

**Elektroreduktion chlorierter Aromaten  
und Dipropylether in protischen  
Lösungsmitteln**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereiches Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Olaf Kranz**

aus Norderstedt

Hamburg 2000

1. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Voß
2. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h. c. Wittko Francke

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 13. Dezember 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01.04.1996 bis zum 20.12.1999 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Voß am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Mein besonderer Dank für die Themenstellung, die freundschaftliche Unterstützung, sein stetes Interesse und die ständige Diskussionsbereitschaft gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen Voß.



Meinen Eltern

und

Kerstin



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeine Grundlagen zur Elektroreduktion chlororganischer Verbindungen .....</b>	<b>5</b>
2.1	Mechanistische Betrachtungen .....	5
2.2	Ergebnisse früherer Arbeiten .....	8
<b>3</b>	<b>Elektrolysen elektronenreicher chlorierter Benzolderivate .....</b>	<b>11</b>
3.1	Beschreibung des Elektrolysesystems .....	11
3.2	Elektrolysen chlorierter Anisole .....	12
3.2.1	Elektrochemische Voruntersuchungen und Zusammenfassung früherer Ergebnisse .....	12
3.2.2	Elektrolysen der isomeren Monochloranisole und 2,3,4-Trichloranisole bei unterschiedlichen Bedingungen .....	16
3.2.3	Elektrolysen von Pentachloranisole .....	22
3.3	Elektrolysen chlorierter Phenole.....	26
3.3.1	Einleitung und bisherige Ergebnisse .....	26
3.3.2	Elektrochemische Voruntersuchungen .....	29
3.3.3	Elektrolysen der Monochlorphenole.....	30
3.3.4	Elektrolysen mehrfach chlorierter Phenole.....	32
3.3.5	Elektrolysen von Pentachlorphenol .....	36
3.3.5.1	Produktanalytik mittels cyclodextrinunterstützter Kapillarzonen- elektrophorese (CZE) .....	36
3.3.5.2	Ergebnisse der Elektrolysen.....	40
3.4	Elektrolysen chlorierter Toluole .....	47
3.4.1	Einleitung und Eduktauswahl .....	47
3.4.2	Elektrochemische Voruntersuchungen .....	49
3.4.3	Elektrolysen der Monochlortoluole .....	50
3.4.4	Elektrolysen mehrfach chlorierter Toluole .....	52
3.5	Vergleichende Betrachtungen zum Substituenteneinfluß bei der Elektroreduktion chlorierter Benzolderivate und theoretische Berechnungen .....	57
3.5.1	Vergleich der Ergebnisse .....	57

---

3.5.2	Theoretische Untersuchungen zur Elektroreduktion chlorierter Aromaten.....	60
<b>4</b>	<b>Elektrolysen chlorierter Dibenzofurane und Dibenzo-<i>p</i>-dioxine .....</b>	<b>69</b>
4.1	Einleitung und elektrochemische Voruntersuchungen .....	69
4.2	Elektrolysen einfach chlorierter Dibenzofurane und Dibenzo- <i>p</i> -dioxine.....	73
4.3	Elektrolysen mehrfach chlorierter Dibenzofurane.....	79
4.4	Entwicklung einer Elektrolysezelle für schwerlösliche Verbindungen .....	81
<b>5</b>	<b>Elektrolysen von Real-Life-Materialien .....</b>	<b>85</b>
5.1	Einleitung und elektrochemische Voruntersuchungen .....	85
5.2	Ergebnisse der präparativen Elektrolysen.....	88
<b>6</b>	<b>Elektrolysen chlorierter Dipropylether .....</b>	<b>91</b>
6.1	Einleitung und elektrochemische Voruntersuchungen .....	91
6.2	Festphasenmikroextraktion (SPME).....	93
6.3	Ergebnisse der präparativen Elektrolysen.....	94
<b>7</b>	<b>Diskussion und Ausblick.....</b>	<b>99</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>101</b>
<b>9</b>	<b>Summary .....</b>	<b>103</b>
<b>10</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>105</b>
10.1	Verwendete Geräte und Chemikalien.....	105
10.2	Synthesen.....	107
10.3	Allgemeine Durchführung der Elektrolysen.....	110
10.4	Produktanalytik.....	111
10.4.1	GC-Analytik .....	111
10.4.2	Derivatisierung der chlorierten Phenole .....	113
10.4.3	CZE-Analytik der chlorierten Phenole .....	113
10.4.4	SPME-Analytik der chlorierten Propylether und deren Abbauprodukte .....	114
10.5	Elektrolysen chlorierter Anisole .....	115
10.5.1	Elektrolysen der isomeren Monochloranisole unter verschiedenen Elektrolyse- bedingungen (Versuche zu Kap. 3.2.2).....	115
10.5.2	Elektrolysen von 2,3,4-Trichloranisol bei verschiedenen elektrochemischen Parametern (Versuche zu Kap. 3.2.2).....	118

---

10.5.3	Elektrolysen von Pentachloranisol .....	122
10.6	Elektrolysen chlorierter Phenole.....	124
10.6.1	Elektrolysen der Monochlorphenole.....	124
10.6.2	Elektrolysen der Dichlorphenole .....	124
10.6.3	Elektrolysen der Trichlorphenole .....	128
10.6.4	Elektrolysen der Tetrachlorphenole.....	130
10.6.5	Elektrolysen von Pentachlorphenol .....	131
10.7	Elektrolysen chlorierter Toluole .....	133
10.7.1	Elektrolysen der Monochlortoluole .....	133
10.7.2	Elektrolysen der Dichlortoluole.....	134
10.7.3	Elektrolysen der Trichlortoluole.....	137
10.8	Elektrolysen chlorierter Dibenzofurane und Dibenzo- <i>p</i> -dioxine.....	139
10.8.1	Elektrolysen der Monochlordibenzofurane .....	139
10.8.2	Elektrolysen von 1,3-Dichlordibenzofuran.....	142
10.8.3	Elektrolysen von 2,4,8-Trichlordibenzofuran.....	144
10.8.4	Elektrolysen von Dibenzofuran .....	145
10.8.5	Elektrolysen von 2-Chlordibenzo- <i>p</i> -dioxin .....	146
10.8.6	Elektrolysen in der Bleitiegelzelle.....	147
10.9	Elektrolysen von Real-Life-Materialien .....	148
10.10	Elektrolysen aliphatischer Haloether .....	149
<b>11</b>	<b>Gefahrenabschätzung und Sicherheitsdaten .....</b>	<b>151</b>
<b>12</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>153</b>
<b>13</b>	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>159</b>
<b>14</b>	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>161</b>

## Abkürzungen

Abb.	Abbildung	RA	Radikalanion
An	Anisol	Tab.	Tabelle
CA	Chloranisol	TEAB	Tetraethylammoniumbromid
CDF	Chlordibenzofuran	TetraCA	Tetrachloranisol
CDiHDF	Chlordihydrodibenzofuran	TetraCP	Tetrachlorphenol
CP	Chlorphenol	TetraCT	Tetrachlortoluol
CT	Chlortoluol	TMB	Tetramethylbenzol
DD	Dibenzo- <i>p</i> -dioxin	Tol	Toluol
DiCA	Dichloranisol	TriCA	Trichloranisol
DiCP	Dichlorphenol	TriCP	Trichlorphenol
DiCT	Dichlortoluol	TriCT	Trichlortoluol
DiCDF	Dichlordibenzofuran	vs	versus
DiHDF	Dihydrodibenzofuran		
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer		
DF	Dibenzofuran		
DFT	Dichtefunktionaltheorie		
DMF	Dimethylformamid		
DMSO	Dimethylsulfoxid		
EPR	Electron Paramagnetic Resonance		
EtOH	Ethanol		
F	Faradaykonstante (96485 As/mol)		
GC	Gaschromatographie		
GC/MS	Gaschromatographie mit gekop- pelttem Massenspektrometer		
GLM	Gesamtladungsmenge		
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital		
IS	Interner Standard		
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital		
MeOH	Methanol		
NM	Neutralmolekül		
NMR	Nuclear Magnetic Resonance		
n. b.	nicht bestimmt		
n. n.	nicht nachweisbar		
PCA	Pentachloranisol		
PCB	Polychlorierte Biphenyle		
PCDD	Polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine		
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane		
PCN	Polychlorierte Naphthaline		
PCP	Pentachlorphenol		
Phe	Phenol		

## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Chlororganische Verbindungen spielen aufgrund ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeiten in der technischen Synthesechemie immer noch eine große Rolle<sup>[10,1]</sup>. Die Öffentlichkeit steht der Chlorchemie allerdings wegen ihrer ökologischen und toxikologischen Risiken spätestens seit dem Chemieunfall in Seveso sehr kritisch gegenüber<sup>[70]</sup>. Neben der unmittelbaren Giftigkeit und Cancerogenität vieler chlorierter Xenobiotika werden auch immer mehr die Langzeitwirkungen insbesondere in bezug auf mögliche Beeinträchtigungen der Fortpflanzungszyklen von Mensch und Tier diskutiert<sup>[27]</sup>.

Zu den umstrittenen Verbindungsklassen zählen aliphatische Vertreter, wie beispielsweise das als chemisches Reinigungsmittel eingesetzte Tetrachlorethen (PER), Lösungsmittel wie Dichlormethan, Chloroform und Tetrachlormethan sowie verschiedenste Cyclopentadieninsektizide, z. B. *Aldrin*<sup>®</sup> und *Chlordan*<sup>®</sup>. Aromatische Verbindungen wie polychlorierte Biphenyle (PCB), Naphthaline (PCN), Phenole und Benzole sowie 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-T), Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und seine Derivate wurden als Lösungsmittel, Hydraulik- und Wärmeaustauschflüssigkeiten sowie als Pestizide eingesetzt<sup>[1]</sup>.

Die besonders toxischen polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) und Dibenzodioxine (PCDD) wurden zwar niemals gezielt großtechnisch hergestellt, entstehen jedoch bei industriellen Prozessen und der Verbrennung anderer Chlororganika unter bestimmten Temperaturbedingungen<sup>[9, 34]</sup>.

Chlororganische Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe chemische Persistenz und Toxizität aus<sup>[59, 60]</sup>. Obwohl die Anwendung vieler Substanzen schon eingeschränkt oder ganz verboten wurde, sind sie nahezu ubiquitär anzufinden. Transport- und Verteilungsphänomene ausgewählter Stoffe in Zusammenhang mit ihren physikochemischen Eigenschaften und mögliche Langzeitauswirkungen sind beispielsweise in einem Übersichtsartikel von *Ballschmiter* beschrieben<sup>[9]</sup>.

Durch ihre gute Fettlöslichkeit reichern sich chlorierte Xenobiotika im Laufe der Nahrungskette im Fettgewebe der verschiedensten Organismen an und zeigen dort komplexe biologische Effekte<sup>[56,59]</sup>. Sie sind in sehr unterschiedlichen Konzentrationen in Böden und

Materialien abhängig vom Einsatzgebiet nachweisbar. Hierzu zählen insbesondere intensiv genutzte Landwirtschaftsflächen, bestehende und ehemalige Industriestandorte sowie Gleisanlagen der Eisenbahnen. Sehr hohe Schadstoffkonzentrationen konnten auf Deponieflächen und in deren Sickerölen nachgewiesen werden<sup>[22,37]</sup>.

Die hohe Stabilität der Chlorverbindungen erfordert bei ihrer Entsorgung einen großen Aufwand. Eine Reihe von Behandlungsmethoden für kontaminierte Materialien wurden entwickelt, die u. a. in einem Übersichtsartikel von *Hitchman et al.*<sup>[62]</sup> zusammengefaßt sind. Unterschieden werden hier Extraktions- und Verbrennungsprozesse, chemische, elektrochemische und photochemische Enthlogenierungen sowie biologische Abbaumethoden. Technisch relevant und von der Entwicklung her am weitesten fortgeschritten sind zur Zeit die Hochtemperaturverbrennung, die Hochdruckhydrierung<sup>[66]</sup> und das Degussa-Verfahren<sup>[29,69]</sup>.

Biologische Methoden, bei denen Bakterienstämme oder Pilze die Kontaminanten metabolisieren, sind auf chlorierte Schadstoffe bereits angewendet worden, die Übertragung von den optimalen Nährmediumsbedingungen auf komplexe Bodenmatrices und Bioreaktoren gelingt jedoch nicht immer<sup>[33,31]</sup>. Höher chlorierte Vertreter lassen sich z. T. gar nicht oder nur sehr schlecht biologisch abbauen und erfordern eine Vorbehandlung mit anderen Methoden.

Die organische Elektrochemie bietet eine Reihe von prinzipiellen Verfahren, die z. T. sehr erfolgreich zur Behandlung chlorierter Substanzen eingesetzt wurden<sup>[17,23]</sup>. Es lassen sich grundsätzlich oxidative und reduktive Applikationen unterscheiden, bei denen die Chlororganika sowohl direkt an der Elektrodenoberfläche als auch indirekt über ein Redoxsystem als Mediator<sup>[106]</sup> umgesetzt werden.

Die elektroreduktive Enthlogenierung chlorierter Verbindungen ist schon seit langem bekannt, jedoch wurden die meisten Untersuchungen unter mechanistischen und kinetischen Aspekten sowie mit präparativer Ausrichtung überwiegend in aprotischen Lösungsmitteln wie DMF und Acetonitril durchgeführt<sup>[32]</sup>. In Hinblick auf eine praktische Anwendung im Bereich der Entsorgung chlorierter Problemstoffe erfolgte auch eine Übertragung auf protische Medien<sup>[73,99]</sup>.

In der Arbeitsgruppe von Prof. Voß konnten aromatische Verbindungen wie Chlorbenzole, polychlorierte Biphenyle (PCB), Naphthaline (PCN), Dibenzofurane (PCDF) und Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) erfolgreich elektrochemisch zu den entsprechenden unsubstituierten Grundgerüsten reduziert werden<sup>[87,88,2,111,116,114]</sup>. Je nach Substanzklasse und Reduktionspotential erfolgte auch eine Hydrierung des aromatischen Systems. Bei chlorierten Insektiziden wie *Aldrin*<sup>®</sup> und *Mirex*<sup>®</sup> wurde eine partielle Dechlorierung erreicht<sup>[49,50,51]</sup>. Die Elektrolysen wurden im Labormaßstab bei potentiostatischer und galvanostatischer Arbeitsweise in Methanol durchgeführt. Teilweise wurden die in einer geteilten Batchzelle optimierten Bedingungen auf eine für die praktische Anwendung geeignetere Durchflußzelle übertragen<sup>[116]</sup>.

An Modellsubstanzen, wie den chlorierten Benzoesäuremethylestern und den chlorierten Anisolderivaten, wurde das Reduktionsverhalten experimentell und theoretisch untersucht. Besonderes Augenmerk galt hier der Regioselektivität bei der Chlorabspaltung<sup>[49,72]</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die systematischen Untersuchungen der Elektroreduktion unterschiedlich substituierter elektronenreicher Chloraromaten fortgesetzt werden. Als Modellverbindungen dienten neben den bisher schon untersuchten chlorierten Anisolen<sup>[72]</sup> ausgewählte Chlorphenol- und Chlortoluolderivate. Über die Produktverteilung bei präparativen Elektrolysen sollten weitere Erkenntnisse zur Regioselektivität der Chlorabspaltung gewonnen werden. Zusätzlich sollten die Elektrolysebedingungen durch Variation des Zelldesigns, der Lösungsmittel-Leitsalz-Systeme und Kathodenmaterialien methodisch verbessert werden.

Weitere Elektrolysen chlorierter Dibenzofurane und -dioxine sollten zu weniger toxischen Stoffen führen, die dann einer Metabolisierung durch Mikroorganismen besser zugänglich sind. Die Elektrolysebedingungen sollten außerdem auf Real-Life-Materialien, wie z. B. Bodenextrakte, übertragen werden.

Weiterhin sollten die Untersuchungen auf Gemische chlorierter Propylether ausgedehnt werden. Diese Schadstoffklasse fällt als Nebenprodukt bei der Epichlorhydrin-Synthese an und konnte in Abwässern entsprechender Produktionsanlagen sowie beispielsweise in der Elbe und deren Sedimenten, z. T. in erheblichen Konzentrationen, nachgewiesen werden<sup>[39]</sup>.

Für ausgewählte Substanzen sollten neben den präparativen Elektrolysen theoretische Berechnungen zur Regioselektivität der Chlorabspaltung durchgeführt und mechanistische Aspekte diskutiert werden.

## 2 Allgemeine Grundlagen zur Elektroreduktion chlororganischer Verbindungen

### 2.1 Mechanistische Betrachtungen

Die elektrochemische Reduktion ist eine heterogene Reaktion, die sich in mehrere Teilschritte zerlegen läßt<sup>[13,43]</sup>. Das Substrat gelangt zunächst durch Diffusion an die Elektrodenoberfläche und wird dort adsorbiert. Der Elektronenübergang erfolgt dann auf die in der inneren Helmholtzschicht solvatisierten Substratmoleküle. Das gebildete Radikalanion kann sofort an der Elektrode oder nach Desorption in Elektrodennähe weiterreagieren. Der letzte Teilschritt ist die Diffusion von der Elektrode weg in die Lösung.

Abb. 1 veranschaulicht die Verhältnisse in der elektrochemischen Doppelschicht. Im unteren Teil ist die Abhängigkeit des Potentials  $\phi$  vom Abstand  $x$  von der Elektrodenoberfläche aufgetragen, wobei die Potentialänderung im Bereich der Helmholtzschicht am größten ist. Die Dimensionen sind stark abhängig vom Lösungsmittel-Leitsalz-System.

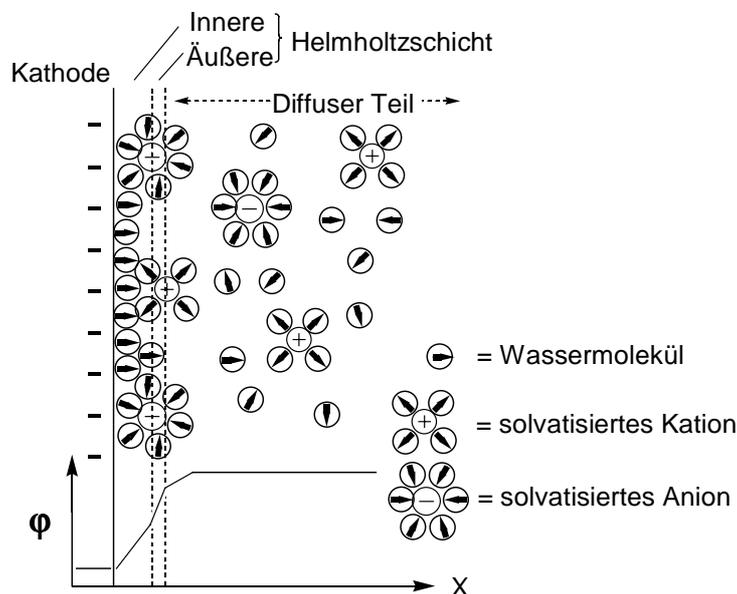
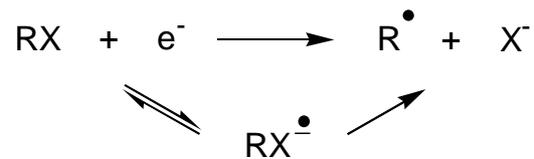


Abb. 1: Modell zum Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht<sup>[13,43]</sup>.

Bei der Elektronenübertragung handelt es sich um einen quantenmechanischen Tunnelvorgang<sup>[13]</sup>. Voraussetzung ist, daß die übertragenen Elektronen das gleiche Energieniveau haben wie das unbesetzte Molekülorbital des Substratmoleküls (LUMO). Die Höhe dieses sogenannten *Fermi*-Niveaus wird durch Anlegen einer äußeren Spannung an die

Kathode erreicht. Durch Variation von Lösungsmittel und Leitsalz wird außerdem die Lage der Molekülorbitale im Substratmolekül stark beeinflusst.

Für die elektrochemische Enthalogenierung werden zwei allgemeine Mechanismen diskutiert. Die irreversible Abspaltung des Halogenatoms erfolgt entweder gleichzeitig mit der Elektronenübertragung oder schrittweise über die Bildung eines Radikalansions.



Bei halogenierten Aliphaten wird von einem konzertiertem Mechanismus ausgegangen, während experimentelle Daten von halogenierten Aromaten auf einen schrittweisen Mechanismus hinweisen<sup>[19]</sup>. Mit spektroskopischen Methoden, wie z. B. der EPR-Spektroskopie, wurden radikalische Zwischenstufen von Halogenaromaten mit Elektronenakzeptorgruppen nachgewiesen<sup>[112]</sup>.

Das in beiden Fällen entstehende Radikal kann über die Aufnahme eines weiteren Elektrons und Abstraktion eines Protons aus dem Lösungsmittel zur enthalogenierten Spezies reagieren oder andere für Radikale übliche Reaktionen, wie z. B. Dimerisierungen, eingehen.

Mögliche Reaktionsverläufe sind in Abb. 2 zusammengefaßt.

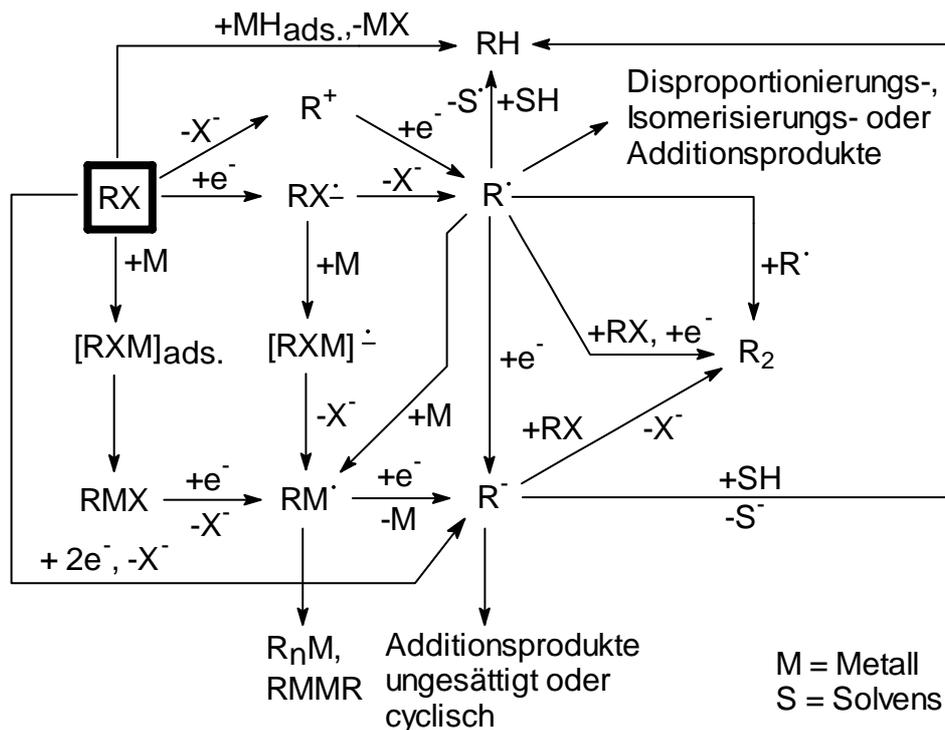
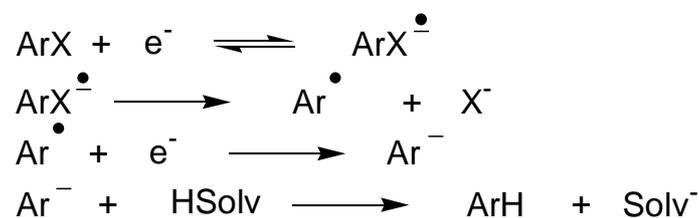


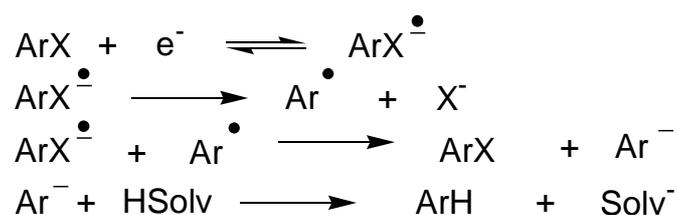
Abb. 2: Übersicht möglicher Reaktionsverläufe bei der Elektroreduktion organischer Halogenverbindungen<sup>[32]</sup>.

Unter theoretischen Aspekten können bei der Elektroreduktion halogener Aromaten wiederum zwei miteinander konkurrierende Mechanismen unterschieden werden<sup>[19]</sup>. Nach der Radikalbildung erfolgt entweder ein zweiter Elektronentransfer (*ECEC*-Mechanismus) oder eine Disproportionierung zwischen Radikal und Radikalanion (*DISP*-Mechanismus). Das in beiden Fällen entstehende Carbanion bildet dann durch Abstraktion eines Protons aus dem Lösungsmittel oder Leitsalz das enthalogenierte Produkt.

#### *ECEC*-Mechanismus



## DISP-Mechanismus



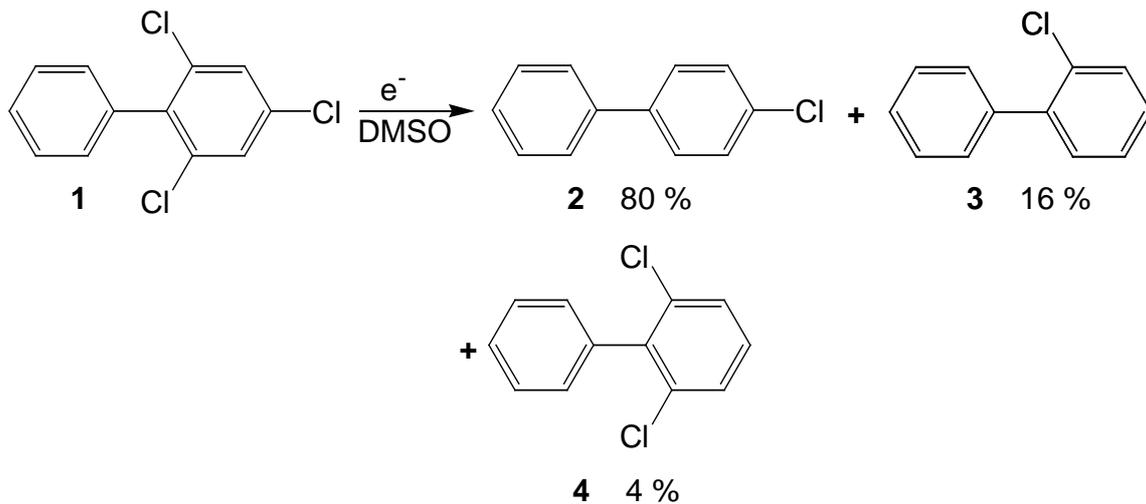
In protischen Medien läuft die Elektroreduktion überwiegend nach dem ECEC-Mechanismus ab.

## 2.2 Ergebnisse früherer Arbeiten

In der Literatur finden sich eine Reihe von Arbeiten über die Elektroreduktion chlorierter Aromaten, die sich jedoch häufig auf theoretische Fragestellungen zur Chlorabspaltung und die Anwendung elektroanalytischer Methoden beschränkten<sup>[19]</sup>. Als Modellsubstanzen wurden insbesondere chlorierte Benzolderivate untersucht. Präparative Elektrolysen wurden überwiegend in aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt.

*Farwell, Beland* und *Geer*<sup>[30]</sup> untersuchten die Elektroreduktion der 12 kongeneren Chlorbenzole in DMSO unter elektroanalytischen und präparativen Aspekten und stellten über die erhaltenen Produktverteilungen Regioselektivitäten bezüglich der Chlorabspaltung fest. So ließ sich beispielsweise eine sukzessive Enthalogenerung des Hexachlorbenzols hauptsächlich über die Zwischenprodukte 1,2,4-Trichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol und Chlorbenzol zum vollständig enthalogениerten Benzol beobachten. Zu vergleichbaren Ergebnissen gelangte *Petersen* unter protischen Reaktionsbedingungen<sup>[87,88]</sup>.

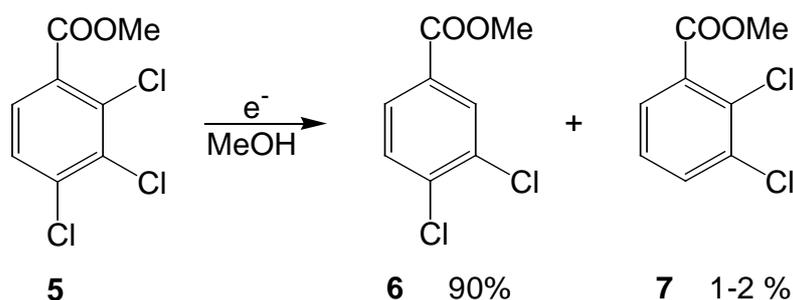
Auch bei anderen umweltrelevanten Substanzen wie den polychlorierten Biphenylen und Dibenzofuranen konnte eine Regioselektivität bei der Chlorabspaltung beobachtet werden<sup>[2,74]</sup>. Unter aprotischen Bedingungen in DMSO erhielten *Farwell, Beland* und *Geer* beispielsweise aus 2,4,6-Trichlorbiphenyl **1** überwiegend 4-Chlorbiphenyl **2**<sup>[31]</sup>.



