmt mit 12,37 min aus 4.2.1.5 überein.

#### 4.2.1.10 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $3^{\text{äq/Cl}}$ *n*-Butyllithium und $0,2^{\text{äq/Cl}}$ Eisen(III)-chlorid bei 68 °C

181,5 mg 1,3,5-Trichlorbenzol und 97 mg ( $\hat{=}$   $0,2^{\text{äq/Cl}}$ ) Eisen(III)-chlorid werden in 28 ml *n*-Hexan unter Stickstoff vorgelegt und  $3^{\text{äq/Cl}}$  *n*-Butyllithium ( $\hat{=}$  0,9 ml 10,7M Lsg.) eingetropft, so daß das Sieden nicht zu heftig wird. Damit werden innerhalb von 30 Minuten bei 68 °C 73 % Dehalogenierung erreicht, wie eine Chloridbestimmung aus der organischen Phase nach Behandlung mit Natrium/Biphenyl-Reagens zeigt.

#### 4.2.1.11 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $3^{äq}/Cl$ *n*-Butyllithium und $0,2^{äq}/Cl$ Eisen(III)-chlorid

181,5 mg 1,3,5-Trichlorbenzol in 14 ml *n*-Hexan werden zu  $0,2^{äq}/Cl$  Eisen(III)-chlorid ( $\hat{=}$  97 mg) und  $3^{äq}/Cl$  *n*-Butyllithium ( $\hat{=}$  0,9 ml 10,7M Lsg.) in 14 ml siedendem *n*-Hexan getropft, so daß das Sieden nicht zu heftig wird. Nach 30 Minuten wird Eis zugegeben, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit 20 ml MTB-Ether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. So werden 85 % Dehalogenierung erreicht, wie eine Chloridbestimmung nach Behandlung von 10 ml der auf 100 ml aufgefüllten organischen Phase mit Natrium/Biphenyl-Reagens zeigt. 1  $\mu$ l der organischen Phase wird mit GC-MS untersucht. Das Integral des Totalionenchromatogramms zeigt ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren folgende Zusammensetzung:

- Chlorbenzol (4,5 %)  $R_t = 3,97$  min  
Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.
- Dichlorbenzol (19 %)  $R_t = 5,96$  min  
Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.
- Butylbenzol (8 %)  $R_t = 6,54$  min  
Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.
- Trichlorbenzol (2 %)  $R_t = 7,46$  min  
Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.
- Butylchlorbenzole (3,5 + 4 %)  $R_t = 8,65 + 8,72$  min  
Die Massenspektren stimmen mit  $R_t = 8,96$  und  $9,04$  min aus 4.2.1.5 überein.
- Biphenyl (2,3 %)  $R_t = 10,07$  min  
Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.
- Butyldichlorbenzol (8 %) M
- Dibutylbenzole (2,2 + 3 %)  $R_t = 10,30 + 10,34$  min  
Die Massenspektren stimmen mit  $R_t = 10,23$  und  $10,26$  min aus 4.2.1.9 überein.



- Dibutylchlorbenzol (6 %)  $R_t = 12,03$

Das Massenspektrum stimmt mit  $R_t = 11,95$  min aus 4.2.1.9 überein.

#### 4.2.1.12 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 3 $\overset{\text{äq}}{\text{Cl}}$ *n*-Butyllithium und 1 $\overset{\text{äq}}{\text{Cl}}$ Eisen(III)-chlorid bei 68 °C

181,5 mg 1,3,5-Trichlorbenzol in 14 ml *n*-Hexan werden zu 1  $\overset{\text{äq}}{\text{Cl}}$  Eisen(III)-chlorid ( $\hat{=}$  487 mg) und 3  $\overset{\text{äq}}{\text{Cl}}$  *n*-Butyllithium ( $\hat{=}$  1,5 ml 10,7M Lsg.) in 14 ml siedendem *n*-Hexan getropft, so daß das Sieden nicht zu heftig wird. Nach 30 Minuten wird Eis zugegeben. So werden 75 % Dehalogenierung erreicht.

#### 4.2.1.13 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 5 $\overset{\text{äq}}{\text{Cl}}$ *n*-Butyllithium und 0,2 $\overset{\text{äq}}{\text{Cl}}$ Eisen(III)-chlorid bei 68 °C

181,5 mg 1,3,5-Trichlorbenzol in 14 ml *n*-Hexan werden zu 1  $\overset{\text{äq}}{\text{Cl}}$  Eisen(III)-chlorid ( $\hat{=}$  97 mg) und 3  $\overset{\text{äq}}{\text{Cl}}$  *n*-Butyllithium ( $\hat{=}$  0,9 ml 10,7M Lsg.) in 14 ml siedendem *n*-Hexan getropft, so daß das Sieden nicht zu heftig wird. Nach 30 Minuten wird Eis zugegeben. So werden 84 % Dehalogenierung erreicht.

#### 4.2.1.14 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit 3 $\overset{\text{äq}}{\text{Cl}}$ *n*-Butyllithium und 3 $\overset{\text{äq}}{\text{Cl}}$ Kalium-*tert.*-butylat bei 68 °C

0,1815 g 1,3,5-Trichlorbenzol ( $\hat{=}$  3 mmol Cl) werden mit 3  $\overset{\text{äq}}{\text{Cl}}$  Kalium-*tert.*-butylat ( $\hat{=}$  865 mg) und 3  $\overset{\text{äq}}{\text{Cl}}$  *n*-Butyllithium ( $\hat{=}$  0,9 ml 10,7M Lsg.) in 28 ml trockenem *n*-Hexan unter Stickstoff umgesetzt. Nach 30 Minuten unter Rückfluß wird die Reaktion mit Eis abgebrochen. Damit werden 100 % Dehalogenierung erreicht, wie Untersuchungen der beiden Phasen auf Chlorid (organische Phase nach Behandlung mit Natrium/Biphenyl-Reagens) zeigen. Die über Natriumsulfat getrocknete organische Phase wird zusätzlich per GC-MS untersucht. Das Integral des Totalionenchromatogramms zeigt ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren folgende Zusammensetzung:

- Butylbenzol (11,2 %)  $R_t = 6,51$  min

Das Massenspektrum stimmt mit dem Referenzspektrum aus der Datenbank überein.

- Dibutylbenzole (1,6 + 22,8 + 9,3 %) Rt = 9,64 und 10,31 und 10,51 min  
 $\frac{m}{z} = 191 (1,0); 190 (7,4); 147 (9,9); 133 (14,8); 105 (5,7); 91 (100).$   
 und Übereinstimmung mit Rt = 10,66 min aus 4.2.1.5  
 und 192 (0,2); 191 (3,2); 190 (22); 147 (100); 133 (4,5); 105 (15,5); 91 (39).
- Tributylbenzole (3,5 + 12,94 + 13,11 %) Rt = 12,41 und 12,94 und 13,11 min  
 $\frac{m}{z} = 248 (0,2); 247 (2,1); 246 (11,3); 203 (15,2); 189 (17,6); 147 (100); 105 (48); 91 (19,0); 57 (7,6).$   
 und 248 (0,6); 247 (7,1); 246 (40); 204 (100); 203 (33); 161 (21); 147 (73); 119 (24); 105 (39); 91 (35); 57 (9,4).  
 und 248 (0,3); 247 (4,5); 246 (21); 203 (26); 161 (100); 147 (16,6); 105 (22); 91 (12,7); 57 (4,4).
- Butylbiphenyl (1,2 %) Rt = 13,31 min  
 Das Massenspektrum stimmt mit Rt = 13,35 min aus 4.2.1.11 überein.
- Tetrabutylbenzol (1,8 %) Rt = 14,55 min  
 $\frac{m}{z} = 303 (2,2); 302 (10,4); 259 (21); 245 (31); 203 (100); 161 (36); 147 (17,6); 105 (20); 91 (14,5); 57 (17,5).$
- Dibutylbiphenyl (1,5 %) Rt = 268 (0,8); 267 (10,3); 266 (44); 233 (43); 203 (46); 167 (100); 166 (40); 152 (12,2); 105 (10,3); 91 (13,0); 57 (30).
- Tributylbiphenyle (1,4 + 1,3 %) Rt = 16,06 und 16,24 min  
 $\frac{m}{z} = 324 (1,0); 323 (9,5); 322 (35); 279 (24); 266 (36); 265 (14,2); 223 (100); 179 (31); 167 (73); 91 (8,0); 57 (29).$   
 und 324 (2,8); 323 (24); 322 (89); 279 (95); 265 (10,1); 223 (55); 175 (75); 167 (100); 145 (67); 105 (34); 91 (48); 57 (69).
- Tetrabutylbiphenyl (1,3 %) Rt = 17,65 min  
 $\frac{m}{z} = 380 (3,8); 379 (24); 378 (78); 335 (48); 279 (45); 263 (11,8); 237 (13,7); 235 (23); 223 (27); 207 (25); 191 (35); 189 (27); 179 (60); 167 (67); 147 (224); 105 (16); 91 (55); 57 (100).$

#### 4.2.1.15 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ *n*-Butyllithium und $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$ Kalium-*tert.*-butylat bei Raumtemperatur

0,1815 g 1,3,5-Trichlorbenzol werden mit  $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$  Kalium-*tert.*-butylat und  $3^{\text{äq}}/\text{Cl}$  *n*-Butyllithium bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 30 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von Eis abgebrochen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige

Phase mit 10 ml MTB-Ether gewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und auf 100 ml aufgefüllt. So werden 98 % des vormals organisch gebundenen Chlors als Chlorid in der wässrigen Phase nachgewiesen. 2 % des Chlors werden in der organischen Phase gefunden.

#### 4.2.1.16 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit $3^{\text{äq/Cl}}$ *n*-Butyllithium, $3^{\text{äq/Cl}}$ Kalium-*tert.*-butylat und $1,5^{\text{äq/Cl}}$ MTB-Ether bei Raumtemperatur

0,86 g Kalium-*tert.*-butylat werden in einen trockenen Kolben unter Argon eingewogen, mit 20 ml *n*-Hexan aufgeschlämmt und unter Stickstoff 0,9 ml einer 10,7molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan ( $\hat{=}$  9 mmol) eingespritzt. 181,5 mg 1,3,5-Trichlorbenzol ( $\hat{=}$  3 mmol Cl) in 8 ml *n*-Hexan und 1,1 ml MTB-Ether werden schnell hintereinander eingespritzt. Nach 30 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von Eis abgebrochen und mit dreinormaler Salpetersäure angesäuert. Damit werden 100 % Dehalogenierung erreicht. In der organischen Phase kann kein Chlor mehr nachgewiesen werden. In der wässrigen Phase werden 99,6 % des vorher organisch gebundenen Chlors als Chlorid wiedergefunden.

## 4.2.2 Versuche zum Auffinden der Reaktionsprodukte

### 4.2.3 Abfangexperimente

#### 4.2.3.1 Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbiphenyl mit $1,1^{\text{äq/Cl}}$ BuLi und Trimethylsilylchlorid

3,63 g 1,3,5-Trichlorbenzol ( $\hat{=}$  0,02 mol,  $\hat{=}$  0,06 mol Cl) werden unter Stickstoff in einer trockenen Apparatur in 550 ml trockenem *n*-Hexan gelöst, so daß eine Konzentration von 10 000 ppm resultiert. Unter Rühren werden 6,6 ml einer 10molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan ( $\hat{=}$  0,066 mol;  $\hat{=}$   $1,1^{\text{äq/Cl}}$ ) eingespritzt. Es resultiert eine klare, gelbe Lösung. Nach einer halben Stunde Rührens ohne sichtbare Veränderungen werden 8,34 ml ( $\hat{=}$  0,066 mol;  $\hat{=}$   $1,1^{\text{äq/Cl}}$ ) Trimethylsilylchlorid eingespritzt, was ebenfalls keine sichtbaren Veränderungen nach sich zieht. Deswegen werden nach einer Stunde 20 ml trockener Ether eingespritzt, woraufhin bei gleichzeitiger Erwärmung der Lösung von 25 °C auf 35 °C ein weißer Feststoff — wahrscheinlich Lithiumchlorid — ausfällt. In ca. 100 ml zugesetztem Wasser löst sich der Niederschlag wieder auf, die überstehende organische Phase ist weiterhin

gelb. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase einmal mit 20 ml Wasser gewaschen. Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels ergeben 6 g eines braunen Öls, das einer Säulenfiltration mit *n*-Hexan an 60 g Kieselgel unterzogen wird. Die *n*-Hexan Fraktionen werden eingedampft, woraus 4,58 g eines hellbraunen Öls resultiert, was als 143-SF bezeichnet wird. Mit MTB-Ether werden 1,00 g eines dunkelbraunen Öls erhalten, das mit 143-SF-MTB bezeichnet wird. 143-SF wird einer GC-MS-Analyse unterzogen. Ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren ergibt sich folgende Zusammensetzung:

- Chlor-(trimethylsilyl)-benzol (1,5 %)
 
$$\frac{m}{z} = 187 (0,6); 186 (3,9); 185 (1,6); 184 (12,4); 173 (1,3); 172 (4,6); 171 (36); 170 (14,0); 169 (100); 91 (12,1); 73 (11,7); 63 (10,2).$$
- Butylchlorbenzole (4,7 % + 1,5 %)
 
$$\frac{m}{z} = 171 (1,2); 170 (11,8); 169 (3,9); 168 (37); 125 (78); 103 (17,2); 91 (100)$$
 bzw. 
$$171 (0,7); 170 (6,7); 169 (2,4); 168 (21,6); 125 (100); 103 (6,0); 91 (16,4).$$
- Dichlor-(trimethylsilyl)-benzol (4,7 %)
 
$$\frac{m}{z} = 222 (1,8); 221 (1,2); 220 (9,4); 219 (1,9); 218 (13,4); 203 (100); 125 (7,2); 73 (7,5).$$
- Butyldichlorbenzole (4,4 % + 2,9 %)
 
$$\frac{m}{z} = 207 (0,7); 206 (1,8); 205 (1,2); 204 (12,2); 203 (1,8); 202 (19,1); 159 (100); 125 (15,7); 102 (6,7); 89 (10,1)$$
 bzw 
$$207 (1,8); 206 (3,3); 205 (1,9); 204 (21,6); 203 (3,9); 202 (33); 160 (98); 159 (40); 125 (100); 102 (14,2); 89 (19,2).$$
- Butylchlor-(trimethylsilyl)-benzole (8,8 % + 4,9 % + 7,5 %)
 
$$\frac{m}{z} = 243 (0,6); 242 (4,2); 241 (1,8); 240 (10,4); 225 (100); 73 (10,1)$$
 bzw 
$$242 (0,2); 240 (0,6); 225 (25); 183 (18); 117 (45); 73 (100)$$
 bzw 
$$242 (1,3); 241 (0,7); 240 (4,5); 225 (23); 183 (27); 117 (50); 73 (100).$$
- Dibutylchlorbenzol (23,3 %)
 
$$\frac{m}{z} = 227 (1,5); 226 (11,8); 225 (5,2); 224 (36); 182 (100); 147 (67); 139 (58); 103 (38).$$
- Butyldichlortrimethylsilylbenzol (5,7 %)
 
$$\frac{m}{z} = 278 (0,3); 277 (0,2); 276 (1,3); 275 (0,3); 274 (2,2); 259 (8,2); 229 (9,0); 217 (16,7); 151 (13,4); 131 (8,2); 115 (12,7); 73 (100).$$

- Butylchlor-bis(trimethylsilyl)-benzol (5,1 %)  
 $\frac{m}{z} = 316$  (1,8); 315 (8,1); 314 (38); 313 (24); 312 (100); 297 (5,8); 269 (19,3); 253 (14,9); 225 (31); 211 (24); 73 (83).
- Chlordibutyltrimethylsilylbenzol (6,5 %)  
 $\frac{m}{z} = 299$  (0,2); 298 (1,5); 297 (0,9); 296 (3,4); 281 (7,0); 211 (11,9); 173 (14,2); 131 (43); 73 (100).

Auf die Isolierung einzelner Substanzen wird verzichtet.

#### 4.2.4 Versuche zum schrittweisen Entfernen der Chloratome

##### 4.2.4.1 Mit $2^{\text{äq}}_{\text{Ring}}$ *n*-Butyllithium und TMEDA ( $\hat{=} 0,67^{\text{äq}}_{\text{Cl}}$ ) bei 60 °C

3,00 g 1,3,5-Trichlorbenzol (= 0,0165 mol) werden in 20 ml trockenem Cyclohexan in einer ausgeheizten, mit Stickstoff belüfteten Apparatur gelöst. Es werden 2,5 ml TMEDA eingespritzt und auf 60 °C erhitzt. Die Temperatur wird mittels eines Kontaktthermometers konstant gehalten. Unter Rühren werden 10,3 ml einer 1,6molaren Lösung von *n*-BuLi in Hexan eingespritzt. Beim Auftreffen der einzelnen Tropfen auf die Lösung ist ein Zischen hörbar und Nebelbildung sichtbar. Nach 30 min wird die Reaktion durch Zugabe von Eis abgebrochen und mit halbkonzentrierter Salpetersäure angesäuert. Da sich hierbei ein schwarzes Öl abscheidet, wird wieder alkalisch gemacht und etwas Ethanol zugegeben, was zur Bildung einer dunkelbraunen organischen Phase führt, die mit Wasser und MTB-Ether in einen Scheidetrichter überführt wird. Beim Umschlag ins Alkalische wird die wässrige Phase deutlich heller. Die wässrige Phase wird dreimal mit je ca. 30 ml MTB-Ether gewaschen und als „H<sub>2</sub>O, alkalisch“ bezeichnet. Die vereinigten, organischen Phasen werden dreimal mit je 20 ml verdünnter Salpetersäure gewaschen, wobei sich wenig schwarzes Öl abscheidet, das der organischen Phase zugeschlagen wird. Die gewaschene organische Phase wird mit „org“ bezeichnet. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels werden 2,74 g erhalten. Die vereinigten sauren wässrigen Phasen werden alkalisch gemacht und dreimal mit je 30 ml MTB-Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden als „Amine“ bezeichnet. Nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels werden 3,41 g erhalten.