*Altrogge*<sup>[2]</sup> und *Lemrich*<sup>[74]</sup> setzten die isomeren Monochlorbiphenyle in MeOH in guten Umsätzen zu Biphenyl um, wobei die Reduzierbarkeit in der Reihenfolge *ortho* > *meta* > *para* abnahm. Elektrolysen bei negativeren Reduktionspotentialen führten neben Biphenyl zu Produktgemischen aus teilreduzierten Spezies.

Etwas uneinheitlicher sahen die Resultate der von *Waller* untersuchten chlorierten Naphthaline aus<sup>[116]</sup>. Während bei 1- und 2-Chlornaphthalin bezüglich der elektrochemischen Chlorabspaltung in MeOH keine unterschiedliche Reaktivität festgestellt wurde, zeigten mehrfach chlorierte Kongenere je nach Substitutionsmuster selektive Abspaltungen bestimmter Positionen.

Weitere Untersuchungen zum Substituenteneinfluß bei der Elektroreduktion wurden an Modellsubstanzen durchgeführt. *Gassmann* elektrolysierte die einfach chlorierten und ausgewählte mehrfach chlorierte Benzoesäuremethylester und konnte die Reihenfolge *ortho* > *para* >> *meta* bezüglich der Chlorabspaltung feststellen<sup>[49]</sup>. Als Beispiel sei hier der 2,3,4-Trichlorbenzoesäuremethylester **5** angegeben, der zu 90 % zum 3,4-Dichlorbenzoesäuremethylester **6** umgesetzt wurde.



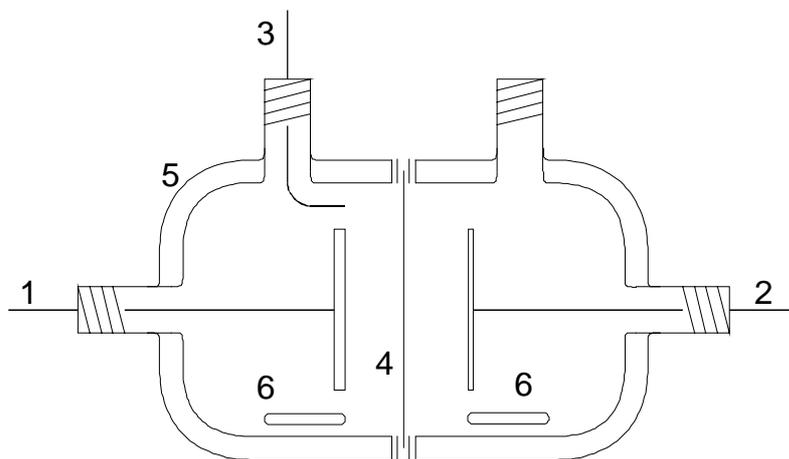
Vorhersagen der Regioselektivität über Elektronendichteverteilungen, die aus theoretischen Berechnungen mit semiempirischen Methoden erhalten wurden, stimmten nur teilweise mit experimentellen Ergebnissen überein. Bei Reaktionspfadberechnungen konnte jedoch eine Korrelation zwischen Reduzierbarkeit und Energieverläufen festgestellt werden<sup>[49]</sup>.

### 3 Elektrolysen elektronenreicher chlorierter Benzolderivate

#### 3.1 Beschreibung des Elektrolysesystems

Die präparativen Elektrolysen wurden überwiegend in der in Abb. 3 dargestellten geteilten Batch-Zelle durchgeführt, die sich bereits in den Arbeiten von *Petersen*<sup>[87]</sup>, *Altrogge*<sup>[2]</sup>, *Gassmann*<sup>[49]</sup> und *Waller*<sup>[116]</sup> bewährt hatte.

Anoden- und Kathodenraum wurden durch eine Ionenaustauschermembran getrennt. Der Abstand zwischen den scheibenförmigen Elektroden konnte bei dieser Zellgeometrie sehr klein gehalten werden, so daß entsprechend der Zellinnenwiderstand möglichst gering ausfiel. Lösungsmittel war bei den meisten Elektrolysen Methanol, das bei den für Arylhalogenide notwendigen negativen Reduktionspotentialen zu Methanolat und Wasserstoff reduziert wird. Um die Wasserstoffbildung möglichst gering zu halten, wurden als Kathode Materialien mit hoher Wasserstoffüberspannung verwendet. Neben der schon in den früheren Arbeiten bewährten Bleifolie kamen auch Kohlefasermaterialien zum Einsatz, die normalerweise im Modell- und Flugzeugbau eingesetzt werden und daher relativ preisgünstig kommerziell erhältlich sind. Als Anode wurde ein Platinnetz geschaltet.



1	Kathode	4	Ionenaustauschermembran
2	Anode (Platin)	5	Kühlmantel
3	Referenzelektrode (Silber)	6	Magnetührstäbchen

Abb. 3: Schematischer Aufbau der geteilten Batch-Zelle.

Als Leitsalz diente überwiegend Tetraethylammoniumbromid (TEAB), das sich bei Optimierungsversuchen von *Petersen*<sup>[87]</sup> als sehr geeignet herausgestellt hatte.

Die Elektrolysen wurden in potentiostatischer und galvanostatischer Arbeitsweise durchgeführt. Ein in Kathodennähe positionierter Silberdraht bildete mit dem Bromid aus dem Elektrolyten ein Ag/AgBr-Referenzsystem, mit dem das Potential während der potentiostatischen Elektrolysen kontrolliert wurde. Die Potentialdifferenz dieser Meßkette zu einer gesättigten wäßrigen Kalomelelektrode beträgt -0.55 V.

Die elektrochemischen Voruntersuchungen der eingesetzten Substanzen erfolgten mittels differentieller Pulspolarographie und Cyclovoltammetrie in DMF mit einer Leitsalzkonzentration von 0.1 mol/l TEAB. Referenzsystem war auch hier Ag/AgBr. Im folgenden sind die Reduktionspotentiale, wenn nicht anders gekennzeichnet, *vs* Ag/AgBr angegeben.

## 3.2 Elektrolysen chlorierter Anisole

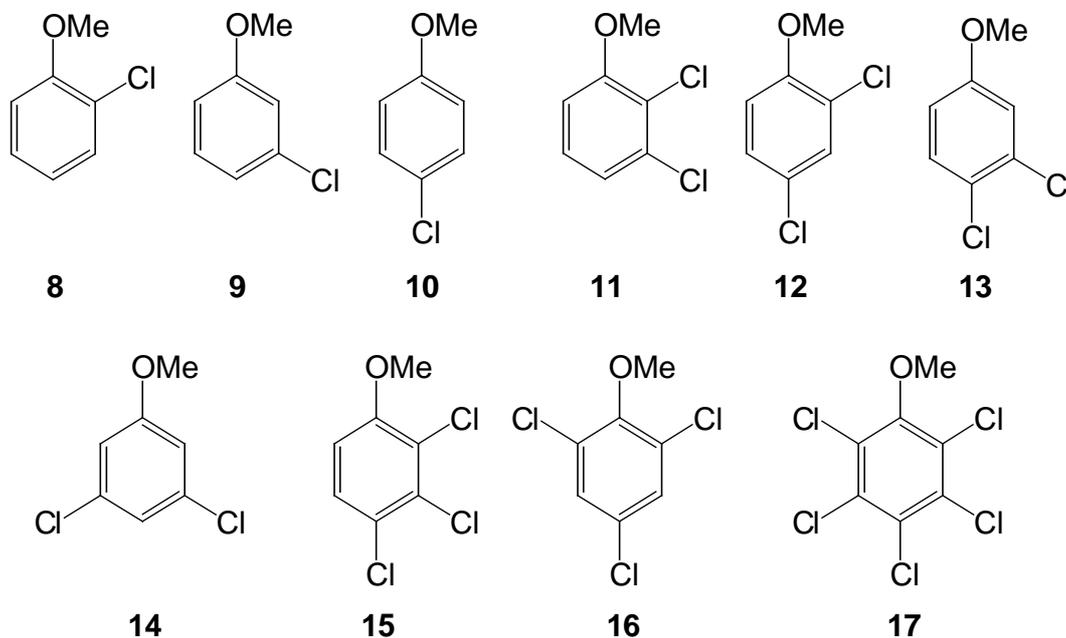
### 3.2.1 Elektrochemische Voruntersuchungen und Zusammenfassung früherer Ergebnisse

Die chlorierten Anisolderivate gehören nicht zu den industriell hergestellten und eingesetzten Chloraromaten, sie wurden jedoch in geringen Konzentrationen beispielsweise in Luft und Wasser marinen Ursprungs, in Kläranlagenabluft sowie im Fettgewebe von Fischen aus den Großen Seen in Nordamerika nachgewiesen<sup>[44,45, 67]</sup>.

Definierte anthropogene Quellen sind bisher nicht bekannt, allerdings können eine Reihe von Mikroorganismen durch Biomethylierung halogenierte Anisole aus den entsprechenden Phenolen bilden. Diese wiederum sind direkt anthropogenen Ursprungs (siehe auch Kap. 3.3) oder werden enzymatisch aus anderen Ausgangsverbindungen, z. B. den chlorierten Benzolen, gebildet<sup>[44]</sup>.

Bereits in früheren Arbeiten<sup>[2,72]</sup> dienten ausgewählte chlorierte Anisole als Modellverbindungen, um den Einfluß elektronenliefernder Substituenten auf die

elektroreduktive Dechlorierung zu untersuchen. Die eingesetzten Substanzen waren entweder kommerziell erhältlich oder wurden durch Methylierung der entsprechenden Phenole mit Dimethylsulfat bzw. Methyljodid unter basischen Bedingungen hergestellt<sup>[8]</sup>.



Die Elektronenaufnahme, der erste Schritt der Elektroreduktion, ist durch den starken +M-Effekt des Methoxysubstituenten erschwert. Zur Chlorabspaltung sind daher deutlich negativere Reduktionspotentiale notwendig als bei Aromaten mit elektronenziehenden Substituenten, wie beispielsweise den chlorierten Benzoesäureestern<sup>[49]</sup>.

In Tab. 1 sind die Reduktionspotentiale ausgewählter Chloranisole zusammengestellt, die mittels differentieller Pulspolarographie in DMF ermittelt wurden. Die Anzahl der irreversiblen Halbstufen korreliert mit der Anzahl der Chlorsubstituenten, wobei die Reduzierbarkeit mit steigendem Chlorierungsgrad zunimmt. Ein signifikanter Einfluß der Substituentenverteilung auf die Halbstufenpotentiale ist unter den verwendeten Meßparametern nicht zu erkennen.

Tab. 1: Polarographische Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}$  der untersuchten Chloranisole in DMF (vs Ag/AgBr).

Verbindung	$E_{1/2}$ [V]				
2-Chloranisol ( <b>8</b> )	-2.04				
3-Chloranisol ( <b>9</b> )	-2.03				
4-Chloranisol ( <b>10</b> )	-2.05				
2,3-Dichloranisol ( <b>11</b> )	-2.05	-1.81			
2,4-Dichloranisol ( <b>12</b> )	-2.03	-1.77			
3,4-Dichloranisol ( <b>13</b> )	-2.06	-1.78			
3,5-Dichloranisol ( <b>14</b> )	-2.04	-1.80			
2,3,4-Trichloranisol ( <b>15</b> )	-2.02	-1.73	-1.49		
2,4,6-Trichloranisol ( <b>16</b> )	-2.04	-1.74	-1.51		
2,3,4,5-Tetrachloranisol ( <b>21</b> )	-2.06	-1.78	-1.58	-1.33	
2,3,4,6-Tetrachloranisol ( <b>20</b> )	-2.06	-1.78	-1.61	-1.35	
2,3,5,6-Tetrachloranisol ( <b>22</b> )	-2.08	-1.84	-1.61	-1.37	
Pentachloranisol ( <b>17</b> )	-2.08	-1.82	-1.61	-1.35	-1.10

Das Cyclovoltamogramm von Pentachloranisol **17** in Abb. 4 veranschaulicht noch einmal die sukzessive Chlorabspaltung durch die fünf irreversiblen Halbstufen.

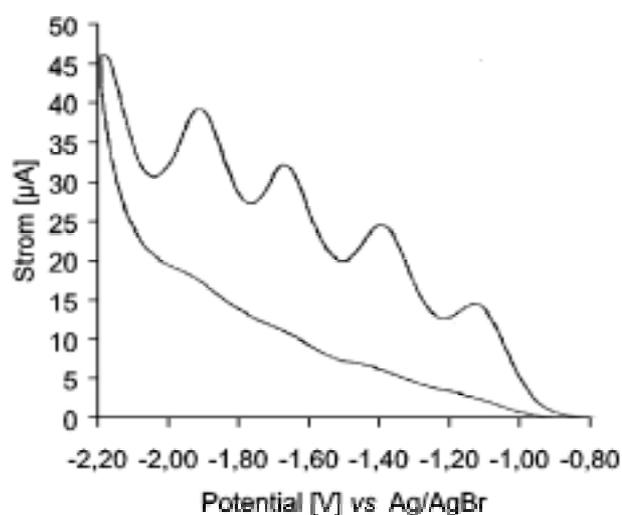


Abb. 4: Cyclovoltamogramm von Pentachloranisol in DMF (Scan rate = 400 mV/s).

Präparative Elektrolysen der ausgewählten Kongeneren unter protischen Bedingungen zeigten eine Regioselektivität bei der Elektroreduktion. So konnte für die Leichtigkeit der Chlorabspaltung bei den einfach chlorierten Anisolen die Reihenfolge *meta* > *ortho* > *para* festgestellt werden, wie man es aufgrund des +M-Effekts der Methoxygruppe erwarten würde. Bei gleicher eingesetzter Ladungsmenge (30 F) entstanden aus 3-Chloranisol **9** 79 % , aus 2-Chloranisol **8** 37 % und aus 4-Chloranisol **10** nur 10 % Anisol **19**.

2,4-Dichloranisol **12**, 3,4-Dichloranisol **13**, 2,3,4-Trichloranisol **15** und 2,4,6-Trichloranisol **16** führten hauptsächlich zu dem erwarteten 4-Chloranisol **10**. 2,3-Dichloranisol **11** ergab ein Gemisch aus 2-Chloranisol, 3-Chloranisol und vollständig enthalogeniertem Produkt. Bei der Elektrolyse von 3,5-Dichloranisol **14** entstanden 3-Chloranisol und Anisol in etwa gleichen Anteilen (siehe Tab. 2).

Tab. 2: Zusammenfassung der Elektrolysen mehrfach chlorierter Anisole (Pb-Kathode/ 0.1 mol/l TEAB/ -2.20 V vs Ag/AgBr)<sup>[72]</sup>.

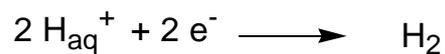
Edukt	GLM		Produktverteilung [%]		
	[F]	2-Chloranisol	3-Chloranisol	4-Chloranisol	Anisol
2,3-Dichloranisol	38	20 - 26	48 – 60	---	20 - 27
2,4-Dichloranisol	38	< 1	---	> 99	n.n.
3,4-Dichloranisol	38	---	3	92	5
3,5-Dichloranisol	38	---	52	---	48
2,3,4-Trichloranisol	40	< 1	2	89	4
2,4,6-Trichloranisol	45	< 1	---	> 99	n.n.

Weitere Untersuchungen wurden mit den drei isomeren Monochloranisolen und 2,3,4-Trichloranisol als Testsubstanzen durchgeführt.

Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte weiterhin der Abbauweg von Pentachloranisol während der Elektroreduktion insbesondere im Hinblick auf die Regioselektivität bei der sukzessiven Chlorabspaltung genauer untersucht werden.

### 3.2.2 Elektrolysen der isomeren Monochloranisole und 2,3,4-Trichloranisole bei unterschiedlichen Bedingungen

Die Abspaltung des letzten Chlorsubstituenten erfolgt bei den chlorierten Anisolderivaten nur unter sehr negativen Reduktionspotentialen um  $-2\text{ V vs Ag/AgBr}$ , so daß bei präparativen Elektrolysen in protischen Lösungsmitteln nur geringe Umsätze und Stromausbeuten zu erzielen sind. Die bevorzugte Reaktion unter diesen Bedingungen ist die Bildung von Wasserstoff.



Trotzdem schienen die chlorierten Anisolderivate als Modellsubstanzen für schwer reduzierbare Chloraromaten geeignet, um durch Variationen der Elektrolysebedingungen, wie beispielsweise des Kathodenmaterials und des Elektrolyten, optimale Umsätze zu erreichen.

Besonders wichtig gerade für eine praktische Anwendung im Bereich der Altlastenentsorgung war es, eine Alternative für die bisher überwiegend eingesetzten Kathodenmaterialien zu finden. Die bei vielen synthetisch orientierten Elektrolysen in DMF eingesetzten Quecksilberkathoden führen aufgrund der hohen Wasserstoffüberspannung auch in Methanol zwar zu sehr guten Enthalgengerates, sind aber im Bereich der Umwelttechnik wegen ihrer Toxizität nicht einsetzbar. Die bisher überwiegend verwendeten Bleikathoden sind unter Elektrolysebedingungen korrosionsanfällig und stellen ebenfalls einen Problemstoff für die Umwelt dar. Vielversprechend schien der Einsatz von Kohlefasermaterialien, die schon in früheren Arbeiten<sup>[73,100,101]</sup> für Enthalgengerungen in protischen Lösungsmitteln eingesetzt wurden. Die große Oberfläche dieser Materialien ließ akzeptable Umsätze bei Dechlorierungen erwarten.

Die angewendeten Kohlefasermaterialien waren handelsübliche Verbundwerkstoffe, die üblicherweise im Flugzeug- und Modellbaubereich eingesetzt werden. Diese wurden durch Extraktion mit Aceton von Beschichtungen befreit und mittels eines Glasgestelles in die normale Batchzelle integriert.

Da kontaminierte Real-Life-Proben wie Bodenextrakte und Sickeröle im allgemeinen stark schwankende Wassergehalte aufweisen, wurden dem Elektrolyten unterschiedliche Mengen Wasser zugesetzt und die Auswirkung auf den Umsatz untersucht.

Tab. 3 zeigt die Ergebnisse der Versuchsreihen mit den drei isomeren Chloranisolen, die jeweils zu gleichen Teilen als Gemisch elektrolysiert wurden. Neben dem Gesamtumsatz sollte auch der Einfluß der Elektrolysebedingungen auf die Regioselektivität der Dechlorierung untersucht werden. Die Bestimmung der Produktverteilung erfolgte gaschromatographisch. Der Umsatz wurde für die Einzelkomponenten berechnet, das gebildete Anisol entspricht dem Gesamtumsatz der jeweiligen Elektrolyse. Die Stromausbeuten sind ebenfalls für die gesamte Elektrolyse angegeben.

Zur Beurteilung der unterschiedlichen Bedingungen wurden entsprechende Elektrolysen unter Standardbedingungen (0.1 mol/l TEAB / MeOH / -2.20 V vs Ag/AgBr) herangezogen.

Tab. 3: Vergleich der verschiedenen Elektrolysebedingungen bei Elektrolysen der isomeren Chloranisole.

Kathode	Gesamt- edukt- menge [mmol]	Experimentelle GLM		Gesamt- umsatz [%]	Gesamt- stromaus- beute [%]	Ber. Umsatz der Einzelkomponenten [%]		
		[As]	[F]			2-CA	3-CA	4-CA
Pb <sup>1)</sup>	2.1	7200	35	32	2	31	37	29
Pb <sup>2)</sup>	10.9	9000	9	9	2	8	12	7
Pb <sup>3)</sup>	2.1	8300	40	4	0.2	n.b.	n.b.	n.b.
C-Gewebe <sup>1)</sup>	2.1	6300	30	18	1	19	23	11
C-Gewebe <sup>1)</sup>	10.0	9000	9	48	10	52	56	38
C-Gewebe <sup>2)</sup>	10.8	9000	9	14	3	15	20	9

Elektrolysebedingungen:

- 1) 0.1 mol/l TEAB in MeOH, potentiostatische Arbeitsweise -2.20 V vs Ag/AgBr
- 2) 0.1 mol/l TEAB in 80 % MeOH/ 20 % Wasser (v/v), potentiostatische Arbeitsweise bei -2.20 V vs Ag/AgBr
- 3) 0.1 mol/l TEAB in 50 % MeOH/ 50 % Wasser (v/v), potentiostatische Arbeitsweise bei -2.20 V vs Ag/AgBr

Die Untersuchungen zeigen, daß bei einem erhöhten Wasseranteil unabhängig vom Kathodenmaterial und von der Eduktmenge die Umsätze und Stromausbeuten bezogen auf die

Enthalogenierung deutlich zurückgehen. Bei einem Wasseranteil von 50 % (v/v) sank der Umsatz auf 4 %. In Wasser fand gar keine Enthalogenierung der Edukte mehr statt.

Dieser Rückgang der Reaktion läßt sich bei dem angelegten Reduktionspotential von -2.20 V vs Ag/AgBr im wesentlichen auf eine bevorzugte Zersetzung des Wassers zurückführen. Ähnliche Effekte konnten schon *Altrogge*<sup>[2]</sup> und *Gassmann*<sup>[49]</sup> bei Elektrolysen verschiedener chlorierter Verbindungen beobachten. Bereits bei dem vergleichsweise gut zu reduzierenden 4-Chlorbenzoesäuremethylester ging der Umsatz bei einer Erhöhung des Wasseranteils von 5 % auf 20 % um die Hälfte zurück (GLM=1000 As).

Der Einsatz des Kohlefasergewebes unter Standardbedingungen führte zu einer Verringerung des Gesamtumsatzes von 32 % auf 18 % bzw. zu einer Verringerung der Stromausbeute von 2 % auf 1 %. Durch eine Erhöhung der Eduktmenge, die schon bei früheren Elektrolysen zu besseren Ergebnissen geführt hatte<sup>[87,2,72,113]</sup>, wurden in einem weiteren Versuch auch an dem Kohlenstoffgewebe ein Gesamtumsatz von 48 % und eine Stromausbeute von 10 % erreicht.

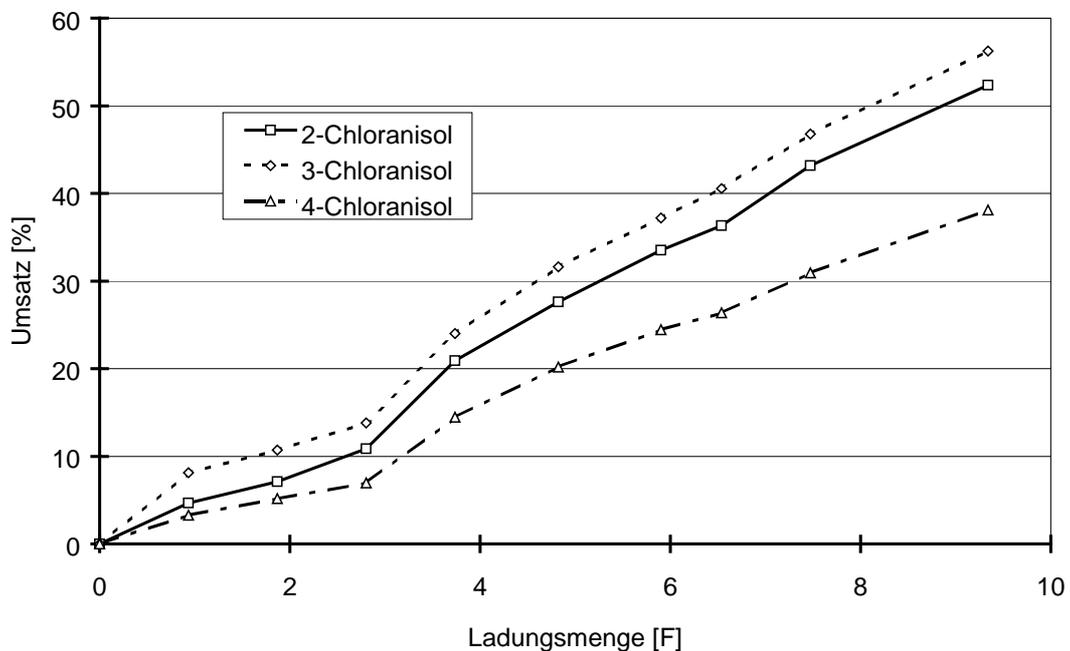


Abb. 5: Umsatzverlauf der Elektrolyse isomerer Chloranisole unter Standardbedingungen am C-Gewebe.

Direkte Vergleichswerte mit der Bleikathode liegen in diesem Fall nicht vor, jedoch wurden in der schon vorher zitierten Diplomarbeit<sup>[72]</sup> an Blei bei Eduktkonzentrationen von 7.0 mmol Umsätze von 25 % (4-CA) bis 37 % (3-CA) und Stromausbeuten von bis zu 15 % erreicht.

In Abb. 6 sind die Umsätze an Blei und Kohlenstoffgewebe bei einer Ladungsmenge von 5 F gegenübergestellt. Der Zusatz von 20 % Wasser in den Elektrolyten führte bei beiden Kathodenmaterialien wiederum zu deutlich geringeren Umsätzen.

Bei allen Elektrolysebedingungen konnte die zuvor beobachtete Regioselektivität bestätigt werden. 3-Chloranisol **9** ließ sich am leichtesten, 4-Chloranisol **10** am schwersten reduzieren.

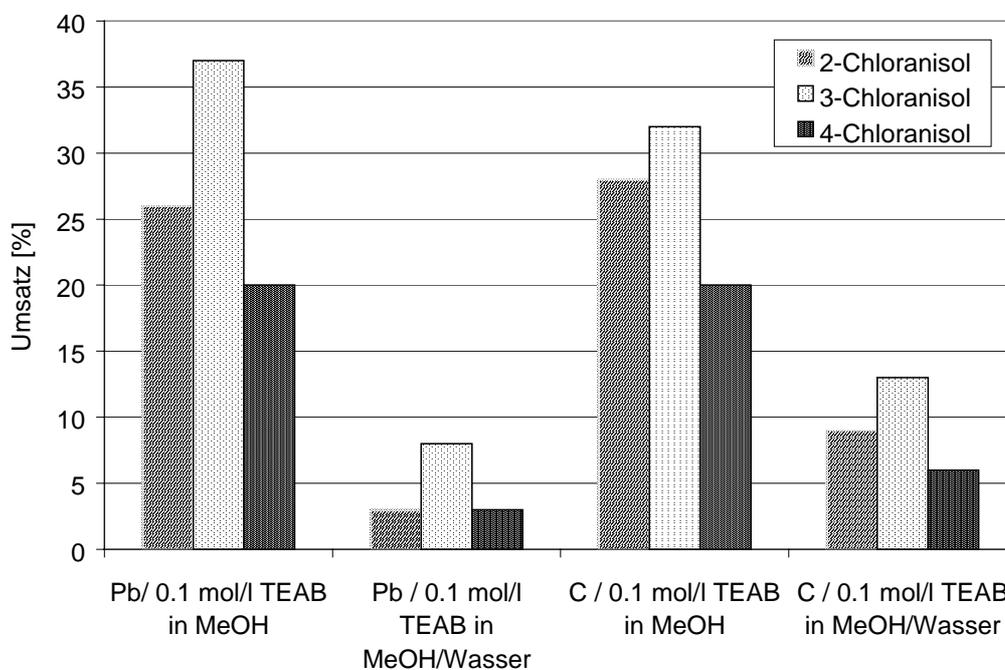


Abb. 6: Vergleich der Umsätze von Chloranisolen an Blei und Kohlefasergerüst in MeOH und 80 % MeOH/20 % Wasser (v/v) bei einer experimentellen GLM von 5 F.

Weitere Optimierungsversuche wurden mit 2,3,4-Trichloranisol **15** durchgeführt. Es wurde wiederum das Kohlefasergerüst als Kathodenmaterial verwendet und außerdem methanolische Kalium- bzw. Natriumhydroxidlösung als Elektrolyt eingesetzt.

Tab. 4: Vergleich der verschiedenen Elektrolysebedingungen bei Elektrolysen von 2,3,4-Trichloranisol.