Alle wässrigen Phasen werden vereinigt, mit 0,5 g Harnstoff versetzt, mit halbkonzentrierter Salpetersäure angesäuert und auf 1000 ml aufgefüllt. In jeweils 10 ml werden nach [156] durchschnittlich 0,162 mmol Chlorid gefunden, was 32,5 % des eingesetzten organisch gebundenen Chlors entspricht.

Das Substanzgemisch „org“ wird mit einem Gemisch aus Petrolether und MTB-Ether im Volumenverhältnis 20:1 an 170 g Kieselgel chromatographiert. Die intensivsten Flecken werden bei  $R_F$ -Werten von 0,33 und 0,55 gefunden.

„Amine“ wird einer Säulenfiltration an Kieselgel mit PE:MTB:Tol 18:1:1 unterzogen. Anschließend wird mit MTB-Ether und mit Ethanol gespült. Daraus resultieren die Substanzgemische alk-SF-1 (185 mg), alk-MTB (1,1 g) und alk-EtOH (305 mg).

**4.2.4.1.1 Chlor-3,5-bis(dimethylamino)-benzol** wird aus alk-SF-1 durch Chromatographieren an 18 g Kieselgel mit PE:MTB:Tol 18:1:1 isoliert. Es werden 37 mg mit einem Responseanteil von 94 % bei GC-FID erhalten ( $\hat{=}$  0,175 mmol  $\hat{=}$  1,1 %). Für spektroskopische Zwecke wird nochmals an 4,5 g Kieselgel mit PE:MTB:Tol 8:1:1 chromatographiert. Die Ausbeute beträgt dann 16 mg mit 97 % GC-FID-Responseanteil.

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 2887 (m), 2808 (m), 1605 (vs), 1562 (vs), 1490 (s), 1439 (m), 1325 (s), 1155 (m), 801 (m), 676 (m).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 201 (4,35), 200 (29,9), 199 (20,3), 198 (100), 183 (36,3), 171 (14,9), 170 (8,2), 169 (40,6), 163 (7,0), 156 (12,3), 155 (12,6), 154 (33,7), 109 (12,7), 91 (14,3).

**MS-Hochauflösung:** ber.:198,092376; gef.: 198,092545 (Abw. = -0,8 ppm)

**$^1\text{H-NMR}$ :** 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  = 6,13, d, 2 Hz, 2 H, 2- und 6-; 5,86, t, 2 Hz, 1 H, 4-; 2,92, s, 12 H, Methyl-.

**4.2.4.1.2 1,3-Dichlor-5-(dimethylamino)-benzol** Isolierung aus alk-SF-1 durch Chromatographieren an 18 g Kieselgel mit PE:MTB:Tol 18:1:1. Anschließend wird an 8 g Kieselgel mit PE:Tol 15:1 chromatographiert. Es werden 47 mg weiße Nadeln erhalten. Die Ausbeute beträgt 1,5 %.

**FT-IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3112 (w), 3077 (w), 2932 (m), 2809 (w), 1593 (vs), 1554 (s), 1496 (s), 1436 (s), 1347 (m), 1229 (m), 1123 (m), 1101 (m), 990 (s), 823 (s), 797 (m), 670 (m).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 193 (7,7) 192 (15,0), 191 (46,6), 190 (73,2), 189 (70,7), 188 (100), 176 (2,19), 175 (3,8), 174 (5,1), 173 (5,0), 172 (4,5), 154 (2,1).

**MS-Hochauflösung:** ber.: 189,011205; gef.: 189,011002 (Abw. = 1,1 ppm)

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 6,64, t, 1,8 Hz, 1 H, 2-; 6,51, d, 1,8 Hz, 2 H, 4- und 6-; 2,92, s, 6 H, Methyl-.

**<sup>13</sup>C-NMR:** APT, 50 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 151,6 (+), 135,3 (+), 115,7 (-), 110,3 (-), 40,2 (-).

**4.2.4.1.3 Butyl-3-chlor-5-(dimethylamino)-benzol** Isolierung aus alk-SF-1 durch Chromatographieren an 18 g Kieselgel mit PE:MTB:Tol 18:1:1, an 8 g Kieselgel mit PE:Tol 15:1 und eine Dickschichtchromatographie mit PE:MTB 9:1. Es werden 7 mg erhalten; die Ausbeute beträgt 0,2%.

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 3080 (w), 2956 (m), 2930 (s), 2859 (m), 1600 (vs), 1570 (s), 1491 (m), 1439 (m), 1353 (m), 1230 (w), 1160 (m), 1115 (m), 1021 (m), 820 (m), 689 (m).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 214 (1,9), 213 (10,6), 212 (6,0), 211 (27,0), 172 (3,8), 171 (31,7), 170 (14,9), 169 (100), 168 (19,8), 135 (3,9), 134 (16,6), 133 (5,3).

**MS-Hochauflösung:** ber.: 211,112777; gef.: 211,112610 (Abw. = 0,8 ppm)

**<sup>1</sup>H-NMR:** 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  = 6,54, t, 1,5 Hz, 1 H; 6,52, t, 1,5 Hz, 1 H; 6,40, t, 1,5 Hz, 1 H; 2,92, s, 6 H, N-Methyl-; 2,53, t, 7 Hz, 2 H, Methylen-; 1,58, qi, 7 Hz, 2 H, Methylen-; 1,35, hx, 7 Hz, 2 H, Methylen-; 0,92, t, 7 Hz, 3 H, Methyl-.

**4.2.4.1.4 1,3-Dichlor-5-(1,2-bis-(dimethylamino)-ethyl)-benzol** Isolierung aus alk-SF-MTB durch Chromatographieren von 100 mg des Gemisches ( $\hat{=}$  9,09 % d. eingesetzten Menge) an Tol:MTB 2:1. Es werden 37 mg ( $\hat{=}$  0,142 mmol) eines fast farblosen Öls erhalten. Die Ausbeute beträgt 9,5%.

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 3079 (w), 2944 (s), 2861 (m), 2821 (s), 2770 (s), 1588 (s), 1568 (vs), 1456 (s), 1430 (s), 1147 (m), 1098 (m), 1032 (s), 856 (m), 796 (s).

**MS (RT):**  $m/z$  (% d. Basispeaks) = 207 (1,1), 206 (10,0), 205 (7,5), 204 (59,3), 203 (10,1), 202 (100), 169 (2,1), 168 (4,0), 167 (6,4), 166 (6,1), 161 (7,6), 160 (1,4), 159 (11,0), 133 (1,7), 132 (5,2), 131 (17,9), 118 (9,1), 117 (76,9), 116 (18,3).

**MS-Hochauflösung:** kein Molekülpeak, nach Verlust von  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\cdot$  bleibt  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NCl}_2$  ber.: 202,019036 gef.: 202,018326 (Abw. = 3, 5 ppm)

**$^1\text{H-NMR}$ :** 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 7,27$  Hz, t,  $^4J = 2$  Hz, 1 H, 2-; 7,11, d,  $^4J = 2$  Hz, 2 H, 4- und 6-; 3,48, t, 7 Hz, 1 H, 2,63, m, 2 H, 2,24, s, 6 H, 2,18, s, 6 H.

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** BB, DEPT, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 142,4$  (C), 134,6 (C), 127,4 (CH), 127,0 (CH), 66,8 (CH), 61,7 ( $\text{CH}_2$ ), 46,0 ( $\text{CH}_3$ ), 42,1 ( $\text{CH}_3$ ).

## 4.2.5 Versuche in realistischen Medien

### 4.2.5.1 Umsetzung von 10 000 ppm Transformer Oil (42 % Chlorgehalt) in Cyclohexan mit $3^{\text{äq/Cl}}$ *n*-Butyllithium und $3^{\text{äq/Cl}}$ TMEDA bei 60 °C

0,1854 g Transformer Oil ( $\hat{=}$  2,24 mmol Cl) werden in 16,9 ml trockenem Cyclohexan gelöst und unter Stickstoff auf 60 °C erwärmt. Es werden 1 ml TMEDA ( $\hat{=}$  6,73 mmol) und 0,63 ml einer 10,7molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan ( $\hat{=}$  6,73 mmol) eingespritzt, worauf der Kolbeninhalt sich sofort schwarz färbt. Nach 30 Minuten Rühren bei 60 °C wird Eis zugegeben, dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen, die vereinigten wässrigen Phasen mit 10 ml MTB-Ether gewaschen und auf 200 ml aufgefüllt. In je 40 ml der wässrigen Phase werden 0,4425 bzw 0,440 mmol Cl bestimmt. Auf die gesamte Probe bezogen entspricht das 99 und 98 %. In der organischen Phase wird kein Chlor mehr nachgewiesen.

### 4.2.5.2 Umsetzung von 10 000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in Cyclohexan mit $3^{\text{äq/Cl}}$ *n*-Butyllithium und $3^{\text{äq/Cl}}$ TMEDA bei 60 °C in Anwesenheit von 15 % Calciumhydroxid

0,2676 g 1,3,5-Trichlorbenzol werden in 24,6 ml trockenem Cyclohexan unter Stickstoff gelöst. Es werden 2 ml TMEDA ( $\hat{=}$  13,3 mmol) eingespritzt, 4,7 g Calciumhydroxid zugegeben und auf 60 °C erwärmt. Anschließend werden 8,3 ml einer 1,6molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan ( $\hat{=}$  13,3 mmol) eingespritzt, woraufhin der Kolbeninhalt sich sofort schwarz färbt. Nach 30 Minuten Rühren bei 60 °C wird Eis zugegeben, mit 3normaler Salpetersäure angesäuert bis der Niederschlag sich aufgelöst hat und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird auf 1000 ml aufgefüllt. In je 100 ml werden 0,447 mmol ( $\hat{=}$  101 %) bzw 0,438 mmol ( $\hat{=}$  99 %) Chlorid gefunden. In der organischen Phase kann kein Chlor nachgewiesen werden.



**4.2.5.3 Umsetzung von 10 000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in Hexan/Calciumhydroxid mit  $3^{\text{äq/Cl}}$  *n*-Butyllithium und  $3^{\text{äq/Cl}}$  TMEDA bei 60 °C bei einem Calciumhydroxidanteil von 56 %**

0,234 g 1,3,5-Trichlorbenzol ( $\hat{=}$  3,87 mmol Cl) werden mit 8,5 g Calciumhydroxid unter Stickstoff vermengt. Es werden 1,73 ml TMEDA ( $\hat{=}$  11,6 mmol) eingespritzt und auf 60 °C erwärmt. Anschließend werden 7,3 ml einer 1,6molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan ( $\hat{=}$  11,6 mmol) eingespritzt. Es findet eine leichte Gasentwicklung statt und der Magnetrührer ist aufgrund der Konsistenzänderung nicht mehr in der Lage, den Kolbeninhalt zu rühren. Daher muß mit einem Glasstab durch ein Septum gestochen und der Inhalt verrieben werden. Nach 60 Minuten Rühren bei 60 °C wird Eis zugegeben. Es wird vom Niederschlag abfiltriert und mit Wasser und MTB-Ether gewaschen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit 3normaler Salpetersäure angesäuert. Die wässrige Phase wird auf 250 ml aufgefüllt. In 30 ml werden 0,458 mmol ( $\hat{=}$  99 % d. Gesamt-Cl) Chlorid gefunden. In der organischen Phase kann kein Chlor nachgewiesen werden.

**4.2.5.4 Umsetzung von 10 000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in künstlichem, getrocknetem Boden mit  $3^{\text{äq/Cl}}$  *n*-Butyllithium und  $3^{\text{äq/Cl}}$  TMEDA bei 60 °C**

0,2241 g 1,3,5-Trichlorbenzol ( $\hat{=}$  3,705 mmol Cl) werden mit 22,2 g getrocknetem künstlichem Boden<sup>1</sup> unter Stickstoff vermengt. Es werden 1,65 ml TMEDA ( $\hat{=}$  11,1 mmol) eingespritzt und auf 60 °C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur werden 7,0 ml einer 1,6molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan ( $\hat{=}$  11,1 mmol) eingespritzt. Daraufhin wird das Gemisch dunkelbraun. Nach 30 Minuten Rühren bei 60 °C wird Eis zugegeben. Es wird abgenutscht und mit verd. Kalilauge, Wasser und MTB-Ether gewaschen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit 3normaler Salpetersäure angesäuert. Die wässrige Phase wird auf 250 ml aufgefüllt. In je 30 ml werden 0,441 mmol ( $\hat{=}$  99,3 % d. Gesamt-Cl) und 0,445 mmol ( $\hat{=}$  100,0 % d. Gesamt-Cl) Chlorid gefunden. In der organischen Phase kann kein Chlor nachgewiesen werden.

---

<sup>1</sup>90 % Sand mit 10 % Bentonit, getrocknet durch Verreiben mit weiteren 15 % Calciumoxid und mindestens 48 Stunden Stehenlassen

#### 4.2.5.5 Umsetzung von 10 000 ppm 1,3,5-Trichlorbenzol in künstlichem, getrocknetem Boden mit $3^{\text{äq/Cl}}$ *n*-Butyllithium und $3^{\text{äq/Cl}}$ TMEDA bei Raumtemperatur

0,1523 g 1,3,5-Trichlorbenzol ( $\hat{=}$  2,516 mmol Cl) werden mit 15 g getrocknetem künstlichem Boden unter Stickstoff vermengt. Es werden 2,5 ml Cyclohexan und 1,12 ml TMEDA ( $\hat{=}$  7,55 mmol) eingespritzt. Anschließend werden 0,71 ml einer 10,7molearen Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan ( $\hat{=}$  7,55 mmol) eingespritzt. Daraufhin wird das Gemisch dunkelbraun. Nach 30 Minuten Rühren wird der außerhalb der Rührerreichweite verbliebene Anteil gelöst und noch 10 Minuten weitergerührt, anschließend wird Eis zugegeben. Es wird über Aktivkohle abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wird mit 3normaler Salpetersäure angesäuert und auf 250 ml aufgefüllt. In 40 ml werden 0,399 mmol ( $\hat{=}$  99,1 % d. Gesamt-Cl) und in weiteren 30 ml werden 0,309 mmol ( $\hat{=}$  102 % d. Gesamt-Cl) Chlorid gefunden.

### 4.3 Abtrennung nach Phenolatbildung

1,3,5-Trichlorbenzol, 1,2,3-Trichlorbenzol, 3-Chlortoluol oder 3,4-Dichlortoluol wird mit den verschiedenen Calciumhydroxiddispersionen in einem Kohlenwasserstoff unter Rückfluß erhitzt. Die Ausgangskonzentration des Trichlorbenzols beträgt jeweils 2000 ppm. Es wird jeweils mit ca. 80 mg Trichlorbenzol gearbeitet, so daß jeweils etwa 60 ml Lösungsmittel, 0,4 g Kaliumhydroxid und 1,7 g PEGM 750 verwendet werden. Dabei werden 15 Äquivalente Kaliumhydroxid und 5 Äquivalente PEGM 750 oder ein anderer Kryptand bezogen auf einen aromatischen Kern eingesetzt. Zu den angegebenen Zeiten werden nach Absitzenlassen durch vorübergehendes Anheben aus dem Ölbad und Abschalten des Rührers Proben von je einem Milliliter entnommen, mit gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und gaschromatographisch untersucht. Der Umsatz wird nach Gleichung 4.1 auf Seite 98 bestimmt.

Als Modelllösungsmittel wird Toluol verwendet. Es wird mit dem Absorptionsmittel zum Rückfluß erhitzt. Alle Reaktionen werden durch Einspritzen des Substrates — in der Regel 1,3,5-Trichlorbenzol — und des internen GC-Standards (*n*-Dodecan) in wenig Toluol gestartet. Nach jeweils 0, 2 und 4 Stunden werden, nach Absetzen, Proben von je 1 ml entnommen, mit je 1 ml Ammoniumchloridlösung versetzt, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und der Eduktgehalt gaschromatographisch gegen *n*-Dodecan quantifiziert.

Die Ergebnisse der Umsetzungen finden sich in den Tabellen 2.14 auf Seite 69 bis 2.23 auf Seite 80.

Zur Bestimmung des eliminierten Chlorids wird mit 3normaler Salpetersäure versetzt, bis auch nach Auflösen des Niederschlags die wässrige Lösung sauer bleibt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase mit MTB-Ether gewaschen und auf ein bekanntes Volumen aufgefüllt. Die Chloridbestimmung erfolgt wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben in einer genau abgemessenen Teilmenge davon.