Kathode	Experimentelle GLM		Dechlorierungsgrad [%]	Gesamtstromausbeute [%]	Produktverteilung Hauptprodukte [%]			
	[As]	[F]			2,4-DiCA	3,4-DiCA	4-CA	An
Pb <sup>1)</sup>	4500	16	68	26	< 1	< 1	79	13
C-Gewebe <sup>1)</sup>	4500	16	54	20	25	14	54	4
Pb <sup>2)</sup>	4500	16	66	25	1	< 1	91	2
C-Gewebe <sup>2)</sup>	8100	29	35	7	61	31	7	n.n.
C-Gewebe <sup>2)</sup>	4500	16	53	20	4	3	54	14
Pb <sup>3)</sup>	6500	24	42	11	19	15	38	2
C-Gewebe <sup>3)</sup>	14800	52	21	2	32	24	3	n.n.
Pb <sup>4)</sup>	29000	106	42	2	34	34	25	1

Elektrolysebedingungen:

- 1) 0.1 mol/l TEAB in MeOH, potentiostatische Arbeitsweise -2.20 V vs Ag/AgBr
- 2) 0.1 mol/l TEAB in 80 % MeOH/ 20 % Wasser (v/v), potentiostatische Arbeitsweise bei -2.20 V vs Ag/AgBr
- 3) 1.0 mol/l NaOH u. 0.1 mol/l NaBr in 80 % MeOH/ 20 % Wasser (v/v), potentiostatische Arbeitsweise bei -2.20 V vs Ag/AgBr
- 4) 1.0 mol/l KOH in MeOH, galvanostatische Arbeitsweise bei 2.0 A bzw. 3.0 A

Unter den Standardbedingungen konnte mit der Bleikathode ein besserer Dechlorierungsgrad erreicht werden als mit dem Kohlenstoffgewebe. Die Produktverteilung zeigt bei der Elektrolyse mit Kohlenstoffgewebe deutlich höhere Anteile an dichlorierten Spezies. Ähnliche Verhältnisse ließen sich auch bei 20 % Wasserzusatz im Elektrolyten beobachten. Allerdings war auch bei der Bleikathode der Anteil an vollständig enthalogeniertem Produkt deutlich geringer. Die Elektrolysen mit dem Kohlefasergewebe wiesen teilweise große Unterschiede hinsichtlich ihres Umsatzes und der Produktverteilung auf. Dieses läßt sich vermutlich auf unterschiedlich effektive, d. h. mit Strom durchflossene Kathodenoberflächen zurückführen. Die Kohlenstoffasern haben im Vergleich zu Metallen eine sehr viel geringere Leitfähigkeit, so daß die Übertragung hoher Stromstärken erschwert ist. Bei einigen Elektrolysen kam es gerade an der direkten Übergangsfläche am Kathodenanschluß zu starker Wärmeentwicklung sowie Kontakt- und Stabilitätsproblemen. Für eine technische Applikation sind hier noch weitere Optimierungen notwendig.

Als weiterer Parameter wurde das Lösungsmittel-Leitsalz-System in den Versuchsreihen variiert. Das bisher überwiegend eingesetzte Leitsalz TEAB bildet durch die Oxidation der Bromidanionen im Anodenraum Brom und ist daher für technische Elektrolysen nicht optimal. Als kostengünstigere Alternativen wurden Natrium- und Kaliumhydroxid als Leitsalze eingesetzt, die aber sowohl an Blei als auch an Kohlefasern geringere Dechlorierungsgrade und Stromausbeuten zeigten als das TEAB (Tab. 4). Ursache hierfür könnte die Kationengröße sein, die einen Einfluß auf den Aufbau der Helmholtz-Schicht an der Kathode und damit auf die unmittelbare Reaktionsumgebung hat (siehe auch Abb. 1). Außerdem beeinträchtigt das Fehlen einer definierten Gegenreaktion vermutlich auch die Reduktionsprozesse. Im Fall der Bleikathoden werden zusätzlich die Korrosionsprozesse an der Bleikathode durch das stark alkalische Milieu des Elektrolyten im Vergleich zu den Standardbedingungen noch beschleunigt, was wiederum die Umsatzraten der Enthaloxygenierung an der Kathodenoberfläche herabsetzt.

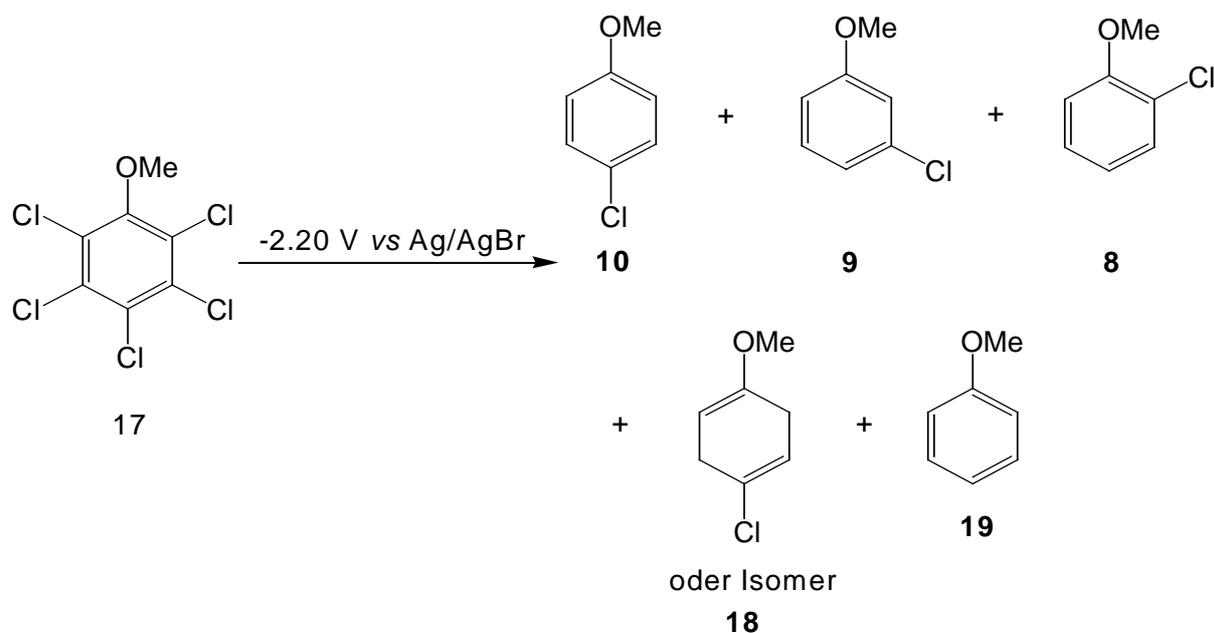
Interessanterweise liegen die beiden entstehenden Dichloranisole (2,4- und 3,4-DiCA) bei diesen Elektrolysen in ähnlicher Größenordnung vor, während bei den Elektrolysen mit TEAB immer bevorzugt 2,4-Dichloranisol entstand. Grund hierfür sind vermutlich die unter diesen Elektrolysebedingungen notwendigen höheren Stromstärken, bei denen die bisher beobachtete Regioselektivität verloren geht.

Bei Elektrolysen in Wasser konnte weder bei den Chloranisolen noch bei 2,3,4-Trichloranisol eine Dechlorierung erreicht werden. Die Überspannungen gegenüber der Wasserzersetzung reichten bei den eingesetzten Kathodenmaterialien Blei und Kohlenstoffgewebe nicht aus. Außerdem war die Löslichkeit der verwendeten Edukte in Wasser, die Voraussetzung für eine elektrochemische Umsetzung an der Kathodenoberfläche ist, zu gering. Die Chloranisole bildeten auf der Elektrolytoberfläche einen Film, und 2,3,4-Trichloranisol entzog sich als Bodensatz einer elektrochemischen Umsetzung. Auch durch starkes Rühren, eine Erhöhung der Elektrolyttemperatur auf 40-50°C und den Zusatz von 5 % Ethanol konnten hier keine Verbesserungen erzielt werden. Eine Veränderung des Zelldesigns wurde aufgrund dieser prinzipiellen Probleme und wenig erfolgsversprechender Vorversuche nicht mehr durchgeführt.

### 3.2.3 Elektrolysen von Pentachloranisol

Als Abschluß der Untersuchungen an den chlorierten Anisolderivaten erfolgten präparative Elektrolysen mit Pentachloranisol **17** in Methanol. Ziel der durchgeführten Elektrolysen war zum einen eine möglichst vollständige Dechlorierung bis zum Anisol, zum anderen aber auch die selektive Elektroreduktion mit entsprechender Produktanalytik von Zwischenprodukten. Das Cyclovoltamogramm der Verbindung (siehe Abb. 4, Kap. 3.2.1) ließ eine relativ leichte Abspaltung von drei bis vier Chloratomen erwarten.

Die Elektroreduktion unter Standardbedingungen bei  $-2.10\text{ V}$  führte überwiegend zu 4-Chloranisol (51 %) und Anisol (26 %), daneben entstanden 14 % 3-Chloranisol und 5 % 2-Chloranisol.



Wie schon bei früheren Untersuchungen<sup>[72]</sup> konnten auch hier 2 % einer hydrierten Spezies, vermutlich das *Birch*-analoge 4-Chlordihydroanisol **18**, nachgewiesen werden. Die Stromausbeute lag mit 10 % höher als bei den weniger chlorierten Anisolderivaten. Während der Elektrolysen wurden geringe Mengen Tetra-, Tri- und Dichloranisole festgestellt, deren Anteile unter diesen Bedingungen jedoch auch im frühen Stadium der Reaktion nur bei 1 - 5 % lagen.

In Abb. 7 ist der Verlauf einer Elektrolyse unter Standardbedingungen wiedergegeben. Es zeigt sich die bevorzugte Bildung von 4-CA und ein linearer Anstieg der Anisolkonzentration

mit zunehmender Elektrolysedauer. Wie schon aus den Resultaten der einfach chlorierten Anisole zu erkennen war, läßt sich das 4-CA nur sehr schwer vollständig enthalogenieren.

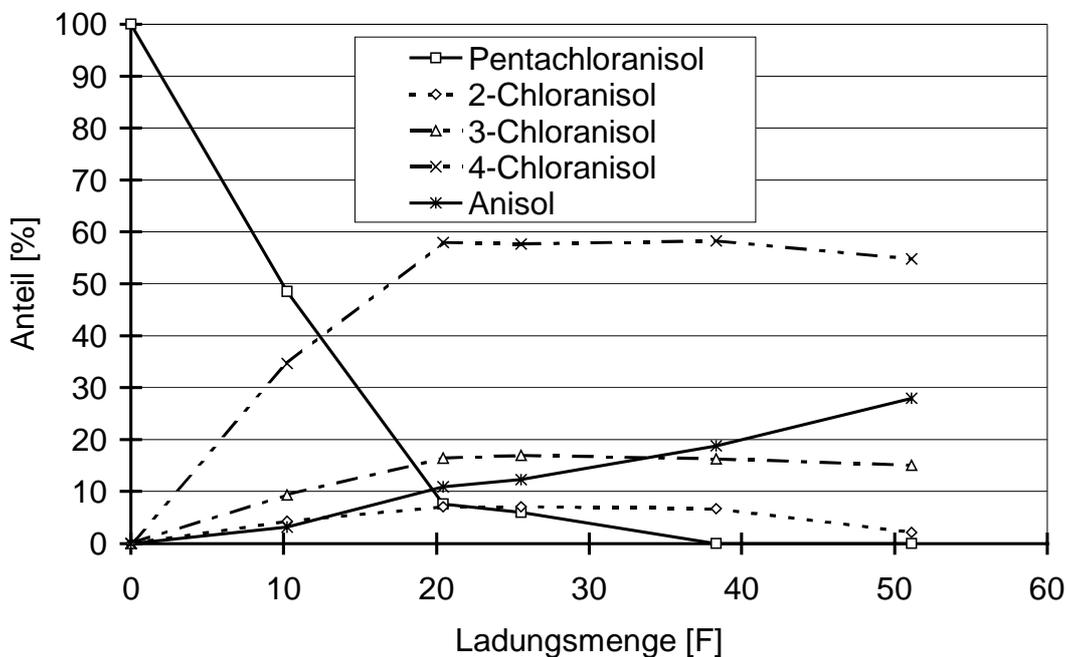


Abb. 7: Reaktionsverlauf einer Elektrolyse von Pentachloroanisole unter Standardbedingungen.

Die selektive Abspaltung nur eines Chlorsubstituenten zu den tetrachlorierten Anisolderivaten gelang auch unter weniger negativen Reduktionsbedingungen nicht. Schon bei einem Halbstufenpotential von  $-1.10\text{ V}$  wurde ein Gemisch aus Tetra-, Tri-, Di- und Monochloroanisolen erhalten. Vermutlich sind die tetrachlorierten Radikalanionen so instabil, daß sofort weitere Chlorsubstituenten abgespalten werden. Abb. 8 zeigt die Produktverteilung dieser Elektrolyse. 4-Chloroanisole, 2,4,5-Trichloroanisole und 2,4,6-Trichloroanisole sowie 2,4-, 3,4- und 2,5-Dichloroanisole waren die hauptsächlich entstehenden Komponenten. Auf der Stufe der Tetrachloroanisole ließ sich keine deutliche Regioselektivität erkennen, die Produktanteile lagen auch bei diesen selektiveren Bedingungen nur bei 1 bis 2 %.

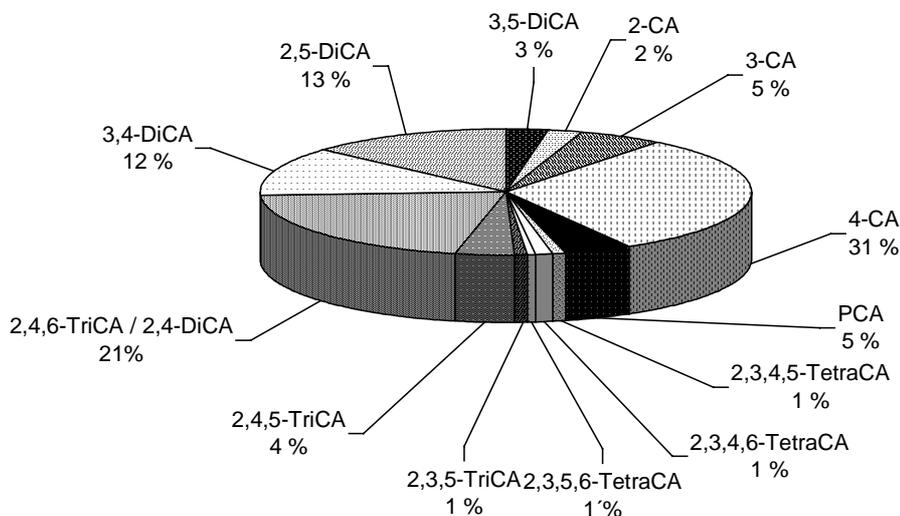
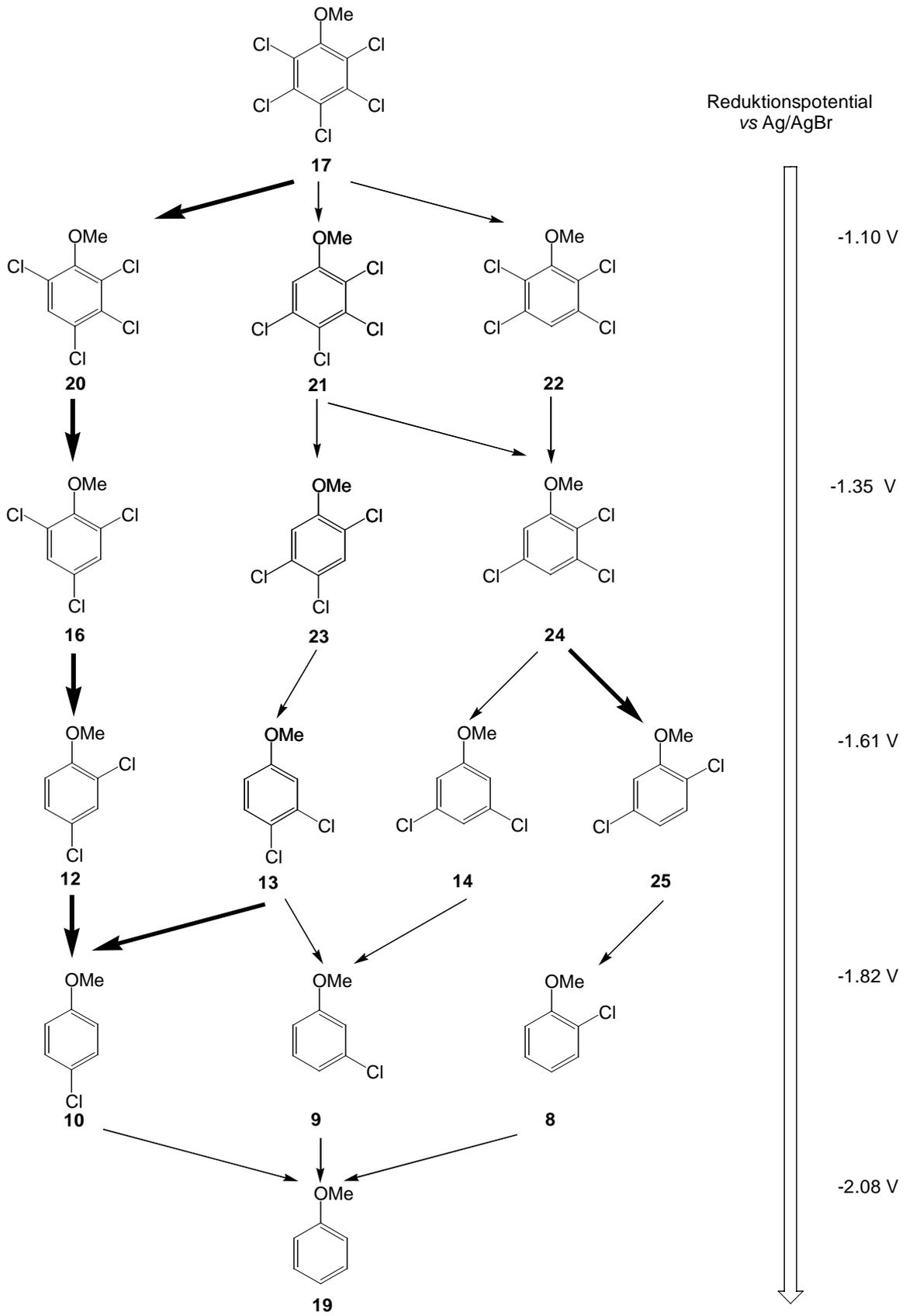


Abb. 8: Produktverteilung der Elektrolyse von Pentachloranisol bei -1.10 V (*vs* Ag/AgBr).

Eine Elektrolyse bei -0.8 V zeigte keinen Umsatz von PCA. Hier wurde das zur Abspaltung des ersten Chlorsubstituenten erforderliche Halbstufenpotential nicht erreicht, außerdem war die Stromdichte vermutlich zu gering.

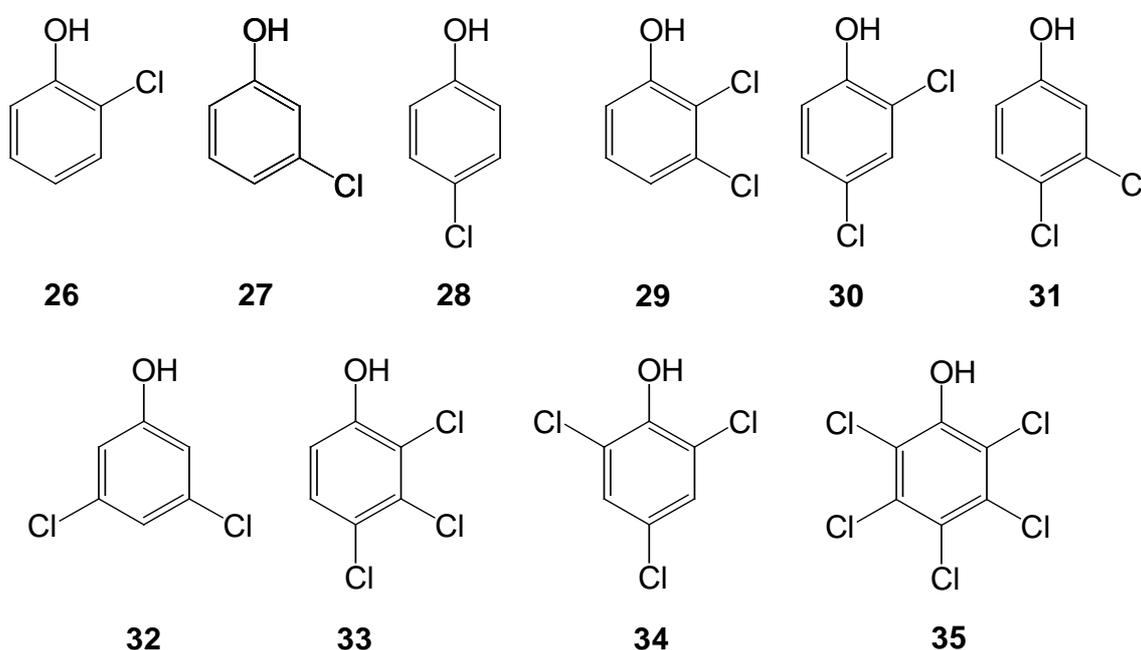
Aus den Produktverteilungen der Elektrolysen mit den chlorierten Anisolderivaten lassen sich jedoch verschiedene Abbaupfade der Elektroreduktion von Pentachloranisol herleiten. Zu den Chlorabspaltungen sind in dem Schema jeweils die polarographisch bestimmten Halbstufenpotentiale angegeben. Andere mögliche Isomere waren in den Elektrolysatens nicht nachweisbar. Der Hauptpfad verläuft erwartungsgemäß über 2,4,6-TriCA, 2,4-DiCA zum 4-CA. Letzteres läßt sich nur sehr schwer zu dem vollständig enthalogenierten Produkt reduzieren (vgl. Kap. 3.2.1), so daß die Hauptmenge des gebildeten Anisols vermutlich überwiegend über die anderen Pfade entsteht.



### 3.3 Elektrolysen chlorierter Phenole

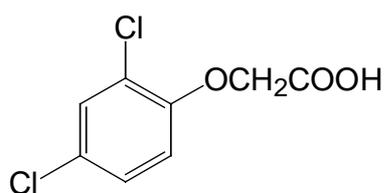
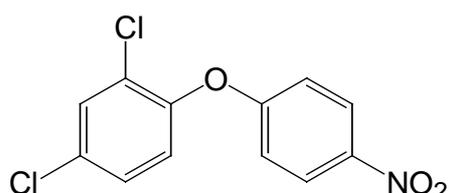
#### 3.3.1 Einleitung und bisherige Ergebnisse

Die systematischen Untersuchungen zum Reduktionsverhalten der Chloraromaten wurden mit ausgewählten Vertretern chlorierter Phenole fortgesetzt. Sie dienen insbesondere als Zwischenprodukte zur Herstellung von Pestiziden und Holzschutzmitteln<sup>[36]</sup> und werden als toxikologisch bedenklich eingestuft<sup>[59]</sup>.



Bei der Chlorierung von Phenol entstehen je nach Reaktionsbedingungen die technisch wichtigsten Vertreter 2-Chlorphenol **26** und 4-Chlorphenol **28** sowie 2,4-Dichlorphenol **30** und 2,4,6-Trichlorphenol **34**.

2,4-Dichlorphenol ist Ausgangssubstanz für eine Reihe von Herbiziden, zu denen u. a. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) **36** und *Nitrofen*<sup>®</sup> **37** zählen. Letzteres war u. a. Bestandteil einer Real-Life-Probe, die im Rahmen dieser Arbeit elektrolysiert wurde (siehe Kap. 5).

**36****37**

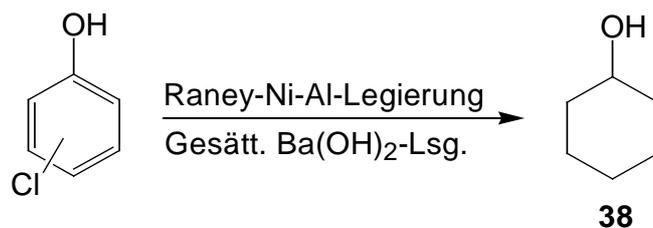
Das zur Herstellung des Herbizids 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T) benötigte 2,4,5-Trichlorphenol wird durch Chlorierung von Benzol zu 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol und anschließende Hydrolyse in alkoholischer Natriumhydroxidlösung gewonnen. Bei diesem Verfahren kam es 1976 in Seveso zu einem Störfall, bei dem große Mengen des hochtoxischen 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin freigesetzt wurden<sup>[70,10]</sup>.

Pentachlorphenol (PCP, **35**) ist noch immer ein wichtiges und weit verbreitetes Holzschutzmittel, das durch Chlorierung von Phenol oder Hydrolyse von Hexachlorbenzol hergestellt wird<sup>[36]</sup>.

Zusätzlich zu diesen technisch relevanten Kongeneren wurden im Rahmen dieser Arbeit noch 3-Chlorphenol **27**, 2,3-Dichlorphenol **29**, 3,4-Dichlorphenol **31**, 3,5-Dichlorphenol **32** und 2,3,4-Trichlorphenol **33** elektrolysiert.

Die Produktion der chlorierten Phenole und der aus ihnen hergestellten Substanzen ist stark rückläufig und in einigen Ländern ganz eingestellt worden. Wegen ihrer Toxizität und Persistenz sowie ihres ubiquitären Auftretens und ihrer Rolle als Vorläufer für polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine (siehe auch Kap. 4) gehören sie jedoch immer noch zu den umweltrelevanten Problemstoffen.

In der Literatur finden sich eine Reihe von Arbeiten über die Dechlorierung bzw. den Abbau von chlorierten Phenolen. So setzten beispielsweise *Anwer* und *Spatola* 2,4,6-TriCP **34** durch katalytische Hydrierung an Pd-C zu Phenol um<sup>[5]</sup>. PCP **35** konnte mit Natriumtetraborhydrid als Reduktionsmittel erfolgreich enthalogeniert werden<sup>[118]</sup>. *Tsukinoki et al.* erhielten bei der Reduktion von Chlorphenolen mit einer Aluminium-Raney-Nickel-Legierung interessanterweise nicht Phenol, sondern Cyclohexanol **38** als Hauptprodukt<sup>[110]</sup>.



Da Phenol unter diesen Bedingungen nur in sehr geringen Mengen zu Cyclohexanol weiterreduziert wurde, vermuteten die Autoren einen Reaktionsverlauf über intermediäre halogenierte Cyclohexanolderivate.

In einer Arbeit von *Sorokin et al.* ist der oxidative Abbau von 2,4,6-TriCP mit Wasserstoffperoxid-Lösung beschrieben<sup>[105]</sup>. Die Reaktion verläuft über oxidierte Zwischenstufen wie Benzochinon und Dicarbonsäuren (Oxalsäure, Maleinsäure, Glyoxylsäure) aus der Ringöffnung bis zum Kohlendioxid.

Aufgrund ihrer im Vergleich zu anderen chlorierten Substanzen guten Wasserlöslichkeit und entsprechend hohen Bioverfügbarkeit dienten die Chlorphenole häufig auch als Modellsubstanzen für biologische Abbauprobieren<sup>[33,3]</sup>. Hochspezialisierte Bakterienstämme wie *Flavobacterium sp.* zeigten beispielsweise auf optimalen Nährmedien sehr gute Abbauraten von PCP und 2,4-DiCP. Auf kontaminierten Böden oder in Abwässern wurden erheblich geringere Mengen an PCP metabolisiert. Dieser häufig beobachtete Effekt läßt sich vermutlich auf die geringere Wettbewerbsfähigkeit der Organismen im Vergleich zu der Mikroflora des Bodens zurückführen.

Eine Übersicht über elektrochemische Methoden zum Abbau chlorierter Phenole geben *Bunce et al.*<sup>[23]</sup>. Neben einigen Arbeiten zur elektrochemischen Oxidation<sup>[65,107,92]</sup> finden sich nur wenige Untersuchungen über die Elektroreduktion dieser Substanzklasse. Pentachlorphenol wurde von *Schmal et al.*<sup>[99]</sup> im Rahmen von Untersuchungen zur elektrochemischen Abwasserreinigung als Modellsubstanz eingesetzt. *Ross et al.*<sup>[97]</sup> untersuchten mechanistische Aspekte der Reduktion, insbesondere den Einfluß von Protonen. Als Elektrolyseprodukte wurden in beiden Fällen Phenol und partiell enthalogenierte Chlorphenole erhalten.

### 3.3.2 Elektrochemische Voruntersuchungen

Der im Vergleich zum Methoxy substituenten noch stärkere +M-Effekt der Hydroxyfunktion führt zu weitaus negativeren Reduktionspotentialen bei der Elektroreduktion. Zusätzlich bewirkt das bei der Elektrolyse entstehende Methanolat bzw. die teilweise als Leitsalze eingesetzten Alkalihydroxide eine Deprotonierung der Chlorphenole. Die dabei entstehenden mesomeriestabilisierten Phenolatanionen bewirken zwar auch bei höherem Chlorgehalt eine gute Löslichkeit in den Wasser- bzw. Methanol-Elektrolyten, lassen sich aber aufgrund ihrer negativen Ladung nur schlecht reduzieren. Elektrochemische Voruntersuchungen mit den Mono-, Di- und Trichlorphenolen konnten unter den bisher verwendeten Meßbedingungen (0.1 mol/l TEAB in DMF) nicht durchgeführt werden, weil die Halbstufenpotentiale außerhalb des Meßbereichs liegen. Die Literaturwerte für die isomeren Chlorphenole sind in Tab. 5 angegeben.