**Teil III**

**Anhang**



# Tabellenverzeichnis

2.1	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit Natrium und Aminen . . . .	22
2.2	Umsetzungen von 1,3,5-Trichlorbenzol mit Natrium und tertiären Aminen . . . . .	23
2.3	Unvollständige Umsetzungen der drei Dichlorbenzole mit Natrium und <i>n</i> -Butylamin . . . . .	26
2.4	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit Natrium und Alkohol . . . .	37
2.5	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit Natrium, Amin und Alkoholen	39
2.6	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit Natrium, Amin und Ethern .	40
2.7	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit Natrium und 1,2-Diethern .	43
2.8	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit Natrium und C–H-aciden Verbindungen . . . . .	44
2.9	Anteile der Substitution durch Wasserstoff bei der Dechlorierung von Chlorbenzolen mit Natrium in Hexan bei 40 °C . . . . .	46
2.10	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit Natrium und Alkylhalogeniden	48
2.11	Umsetzung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit Natrium und Alkylhalogeni- den bei Raumtemperatur . . . . .	50
2.12	Dehalogenierung von 1,3,5-Trichlorbenzol mit <i>n</i> -Butyllithium . . . . .	58
2.13	Dechlorierungen von 1,3,5-Trichlorbenzol durch <i>n</i> -Butyllithium bei 68 °C . . . . .	59
2.14	KPEG-Umsätze mit nur 18 % PEGM 750 auf Calciumhydroxid . . . .	69
2.15	KPEG-Umsätze mit nur 18 % PEGM 750 auf Calciumhydroxid in Anwesenheit von Natriumisopropylat . . . . .	70

2.16 KPEG-Umsätze in Gegenwart von Wasser . . . . .	71
2.17 KPEG-Umsätze in Gegenwart von Wasserspuren . . . . .	72
2.18 KPEG-Umsätze mit zum Calciumoxid stöchiometrischer Wasserzugabe bei 97 °C . . . . .	73
2.19 KPEG-Umsätze mit zum Calciumoxid stöchiometrischer Wasserzugabe	75
2.20 KPEG-Umsätze mit 80 % des zum Calciumoxid stöchiometrischen Wasserzusatzes . . . . .	76
2.21 KPEG-Umsätze von niedrig halogenierten PCB-Kongeneren . . . . .	79
2.22 KPEG-Umsätze von 3-Chlortoluol . . . . .	80
2.23 KPEG-Umsätze von 3,4-Dichlortoluol . . . . .	80



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Deckungsähnlichkeit von 3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl (PCB 77) und 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin . . . . .	4
2.1	Darstellung von Phenylnatrium aus metallischem Natrium und Chlorbenzol . . . . .	10
2.2	Reaktionsmöglichkeiten von Chlorbenzol mit Natrium . . . . .	13
2.3	Darstellung von Umsetzungen von 1,3,5-Trichlorbenzol mit Natrium in Kohlenwasserstoffen. . . . .	14
2.4	Reaktionsmöglichkeiten von 1,4-Dichlorbenzol mit Natrium . . . . .	16
2.5	Folgereaktionen der Phenylnatriumaddukte des Chlorbenz-3-ins . . . . .	18
2.6	Folgereaktionen des Phenylnatriumadduktes von 1,2-Dehydrobenzol . . . . .	19
2.7	Folgereaktionen des <i>para</i> -Biphenylnatriums . . . . .	20
2.8	Darstellung der Umsetzungen von 1,3,5-Trichlorbenzol mit Natrium und verschiedenen tertiären und sekundären Aminen . . . . .	24
2.9	Reaktion von 1,4-Dichlorbenzol mit Natrium und <i>n</i> -Butylamin . . . . .	28
2.10	Reaktion von 1,3-Dichlorbenzol mit Natrium und <i>n</i> -Butylamin . . . . .	29
2.11	Reaktion von 1,2-Dichlorbenzol mit Natrium und <i>n</i> -Butylamin . . . . .	30
2.12	Umsetzung der Chlor-natriumbutylanilide . . . . .	32
2.13	Bildungswege für N-Butylcarbazol . . . . .	34
2.14	Umsetzungen von 1,3,5-Trichlorbenzol mit Natrium und Brönsted-Säuren . . . . .	36
2.15	Deprotonierung von Diglyme mit anschließender Spaltung in einen Vinylother und Methanolat . . . . .	41

2.16 Sterische Einflüsse bei der Deprotonierung und Etherspaltung des Dioxans . . . . .	42
2.17 Newman-Projektionen zur Deprotonierung und Etherspaltung von Dioxan und Diglyme . . . . .	42
2.18 Darstellung der Umsetzungen von 1,3,5-Trichlorbenzol mit Natrium und Diglyme und/oder <i>n</i> -Butylchlorid . . . . .	49
2.19 Denkbare Katalyse der Dehalogenierung chlorierter Aromaten durch Titanverbindungen . . . . .	57
2.20 Spaltung von TMEDA und Substitution von Trichlorbenzol mit Lithiumdimethylamid . . . . .	61
2.21 Substitution eines Chloratoms durch das KPEG-Verfahren . . . . .	66
2.22 Arinbildung bei der KPEG-Methode . . . . .	67
2.23 Phenolatbildung bei der KPEG-Methode . . . . .	68
2.24 ECD-Gaschromatogramme eines PCB-Abbaues mit der KPEG Methode . . . . .	78

# Literaturverzeichnis

- [1] H. KOPKA.  $\LaTeX$ – Eine Einführung. Addison Wesley, (1990).
- [2] H. KOPKA.  $\LaTeX$ – Erweiterungsmöglichkeiten. Addison Wesley, (1991).
- [3] D. HENSCHLER. Toxizität chlororganischer Verbindungen: Einfluß der Einführung von Chlor in organische Moleküle. Angew. Chem., S. 1997 – 2012, (1994).
- [4] G. MATTHIASCHK, R. ROLL: Toxikologie und gesundheitliche Bewertung der ermittelten Zufuhr von PCB in H. LORENZ, G. NEUMEIER. Polychlorierte Biphenyle (PCB) Ein Gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes, S. 164 ff. MMV Medizin Verlag München, (1983).
- [5] ANONYMUS. Gefährliche Stoffe – polychlorierte Biphenyle, S. 3. Bayerisches Staatsministerium für Arbeit und Sozialordnung, (1985).
- [6] H. FIEDLER, C. LAU, S. SCHULZ, C. WAGNER, O. HUTZINGER, K.T. v. D. TRENCK. Stoffbericht polychlorierte Biphenyle (PCB), S. 54. Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg, (1995).
- [7] E. SCHULTE, L. ACKER. Identifizierung und Metabolisierbarkeit von polychlorierten Biphenylen. Naturwissenschaften 61, S. 79 – 80, (1974).
- [8] H. FIEDLER, C. LAU, S. SCHULZ, C. WAGNER, O. HUTZINGER, K.T. v. D. TRENCK. Stoffbericht polychlorierte Biphenyle (PCB), S. 46 ff. Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg, (1995).
- [9] K.W. BOCK, H. HAGENMAIER. Tumorpromotorwirkungen von Gemischen polychlorierter Dibenzodioxine (PCDD) und Biphenyle (PCB) bei der Hepatokarzinogenese. Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie, (1995).

- [10] H.-J. SCHMITZ, A. HAGENMAIER, H.-P. HAGENMAIER, K.W. BOCK, D. SCHRENK. Potency of mixtures of polychlorinated biphenyls as inducers of dioxin receptor-regulated CYP1A activity in rat hepatocytes and H4IIE cells. *Toxicology* 99, S. 47 – 54, (1995).
- [11] D.W. CONNELL. *Basic Concepts of environmental Chemistry*, S. 146. Lewis Publishers, New York, (1997).
- [12] U.G. AHLBORG, G.C. BECKING, L.S. BIRNBAUM, A. BROUWER, H.J.G. M. DERKS, M. FEELEY, G. GOLOR, A. HANBERG, J.C. LARSEN, A.K.D. LIEM, S.H. SAFE, C. SCHLATTER, F. WÆRN, M. YOUNES, E. YRJÄNHEIKKI. Toxic Equivalency factors for Dioxin-like PCBs. *Chemosphere* 28, S. 1049 – 1068, (1994).
- [13] H. FIEDLER, C. LAU, S. SCHULZ, C. WAGNER, O. HUTZINGER, K.T. v. D. TRENCK. Stoffbericht polychlorierte Biphenyle (PCB). Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg, (1995).
- [14] H.O. WEBER. Untersuchungen über das Abbauverhalten von in Altöl enthaltenen polychlorierten Biphenylen (PCB) und polychlorierten Diphenylmethanen (PCDM) bei der großtechnischen Aufarbeitung . Dissertation, Bergische Universität / Gesamthochschule Wuppertal, (1988).
- [15] K. GOßLER, T. HÖHLEIN. Quantifizierung der Ausgasung von polychlorierten Biphenylen aus Fugendichtmassen. IRB Verlag Stuttgart, (1992).
- [16] ANONYMUS. PCB in Innenräumen. Kooperations- und Beratungsstelle für Umweltfragen in der Zentraleinrichtung Kooperation der Technischen Universität Berlin, Arbeitsgemeinschaft ökologischer Forschungsinstitute, (1996).
- [17] ANONYMUS. Technische Regeln für Gefahrstoffe. B ArbBl., (1994).
- [18] ANONYMUS. Technische Regeln für Gefahrstoffe. B ArbBl., (1994).
- [19] H. NEIDHARD. Brandverhalten polychlorierter Biphenyle. in: H. LORENZ, G. NEUMEIER (Hrsg.). Polychlorierte Biphenyle (PCB) Ein Gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes, S. 44 ff. MMV Medizin Verlag München, (1983).
- [20] ANONYMUS. Gefährliche Stoffe – polychlorierte Biphenyle. Bayerisches Staatsministerium für Arbeit und Sozialordnung, (1985).