Tab. 5: Halbstufenpotentiale der Chlorphenole in DMF (vs Ag/AgCl)<sup>[52]</sup>.

	$E_{1/2}$ [V]
2-Chlorphenol ( <b>26</b> )	-2.80
3-Chlorphenol ( <b>27</b> )	-2.81
4-Chlorphenol ( <b>28</b> )	-2.83

Pentachlorphenol hingegen wurde unter Standardbedingungen untersucht, das Cyclovoltammogramm in Abb. 9 zeigt drei irreversible Potentialstufen bei -1.3 V, -1.7 V und -2.1 V. Die weiteren Stufen liegen negativer als -2.2 V, also jenseits der Lösungsmittel-Leitsalz-Zersetzung.

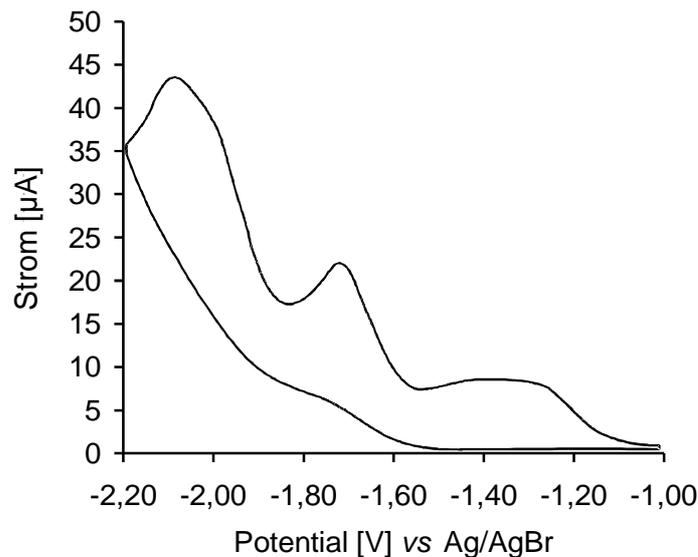
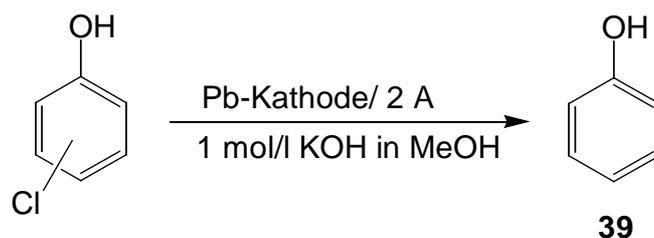


Abb. 9: Cyclovoltammogramm von Pentachlorphenol in DMF (Scan rate = 400 mV/s).

### 3.3.3 Elektrolysen der Monochlorphenole

Präparative Elektrolysen der drei isomeren Chlorphenole wurden in methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung an einer Bleikathode bei galvanostatischer Arbeitsweise (2.0 A bzw. 1020 A/m<sup>2</sup>) durchgeführt.



In dem bisher überwiegend eingesetzten Elektrolysesystem TEAB/Methanol konnte keine Umsetzung erreicht werden, da sich das Leitsalz bei den notwendigen, weit in den negativen Bereich verschobenen Reduktionspotentialen zersetzte und keine stabilen Elektrolysebedingungen erreicht wurden. Eine potentiostatische Arbeitsweise war unter diesen drastischen Bedingungen aufgrund sehr starker Wasserstoffentwicklung nicht mehr möglich. Kathoden- und Anodenraum wurden durch eine Kationenaustauschmembran getrennt, um eine Migration der Phenolatanionen zur Anode zu verhindern.

Die drei Edukte wurden zur Untersuchung der Selektivität als Gemisch elektrolysiert. Die Elektrolysate wurden mit Wasser und Salzsäure versetzt und dann mit Diethylether extrahiert. Als einziges Produkt entstand Phenol **39**, hydrierte Spezies konnten nicht nachgewiesen werden. Nach der Derivatisierung mit Methyljodid erfolgte die Produktanalytik mittels GC als entsprechende Anisolderivate. Für die Ermittlung der Selektivität bei der Chlorabspaltung wurde der Umsatz der drei Einzelkomponenten aus der Produktverteilung im Elektrolysat berechnet. 4-Chlorphenol wurde zu 2 – 3 % umgesetzt, 3-Chlorphenol zu 14 - 15 % und 2-Chlorphenol zu 18 - 24 % (siehe Tab. 6).

Tab. 6: Elektrolysen der einfach chlorierten Phenole.

Elektrolyse	Experimentelle GLM		Gesamtumsatz / -ausbeute Phenol [%]	Gesamtstromausbeute [%]	Ber. Umsatz der Einzelkomponenten [%]		
	[As]	[F]			2-CP	3-CP	4-CP
1	21600	44	12	0.3	18	15	3
2	21600	44	12	0.3	24	14	2

Bezüglich der Chlorabspaltung konnte also unter diesen Bedingungen eine Selektivität *ortho* > *meta* >> *para* festgestellt werden, wobei der Umsatz von 4-CP deutlich geringer ausfiel als der der beiden Isomeren. Da die Ergebnisse zunächst nicht reproduzierbar waren und der Gesamtumsatz mit 12 % relativ gering ausfiel, wurde die Analytik überprüft. Es wurde jedoch keine Selektivität bei der Aufarbeitung und Derivatisierung festgestellt, so daß die beobachteten Umsatzunterschiede auf die Elektroreduktion zurückzuführen sind.

Bei galvanostatischen Testelektrolysen der Monochlorphenole in wäßriger Lösung mit 0.1 mol/l Natriumhydroxid und 0.1 mol/l Natriumsulfat als Leitsalzsystem konnte weder an Blei noch an Kohlefasermaterialien als Kathode eine Enthalogenieung erreicht werden.

Die Versuche in Methanol zeigen jedoch, daß eine elektroreduktive Enthalogenieung der Monochlorphenole prinzipiell möglich ist. Die Umsätze und Stromausbeuten der Elektrolysen fielen jedoch aufgrund der starken Wasserstoffentwicklung bei den erforderlichen Reduktionsbedingungen erwartungsgemäß sehr gering aus.

### 3.3.4 Elektrolysen mehrfach chlorierter Phenole

Nachdem Testelektrolysen der isomeren Monochlorphenole in Wasser nicht zur Enthalogenerung führten, wurden die ausgewählten Dichlor- und Trichlorphenole unter verschiedenen Bedingungen in Wasser elektrolysiert, um zumindest eine partielle Enthalogenerung zu erreichen.

Als Elektrolytssystem diente eine wäßrige Lösung mit 0.1 mol/l Natriumhydroxid und 0.1 mol/l Natriumsulfat, als Kathodenmaterialien wurden Blei und Kohlenstoffgewebe eingesetzt. In Tab. 7 sind die Ergebnisse der Elektrolysen von Dichlorphenolen zusammengestellt.

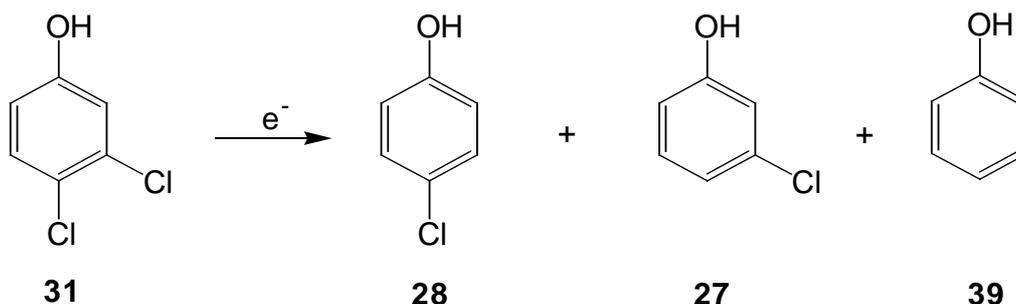
Tab. 7: Produktverteilung bei Elektrolysen der Dichlorphenole (0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Wasser, galvanostatische Arbeitsweise bei 3.0 A).

Edukt	Kath.	GLM		Produktverteilung					Strom- ausbeute [%]
		[As]	[F]	Edukt	[%]				
					2-CP	3-CP	4-CP	Phenol	
3,4-DiCP	Pb	43200	1095	n.n.	---	16	39	45	0.4
3,4-DiCP	C <sup>1)</sup>	43200	1095	8	---	9	72	8	0.3
3,4-DiCP	C <sup>2)</sup>	43200	1095	43	---	9	41	7	0.2
2,4-DiCP	C <sup>2)</sup>	43200	1100	11	4	---	76	9	0.3
2,3-DiCP	C <sup>2)</sup>	43200	1025	66	17	10	---	7	0.1
3,5-DiCP	C <sup>2)</sup>	43200	1095	57	---	41	---	2	0.1

<sup>1)</sup> Faserbündel

<sup>2)</sup> Gewebe

Bei den Elektrolysen entstanden Produktgemische aus Edukt, entsprechenden partiell enthalogenerierten Kongeneren und Phenol, wie das Beispiel des 3,4-Dichlorphenol **31** zeigt.



Auch bei sehr hohen experimentellen GLM waren die Umsätze der untersuchten Komponenten sehr gering. Eine Selektivität bei der Chlorabspaltung konnte jedoch beobachtet werden. Die GC-Produktanalytik wurde bei den meisten Umsetzungen direkt mit den Elektrolysextrakten durchgeführt, teilweise erfolgte eine Derivatisierung mit Methyljodid.

Mit 3,4-Dichlorphenol wurden zunächst verschiedene Kathodenmaterialien und -anordnungen erprobt. Die standardmäßig eingesetzte Bleikathode führte mit 55 % Chlorphenolen **27** und **28** (Summe 3-/ 4-CP) und 45 % Phenol **39** zwar zu den besten Enthalogenisierungsraten, war aber unter den korrosiven Bedingungen während der Elektrolyse nicht sehr stabil. Mit den schon in Kap. 3.2.2 beschriebenen Kohlefasergeweben wurden je nach Anordnung Umsätze von 57 - 92 % erzielt. Hauptprodukte waren neben 7 - 8 % Phenol die einfach chlorierten Phenole, wobei überwiegend das 4-CP gebildet wurden.

Bei dieser Versuchsreihe zeigte sich eine schlechte Reproduzierbarkeit der erreichten Enthalogenisierungsraten und Stromausbeuten, insbesondere bei Verwendung der Kohlefasermaterialien (siehe auch Kap. 3.2.2).

Mit dem Kohlefasergewebe als Kathode wurden weitere Dichlorphenole umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengefasst. Die Elektrolyse von 2,4-Dichlorphenol **30** ergab 4-CP als Hauptprodukt und daneben 2-CP sowie vollständig enthalogeniertes Phenol. 3,5-Dichlorphenol **32** führte bei vergleichsweise schlechtem Gesamtumsatz zu 3-CP und Phenol. 2,3-Dichlorphenol **29** wurde zu 2-CP und 3-CP umgesetzt, daneben entstand 6 % vollständig enthalogeniertes Produkt.

Aus der Gruppe der Trichlorphenole wurden 2,4,6-Trichlorphenol **34** und 2,3,4-Trichlorphenol **33** untersucht. Die Elektrolysen wurden sowohl in methanolischer KOH-

Lösung an Blei als auch in wässriger Natriumhydroxid-/Natriumsulfat-Lösung an Kohlefasergewebe durchgeführt (Tab. 8).

Tab. 8: Elektrolysen von 2,4,6-Trichlorphenol und 2,3,4-Trichlorphenol bei verschiedenen Bedingungen.

Edukt	Kath.	GLM		Edukt	Produktverteilung [%]						
		[As]	[F]		2,3-DiCP	2,4-DiCP	3,4-DiCP	2-CP	3-CP	4-CP	Phe
2,4,6-TriCP <sup>1)</sup>	Pb	14400	146	3	---	33	---	10	---	51	3
2,4,6-TriCP <sup>2)</sup>	C	43200	658	43	---	39	---	n.n.	---	13	5
2,3,4-TriCP <sup>1)</sup>	Pb	14400	292	1	n.n.	9	n.n.	6	2	68	14
2,3,4-TriCP <sup>2)</sup>	C	32400	620	6	2	53	11	3	1	20	4

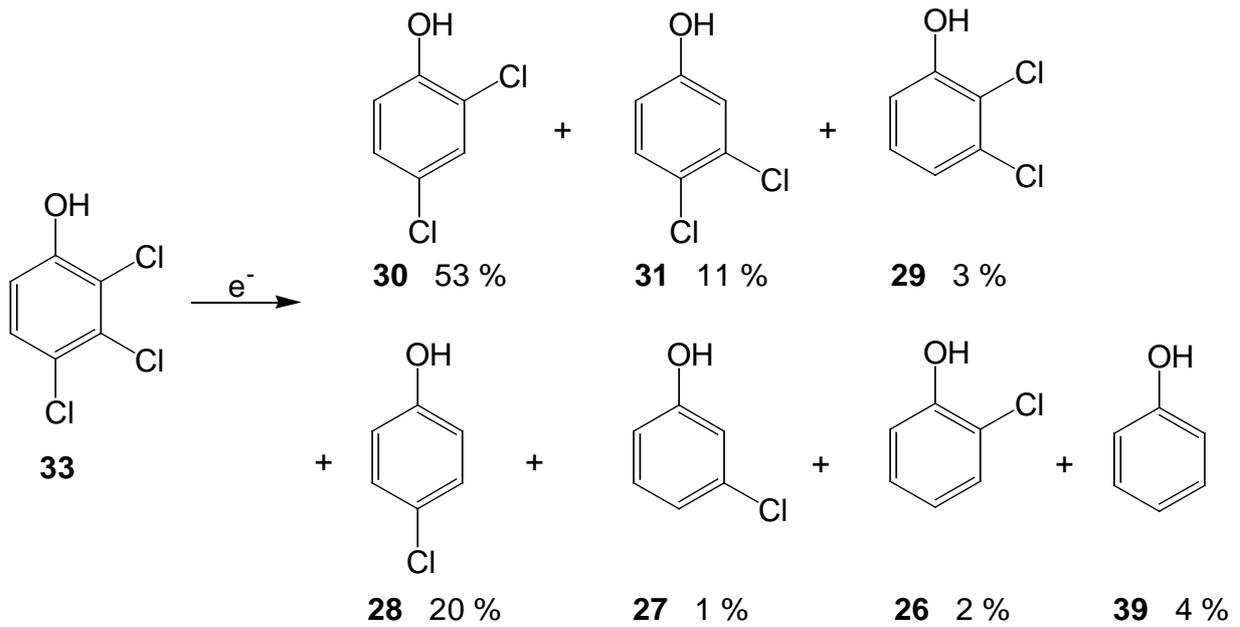
Elektrolysebedingungen:

<sup>1)</sup> 1.0 mol/l KOH in MeOH, galvanostatische Arbeitsweise bei 2.0 A

<sup>2)</sup> 0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Wasser, galvanostatische Arbeitsweise bei 3.0 A

2,4,6-TriCP führte erwartungsgemäß neben geringen Mengen an Phenol überwiegend zu 2,4-DiCP und 4-CP, 2,6-DiCP war in den Elektrolysaten nicht nachweisbar. Bei der Elektrolyse an Blei in Methanol entstanden zusätzlich 10 % 2-CP. Insgesamt fiel hier der Umsatz höher aus als in wässriger Lösung an Kohlefasergewebe.

Bei den Elektrolysen von 2,3,4-TriCP entstanden ebenfalls 2,4-DiCP **30** und 4-CP **28** als Hauptprodukte, daneben nur geringe Mengen der übrigen zu erwartenden Kongenere. 2,3-DiCP **29** war nur bei den an Kohlefaser durchgeführten Elektrolysen nachweisbar.



Während der Elektrolyse in Wasser blieben die Produktverhältnisse annähernd konstant (siehe Verlaufsdiagramm Abb. 10). Die sukzessive Enthalogenerung verläuft dementsprechend im wesentlichen über 2,4-DiCP und 4-CP.

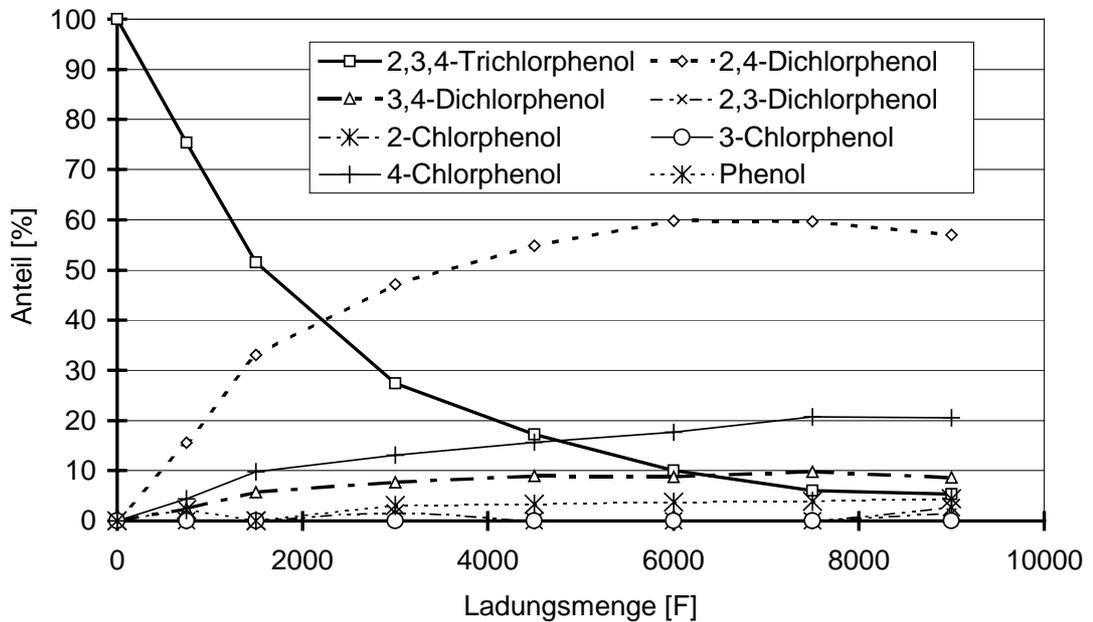


Abb. 10: Reaktionsverlauf der Elektrolyse von 2,3,4-Trichlorphenol.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Elektroreduktion von Di- und Trichlorphenolen in Wasser prinzipiell möglich ist, Enthaloogenierungsraten und Stromausbeuten sind jedoch sehr niedrig. Bessere Umsetzungen, zumindest bis zum einfach chlorierten Phenol, konnten in methanolischer Kalilauge erreicht werden. Hauptprodukte waren bei den durchgeführten Elektrolysen 2,4-DiCP und 4-CP.

### 3.3.5 Elektrolysen von Pentachlorphenol

#### 3.3.5.1 Produktanalytik mittels cyclodextrinunterstützter Kapillaronenelektrophorese (CZE)

Die Untersuchung der Elektroreduktion von Pentachlorphenol **35** unter dem Aspekt der Regioselektivität bei der Chlorabspaltung erforderte eine einfache, schnelle und effektive Analytik zur Reaktionsverfolgung. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. König<sup>\*)</sup> konnte auf Basis der cyclodextrinunterstützten Kapillaronenelektrophorese (CZE) eine Methode entwickelt werden, die eine sehr gute Auftrennung von Phenol und seinen chlorierten Kongeneren innerhalb von 13 min ergab<sup>[98]</sup>.

Die Kapillaronenelektrophorese<sup>[76,12]</sup> ist eine elektrochemische Trennmethode, bei der ionogene Analyten durch unterschiedliches Migrationsverhalten bzw. Mobilitäten in Quarzkapillaren unter Einwirkung eines elektrischen Feldes getrennt werden. Ein Elektrophoresesystem besteht im wesentlichen aus zwei Puffergefäßen, die über eine polyimidbeschichtete Quarzkapillare miteinander verbunden sind, und einer Hochspannungsquelle, mit der über Elektroden Spannungen von bis zu 30 kV angelegt werden. Als Trennmedien dienen wäßrige Puffersysteme, die den Stromtransport ermöglichen und den pH-Wert in der Kapillare konstant halten. Die Probe wird je nach Ladung der Analyten auf der Anoden- oder Kathodenseite aufgegeben, auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich üblicherweise ein UV/Vis-Detektor, der das Probensignal aufzeichnet. Zusätzlich zur Ionenwanderung wirkt in Richtung der Kathode der sog. elektroosmotische Fluß (EOF). An die dissoziierten Silanolgruppen der Kapillarinenseite lagern sich Kationen

---

\*) Herrn Klaus Scharwächter und Prof. Dr. W. A. König sei an dieser Stelle für die gute Zusammenarbeit gedankt.

aus der Pufferlösung und bilden eine Doppelschicht, die sich langsam in Richtung der Kathode bewegt (siehe Abb. 11).

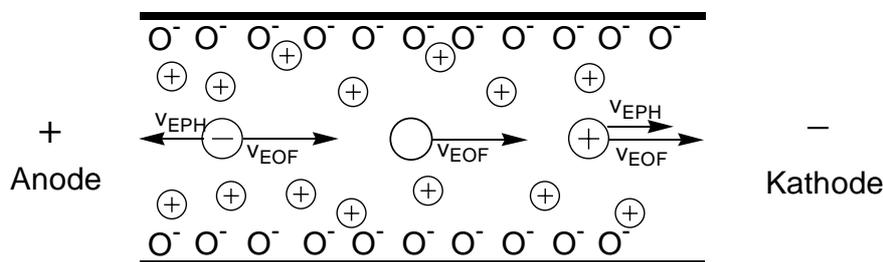
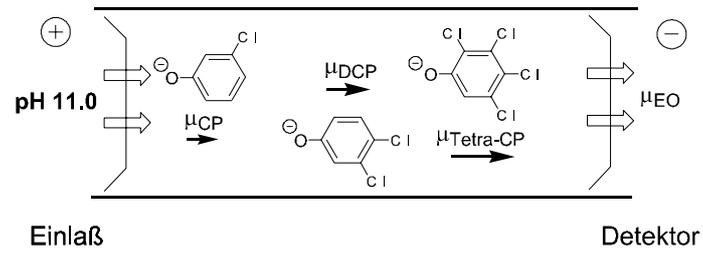


Abb. 11: Schematische Darstellung der Wanderung von Ionen und Neutralteilchen in einer Kapillare mit EOF [ $v_{EPH}$  = elektrophoretische Geschwindigkeit (Ionenwanderungs-geschwindigkeit),  $v_{EOF}$  = elektroosmotische Geschwindigkeit]<sup>[76]</sup>.

Im Falle der Chlorphenole wurde die sog. Gegenstromkapillarzonenelektrophorese eingesetzt. Die als Phenolate vorliegenden Analyten wurden auf der Anodenseite injiziert. Da der EOF bei pH 11 stärker ist als die Ionenmigration, werden die Anionen in Richtung der Kathode transportiert. Aufgrund ihrer geringeren Migrationsgeschwindigkeit in Richtung der Anode werden in diesem Fall die höher chlorierten Phenole an der Kathode zuerst eluiert. Durch dem Puffer zugesetzte neutrale Cyclodextrinderivate, die normalerweise in der Enantiomerentrennung weit verbreitet sind<sup>[12,96]</sup> und sich mit dem EOF bewegen, konnte die Selektivität des Verfahrens optimiert werden. In Abb. 12 ist der Trennmechanismus ohne und mit Cyclodextrinzusatz schematisch dargestellt.

Die chlorierten Phenolderivate werden unterschiedlich gut inkludiert und somit noch stärker aufgetrennt. In Abb. 13 sind die Elektropherogramme einer Standardlösung mit den 19 Chlorphenolen und Phenol ohne Cyclodextrinzusatz, mit permethyliertem  $\beta$ -CD und  $\gamma$ -CD gegenübergestellt. Bis auf 3,4,5-Trichlorphenol und 2,3,5,6-Tetrachlorphenol konnten alle Komponenten mit zugesetztem per-Me- $\beta$ -CD basisliniengetrennt werden. Die beiden Kongenere konnten jedoch mit per-Me- $\gamma$ -CD getrennt werden.

## A) Trennsystem im basischen Milieu



## B) Trennsystem im basischen Milieu mit CD-Zusatz

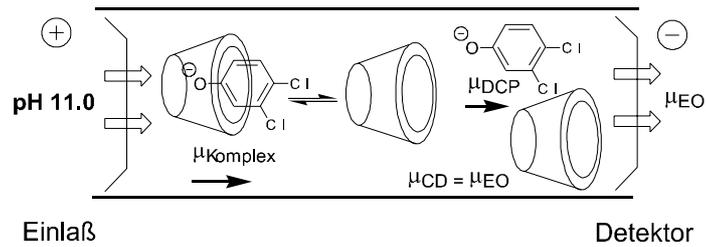


Abb. 12: Trennmechanismus der CZE im basischen Milieu A) ohne und B) mit Cyclodextrinzusatz.

Die entwickelte Methode konnte ohne großen Aufwand auf eine CE-Anlage mit automatisierter Probenaufnahme übertragen und für das Monitoring der PCP-Elektrolysen eingesetzt werden. Elektrolytate wurden ohne aufwendige Probenaufarbeitung direkt oder mit Wasser verdünnt vermessen.

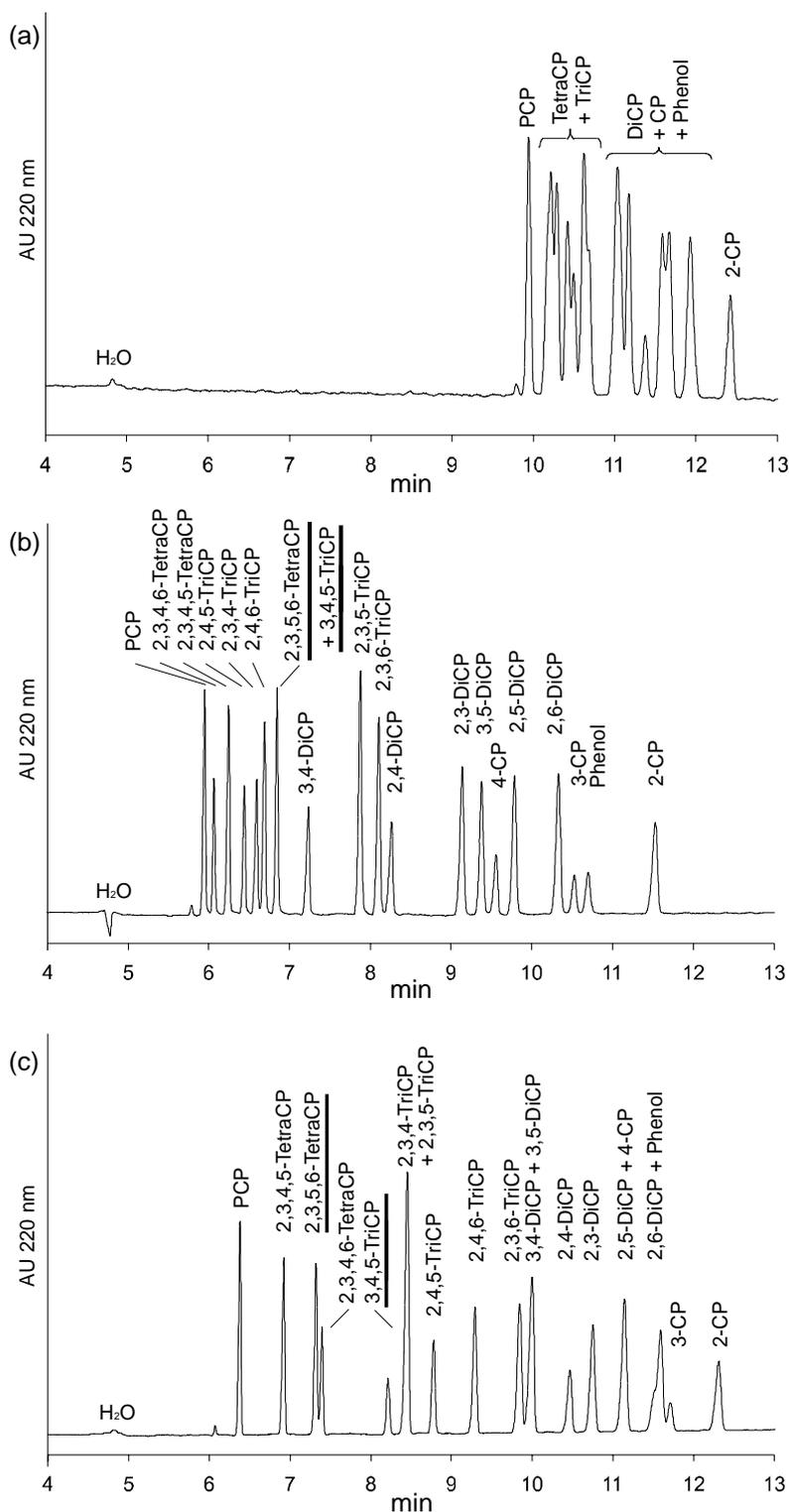


Abb. 13: Elektropherogramme einer Standardlösung mit den 19 Chlorphenolen und Phenol (a) ohne per-Me-CD, (b) mit 4.0 mmol/l per-Me- $\beta$ -CD und (c) mit 4.0 mmol/l per-Me- $\gamma$ -CD als Pufferzusatz (Bedingungen: Kapillare 50/70 cm, 75  $\mu$ m i. d.; 50 mmol/l Phosphatpuffer pH 11, +25 kV, hydrostat. Injektion, Detektion bei 220 nm).