- [21] KÜHN, BIRETT. Merkblätter gefährliche Arbeitsstoffe, S. P 77. med-Verlagsgesellschaft, München Landsberg, (1989).
- [22] T. MAZER, F.D. HILEMAN, R.W. NOBLE, J.J. BROOKS. Synthesis of the 38 Tetrachlorodibenzofuran Isomers and Identification by Capillary Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 55, 1, S. 104 – 110, (1983).
- [23] ANONYMUS. Technische Anleitung Luft, Nr. 3.2.1.2.1. GMBL, S. 94, (1983).
- [24] D.W. CONNELL. Basic Concepts of environmental Chemistry, S. 138 f. Lewis Publishers, New York, (1997).
- [25] H. FIEDLER, C. LAU, S. SCHULZ, C. WAGNER, O. HUTZINGER, K.T. V. D. TRENCK. Stoffbericht polychlorierte Biphenyle (PCB), S. 44 f. Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg, (1995).
- [26] H. LORENZ, G. NEUMEIER (Hrsg.). Polychlorierte Biphenyle (PCB) Ein Gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes, S. 81 ff. MMV Medizin Verlag München, (1983).
- [27] D.W. CONNELL. Basic Concepts of environmental Chemistry, S. 135 ff. Lewis Publishers, New York, (1997).
- [28] H. LORENZ, G. NEUMEIER (Hrsg.). Polychlorierte Biphenyle (PCB) Ein Gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes, S. 10 f. MMV Medizin Verlag München, (1983).
- [29] ANONYMUS. Polychlorierte Biphenyle (PCB). <http://www.umweltbundesamt.de/>, (1994).
- [30] H. LORENZ, G. NEUMEIER (Hrsg.). Polychlorierte Biphenyle (PCB) Ein Gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes, S. 12. MMV Medizin Verlag München, (1983).
- [31] ANONYMUS. Verordnung zum Verbot von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terphenylen und zur Beschränkung von Vinylchlorid. BGBl. I, (1989).
- [32] H. WALLETSCHKE, J. GRAW. Öko-Lexikon. Verlag C.H. Beck, München, (1988).
- [33] ANONYMUS. Gefahrstoffverordnung, Anhang IV Nr 14. BGBl I, (1994).

- [34] ANONYMUS. Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chem Verbots V). BGBl. I, (1996).
- [35] H. FIEDLER, C. LAU, S. SCHULZ, C. WAGNER, O. HUTZINGER, K.T. v. D. TRENCK. Stoffbericht polychlorierte Biphenyle (PCB), S. 58 ff. Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg, (1995).
- [36] CH. NELS: Abfallbeseitigung in H. LORENZ, G. NEUMEIER. Polychlorierte Biphenyle (PCB) Ein Gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes, S. 54. MMV Medizin Verlag München, (1983).
- [37] H. FIEDLER, C. LAU, S. SCHULZ, C. WAGNER, O. HUTZINGER, K.T. v. D. TRENCK. Stoffbericht polychlorierte Biphenyle (PCB), S. 64 ff. Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg, (1995).
- [38] H. LORENZ, G. NEUMEIER (HRSG.). Polychlorierte Biphenyle (PCB) Ein Gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes. MMV Medizin Verlag München, (1983).
- [39] H.F. EBEL. Ersatz von Halogen durch Alkalimetalle. Houben-Weyl 13/2a, (1973).
- [40] D.J. MAZUR, N.L. WEINBERG, A.E. ABEL. Process for Decontaminating polluted Substrates. US 4,853,040, (1989).
- [41] D.J. MAZUR, N.L. WEINBERG, A.E. ABEL. Process for Decontaminating polluted Substrates. US 5,110,364, (1992).
- [42] F.-D. KOPINKE, M. REMMLER, U. STOTTMEISTER. Verfahren zur reduktiven Dehalogenierung von organohalogenhaltigen festen und flüssigen Stoffen. EP 635 283 A1, (1995).
- [43] K. MACKENZIE. Neue Techniken der Bodenreinigung, S. 75 – 86. Economica-Verlag, Hamburg, (1996).
- [44] N.D. SCOTT, J.F. WALKERS, V.L. HANSLEY. Sodium Naphthalene. I. A new Method for the Preparation of Addition Compounds of Alkali Metals and polycyclic aromatic Hydrocarbons. J. Am. Chem. Soc. 58, S. 2442 – 2444, (1936).
- [45] L.M. LIGGETT. Determination of organic Halogen with Sodium Biphenyl Reagent. Anal. Chem. 26, S. 748 – 750, (1954).

- [46] L. HORNER, H. GÜSTEN. Naphthalin-Natrium als reaktionsfähiges Metallierungsmittel. *Annal. Chem.* 652, S. 99 – 107, (1962).
- [47] M. SCHLOSSER. Natrium- und kaliumorganische Verbindungen. *Angew. Chem.* 76, S. 258 – 267, (1964).
- [48] R.R. DEWALD, J.L.DYE. Absorption Spectra of the Alkali Metals in Ethylenediamine. *J. Phys. Chem.* 68, S. 121, (1964).
- [49] E.M. KAISER. A Comparison of Methods using Lithium/Amine and Birch Reduction Systems. *Synthesis*, S. 391 ff, (1972).
- [50] J.W. FLETCHER, W.A. SEDDON. Alkali Metal Species in Liquid Amines, Ammonia and Ethers. Formation by Pulse Radiolysis. *J. Phys. Chem.* 79, S. 3055, (1975).
- [51] O.D. JORDAN. System and Apparatus for the continuous Destruction and Removal of polychlorinated Biphenyls from Fluids. US 4,340,471, (1982).
- [52] O.L. NORMAN. Method for Destruction of polychlorinated Biphenyls. US 4,379,752, (1983).
- [53] O.L. NORMAN, L.H. HANDLER. Method of Destruction of polychlorinated Biphenyls. US 4,379,746, (1983).
- [54] H. KNORRE, M. LANGER, G. POHL. Verfahren zur Wiederaufarbeitung von gebrauchten Schmierölen. DE 28 13 200 C2, (1986).
- [55] E.C. ADAMS. Process for Dehalogenating Hydrocarbons. US 4,755,628, (1988).
- [56] H. BÖÖK. Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen und/oder Entsorgen von PCB-belasteten elektrischen bzw. elektronischen Bauelementen. DE 4 206 308 A1, (1992).
- [57] B. FRENZEL, S. PARR, E. BILGER. Verfahren zur Enthalogenie organischer Verbindungen mittels Alkalimetall auf festen Trägern. DE 40 22 526 A1, (1992).
- [58] A. ARIIZUMI, T. OTSUKA, M. KAMIYAMA, M. HOSOMI. Dechlorination and decomposition of PCBs by the sodium dispersion process. *Kankyo Kagaku*, 7, S. 793 – 799, (1997).

- [59] J.-M. LALANCETTE, G. BELANGER. Process for the Dehalogenation of Polyhalogenated Hydrocarbon containing Fluids. US 4,639,309, (1987).
- [60] A.R. GLOBUS. Treatment of hazardous Materials. US 4,601,817, (1986).
- [61] A. WURTZ. Über den Butylalkohol. Ann. 93, S. 107 – 126, (1855).
- [62] A. WURTZ. Über eine neue Klasse organischer Radicale. Ann. 96, S. 364, (1855).
- [63] R. FITTIG. Über das Monobrombenzol. Ann. 121, S. 363, (1862).
- [64] F. ULLMANN. Über symmetrische Biphenyl-derivate. Ann. 332, S. 40, (1904).
- [65] W.E. BACHMANN, H.T. CLARKE. The Mechanism of the Wurtz-Fittig Reaction. J. Am. Chem. Soc. 49, S. 2089 – 2098, (1927).
- [66] P.G. WENTHOLD, R.R. SQUIRES. Biradical Thermochemistry from Collision-induced Dissociation Threshold Energy Measurements. Absolute Heats of Formation of *ortho*, *meta* and *para*-Benzyne. J. Am. Chem. Soc. 116, S. 6401 – 6412, (1994).
- [67] G. GOLDFINGER. Polyphenyl. J. Polym. Sci., S. 93 – 96, (1949).
- [68] C.A. KRAUS, G.F. WHITE. Reactions of strongly electropositive Metals with organic Substances in liquid Ammonia Solution. J. Am. Chem. Soc. 45, S. 774, (1923).
- [69] F.M. HUDSON. A Study of the Reduction of aromatic Halogen Compounds by Alkali Metals in Liquid Ammonia. Dissertation, University of Tennessee, S. 23, (1963).
- [70] F.M. HUDSON. A Study of the Reduction of aromatic Halogen Compounds by Alkali Metals in Liquid Ammonia. Dissertation, University of Tennessee, (1963).
- [71] V. BIRKE. Zur reduktiven Dehalogenierung aromatischer Halogenverbindungen. Dissertation, Universität Hannover, (1996).
- [72] K. WÜNSCHE. Abbau von Chloraromaten im System Alkalimetall/Amin. unveröffentlichter Arbeitsbericht, Universität Hannover, (1993).



- [73] R.R. DEWALD, S.R. JONES, B.S. SCHWARTZ. 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecane: An aprotic Solvent for the Alkali Metals. *J. Chem. Commun.*, S. 272, (1980).
- [74] J.F. BUNNETT, T.K. BROTHERTON. Preparation of Dialkylanilines by the Reaction of Bromobenzene with Sodium Amide and Dialkylamines. *J. Org. Chem.*, S. 832 – 836, (1957).
- [75] J.V. BHASKAR KANTH, M. PERIASAMY. Convenient Procedure for N-Phenylation of Amines. *J. Org. Chem.* 58, S. 3156 – 3157, (1993).
- [76] J.F. BUNNETT, T.K. BROTHERTON. Mechanisms for the Formation of Naphthylpiperidines from Naphthyl Bromides. *J. Am. Chem. Soc.* 78, S. 155 ff, (1956).
- [77] J.F. BUNNETT, T.K. BROTHERTON. Duality of Mechanism in the Reactions of Naphthyl Halides with the Sodium Amide-Piperidine Reagent. *J. Am. Chem. Soc.* 78, S. 6265 ff, (1956).
- [78] E.R. BIEHL, S.M. SMITH, R. PATRIZI, P.C. REEVES. Preparation of *N,N*-Dialkyl Aromatic Amines *via* Benzyne Reaction. *J. Org. Chem.* 37, S. 137 ff, (1972).
- [79] J.P. WOLFE, S.L. BUCHWALD. Nickel-Catalyzed Amination of Aryl Chlorides. *J. Am. Chem. Soc.*, S. 6054 – 6058, (1997).
- [80] R.W. HOFFMANN. Dehydrobenzene and Cycloalkynes. Verlag Chemie, Weinheim, New York, London, (1967).
- [81] J. MILLER. Aromatic nucleophilic Substitution. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, (1968).
- [82] J.F. BUNNETT, CH. PYUN. The relative Reactivities of Methanol and Methoxide Ion in Addition to 4-Chlorobenzene. *J. Org. Chem.* 34, S. 2035 – 2037, (1969).
- [83] T.L. GILCHRIST, C.W. REES. Carbenes, Nitrenes and Arynes. T. Nelson and sons Ltd., London, (1973).
- [84] R. HUISGEN, W. MACK, L. MÖBIUS. Der Nachweis der Zwischenstufe bei nucleophilen aromatischen Substitutionen mit Eliminierung: Zur Struktur der Arine. *Tetrahedron* 9, S. 29 – 39, (1960).

- [85] J.A. HAWARI, R. SAMSON. Proces for the reductive Dehalogenation of Polyhaloaromatics with sodium or Calcium in a lower Alcohol. US 5,185,488, (1993).
- [86] A. STEPANOW. Über die Halogenbestimmung in organischen Verbindungen mittels metallischen Natriums und Aethylalkohol. Chem. Ber. 39, S. 4056, (1906).
- [87] W.E. VON DOERING, A.K. HOFFMANN. The Addition of Dichlorocarbene to Olefins. J. Am. Chem. Soc. 76, S. 6162 – 6165, (1954).
- [88] A.A. MORTON, J.B. DAVIDSON, H.A. NEWAY. Condensations by Sodium. XXII. The General Theory of The Wurtz Reaction. The Initial Step. J. Am. Chem. Soc. 64, S. 2240 – 2242, (1942).
- [89] A.A. MORTON, G.M. RICHARDSEN, A.T. HALLOWELL. Condensations by Sodium. XX. Preparation and Properties of Organosodium Compounds Derived from Butyl and Propyl Chlorides. J. Am. Chem. Soc. 63, S. 327 – 330, (1941).
- [90] A.A. MORTON, J.B. DAVIDSON, B.L. HAKAN. Condensations by Sodium. XXII. The General Theory of The Wurtz Reaction. Part II. The Second Phase. J. Am. Chem. Soc. 64, S. 2242 – 2247, (1942).
- [91] G.T. MORGAN, W.J. HICKINBOTTOM. Studies in the *n*-Butyl Series. J.Chem. Soc. 119, S. 1891, (1921).
- [92] JÖRG MATTIK. Persönliche Mitteilung. Universität Hannover, (1996).
- [93] J. DEBERITZ. Lithiumorganische Verbindungen, Eigenschaften und Anwendung in der organischen Synthese. In 2. Hydridsymposium in Goslar, Clausthal-Zellerfeld und Langelsheim, 1974.
- [94] M.A. NOCHOLS, P.G. WILLIARD. Solid-State Structures of *n*-Butyllithium-TMEDA, -THF, -DME Complexes. J. Am. Chem. Soc. 115, S. 1568 – 1572, (1993).
- [95] G.E. COATES. Organometallic Compounds. Methuen & Co, London, 1960.
- [96] B.J. WAKEFIELD. Organolithium Methods. Pergamon Press, (1988).

- [97] E.C. ASBY, T.N. PHAM. Single Electron Transfer in Metal-Halogen Exchange. The Reaction of organolithium Compounds with alkyl Halides. *J. Org. Chem.* **52**, S. 1291 – 1300, (1987).
- [98] I. KMÍNEK, M. KAŠPAR, J. TREKOVAL. An Investigation of the Formation of Complexes of *n*-Butyllithium with some Elektronondonors. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **46**, S. 1132 – 1139, (1981).
- [99] B.J. WAKEFIELD. *Organolithium Methods*. Pergamon Press, (1988).
- [100] J.F. EASTHAM, G.W. GIBSON. Solvent Effects in organometallic Reactions. *J. Org. Chem.* **28**, S. 280, 1963.
- [101] M. SCHLOSSER. Zur Aktivierung lithiumorganischer Verbindungen. *J. Organomet. Chem.* **8**, S. 9 – 16, (1967).
- [102] G.G. EBERHARDT, W.A. BUTTE. A catalytic Telomerization Reaction of Ethylene with aromatic Hydrocarbons. *J. Org. Chem.* **29**, S. 2928 – 2932, (1964).
- [103] C.G. SCRETTAS, J.F. EASTHAM. Alkylolithium-Amine Crystalline Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **87**, S. 3276 f, (1965).
- [104] W. BAUER, P. v. RAGUÉ SCHLEYER. Mechanistic Evidence for ortho-directed Lithiations from one- and twodimensional NMR Spectroscopy and MNDO Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, S. 7191 – 7198, (1989).
- [105] D.A. SHIRLEY, T.E. HARMON, C.F. CHENG. Some Observations pertaining of Aromatic Substrates with Alkylolithium Reagents. *J. Organomet. Chem.* **69**, S. 327 – 344, (1974).
- [106] A.M. BERNARD, P.P. PIRAS, A. PLUMITALLO, S. MELIS, F. SOTGIU. Steric Effects in the Metalation of Alkoxy- and Dialkoxy-Benzenes. *Gazz. Chim. Ital.* **112**, S. 443 – 446, (1982).
- [107] M.D. RAUSCH, D.J. CIAPPENELLI. Organometallic  $\pi$ -Complexes XII. The Metalation of Benzene and Ferrocene by *n*-Butyllithium-N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine. *J. Organomet. Chem.* **10**, S. 127 – 136, (1967).
- [108] A.J. CHALK, T.J. HOOGEBOOM. Ring Metalation of Toluene by Butyllithium in the Presence of N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine. *J. Organomet. Chem.* **11**, S. 615 – 618, (1968).

- [109] A.F. HALASA. Lithiated organic Compounds and their Production. US 3,632,658, (1972).
- [110] G. GAU. Métallation homogène par les organolithiens: Influence de certains coordinats polydentés. Bull. Soc. Chim. France 5, S. 1942 – 1946, (1972).
- [111] R.G. HARVEY, H. CHO. Formation of Mono- and Dianions of Polycyclic Hydrocarbons through Deprotonation with the Alkyl lithium-N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine Complex. A convenient General Method of Dehydrogenation. J. Am. Chem. Soc. 96, S. 2434 – 2441, 1974.
- [112] A.W. LANGER, JR. Reactions of chelated organolithium Compounds. Trans. N.Y. Acad. Sci. Ser. 2 27, S. 741 – 747, (1965).
- [113] R. WEST, P.C. JONES. Polylithiation. II. Polylithiation of Toluene and the Formation of Poly(trimethylsilyl)toluenes. J. Am. Chem. Soc. 90, S. 2656 – 2661, (1968).
- [114] R.E. DOLITTLE. The Effect of Solvents and Chelating Agents on the Reaction Alkynyl Lithium Reagents with Oxiranes. Org. Prep. Proc. Int. 12, S. 1 – 6, (1980).
- [115] Y.A. HEUS-KLOOS, R.L.P. DE JONG, H.D. VERKRUIJSSE, L. BRANDSMA. A facile Synthesis of 1,1-Bis(methylthio)-1,3-alkadienes. Synthesis 10, S. 958 – 959, (1990).
- [116] K.L. PENG, J.P. KENNEDY. Method of Lithiating a tertiary Chloro Alkyl Compound and the Product provided by said Method. US 4,906,705, (1990).
- [117] M. FOSSATELLI, H.D. VERKRUIJSSE, L. BRANDSMA. Generation of ortho-Potassiofluorobenzene and its Functionalization. Synthetic Communications 20, S. 1701 – 1704, (1990).
- [118] L. LOCHMANN, J. POSPÍŠIL, D. LÍM. On the interaction of Organolithium Compounds with Sodium and Potassium Alkoxides. A new Method for the Synthesis of Organosodium and Organopotassium Compounds. Tet. Lett. 2, S. 257 – 262, (1966).
- [119] M. SCHLOSSER, S. STRUNK. The “super-basic” Butyllithium/Potassium tert.-Butoxide Mixture and other LiCKOR-Reagents. Tet. Lett. 25, S. 741 – 744, (1984).