### 3.3.5.2 Ergebnisse der Elektrolysen

Präparative Elektrolysen unter Standardbedingungen bei  $-2.20\text{ V vs Ag/AgBr}$  ergaben ein Gemisch aus Tetrachlor-, Trichlor- und Dichlorphenolen sowie 2-Chlorphenol (Abb. 14). Die prozentuale Zusammensetzung war von der Elektrolysezeit bzw. der durchgesetzten Ladungsmenge abhängig. Hauptprodukte nach 3600 As (65 F) waren 2,4,6-Trichlorphenol (20 %), 2,4-Dichlorphenol (17 %), 2,6-Dichlorphenol (12 %) und 2,3,6-Trichlorphenol (11 %). Da das Reduktionspotential unter diesen Elektrolysenbedingungen nicht weit genug in den negativen Bereich verschoben werden konnte, entstand vollständig enthalogeniertes Phenol erwartungsgemäß nicht. Interessanterweise wurden auch 2,3,4,5-Tetrachlorphenol und die möglichen Dichlorphenole 3,4- und 3,5-DiCP nicht nachgewiesen. Da das Reduktionspotential vermutlich schon für die weitere Umsetzung des intermediär entstehenden 2,4-DiCP zum 4-CP nicht ausreichte, befand sich im Gegensatz zu galvanostatischen Elektrolysen in methanolischer Kaliumhydroxidlösung (siehe Abb. 16) auch kein 4-CP in dem Produktgemisch.

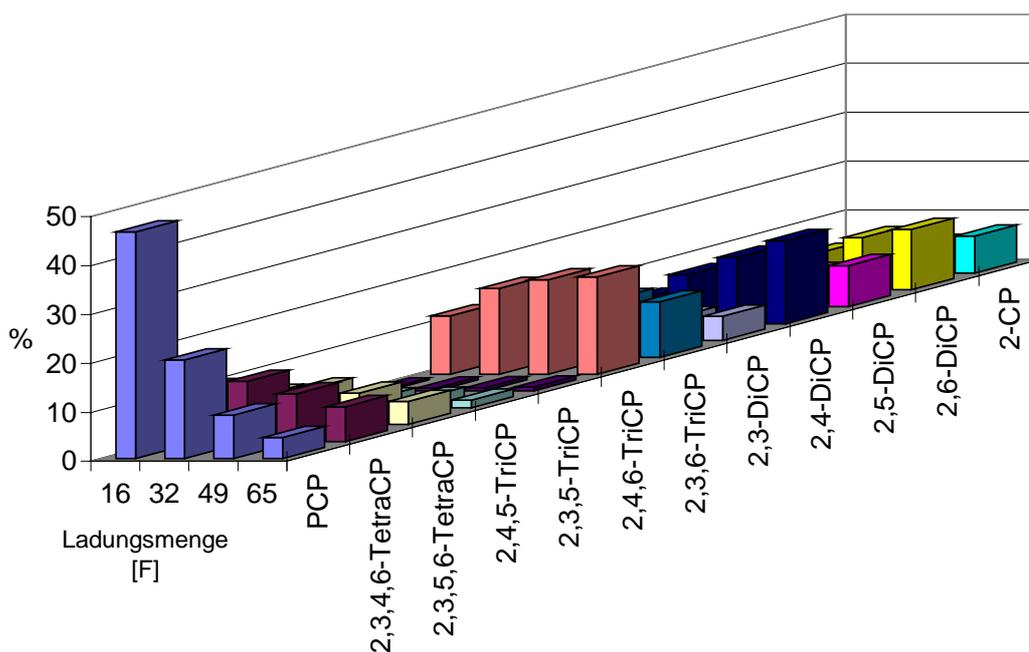


Abb. 14: Produktverteilung der Elektrolyse von PCP unter Standardbedingungen (0.1 mol/l TEAB/MeOH, Pb-Kathode,  $-2.20\text{ V vs Ag/AgBr}$ ).

Abb. 15 zeigt Elektropherogramme von Elektrolysatproben bei 900 As (16 F), 1800 As (32 F) und 3600 As (65 F).

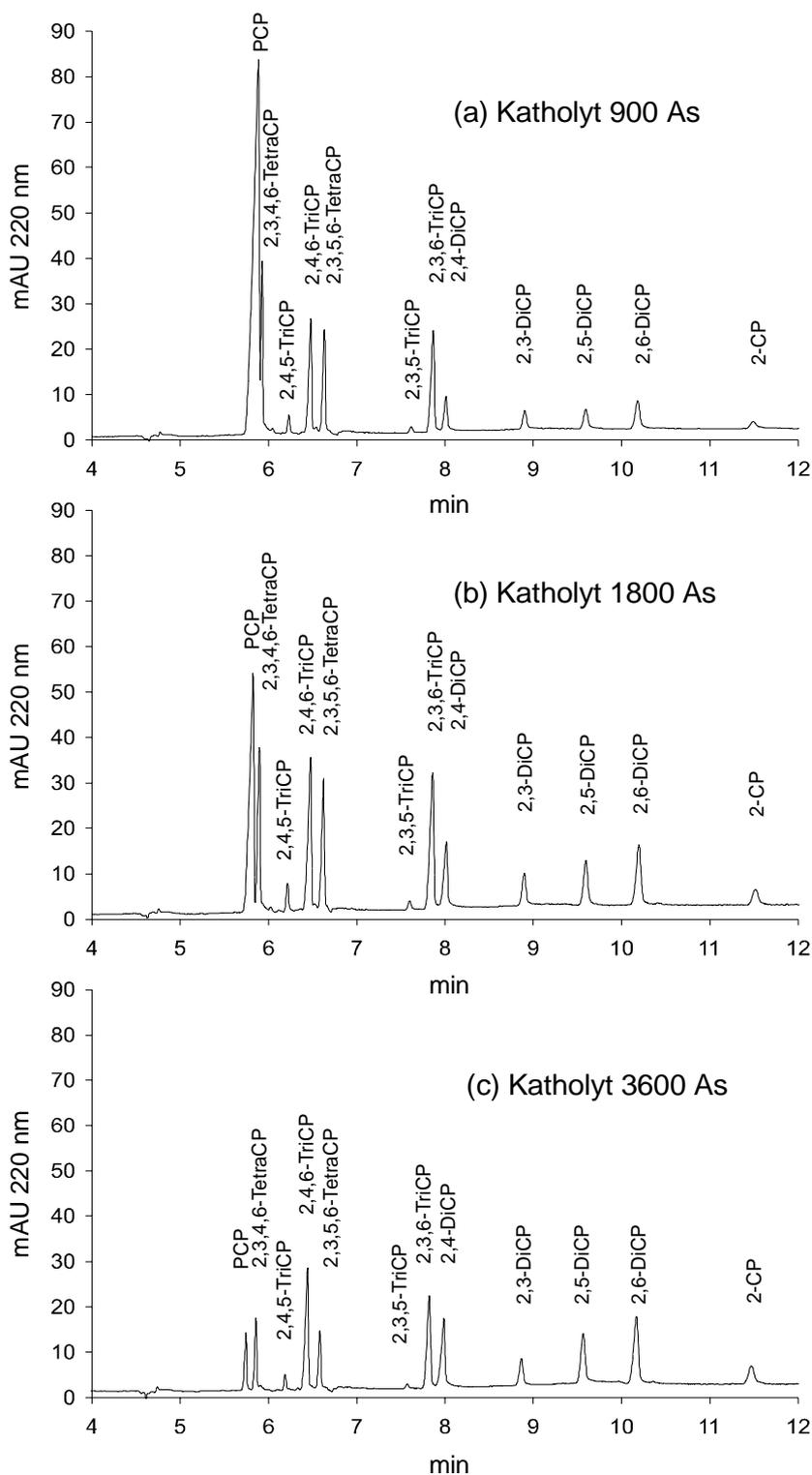
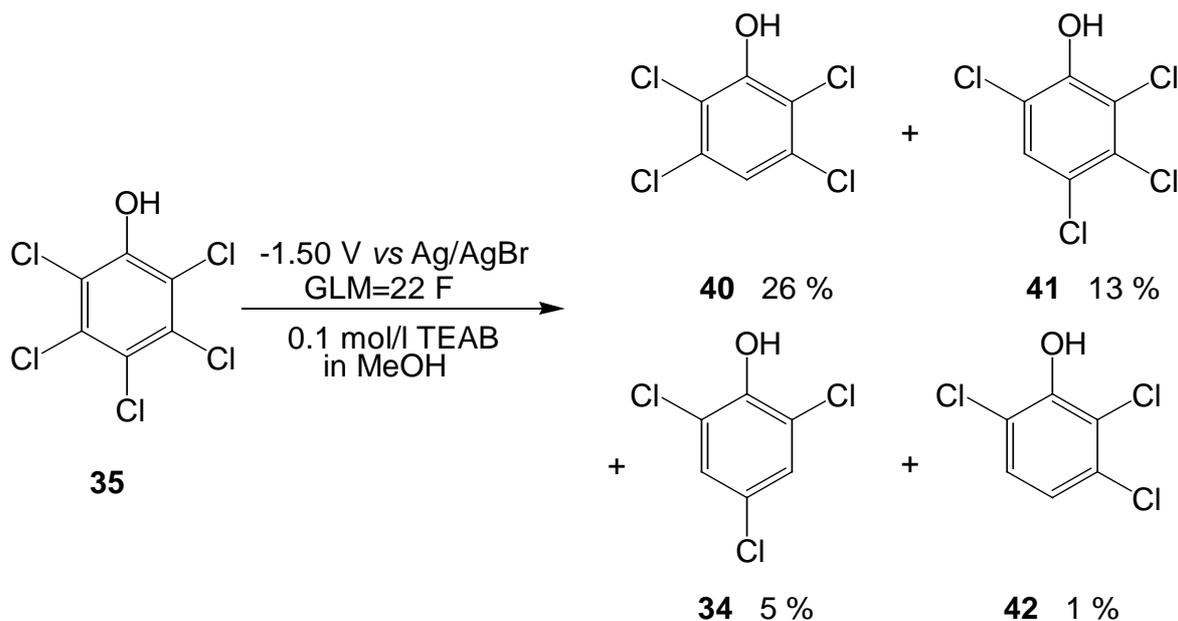
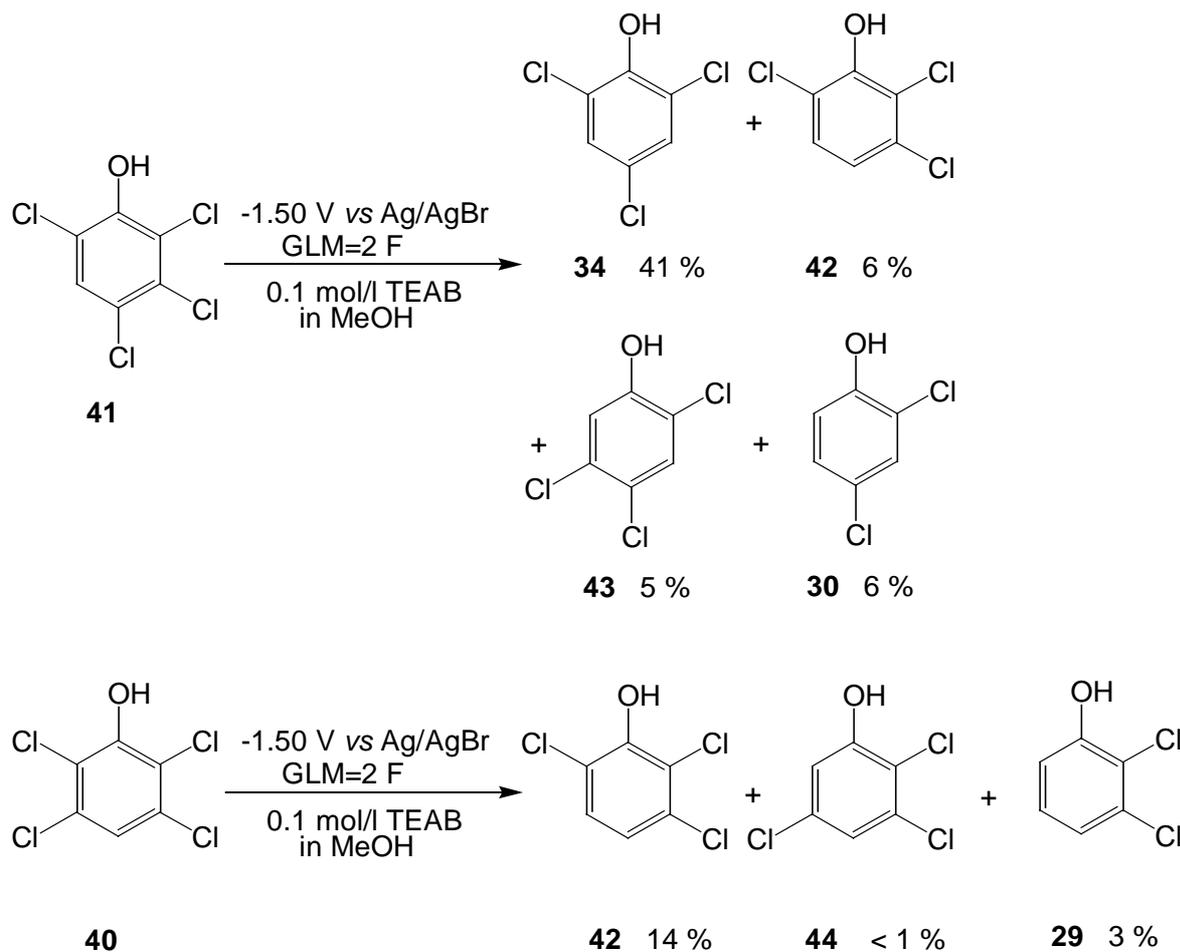


Abb. 15: Elektropherogramme von Elektrolysaten bei (a) 900 As, (b) 1800 As und (c) 3600 As (Bedingungen: Kapillare 50/70 cm, 75  $\mu\text{m}$  i. d.; 50 mmol/l Phosphatpuffer pH 11, 4.0 mmol/l per-Me- $\beta$ -CD, +25 kV, Druckinjektion, Detektion bei 220 nm).

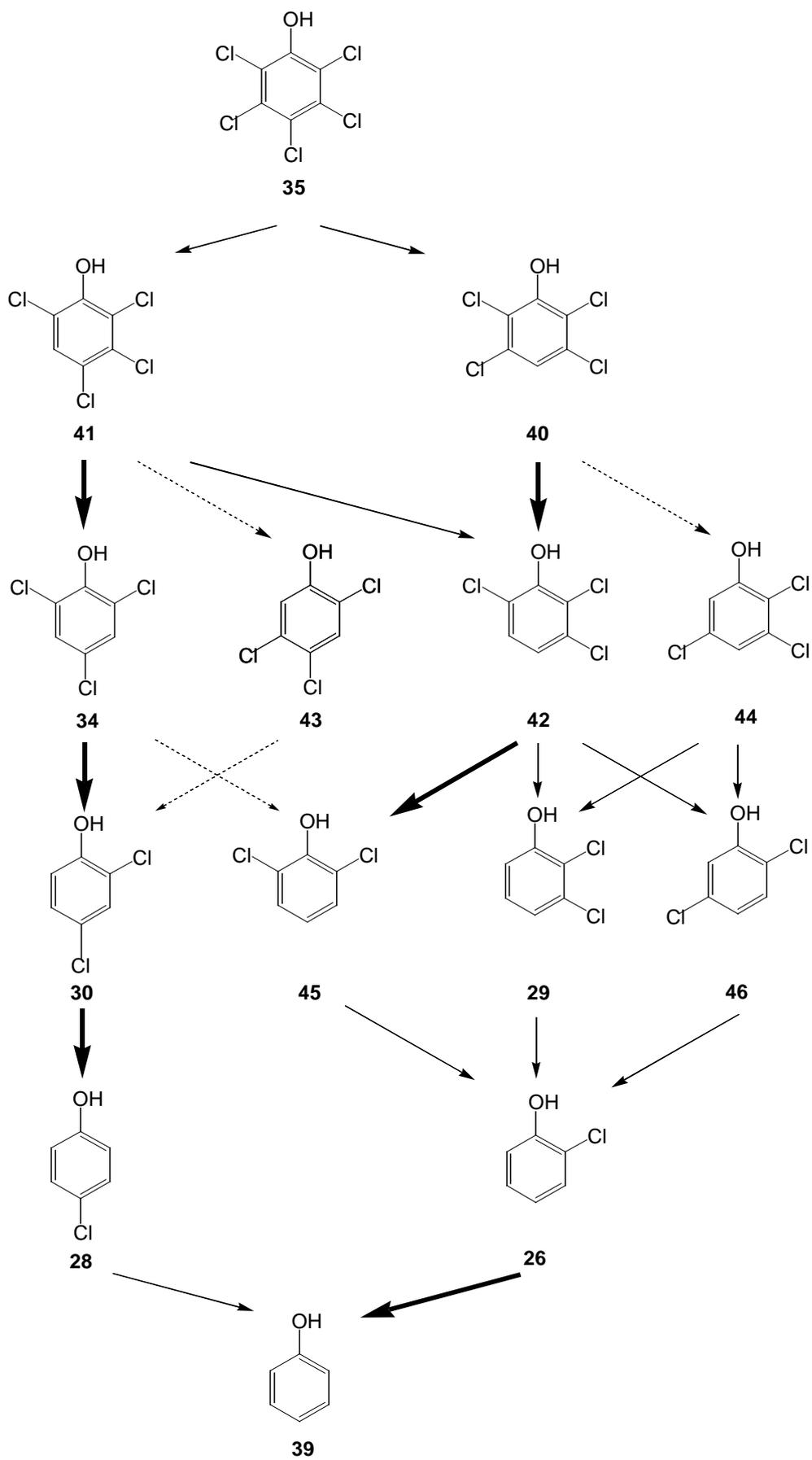
Zur Untersuchung der ersten Chlorabspaltung wurde eine selektive Elektrolyse bei -1.50 V durchgeführt. Bei geringer Stromdichte und geringem Gesamtumsatz ergab sich ein Produktverhältnis von 2:1 für 2,3,4,6- (**41**) und 2,3,5,6-TetraCP (**40**). Dieses korreliert mit der Anzahl der jeweils möglichen abspaltbaren Chlorsubstituenten ( $m:p = 2:1$ ) und ist somit nicht auf eine Regioselektivität zurückzuführen. Als Nebenprodukte entstanden bereits unter diesen selektiven Bedingungen 2,4,6-TriCP **34** und 2,3,6-TriCP **42**.



Die bevorzugte Abspaltung des *meta*-ständigen Chlorsubstituenten im nachfolgenden Reduktionsschritt konnte bei selektiven Elektrolysen der beiden entstandenen Tetrachlorphenole bestätigt werden. So ergab die Elektrolyse von 2,3,4,6-Tetrachlorphenol **41** bei -1.70 V hauptsächlich 2,4,6-Trichlorphenol **34**, und aus 2,3,5,6-Tetrachlorphenol wurde überwiegend 2,3,6-Trichlorphenol **42** erhalten. Die Umsätze dieser selektiven Elektrolysen waren bei Stromstärken von 50-90 mA sehr gering.



Aus den Produktverteilungen der potentiostatischen Elektrolysen läßt sich folgern, daß die Hauptabbauwege bei der Elektroreduktion des PCP über 2,4,6-TriCP, 2,4-DiCP und 4-CP sowie über 2,3,6-TriCP zum 2-CP verlaufen. 2,4,5-TriCP **43**, Vorläufer des 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxins, entsteht auch intermediär nur in geringen Mengen.



Galvanostatische Elektrolysen wurden in methanolischer KOH-Lösung bei Stromstärken von 0.25 A und 0.50 A bzw. Stromdichten von  $127 \text{ A/m}^2$  und  $255 \text{ A/m}^2$  durchgeführt. Ein Vergleich der Produktzusammensetzungen zeigt, daß der Dechlorierungsgrad bei gleicher experimenteller GLM (5400 As) durch eine höhere Stromdichte verbessert werden konnte (siehe Abb. 16). Bei einer Stromstärke von 0.50 A sind im wesentlichen Dichlor- und Monochlorphenole nachzuweisen. Für eine vollständige Enthaloogenierung sind noch höhere Stromdichten und deutlich längere Elektrolysezeiten erforderlich (siehe auch Kap. 3.3.3).

Aus der Produktverteilung der Elektrolyse bei 0.25 A ist zu vermuten, daß die Chlorabspaltung unter diesen Bedingungen bevorzugt über 2,3,4,6-TetraCP, 2,4,6-TriCP und 2,4,5-TriCP verläuft. Als einfach chlorierte Spezies bildet sich nicht nur 2-CP, wie bei den Elektrolysen in TEAB/MeOH (siehe Abb. 14), sondern in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kap. 3.3.3 auch das 4-CP. Diese bevorzugte Bildung von 4-CP ist bei 0.50 A noch ausgeprägter.

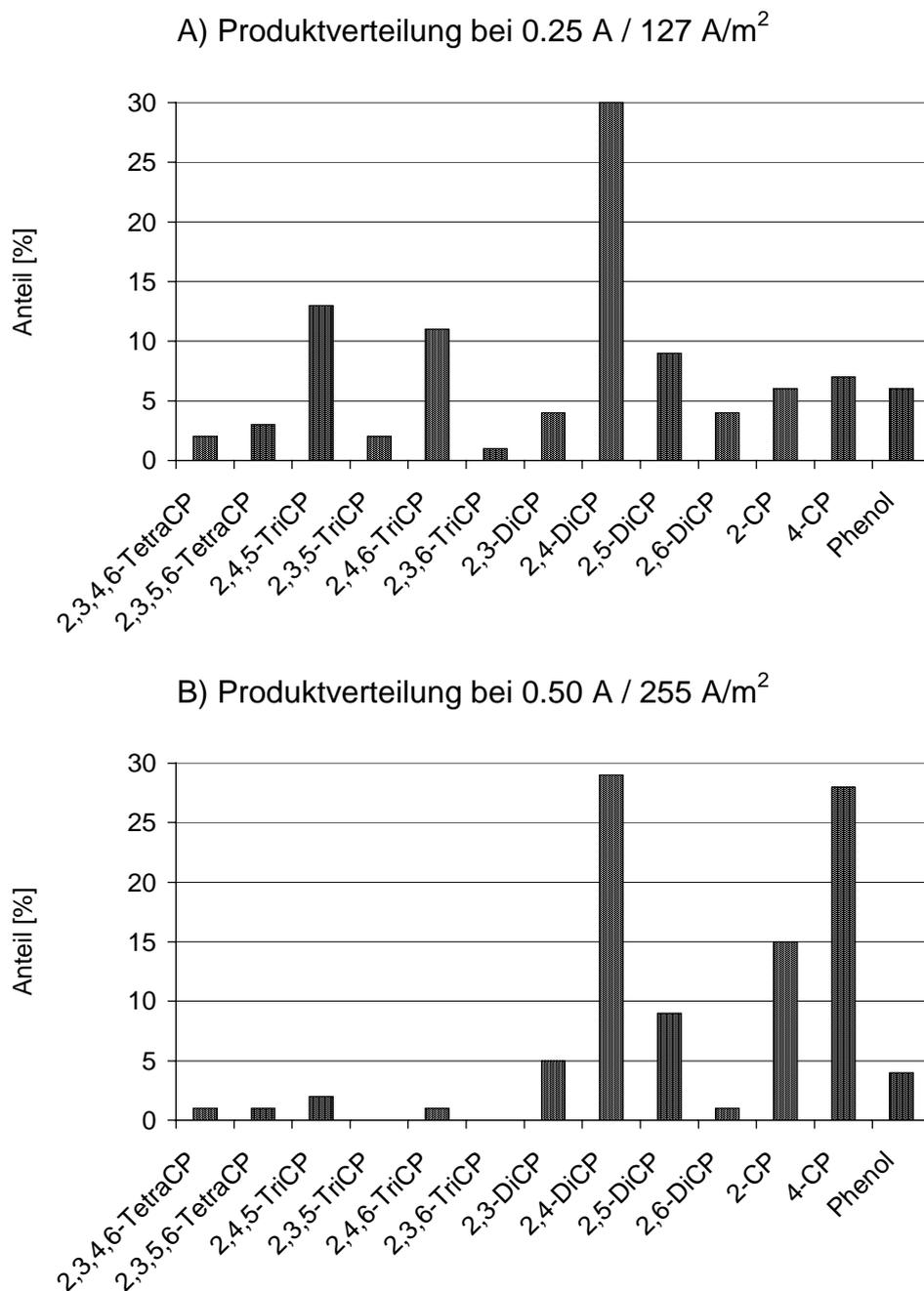


Abb. 16: Produktverteilungen bei der Elektrolyse von PCP in methanolischer KOH-Lösung (Experimentelle GLM = 5400 As).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich PCP gut zu Mono- und Dichlorphenolen reduzieren läßt. Die Entfernung des letzten Chlorsubstituenten ist jedoch unter den eingesetzten Elektrolysebedingungen erwartungsgemäß nur in geringem Umfang möglich.

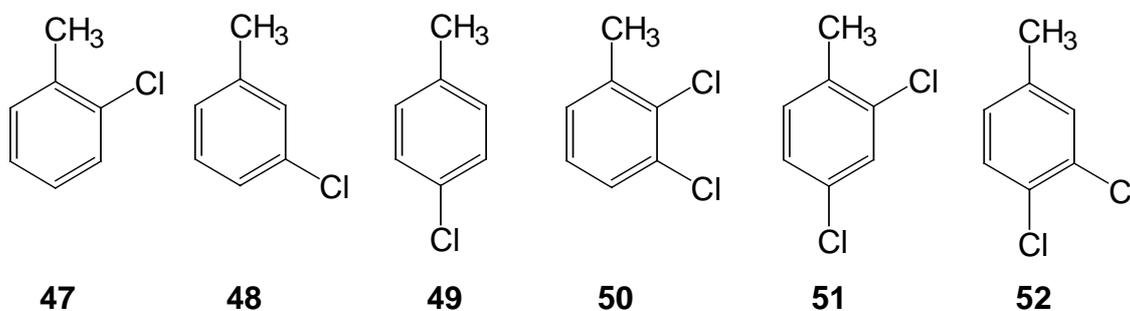
### 3.4 Elektrolysen chlorierter Toluole

#### 3.4.1 Einleitung und Eduktauswahl

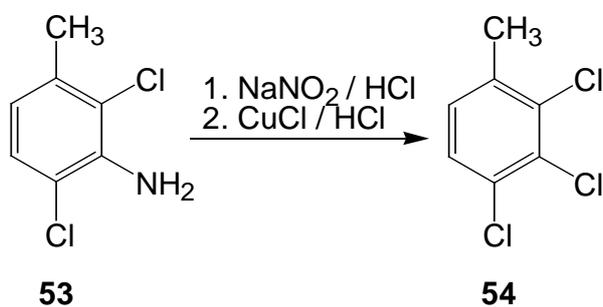
Die chlorierten Toluole sind wichtige Zwischenprodukte der chemischen Industrie und werden insbesondere zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und Farbstoffen<sup>[95]</sup> eingesetzt. Polychlorierte Toluole wurden unter anderem als Ersatzstoffe für PCBs in hydraulischen Systemen diskutiert<sup>[119]</sup>. Von den kernchlorierten Derivaten sind 2-Chlor- (**47**) und 4-Chlortoluol (**49**) von Bedeutung, die durch katalytische Chlorierung gewonnen werden. Das *ortho*-/*para*-Verhältnis bei dieser Reaktion ist durch die Wahl des Katalysators steuerbar, die Isomere werden durch Destillation getrennt<sup>[36]</sup>.

In der Literatur finden sich eine Reihe von Arbeiten über die Enthalogenie chlorierter Toluolderivate. Untersucht wurden im wesentlichen mechanistische Aspekte verschiedener Katalysatorsysteme und deren Effektivität bei der katalytischen Hydrierung<sup>[4,55,93,75,80]</sup>. Teilweise konnte jedoch auch eine Regioselektivität bei der Chlorabspaltung beobachtet werden.