- [120] L. BRANDSMA, H.D. VERKRUIJSSE, C. SCHADE, P. v. RAGUÉ SCHLEYER. The first successful direct Metalation of Ethene. J. Chem. Soc., Chem. Commun., S. 260 – 261, (1986).
- [121] A. REMBAUM, S.-P. SIAO, N. INDICTOR. Decomposition of Ethyllithium in Tetrahydrofuran. J. Polym. Sci. 56, S. S17 – S19, (1962).
- [122] P. SCHORIGIN. Über die Natriumalkyle und über ihre Reaktion mit den Äthern. Chem. Ber. 43, S. 1931 – 1942, (1910).
- [123] K. ZIEGLER, H.-G. GELLERT. Reaktionen zwischen Lithiumalkylen und Äthern. L. Ann. Chem. 567, S. 185 – 195, (1950).
- [124] A.R. LEPLEY. Free-Radical Intermediates in a Benzyne Addition-Rearrangement Reaction. J. Am. Chem. Soc. 91, S. 1237 – 1239, (1969).
- [125] A.R. LEPLEY, R.L. LANDAU. . J. Am. Chem. Soc. 91, S. 748 ff, (1969).
- [126] E.C. ASHBY et al. Evidence for Single Electron Transfer in Metal-Halogen Exchange. Tetrahedron Lett. 26, S. 4691 ff, 1985.
- [127] F. PATAT, H. SINN. Zum Ablauf der Niederdruckpolymerisation der  $\alpha$ -Olefine. Angew. Chem. 70, S. 496 – 500, (1958).
- [128] R.N. HAWARD, A.N. ROPER, K.L. FLETCHER. Highly active Catalysts for Ethylene Polymerization by the Reduction of  $\text{TiCl}_4$  with Organomagnesium Compounds. Polymer 14, S. 365 – 372, (1973).
- [129] I. YASUTAKA. Process for producing alkylidenenorbornenes. EP 0 157 222 A2, (1985).
- [130] P. COSSEE. On the Mechanism of *cis*-Ligand Insertion. Recueil 85, S. 1151 – 1160, (1966).
- [131] G. HENRICI-OLIVÉ, S. OLIVÉ. Die aktive Spezies in homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren für die Äthylenpolymerisation. Angew. Chem. 79, S. 764 – 773, (1967).
- [132] T.FUJISAWA, K. SUGIMOTO, H. OHTA. Deoxygenation of Epoxides to Olefins with  $\text{FeCl}_3 - n\text{-BuLi}$  System. Chem. Lett. Chem. Soc. Jap., S. 883 – 886, (1974).

- [133] H. BENNING. Zur reduktiven Dehalogenierung Polychlorierter Aromaten. Diplomarbeit, Universität Hannover, (1992).
- [134] B.J. WAKEFIELD. The Chemistry of Organolithiumcompounds, S. 53. Pergamon Press, 1974.
- [135] K. SCHWETLICK ET AL. Organikum. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1990).
- [136] H. KNORRE, M. LANGER, A. WANIOREK. Verfahren zur Wiederaufbereitung von gebrauchten Schmierölen(II). DE 28 18 521 A1, (1979).
- [137] R.H. SCHLOSBERG, C.G. SCOUTEN. Removal of Phenols from Phenol-containing Streams. US 4,256,568, (1981).
- [138] C. YANG, C.U. PITTMAN JR. Dechlorination of PCBs on solid bases at high temperature. Hazard. Waste, Hazard. Mat. 13(4), S. 445 – 464, (1996).
- [139] R. STRECK, H.-D. MAIER. Verfahren zur Enthlogenierung von Kohlenwasserstoffen. DE 36 21 175, (1988).
- [140] M. OHNO, H. KANEDA, K. HIRATA. Destruction of PCBs by reaction with potassium tert-butoxide. Organohalogen Compd. 31, S. 415 – 419, (1997).
- [141] J.K. KIM, J.F. BUNNET. Alkali Metal Promoted Aromatic “Nucleophilic” Substitution. J. Am. Chem. Soc., S. 7464 – 7466, (1970).
- [142] D.J. BRUNELLE, D.A. SINGLETON. Chemical Reaction of Polychlorinated Biphenyls on Soils with (Polyethylene Glycol)/KOH. Chemosphere, S. 173 – 181, (1985).
- [143] D.J. BRUNELLE, A.K. MENDIRATTA, D.A. SINGLETON. Reaction/Removal of Polychlorinated Biphenyls from Transformer Oil: Treatment of Contaminated Oil with Poly(ethylene Glycol)/KOH. Environ. Sci. Technol. 19, S. 740 – 746, (1985).
- [144] D.J. BRUNELLE, D.A. SINGLETON. Destruction/Removal of Polychlorinated Biphenyls from nonpolar Media. Reaction of PCB with Poly(ethylene Glycol)/KOH. Chemosphere 12, S. 183 – 196, (1983).
- [145] D.J. BRUNELLE. Method for removing Polhalogenated Hydrocarbons from nonpolar organic Solvent Solutions. US 4,353,793, (1982).

- [146] D.J. BRUNELLE. Method for removing Polhalogenated Hydrocarbons from nonpolar organic Solvent Solutions. US 4,351,718, (1982).
- [147] B.S. THYAGARAJAN. Process for Treatment of Fluids contaminated with polychlorinated Biphenyls. US 4,612,404, (1986).
- [148] R.G. SHONG, R.L. HORTON. Recovering polychlorinated Biphenyls from Solution. US 5,326.467, (1994).
- [149] M. LABORDE, P. DOLBECQ. Procède de Dechlorination d'une Fraction d'Huile usee. WO 9 608 546, (1996).
- [150] V. BIRKE. Zur Dehalogenierung chlorierter Aromaten. Diplomarbeit, Universität Hannover, (1991).
- [151] H. FIEDLER, C. LAU, S. SCHULZ, C. WAGNER, O. HUTZINGER, K.T. v. D. TRENCK. Stoffbericht polychlorierte Biphenyle (PCB). Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg, (1995).
- [152] H. BECK, W. MATHAR. Analysenverfahren zur Bestimmung von ausgewählten PCB-Einzelkomponenten in Lebensmitteln. Bundesgesundheitsblatt 28, S. 1 – 12, (1985).
- [153] H. SUCHENWIRTH. Verfahren zur Reinigung von Abgasen und Schadstoffen. EP 0 454 885 A1, (1990).
- [154] H. SUCHENWIRTH. Process for seperating out noxious Substances from Gases and Exhaust Gases. US 5,209,912, (1990).
- [155] D. LANDINI, F. MONTANARI, F. ROLLA. Conversion of Primary Alcohols to Alkyl Chlorides Using Aqueous Hydrochloric Acid in the Presence of Phase-Transfer Catalysts. Synth., S. 37 – 38, (1974).
- [156] G. KAINZ, A. RESCH. Mikrovolumetrische Halogenbestimmung in organischem Material nach Peroxydaufschluß. Mikrochemie 39 , S. 292 ff, 1952.
- [157] B. WURZSCHMITT. Ein neues Schnellaufschlußverfahren mit Alkaliperoxid in einer Universalbombe für Mikro-, Halbmikro-, und Makroeinwaagen. Mikrochemie 36/37, S. 769 ff, 1951.





## Lebenslauf

### Zur Person:

Helmut Gerhard Benning  
geboren am 2. Dezember 1964  
in Hannover

### Eltern:

Sigrid Benning, geb. Pattke, † 30.8.1977  
Herbert Benning

### Schulbildung:

1970 – 1974      Grundschule: Hinrich Wilhelm Kopf Schule, Hannover  
1974 – 1983      Gymnasium: Leibnizschule, Hannover  
Juni 1983        Abitur

### Hochschulbildung:

1983 – 1986      Grundstudium Chemie, Universität Hannover  
Juni 1986        Diplom Vorprüfung Chemie  
1986 – 1992      Hauptstudium Chemie, Universität Hannover  
1992              Diplomhauptprüfung Chemie  
Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Professor Dr.  
Friedrich Bölsing  
seit 1993        Anfertigung dieser Dissertation am Institut für Organische  
Chemie, Universität Hannover unter der Leitung von Herrn  
Professor Dr. Friedrich Bölsing

### Tätigkeiten neben dem Studium:

1982 – 1997      Ehrenamtlicher Gruppenleiter im CVJM Hannover e.V.  
1985 – 1993      Verpflichtung im erweiterten Katastrophenschutz, Malteser  
Hilfsdienst  
1987 – 1990      Tätigkeiten als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für An-  
organische Chemie und am Deutschen Institut für Kautschuk-  
technologie  
seit Februar 1999 Lehrtätigkeit beim Studienkreis List in den Fächern Chemie,  
Englisch, Mathematik und Physik  
September 1999 Demonstration der Techniken des Arbeitskreises in Kagoshi-  
ma, Japan, für die Firma Sanpo Tsusho