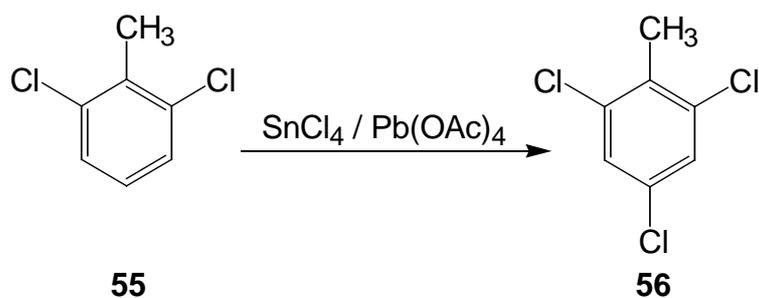
Im Bereich der Elektrochemie beschränkten sich die Untersuchungen der Chlortoluole bisher überwiegend auf den Einsatz elektroanalytischer Methoden<sup>[19,16,52]</sup>. Zur Untersuchung des Substituenteneinflusses auf die Regioselektivität der Chlorabspaltung wurden Vertreter dieser Substanzklasse präparativ elektrolysiert, nachdem bereits *Hoffmann*<sup>[63]</sup> und *Lemrich*<sup>[74]</sup> orientierende Versuche mit dieser Substanzklasse durchgeführt hatten. Die für die Untersuchung ausgewählten Monochlor- und Dichlortoluole waren kommerziell erhältlich.



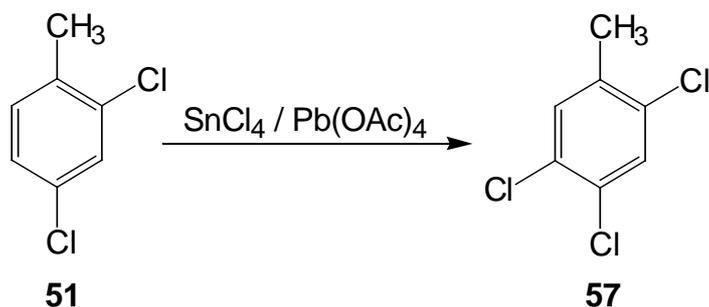
2,3,4-Trichlortoluol **54** wurde über eine Sandmeyer-Reaktion aus 2,6-Dichlor-3-methylanilin **53** hergestellt<sup>[8]</sup>.



Das isomere 2,4,6-Trichlortoluol **56** wurde aus 2,6-Dichlortoluol **55** durch Chlorierung mit einem Gemisch aus Zinn(IV)chlorid und Blei(IV)acetat erhalten<sup>[83]</sup>.



Unter gleichen Bedingungen wurde 2,4-Dichlortoluol **51** zu 2,4,5-Trichlortoluol **57** umgesetzt.



### 3.4.2 Elektrochemische Voruntersuchungen

Die Substanzen wurden standardmäßig mittels differentieller Pulspolarographie und Cyclovoltammetrie in DMF mit 0.1 mol/l TEAB als Leitsalz untersucht. Der +I-Effekt des Methylsubstituenten ließ auch hier eine erschwerte Chlorabspaltung erwarten, jedoch sollten die Halbstufenpotentiale nicht so weit im negativen Bereich liegen wie die der chlorierten Phenole.

Entsprechend der Anzahl von Chlorsubstituenten wurden irreversible Reduktionsstufen im Bereich von -1.5 V bis -2.1 V *vs* Ag/Ag/Br beobachtet. Die Halbstufenpotentiale (siehe Tab. 9) liegen ungefähr in der gleichen Größenordnung wie die der chlorierten Anisole (vergl. Kap. 3.2.1) und Benzole<sup>[87]</sup>. Eine signifikante Regioselektivität ist auch hier aus den Reduktionsstufen nicht ersichtlich.

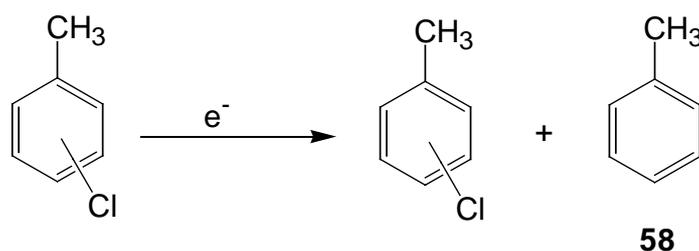
Tab. 9: Polarographische Halbstufenpotentiale der untersuchten Chlortoluole in DMF (*vs* Ag/AgBr).

	$E_{1/2}$ [V]		
2-Chlortoluol ( <b>47</b> )	- 2.10		
3-Chlortoluol ( <b>48</b> )	-2.09		
4-Chlortoluol ( <b>49</b> )	-2.10		
2,3-Dichlortoluol ( <b>50</b> )	-2.10	-1.89	
2,4-Dichlortoluol ( <b>51</b> )	-2.09	-1.84	
3,4-Dichlortoluol ( <b>52</b> )	-2.10	-1.88	
2,3,4-Trichlortoluol ( <b>54</b> )	-2.08	-1.82	-1.53
2,4,5-Trichlortoluol ( <b>57</b> )	-2.10	-1.85	-1.62
2,4,6-Trichlortoluol ( <b>56</b> )	-2.10	-1.83	-1.60

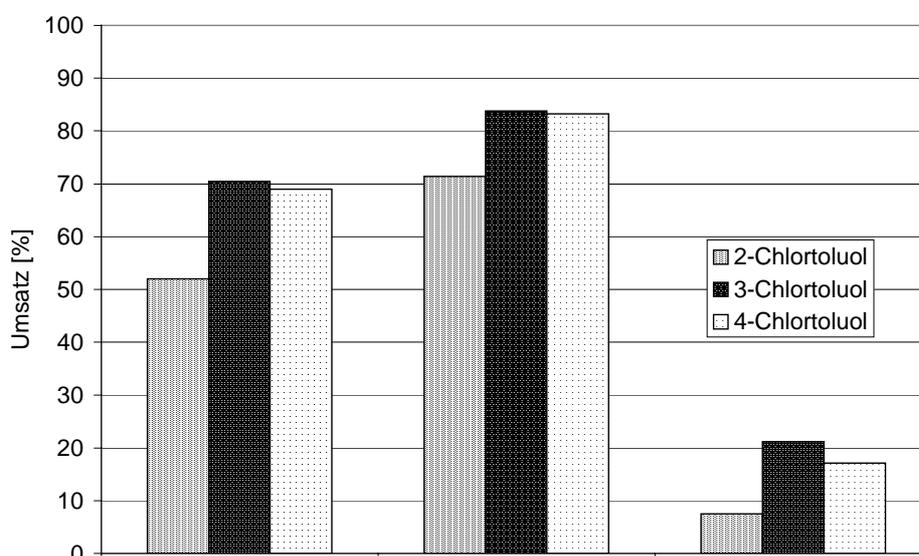
Die präparativen Elektrolysen dieser Substanzklasse wurden sowohl unter Standardbedingungen (0.1 mol/l TEAB in Methanol) als auch in methanolischer KOH-Lösung durchgeführt.

### 3.4.3 Elektrolysen der Monochlortoluole

Die isomeren Chlortoluole wurden als Gemisch bei -2.20 V und -2.30 V (vs Ag/AgBr) sowie unter galvanostatischen Bedingungen elektrolysiert. Nach einer geflossenen Ladungsmenge von 9000 As (19 F) wurden die Elektrolysate aufgearbeitet, gaschromatographisch untersucht und der Umsatz der drei Einzelkomponenten aus den Produktverhältnissen berechnet. Als Produkt wurde das unsubstituierte Toluol **58** erhalten.



In Abb. 17 sind die Ergebnisse für die drei verschiedenen Bedingungen gegenübergestellt.

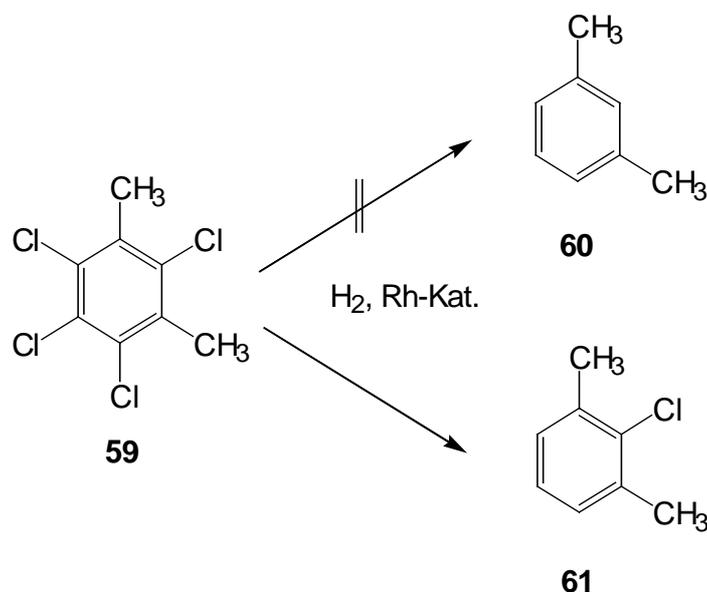


Bedingungen:	0.1 mol/l TEAB/MeOH -2.20 V vs Ag/AgBr	0.1 mol/l TEAB/MeOH -2.30 V vs Ag/AgBr	1.0 mol/l KOH/MeOH galvanostatisch 1.0 A
Gesamtumsatz Toluol:	64 %	79 %	15 %
Stromausbeute:	7 %	8 %	1 %
Experimentelle GLM:	19 F	19 F	19 F
Wiederfindung:	63 %	66 %	96 %

Abb. 17: Elektrolysen der Monochlortoluole unter verschiedenen Bedingungen.

Es zeigt sich, daß die Enhalogenierung von 3- und 4-Chlortoluol in vergleichbarer Größenordnung abläuft, während der Umsatz von 2-Chlortoluol deutlich schlechter ist. Bezüglich der Chlorabspaltung läßt sich also bei den Chlortoluolen die Reihenfolge *meta* > *para* >> *ortho* feststellen.

Eine entsprechende Selektivität beobachteten auch *Grushin* und *Alper* bei der mit Rhodium-Komplexen katalysierten Hydrierung<sup>[55]</sup>. Sie führten die geringere Reaktivität von 2-Chlortoluol auf sterische Effekte des Methylsubstituenten zurück. Eine weitere benachbarte Methylgruppe verhinderte die Chlorabspaltung bei der katalytischen Hydrierung nahezu vollständig. Aus 1,3-Dimethyltetrachlorbenzol **59** wurde selektiv 2-Chlor-1,3-dimethylbenzol **61** und nicht das vollständig enthalogenierte 1,3-Dimethylbenzol **60** erhalten.



*Marques et al.* bestimmten die Geschwindigkeitskonstanten bei der Hydrierung der Monochlortoluole an Pd-C-Systemen<sup>[80]</sup>. Auch unter diesen Bedingungen zeigte 2-Chlortoluol die geringste Reaktivität.

Bei den potentiostatischen Elektrolysen wurde ein Gesamtumsatz von 64 bzw. 79 % und daraus resultierende Stromsbeuten von 6 - 8 % erreicht. Da das entstehende Toluol eine hohe Flüchtigkeit aufweist, lagen die Wiederfindungen je nach Elektrolysedauer bei 60 - 70 %.

Die galvanostatische Elektrolyse unter „technischeren“ Bedingungen führte nur zu einem Gesamtumsatz von 15 % und einer Stromausbeute von 1 %. Die Regioselektivität zwischen 3-

und 4-Chlortoluol war ausgeprägter als unter potentiostatischen Bedingungen. Da unter den galvanostatischen Bedingungen die entsprechenden Gesamtladungsmengen in kürzerer Zeit erreicht wurden und die insgesamt gebildete Toluolmenge geringer war, lag die Wiederfindung bei dieser Elektrolyse mit 96 % deutlich höher.

#### 3.4.4 Elektrolysen mehrfach chlorierter Toluole

Zur weiteren Untersuchung der Regioselektivität bei der Chlorabspaltung wurden 2,3-, 2,4- und 3,4-Dichlortoluol präparativ elektrolysiert. Die potentiostatischen Elektrolysen wurden zur selektiven Abspaltung des ersten Chlorsubstituenten bei -2.00 V durchgeführt. Für die galvanostatischen Versuche wurde wiederum methanolische KOH-Lösung als Elektrolyt eingesetzt. Die Ergebnisse der Elektrolysen sind in Tab. 10 zusammengefaßt.

Tab. 10: Produktverteilung bei Elektrolysen der Dichlortoluole.

Edukt	GLM		Produktverteilung					Strom- ausbeute [%]
	[As]	[F]	Edukt	2-CT	3-CT [%]	4-CT	Toluol	
2,3-DiCT <sup>1)</sup>	2160	7	7	40	30	---	23	33
2,3-DiCT <sup>2)</sup>	10800	34	49	25	8	---	18	4
2,4-DiCT <sup>1)</sup>	720	2	46	6	---	48	n.n	46
2,4-DiCT <sup>2)</sup>	10800	33	47	19	---	32	2	3
3,4-DiCT <sup>1)</sup>	1440	5	46	---	12	46	6	30
3,4-DiCT <sup>2)</sup>	10800	35	36	---	21	26	17	5

Bedingungen:

<sup>1)</sup> Potentiostatische Arbeitsweise, 0.1 mol/l TEAB / MeOH, -2.00 V (vs Ag/AgBr)

<sup>2)</sup> Galvanostatische Arbeitsweise, 1.0 mol/l KOH / MeOH, 1.0 A / 509 A/m<sup>2</sup>

Bei 2,3-Dichlortoluol **50** gelang die selektive Abspaltung eines Chlorsubstituenten auch unter milderer Reduktionsbedingungen nicht. Neben den beiden möglichen Chlortoluolen entstand auch ein beträchtlicher Anteil an vollständig enthalogeniertem Produkt, so daß eine Aussage zur Regioselektivität nur bedingt möglich ist. Da jedoch die Verhältnisse von 2-Chlortoluol, 3-Chlortoluol und Toluol über den Verlauf der Elektrolyse nahezu stabil blieben, ist eine

bevorzugte Chlorabspaltung an der *meta*-Position wahrscheinlich (siehe Abb. 18). Eine derartige Selektivität lässt sich vermutlich wieder auf sterische Einflüsse der Methylgruppe zurückführen und korreliert mit den Ergebnissen der einfach chlorierten Toluole.

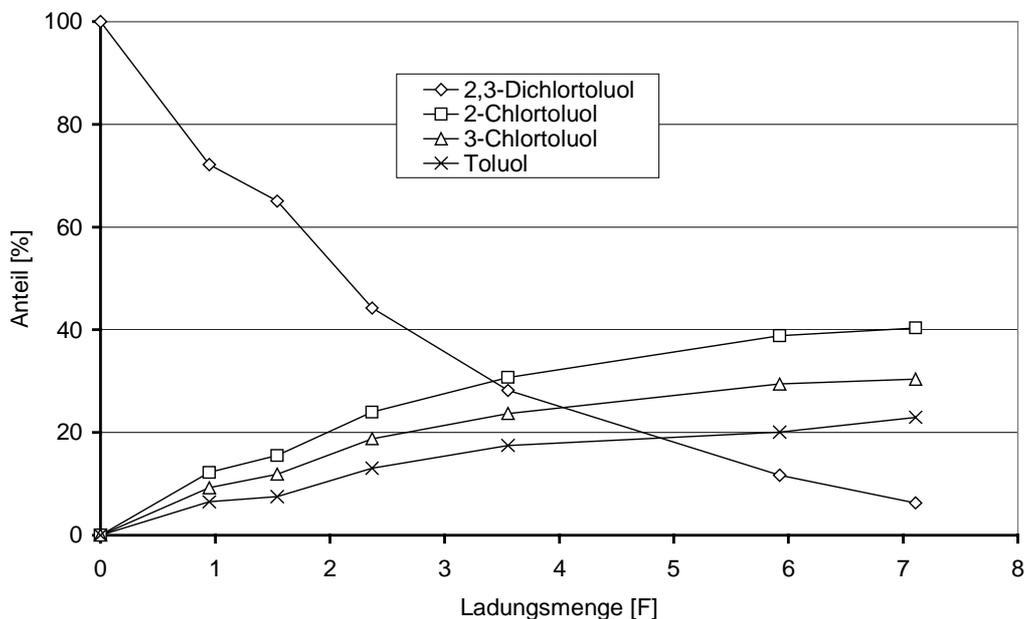


Abb. 18: Verlauf der Elektrolyse von 2,3-Dichlortoluol unter Standardbedingungen.

Die Elektrolyse in methanolischer Kalilauge führte auch bei einer deutlich höheren experimentellen GLM (34 F) nur zu einem Umsatz von 50 %. Die Selektivität von 2-CT zu 3-CT war mit 3:1 allerdings noch ausgeprägter.

Das Hauptprodukt bei der Elektroreduktion von 2,4-Dichlortoluol **51** war 4-CT, daneben wurde eine geringe Menge an 2-CT erhalten. In diesem Fall zeigt sich eine Verschiebung der Selektivität im Vergleich zu den einfach chlorierten Kongeneren. Der sterische Einfluß der Methylgruppe ist geringer als der Substituenteneinfluß des zweiten Chlorsubstituenten. Wie bei den chlorierten Anisolen und Phenolen wird hier der *ortho*-ständige Chlorsubstituent bevorzugt abgespalten.

Die Elektrolyse von 3,4-Dichlortoluol **52** führte neben 12 % 3-CT und 6 % Toluol erwartungsgemäß zu 4-CT als Hauptprodukt (46 %).

Die galvanostatischen Elektrolysen der Dichlortoluole ergaben Gemische aus den jeweils möglichen Produkten, jedoch bei 2,4-Dichlortoluol und 3,4-Dichlortoluol mit weniger

ausgeprägter Regioselektivität. Auffällig ist der geringe Anteil an vollständig enthalogeniertem Toluol (2 %) in dem Elektrolysat von 2,4-Dichlortoluol, der vermutlich auf das Fehlen des leicht zu reduzierenden 3-CT als Zwischenstufe zurückzuführen ist.

Analog zu den chlorierten Anisolen und Phenolen wurden die Untersuchungen auf trichlorierte Kongenere ausgedehnt. Elektrolysiert wurden 2,3,4-Trichlortoluol **54**, 2,4,6-Trichlortoluol **56** und 2,4,5-Trichlortoluol **57** (Tab. 11).

Tab. 11: Elektrolysen ausgewählter Trichlortoluole bei verschiedenen Elektrolysebedingungen.

Edukt	GLM		Produktverteilung									
	[As]	[F]	Edukt	2,3-DiCT	2,4-DiCT	2,5-DiCT	2,6-DiCT	3,4-DiCT	2-CT	3-CT	4-CT	Tol
2,3,4-TriCT <sup>1)</sup>	3600	36	n.n.	n.n.	n.n.	---	---	n.n.	12	5	60	23
2,3,4-TriCT <sup>2)</sup>	3600	36	8	3	55	n.n.	n.n.	1	16	2	12	3
2,4,6-TriCT <sup>1)</sup>	1800	18	2	---	6	---	19	---	45	---	28	n.n.
2,4,5-TriCT <sup>1)</sup>	1800	18	n.n.	---	4	6	---	1	26	21	37	4

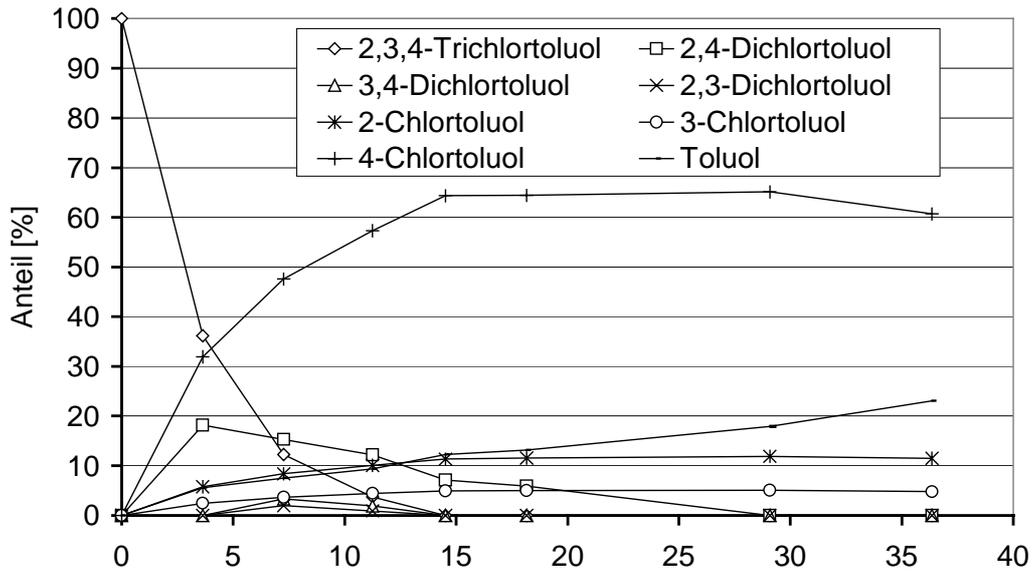
Elektrolysebedingungen:

<sup>1)</sup> Potentiostatische Arbeitsweise, 0.1 mol/l TEAB in MeOH, -2.00 V (vs Ag/AgBr)

<sup>2)</sup> Galvanostatische Arbeitsweise, 1.0 mol/l KOH in MeOH, 1.0 A / 509 A/m<sup>2</sup>

Die Elektrolyse von 2,3,4-Trichlortoluol führte neben 11 % 2-CT, 5 % 3-CT und 23 % Toluol hauptsächlich zu 4-CT (60 %). Die sukzessive Chlorabspaltung verläuft also im wesentlichen über 2,4-DiCT und 4-CT. Die beiden anderen Dichlortoluole traten auch intermediär nur in geringen Mengen auf (siehe Abb. 19).

A) 0.1 mol/l TEAB in MeOH, -2.20 V vs Ag/AgBr



B) 1.0 mol/l KOH in MeOH, 1.0 A

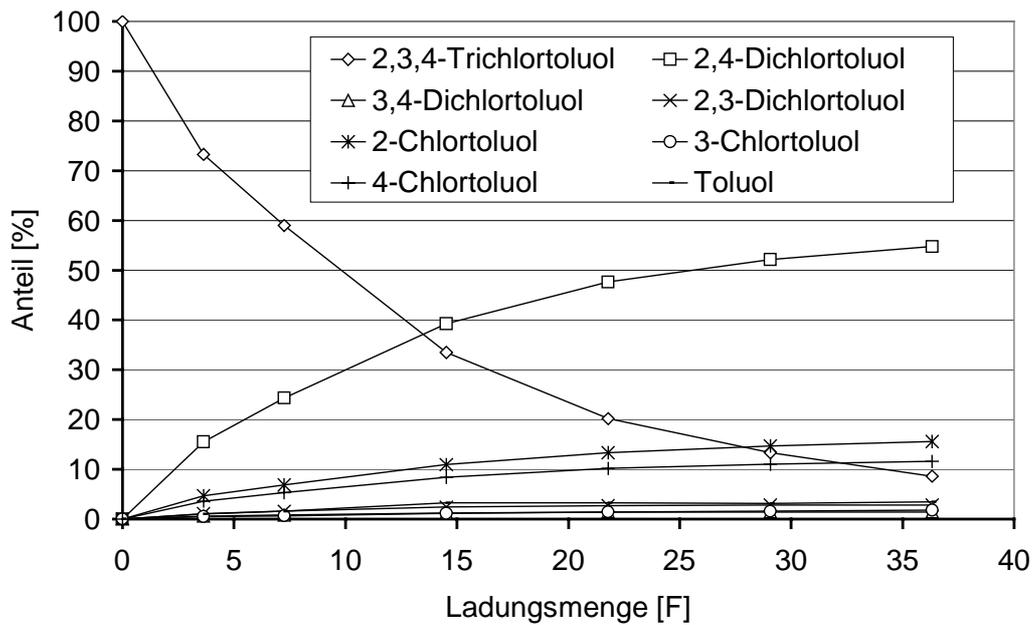
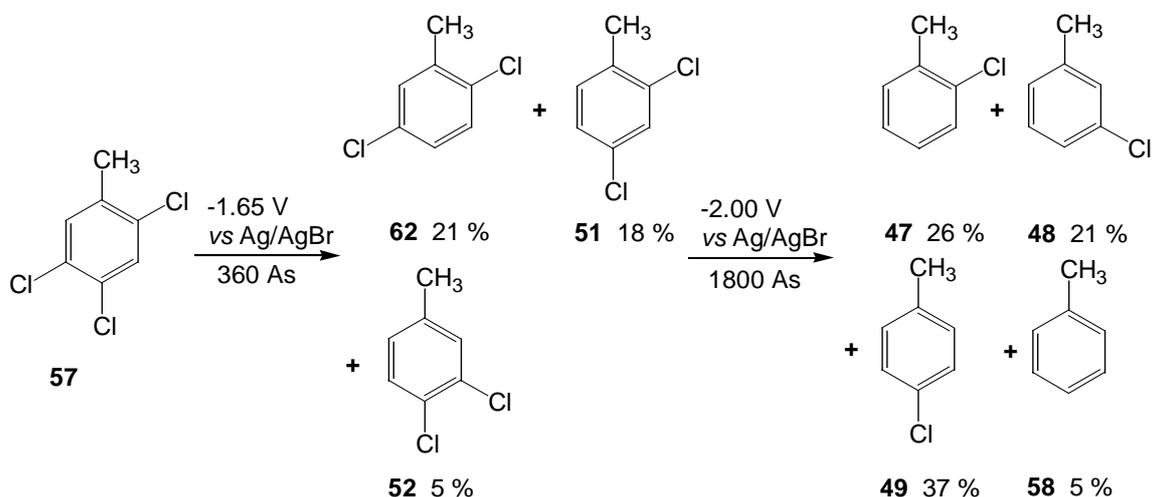


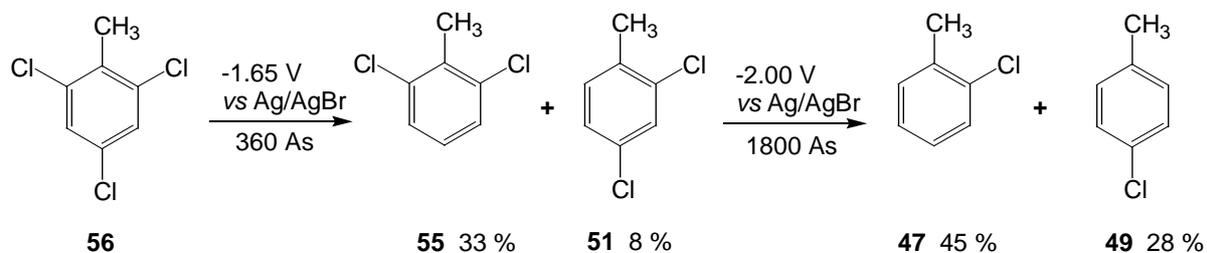
Abb. 19: Verlaufsdiagramme der Elektrolysen von 2,3,4-Trichlortoluol.

Die galvanostatische Elektrolyse führte bei entsprechenden Ladungsmengen (36 F ~ 3fache theoretische GLM) überwiegend zu 2,4-DiCT, nur 3 % vollständig enthalogeniertes Produkt wurden erhalten.

Unter selektiven Bedingungen bei  $-1.65\text{ V vs Ag/AgBr}$  entstanden aus 2,4,5-Trichlortoluol **57** in ungefähr gleicher Größenordnung 2,4- und 2,5-DiCT (18 % bzw. 21 %) sowie etwas 3,4-DiCT (5 %). Setzte man die Elektrolyse bei  $-2.00\text{ V vs Ag/AgBr}$  fort, erhielt man ein Gemisch aus 4-CT (37 %) als Hauptprodukt sowie 2-CT (26 %), 3-CT (21 %) und Toluol (5 %).



2,4,6-Trichlortoluol **56** führte unter selektiven Bedingungen bei  $-1.65\text{ V vs Ag/AgBr}$  im wesentlichen zu 2,6-DiCT. Bei  $-2.00\text{ V vs Ag/AgBr}$  entstanden 2- und 4-CT im Verhältnis von etwa 2:1.

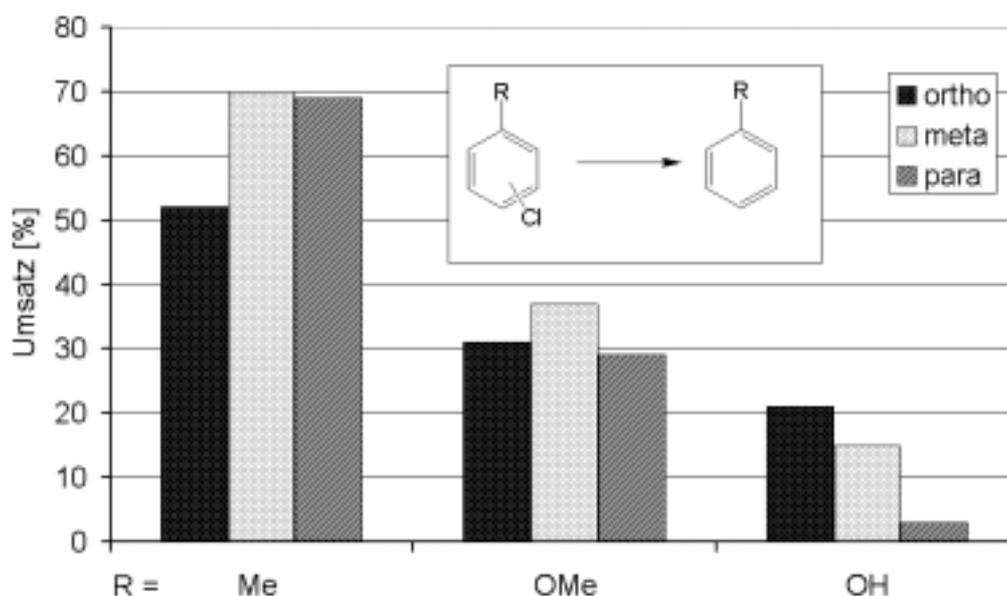


Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich bei den Chlortoluolen die *ortho*-Position zur Methylgruppe am schlechtesten dechlorieren läßt. Bei 2,4-Dichlortoluol, 2,3,4-Trichlortoluol und 2,4,5-Trichlortoluol wird die sterische Hinderung durch Substituenteneffekte aufgehoben, und es entsteht 4-Chlortoluol als Hauptprodukt.

### 3.5 Vergleichende Betrachtungen zum Substituenteneinfluß bei der Elektroreduktion chlorierter Benzolderivate und theoretische Berechnungen

#### 3.5.1 Vergleich der Ergebnisse

In diesem Kapitel sind die Resultate der präparativen Elektrolysen chlorierter Anisole, Phenole und Toluole zusammengefaßt. Bei den einfach chlorierten Benzolderivate wurden je nach Substituent verschiedene Regioselektivitäten in bezug auf die Chlorabspaltung in MeOH beobachtet. Auch die Ausprägung der Selektivität variierte (siehe Abb. 20). Angegeben sind jeweils die berechneten prozentualen Umsätze der einzelnen Isomere und der Gesamtumsatz.



Bedingungen	0.1 mol/l TEAB in MeOH	0.1 mol/l TEAB in MeOH	1.0 mol/l KOH in MeOH
Exp. GLM	20 F	35 F	44 F
Gesamtumsatz	64 %	32 %	12 %

Abb. 20: Übersicht Co-Elektrolysen der isomeren Chlortoluole, Chloranisole und Chlorphenole.

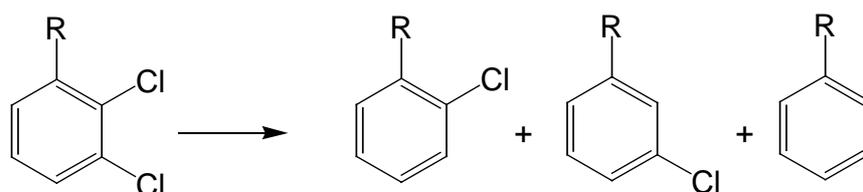
Ein Vergleich der Gesamtumsätze und Stromausbeuten zeigt, daß sich die einfach chlorierten Benzolderivate in der Reihenfolge **Me** > **OMe** > **OH** bei hohen GLM und entsprechend geringen Stromausbeuten in Methanol enthalogenieren lassen. Innerhalb der Reihen von

isomeren Verbindungen sind unterschiedlich ausgeprägte Regioselektivitäten bezüglich der Chlorabspaltung festzustellen. Bevorzugt die *meta*-Verbindung wird bei den Chloranisolen und Chlortoluolen enthalogeniert, bei den Phenolen ist der Umsatz des 2-Chlorphenols am höchsten. Bei den Anisol- und Phenolderivaten setzen sich die *para*-Verbindungen am schlechtesten um, bei den Toluolen ist die Reduktion von 2-Chlortoluol am geringsten.

Hier läßt sich ein Zusammenhang mit der Halogenierung von Anisol, Toluol und Phenol herstellen. Bei der Chlorierung und Bromierung von Anisol und Phenol entsteht bevorzugt das *para*-Isomer, bei Toluol unter den meisten Bedingungen das *ortho*-Isomer<sup>[79]</sup>. Es ist somit verständlich, daß die Dechlorierung mit der umgekehrten Selektivität abläuft.

Übereinstimmende Ergebnisse lassen sich bei den meisten untersuchten dichlorierten Spezies beobachten. Als Vergleich sind Resultate entsprechender Trichlorbenzole angegeben (Kennzeichnung mit \*), die von *Farwell, Beland* und *Geer* in DMSO ermittelt wurden<sup>[30]</sup>.

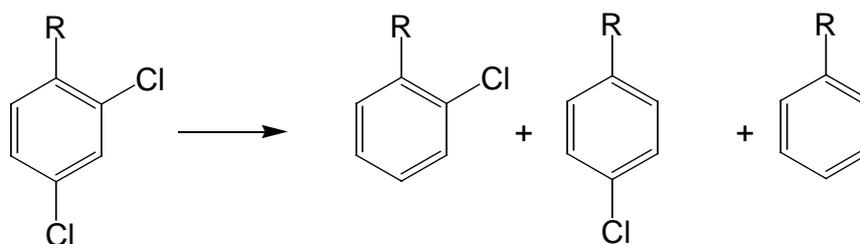
Die 2,3-Dichlorderivate führen überwiegend zu den entsprechenden *ortho*-Chlorverbindungen. Die Regioselektivität ist jedoch nicht stark ausgeprägt, wie die angegebenen Produktverhältnisse zeigen. Eine Ausnahme bildet das 2,3-Dichloranisol, das bevorzugt zu 3-Chloranisol umgesetzt wird.



Produktverteilung

R = OMe	1	2.4	1
R = OH	1	0.6	0.4
R = Me	1	0.8	0.6
R = Cl *)	1	0.7	---

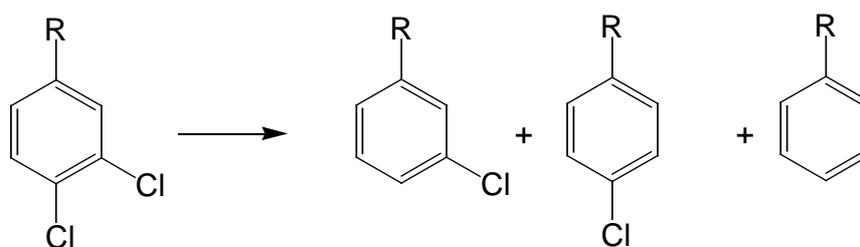
Bei Elektrolysen der 2,4-Dichlorderivate wurde bevorzugt das *para*-Produkt gebildet, wobei die Selektivität von Chloranisolderivat zum Chlorbenzolderivat abnimmt.



Produktverteilung

R = OMe	1	99	---
R = OH	1	19	8
R = Me	1	8	---
R = Cl <sup>*)</sup>	1	2.6	---

Ein ähnliches Resultat zeigen die 3,4-Dichloride, die Selektivität ist allerdings weniger ausgeprägt als bei den 2,4-Dichlorverbindungen.



Produktverteilung

R = OMe	1	31	2
R = OH	1	5 - 8	0.9
R = Me	1	4	0.5
R = Cl <sup>*)</sup>	1	2.7	---

Bei den 2,3,4-Trichloridderivaten wird zunächst bevorzugt die *meta*- und nachfolgend die *ortho*-Position enthalogeniert. Die Hauptprodukte bei den präparativen Elektrolysen waren je nach Elektrolysedauer jeweils die *para*-Produkte. Im 2,3,4-Chlortoluol wirkt sich der Einfluß der zusätzlichen Chlorsubstituenten stärker aus als die sterische Hinderung der *ortho*-Position, so daß auch hier 4-Chlortoluol das Hauptprodukt der präparativen Elektrolysen ist.

Die 2,4,6-Trichloride zeigen wiederum ein etwas uneinheitlicheres Verhalten. 2,4,6-Trichloranisol und -phenol führen jeweils zu den 2,4-Dichloridderivaten und nachfolgend zur entsprechenden 4-Chlorverbindung, während bei 2,4,6-Trichlortoluol im ersten Reduktionsschritt zunächst überwiegend das *para*-ständige Chlor abgespalten wird. Bei

diesem symmetrischen Molekül heben sich vermutlich die Einflüsse der Chlorsubstituenten auf, und der sterische Effekt der Methylgruppe überwiegt.

Auch bei den Elektrolysen von Pentachloranisol und Pentachlorphenol entsteht in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit überwiegend das einfach chlorierte *para*-Produkt (siehe Kap. 3.2.3 und 3.3.5.2). Die Hauptabbauwege verlaufen entsprechend über die 2,4,6-Trichlor- und 2,4-Dichlorderivate. Erwartungsgemäß ist aber auch hier die Selektivität bei PCA ausgeprägter als bei PCP.

### 3.5.2 Theoretische Untersuchungen zur Elektroreduktion chlorierter Aromaten

Zur Untersuchung der Elektroreduktion von Chloraromaten wurden neben elektroanalytischen und spektroskopischen Verfahren häufig auch theoretische Rechnungen herangezogen. Insbesondere Reduktionspotentiale chlorierter Benzolderivate wurden auf Übereinstimmung mit strukturellen Indizes untersucht. Zum Einsatz kamen hierbei zunächst überwiegend semiempirische Ansätze (HMO, AM1, MNDO)<sup>[71,14,16,89]</sup>, später aber auch *ab initio*- und *Dichtefunktional*-Methoden<sup>[52]</sup>. Die Untersuchungen ergaben teilweise Korrelationen zwischen berechneten Molekülparametern und Reduktionshalbstufenpotentialen. *Beland et al.* machten bereits 1977 bei den kongeneren Chlorbenzolen anhand berechneter Elektronendichteverteilungen Vorhersagen über die Produktverteilung bei der Elektroreduktion, die zumindest tendenziell mit den Resultaten präparativer Elektrolysen übereinstimmten<sup>[14]</sup>.

In Tab. 12 sind AM1-Ergebnisse von *Gavioli*, *Borsari* und *Fontanesi* für die isomeren Chlortoluole und Chlorphenole zusammengestellt. Da bei der Radikalbildung ein Elektron in das LUMO des aromatischen Systems mit  $\pi$ -Charakter übertragen wird (siehe auch Kap. 2.1), ist die Betrachtung dieser Molekülorbitalenergien sinnvoll und zeigt bei diesen beiden Verbindungsklassen eine entsprechende Korrelation. Die bevorzugt enthalogenierten Isomere haben jeweils die geringeren LUMO-Energien und weniger negative Halbstufenpotentiale.

Tab. 12: Reduktionspotentiale und strukturelle Indizes aus AM1-Rechnungen für Chlortoluole und Chlorphenole<sup>[52]</sup>.

	$E_{1/2}$ [V] <sup>A)</sup>	$E_{\pi^*}$ (LUMO) <sup>B)</sup> [eV]	$E_{ea,v}$ <sup>C)</sup> [eV]	Umsatz der präp. Elektrolyse [%]
2-Chlortoluol	-2.790	0.1836	-0.160103	52
3-Chlortoluol	-2.780	0.1620	-0.190213	70
4-Chlortoluol	-2.765	0.1486	-0.202694	69
2-Chlorphenol	-2.805	-0.0071	-0.337529	21
3-Chlorphenol	-2.810	0.0139	-0.326133	15
4-Chlorphenol	-2.830	0.0700	-0.268638	3

A) vs SCE in DMF

B) Theoretische Indizes aus AM1-Berechnungen

C) Berechnung der vertikalen Elektronenaffinität:

$$E_{ea,v} = E^{\text{mol,tot}}(\text{URA}) - E^{\text{mol,tot}}(\text{neutral})$$

URA = Unrelaxed Radical Anion (Die Koordinaten des Radikalanions entsprechen denen des ungeladenen Molekül.)

Außerdem wurden die Energiedifferenzen zwischen den geometrieoptimierten Radikalanionen und den jeweiligen ungeladenen Molekülen berechnet, um Selektivitäten bei der Radikalanionbildung zu berücksichtigen. Auch diese sog. vertikalen Elektronenaffinitäten ( $E_{ea,v}$ ) stimmten mit den experimentellen Daten aus Polarographie und präparativen Elektrolysen recht gut überein.

Mit dem *Spartan*-Softwarepaket (Version 5.1)<sup>[57,58]</sup> und der *Dichtefunktional*-Methode (DFT) wurden ähnliche Berechnungen durchgeführt. Der DFT-Ansatz bietet eine alternative Näherungslösung der *Schrödinger*-Gleichung für Mehrelektronen-Systeme und enthält zusätzlich zu den Energietermen der *Hartree-Fock*-Theorie einen sog. Elektronenaustausch- und Korrelationsterm zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Elektronen ( $E^{\text{XC}}$ ).

$$E = E^t + E^v + E^J + E^{\text{XC}}$$

Die weiteren Summanden stellen den kinetischen Energieterm ( $E^t$ ), den potentiellen Energieterm der Kern-Elektron-Wechselwirkung und der Kern-Kern-Abstoßung ( $E^v$ ) und den Elektron-Elektron-Wechselwirkungsterm ( $E^j$ ) dar.

Eingesetzt wurden numerische Basisdatensätze in Kombination mit BP86 (*Becke-Perdew*)-Funktionalen, die sich bei der Berechnung von Bindungslängen, Energie- und Übergangszuständen sowie Ladungsverteilungen und Dipolmomenten bei zahlreichen einfacheren Molekülen bewährt haben<sup>[58]</sup>.

Die Moleküle wurden mit Kraftfeldrechnungen voroptimiert. Die in Tab. 13 zusammengestellten Resultate entsprechen nur teilweise den beobachteten Ergebnissen. Die Energiedifferenzen zwischen optimierten Radikalanionen (RA) und Neutramolekülen (NM) zeigen bei den Chlortoluolen eine erwartete Tendenz. Das am schlechtesten zu reduzierende 2-CT weist den höchsten Energieabstand auf. Der  $\Delta E$ -Wert beim 3-CT fällt im Vergleich zu den beiden anderen Isomeren sehr gering aus. Die genauere Datenanalyse zeigt, daß bei der Optimierung des Radikalanions eine deutlich längere C-Cl-Bindung berechnet wurde.

Bei den Chloranisolen und -phenolen ist der umgekehrte Verlauf zu beobachten. Die am schlechtesten zu dechlorierenden *para*-Isomere weisen hier die geringsten  $\Delta E$ -Werte auf.

Tab. 13: Energieverhältnisse der einfach chlorierten Benzolderivate aus *Spartan*-Rechnungen.

Substanz	$\Delta E$ RA – NM [Hartree]	LUMO (NM) [eV]	$\Delta E$ LUMO-HOMO (NM) [eV]	$\Delta E$ HOMO (RA) – LUMO (NM) [eV]
2-CA	0.03370	-0.06139	0.14875	0.18495
3-CA	0.03149	-0.06367	0.15403	0.18366
4-CA	0.02626	-0.06927	0.15854	0.18400
2-CP	0.03126	-0.06564	0.15192	0.18796
3-CP	0.02947	-0.06712	0.15536	0.18862
4-CP	0.02778	-0.06927	0.14424	0.18791
2-CT	0.03458	-0.06195	0.16790	0.18717
3-CT	0.00568	-0.06320	0.16679	0.09623
4-CT	0.03143	-0.06443	0.16086	0.18518

RA = Radikalanion, NM = Neutalmolekül

Die berechneten LUMO-Energien in den Neutalmolekülen, die für die Elektronenaufnahme bei der Elektroreduktion entscheidend sein sollten, zeigen bei allen drei Substanzklassen eine einheitliche Zunahme der LUMO-Energien vom *para*-Chlorisomer zum *ortho*-Chlorisomer. Während sich dadurch bei den Chlortoluolen eine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergibt (2-CT ist im Vergleich zu den beiden anderen Isomeren am schwersten zu reduzieren), kommt es für die Chloranisole und -phenole zu entgegengesetzte Korrelationen.

Bei der Betrachtung der Energiedifferenzen zwischen LUMO und HOMO im Neutalmolekül weisen die schwer zu enthalogenierenden Verbindungen 4-Chloranisole und 2-Chlortoluol die größten Energieunterschiede auf, 4-Chlorphenol hingegen die geringste Distanz. Auch bei den berechneten Differenzen zwischen dem HOMO des RA und dem LUMO des NM konnten entsprechende Verhältnisse beobachtet werden.

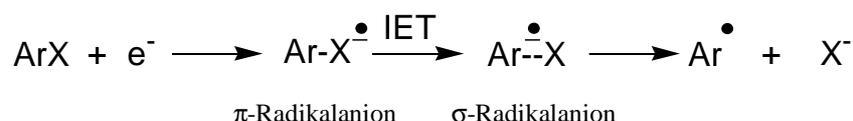
Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen zeigen, daß eine Vorhersage der Selektivitäten bei der Chlorabspaltung über berechnete Molekülparameter nur bedingt möglich ist.

Bei den mehrfach chlorierten Verbindungen 2,3,4-TriCA, 2,3,4-TriCP und 2,3,4-TriCT sowie PCP und PCA wurde versucht, anhand von Elektronendichteverteilungen die sukzessive Abspaltung der Chlorsubstituenten vorherzusagen. Auch hier konnte keine generelle Korrelation mit den experimentellen Ergebnissen beobachtet werden.

Ebenso uneinheitliche Resultate, sowohl bei einfach als auch mehrfach chlorierten Verbindungen, ergaben auch Rechnungen, die mit der Software *Gaussian 94*<sup>[42]</sup> auf einem Silicon Graphics Parallelrechner (SC900, R 8000) durchgeführt wurden.

Ein etwas weitergehender Ansatz ist die Beschreibung der Energieverhältnisse bei der Abspaltung des Chlorsubstituenten. Ausgehend von dem jeweiligen Radikalanion wurden für zunehmende C-Cl-Bindungslängen Geometrie- bzw. Energieoptimierungen durchgeführt.

Reaktionspfadberechnungen mit semiempirischen Methoden konnten teilweise Regioselektivitäten bei der Elektroreduktion chlorierter Benzoessäureester<sup>[49]</sup> und chlorierter Anisolderivate<sup>[72]</sup> erklären, die Energieverläufe wurden jedoch nicht sehr zuverlässig beschrieben. Insbesondere der intramolekulare Elektronenübergang von dem  $\pi^*$ -SOMO in das  $\sigma^*$ -SOMO wird vermutlich nur unzureichend erfaßt<sup>[89]</sup>.



Die Reaktionspfade konnten jedoch mit der *Spartan*-Software bestätigt werden. Bei der Betrachtung der optimierten Strukturen ließ sich an den Energiemaxima ein „Kippen“ der C-Cl-Bindung aus der Aromatenebene beobachten, das als Symmetriewechsel interpretiert werden kann.

Eine ausführlichere Studie über verschiedene quantenmechanische Rechenmethoden in bezug auf den Chlorabspaltungsprozeß am Beispiel des 4-Chlortoluols findet sich bei *Fontanesti*<sup>[35]</sup>. Auch hier werden die Schwierigkeiten bei der Reaktionspfadberechnung u. a. auf den

Symmetriewechsel während des Dissoziationsprozesses zurückgeführt. Eine Gegenüberstellung der Energieverläufe verschiedener isomerer Chlorbenzolderivate erfolgte bisher nicht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Reaktionspfadberechnungen unter Einsatz der *DFT*-Methode aus dem *Spartan*-Softwarepaket durchgeführt. Wiederum wurden numerische Basisdatensätze basierend auf BP86 (*Becke-Perdew*)-Funktionalen verwendet. Für die mit Kraftfeldrechnungen voroptimierten Moleküle wurden Energieverläufe der C-Cl-Bindungsverlängerung am Radikalanion berechnet. Die nachfolgenden Abbildungen geben die Ergebnisse dieser Rechnungen für die einfach chlorierten Benzolderivate wieder.

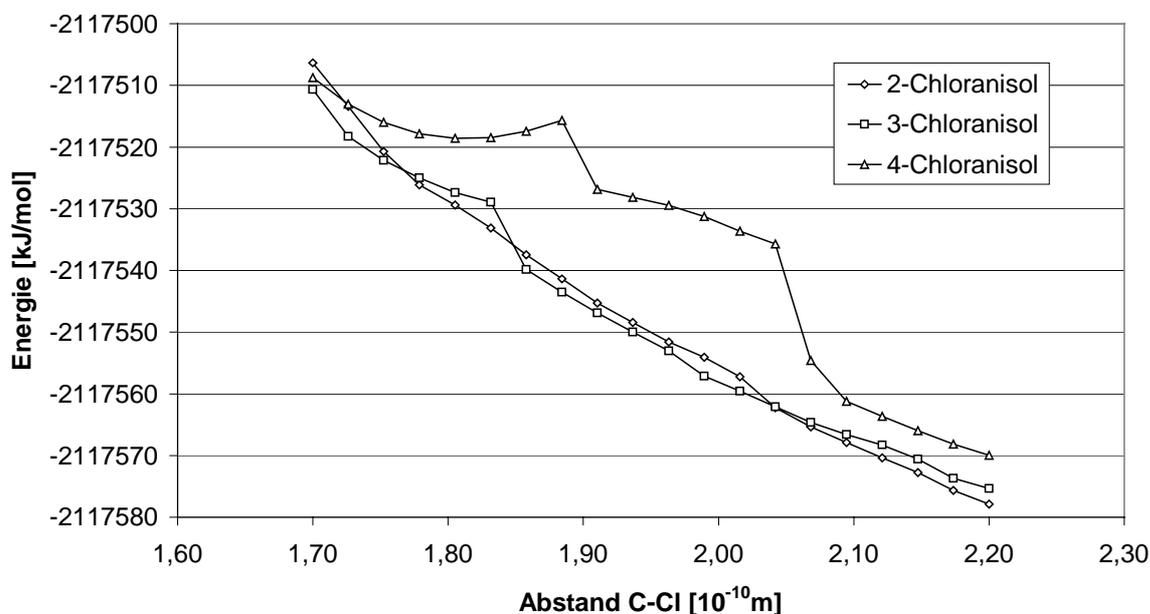


Abb. 21: Reaktionspfade der Chlorabspaltung bei den Radikalanionen der Chloranisole.

Die berechneten Reaktionspfade der Chloranisole stimmen recht gut mit den experimentellen Daten überein. Das am schwersten reduzierbare 4-Chloranisol zeigt im Bereich von  $1,7 \cdot 10^{-10}$  m bis  $2,2 \cdot 10^{-10}$  m den höchsten Energieverlauf, 2- und 3-Chloranisol liegen deutlich unterhalb dieser Kurve.

Die Reaktionspfade der isomeren Chlorphenole liegen dichter zusammen, so daß die Vorhersagen nicht so eindeutig sind. Das bevorzugt enthalogenierte 2-Chlorphenol findet sich jedoch unterhalb der Energieverläufe von 3- und 4-Chlorphenol.

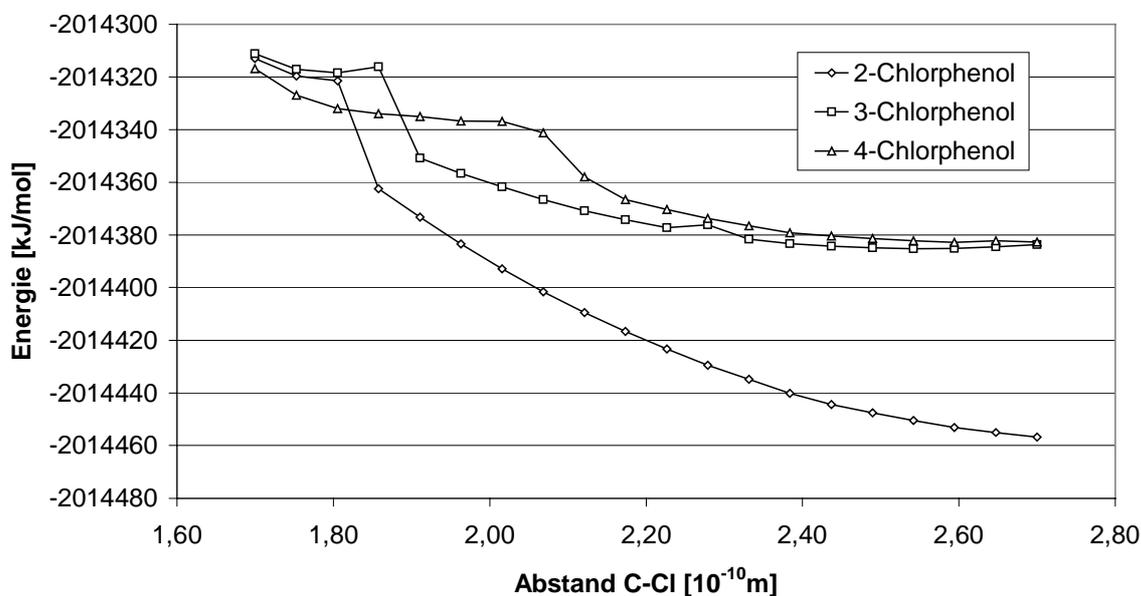


Abb. 22: Reaktionspfade der Chlorabspaltung bei den Radikalanionen der Chlorphenole.

Auch bei den chlorierten Toluolen beschreiben die Reaktionspfade die Regioselektivitäten bei der Chlorabspaltung nur unzureichend. Im Fall des schwer reduzierbaren 2-Chlortoluols kommt es zunächst zu einem erwarteten Anstieg oberhalb der beiden anderen Isomere, ab  $1,9 \cdot 10^{-10}$  m liegt der Energieverlauf nach einem steilen Abfall unterhalb der beiden anderen Verbindungen.

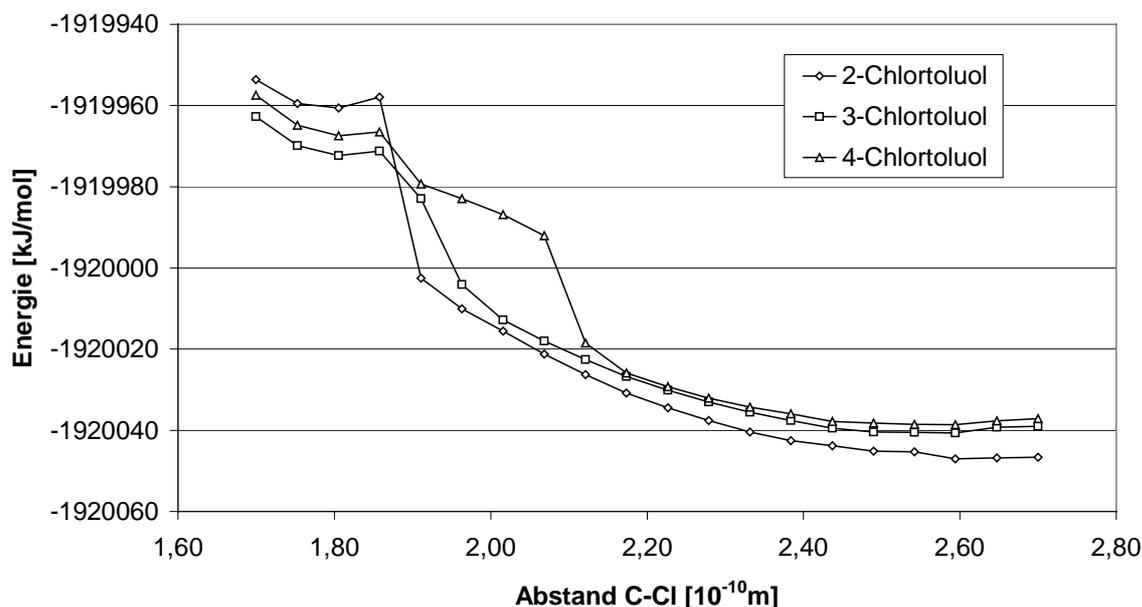


Abb. 23: Reaktionspfade der Chlorabspaltung bei den Radikalanionen der Chlortoluole.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß sowohl die strukturellen Eigenschaften als auch die Reaktionspfade der betrachteten Moleküle nur Teilaspekte der komplexen Vorgänge während der Elektroreduktion darstellen. Insbesondere Solvatationseffekte und Einflüsse der eingesetzten Leitsalze sowie elementare Vorgänge an der Kathodenoberfläche, die einen großen Einfluß auf Produktverteilungen und Regioselektivitäten haben können, werden nicht berücksichtigt. Die Vorhersage der experimentellen Resultate über derartige theoretische Berechnungen ist daher nur mit Einschränkungen möglich.



## 4 Elektrolysen chlorierter Dibenzofurane und Dibenzo-*p*-dioxine

### 4.1 Einleitung und elektrochemische Voruntersuchungen

Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) und Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) kommen als hochtoxische, persistente Xenobiotika nahezu ubiquitär in der Umwelt vor<sup>[10]</sup>. Sie entstehen im Spurenbereich bei einer Vielzahl industrieller und thermischer Prozesse. In Gegenwart von Chlor bilden sie sich bei Verbrennungen aller Art (z. B. Abfallverbrennung, Hausbrand, Autoverkehr, Waldbrände). Entsprechend den jeweiligen Prozessen sind die PCDF und PCDD in verschiedenen Emissionen zu finden<sup>[34]</sup>:

- als Verunreinigungen in Produkten (z. B. Chemikalien wie PCP und PCB, Papier, Kompost),
- in festen Rückständen (z. B. Altlasten, Asche, Schlacke, Klärschlamm),
- in Abwasser z. B. von Zellstoffmühlen und Deponiesickerwasser,
- in gasförmigen Emissionen (z. B. Verbrennungsabgasen aus Müllverbrennungsanlagen und Stahlwerken).

Aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften reichern sich die PCDF und PCDD in fetthaltigen Lebensmitteln insbesondere tierischer Herkunft an und bilden so über deren Verzehr den größten Beitrag zur täglichen PCDF/PCDD-Aufnahme des Menschen<sup>[46,85]</sup>. Die nahrungsbedingte Exposition liegt nach verschiedenen internationalen Studien zwischen 0.5 und 3 pg Internationale Toxizitätsäquivalente (I-TEQ)/kg Körpergewicht und Tag. Bezugsgröße dieser Toxizitätsäquivalente ist das 2,3,7,8-TCDD, dessen Toxizität auf 1.0 gesetzt wurde.

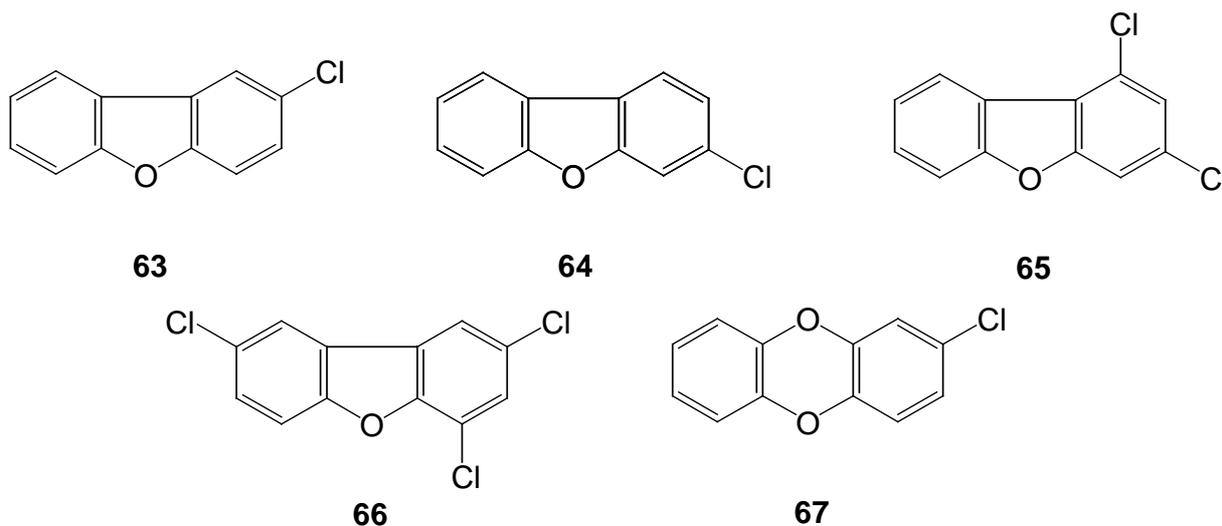
Nachdem das allgemeine öffentliche Interesse an der Dioxinproblematik seit Ende der achtziger Jahre insgesamt etwas nachgelassen hat, spielt das Thema in bezug auf Nahrungsmittel immer wieder eine sehr große Rolle, wie auch die starken Reaktionen und Presseberichte auf die erhöhten Grenzwerte in Futtermitteln 1999 in Belgien zeigen<sup>[91]</sup>.

In dem BMBF-Verbundprojekt „Dioxinabbau“ sollte die Eignung verschiedener Methoden zum Abbau von PCDF und PCDD untersucht werden. Da hochchlorierte Vertreter bisher mikrobiell direkt nicht abbaubar sind, ist eine Vorbehandlung der Proben erforderlich. Die

elektrochemische Reduktion ist eine Möglichkeit, halogenfreie Verbindungen zu erhalten, die dann von Bakterien und Pilzen metabolisiert werden können.

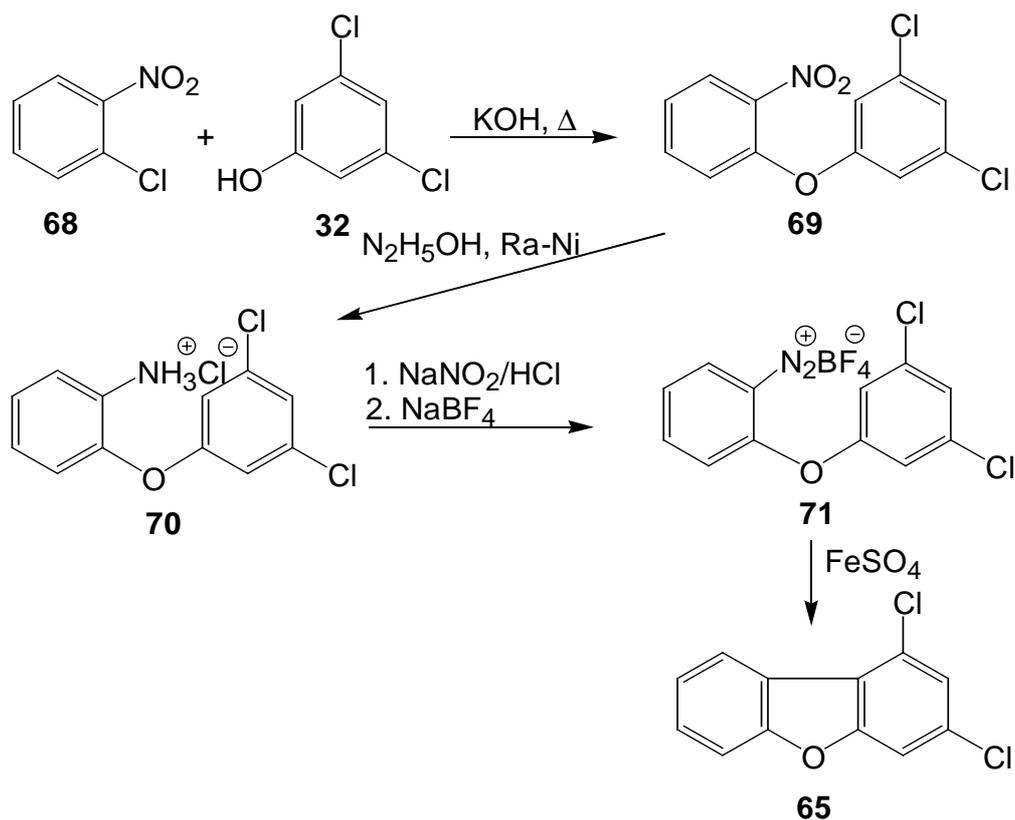
Vertreter aus der Gruppe der chlorierten Dibenzofurane und -dioxine wurden schon in früheren Arbeiten<sup>[88,2,111]</sup> genauer elektrochemisch untersucht. Elektrolysen in Methanol führten neben den unsubstituierten Grundgerüsten auch zu partiell hydrierten Spezies. Beispielsweise entstand bei Elektrolysen von 3-Chlordibenzofuran **64** unter den Standardbedingungen überwiegend 1,4-Dihydrodibenzofuran (DiHDF, **72**). Mechanistische Untersuchungen in deuteriertem Methanol ließen darauf schließen, daß die Protonen in 1- und 4-Position aus der protischen Hydroxygruppe und zu einem geringeren Anteil aus der Alkylgruppe des Leitsalzes stammen<sup>[115]</sup>.

Neben 2-CDF und 3-CDF wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Vertreter dieser Substanzklasse elektrochemisch untersucht.



2-CDF und 3-CDF wurden in schon früher beschriebener Weise<sup>[2,116]</sup> aus den entsprechenden Nitroverbindungen hergestellt.

1,3-Dichlordibenzofuran **65** wurde aus 3,5-Dichlorphenol **32** und 2-Chlornitrobenzol **68** über eine Ullmann-Kopplung, anschließende Reduktion, Umsetzung mit Natriumtetrafluoroborat und radikalische Cyclisierung erhalten<sup>[117,54]</sup>.



2,4,8-Trichlordibenzofuran **66** ist der Vertreter mit dem höchsten Chlorierungsgrad, der kommerziell erhältlich und ohne extreme Sicherheitsmaßnahmen handhabbar ist.

In Tab. 14 finden sich die Halbstufenpotentiale der ausgewählten Substanzen, die mittels differentieller Pulspolarographie in DMF ermittelt wurden. Die Bestimmung der Reversibilität bzw. Irreversibilität erfolgte über Cyclovoltammetrie.

Bei den Dibenzofuranen beobachtet man zusätzlich zu den irreversiblen Halbstufen der Chlorabstraktion jeweils eine reversible Halbstufe bei -1.93 bis -1.96 V vs Ag/AgBr. Diese ist auch bei der unsubstituierten Verbindung **73** vorhanden und entspricht der Bildung eines Radikalanions. Unter protischen Bedingungen wird die Stufe praktisch irreversibel<sup>[15]</sup>, d. h. in diesem Bereich findet die Hydrierung des Dibenzofuransystems statt.

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Benzolderivaten weisen die Isomere 2- und 3-CDF einen bezüglich der Chlorabstraktion signifikanten Unterschied des Reduktionspotentials von 0.12 V auf, der sich auch bei präparativen Elektroreduktionen in Umsatz und Produktspektrum niederschlägt<sup>[2,116]</sup>. 3-CDF ließ sich dementsprechend leichter enthalogenieren als 2-CDF (siehe Kap. 4.2).

Das Cyclovoltamogramm von 1,3-DiCDF **65** zeigt erwartungsgemäß zwei irreversible Stufen bei -1.27 und -1.47 V sowie die reversible Stufe bei -1.93 V (Abb. 24 a).

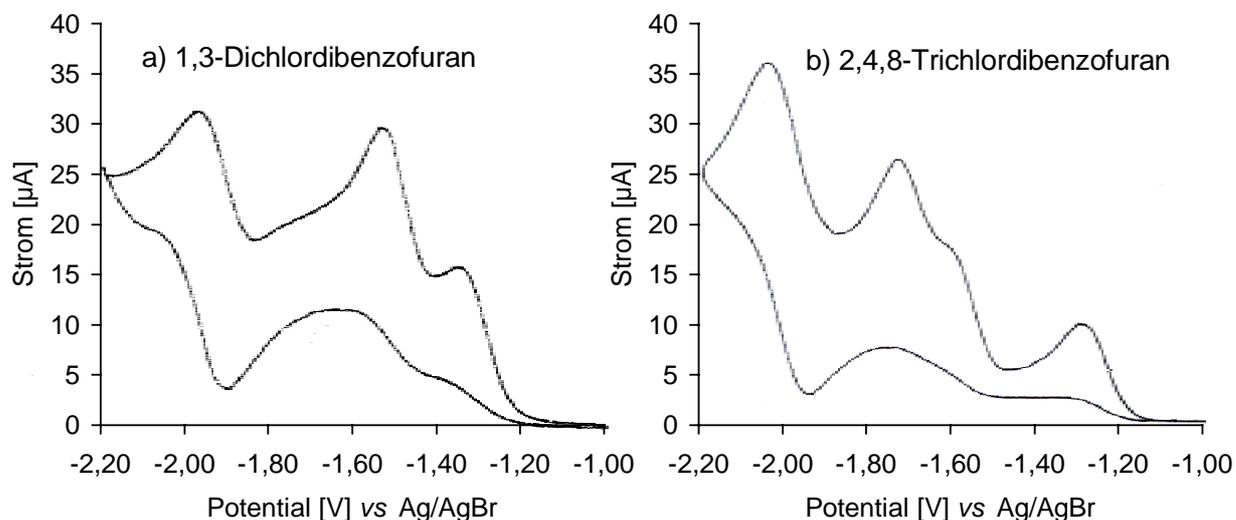


Abb. 24: Cyclovoltamogramme von (a) 1,3-Dichlordibenzofuran und (b) 2,4,8-Trichlordibenzofuran in DMF (Scan rate = 400 mV/s).

Beim 2,4,8-Trichlordibenzofuran **66** sind Chlorsubstituenten in beiden aromatischen Ringen des Dibenzofurangerüsts vorhanden. Im ersten Reduktionsschritt wird vermutlich das Chlor in 4-Position abgespalten, nachfolgend die Chloratome in 2- und 8-Position. Letztere Stufen liegen mit einem Unterschied von nur 0.11 V vergleichsweise dicht beieinander (Abb. 24 b).

Tab. 14: Polarographische Halbstufenpotentiale der untersuchten Dibenzofurane und 2-Chlordibenzo-*p*-dioxin in DMF (vs Ag/AgBr).

Verbindung	$E_{1/2}$ [V]		
Dibenzofuran ( <b>73</b> )	-1.96 (rev.)		
2-Chlordibenzofuran ( <b>63</b> )	-1.94 (rev.)	-1.61	
3-Chlordibenzofuran ( <b>64</b> )	-1.94 (rev.)	-1.49	
1,3-Dichlordibenzofuran ( <b>65</b> )	-1.93 (rev.)	-1.47	-1.27
2,4,8-Trichlordibenzofuran ( <b>66</b> )	-1.96 (rev.)	-1.63	-1.52    -1.25
2-Chlordibenzo- <i>p</i> -dioxin ( <b>67</b> )	-2.07		

Die irreversible Stufe der Chlorabspaltung des 2-Chlordibenzo-*p*-dioxins liegt mit -2.07 V wesentlich höher als die der entsprechenden Dibenzofurane. Eine reversible Stufe zur Radikalbildung konnte unter den vorhandenen Meßbedingungen nicht beobachtet werden.

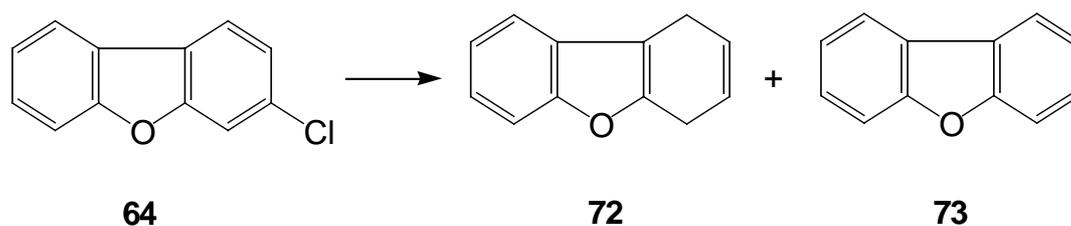
Im Rahmen des BMBF-Projektes wurden neben der direkten Elektrolyse alternativ auch indirekte Verfahren unter Einsatz von Nickelmediatoren in MeOH und Elektrocarboxylierungen in Gegenwart von Kohlendioxid in DMF an den chlorierten Dibenzofuranen erprobt<sup>[84,53]</sup>. Die indirekten Elektrolysen führten bei weniger negativen Reduktionspotentialen fast ausschließlich zum entsprechenden unsubstituierten Grundgerüst. Die mikrobiell nicht abbaubaren hydrierten Produkte traten nicht auf. Bei den in DMF durchgeführten Elektrocarboxylierungen wurden Gemische verschiedener Mono- und Dicarbonsäurederivate erhalten. Durch die Einführung der Carboxylgruppe sollte bei diesem Verfahren die Bioverfügbarkeit und damit der mikrobielle Abbau verbessert werden.

Trotz der Vorteile der beiden Alternativmethoden in bezug auf die Selektivität bleibt gerade im Hinblick auf eine technische Umsetzung auch die direkte Elektrolyse interessant, da hier beispielsweise kommerziell erhältliche Durchflußzellen ohne aufwendige Umbauten eingesetzt und komplexe Substanzgemische wie Bodenextrakte und Industrieabwässer elektrolysiert werden können.

In den folgenden Abschnitten werden Ergebnisse von direkten Elektrolysen der ausgewählten chlorierten Dibenzofurane und Dibenzo-*p*-dioxine unter Standardbedingungen und veränderten elektrochemischen Parametern (Kathodenmaterial, Lösungsmittel-Leitsalz-Systeme) beschrieben.

## 4.2 Elektrolysen einfach chlorierter Dibenzofurane und Dibenzo-*p*-dioxine

Die Elektroreduktion von 3-Chlordibenzofuran **64** lieferte unter den Standardbedingungen (0.1 mol/l TEAB in MeOH, Pb-Kathode, -2.20 V vs Ag/AgBr) neben einer geringen Menge Dibenzofuran (DF, **73**) hauptsächlich 1,4-Dihydrodibenzofuran **72**, das sich überraschenderweise als mikrobiell nicht abbaubar erwies<sup>[102]</sup>. Das in früheren Arbeiten von Altrogge<sup>[2,111]</sup> irrtümlicherweise beschriebene 2-Biphenylol entstand nicht.



Der Anteil des hydrierten Produktes ist abhängig von dem angelegten Arbeitspotential und von der Gesamtelektrolysedauer, allerdings ließ sich die Bildung auch bei weniger negativen Reduktionspotentialen nicht vollständig verhindern. Bei einem Reduktionspotential von  $-1.9\text{ V vs Ag/AgBr}$ , also unterhalb der reversiblen Reduktionsstufe des Dibenzofurangerüsts, konnte der Anteil des hydrierten Produktes immerhin von 91 % auf 24 % gesenkt werden (siehe Tab. 15).

Tab. 15: Elektrolysen von 3- und 2-Chlordibenzofuran.

Edukt	Kath.	I [A]	GLM		Edukt	Produktverteilung [%]			Strom- ausbeute [%]
			[As]	[F]		2-CDiHDF	DF	DiHDF	
3-CDF <sup>1)</sup>	Pb	---	7200	30	n.n.	---	2	92	3
3-CDF <sup>1)</sup>	C	---	7200	30	46	---	45	8	2
3-CDF <sup>2)</sup>	Pb	0.2	1080	23	7	---	62	30	8
3-CDF <sup>2)</sup>	Pb	0.5	3600	19	n.n.	---	40	59	11
3-CDF <sup>3)</sup>	Pb	---	432	9	4	---	72	24	19
2-CDF <sup>1)</sup>	Pb	---	10800	228	17	24	1	28	1
2-CDF <sup>4)</sup>	Pb	---	5400	115	n.n.	45	2	44	1
2-CDF <sup>2)</sup>	Pb	0.5	5400	115	31	32	19	16	1

Bedingungen:

<sup>1)</sup> Potentiostatische Arbeitsweise, 0.1 mol/l TEAB / MeOH,  $-2.20\text{ V vs Ag/AgBr}$

<sup>2)</sup> Galvanostatische Arbeitsweise, 1.0 mol/l KOH / MeOH

<sup>3)</sup> Potentiostatische Arbeitsweise, 0.1 mol/l TEAB / MeOH,  $-1.90\text{ V vs Ag/AgBr}$

<sup>4)</sup> Potentiostatische Arbeitsweise, 0.1 mol/l TEAB / MeOH,  $-2.00\text{ V vs Ag/AgBr}$

An einer Kohlefaserselektrode, die schon bei den chlorierten Anisolen und Phenolen erprobt wurde (vergl. Kap. 3.2.2 und 3.3.4), konnten zwar nur ein geringerer Umsatz und eine geringere Stromausbeute erreicht werden, aber es entstand wesentlich weniger unerwünschtes Dihydroprodukt. Vermutlich läuft der Hydrierprozeß an der Oberfläche der Kohlefaserselektrode nicht so optimal ab, obwohl die Wasserstoffüberspannung geringer ist als an der Bleikathode und entsprechend mehr Wasserstoff gebildet wird.

Auch in dem für technische Zwecke besser geeigneten Elektrolyten KOH/Methanol gelang die kathodische Enthaloxygenierung von 3-CDF zu einer Mischung aus DF und DiHDF, wobei auch hier weniger hydriertes Produkt entstand als unter Standardbedingungen. Der Reaktionsverlauf in Abb. 25 verdeutlicht allerdings den annähernd linearen Anstieg des DiHDF bei fortlaufender Elektrolysedauer. Eine Begünstigung der Hydrierung des aromatischen Systems durch Tetraalkylammoniumsalze als Elektrolyt konnten auch *Pintauro* und *Bontha* bei Elektrolysen von Benzol und Nitroaromaten an Nickelpulverkathoden feststellen<sup>[90]</sup>.

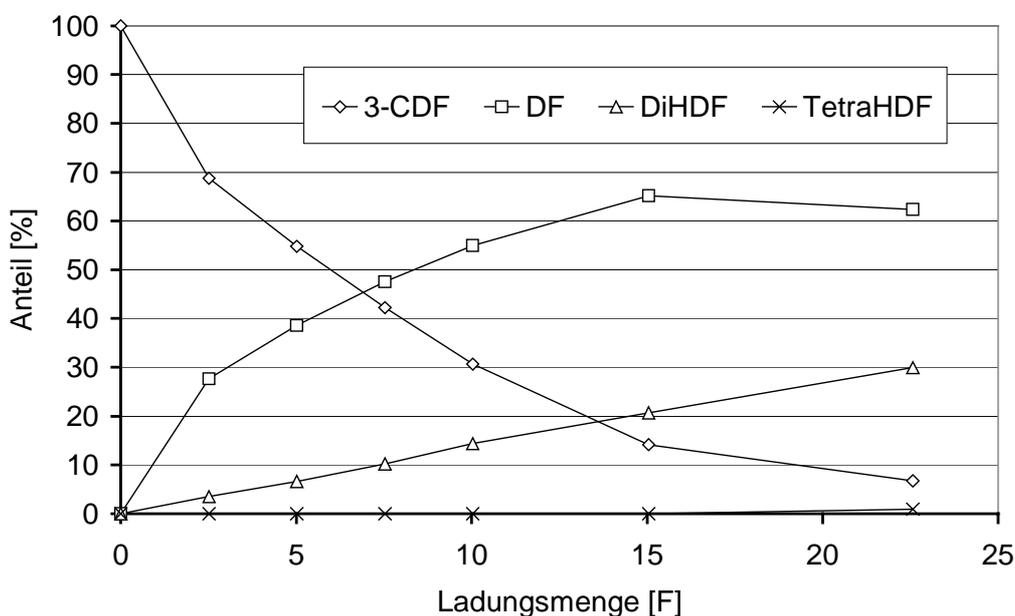
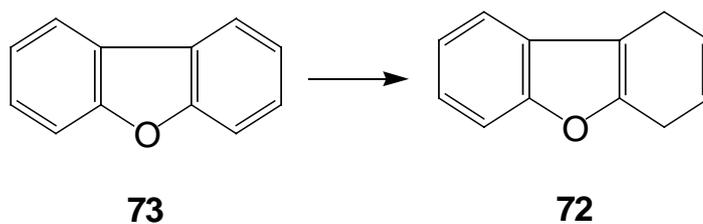
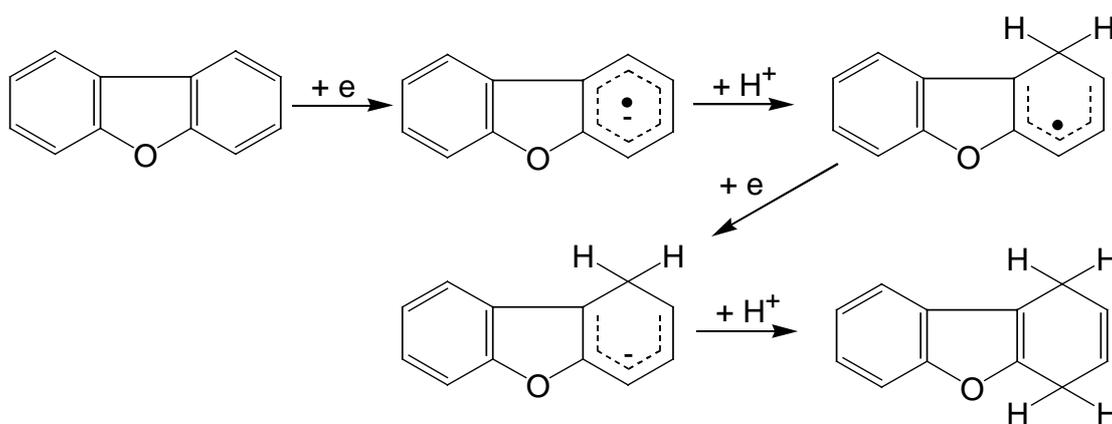


Abb. 25: Galvanostatische Elektrolyse von 3-Chlordibenzofuran in methanolischer KOH-Lösung (Pb-Kathode, 0.2 A bzw. 102 A/m<sup>2</sup>).

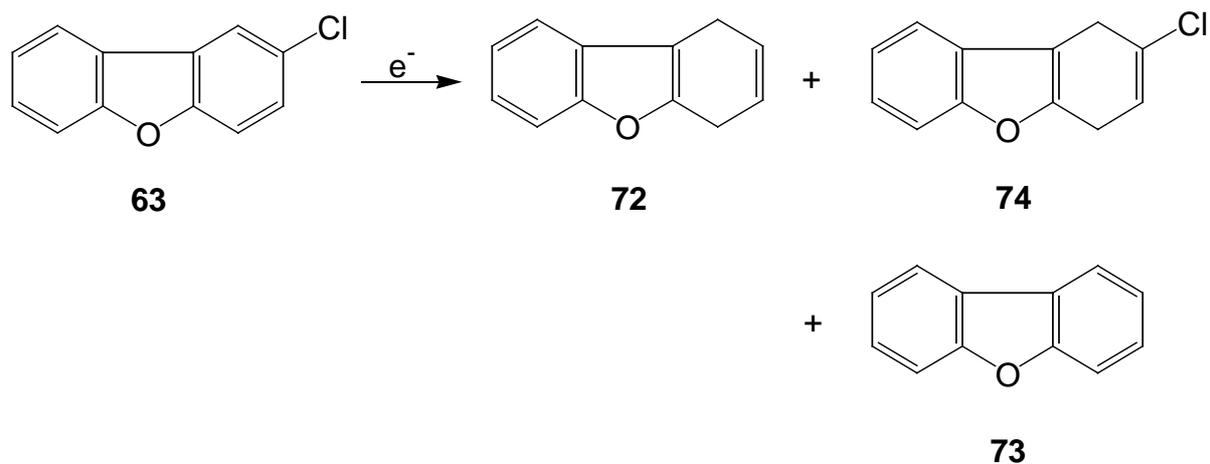
Das unsubstituierte Dibenzofuran führte unter Standardbedingungen ebenfalls zu DiHDF. Bei präparativen Elektrolysen, die zur Darstellung des DiHDF durchgeführt wurden, konnten Ausbeuten von 80 - 97 % erreicht werden.



Als Mechanismus dieser Hydrierung kann ein der *Birch*-Reaktion analoger Mechanismus vermutet werden<sup>[24,18]</sup>.

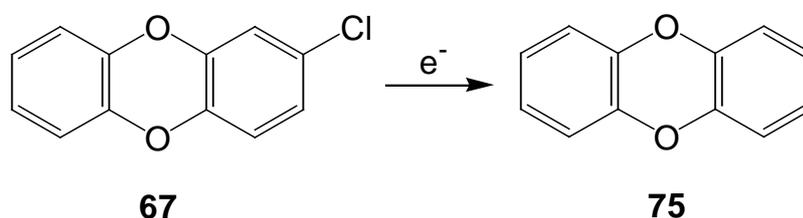


2-Chlordibenzofuran **63** ließ sich erwartungsgemäß unter Standardbedingungen deutlich schlechter reduzieren als 3-CDF (siehe Tab. 15). Neben DF und DiHDF entstand 2-Chlor-1,4-dihydrodibenzofuran **74**, das auch *Altrogge*<sup>[2]</sup> und *Waller*<sup>[116]</sup> bei entsprechenden Versuchen im Elektrolysat nachweisen konnten.



Wiederum konnte bei den Elektrolysen in methanolischer KOH bei geringeren Gesamtumsätzen höhere Anteile an nicht hydriertem DF erreicht werden (Tab. 15).

Aus der Gruppe der chlorierten Dibenzo-*p*-dioxine wurde das 2-Chlordibenzo-*p*-dioxin **67** elektrolysiert und ausschließlich zu Dibenzo-*p*-dioxin **75** umgesetzt. Eine Kernhydrierung erfolgte dabei nicht.



1,4-Dihydrodibenzodioxin ist im übrigen in der Literatur nicht bekannt und kann auch unter den Bedingungen der Birch-Reduktion (Natrium, flüssiges Ammoniak, Alkohol) nicht dargestellt werden<sup>[109]</sup>. Unter diesen Bedingungen wird durch Ringöffnung 2-Hydroxydiphenylether gebildet, das bei den durchgeführten Elektrolysen nicht beobachtet wurde.

Abb. 26 zeigt den Verlauf der direkten Elektrolyse von 2-CDD unter Standardbedingungen. Erst bei einer Ladungsmenge von 50 F konnte kein Edukt mehr nachgewiesen werden.

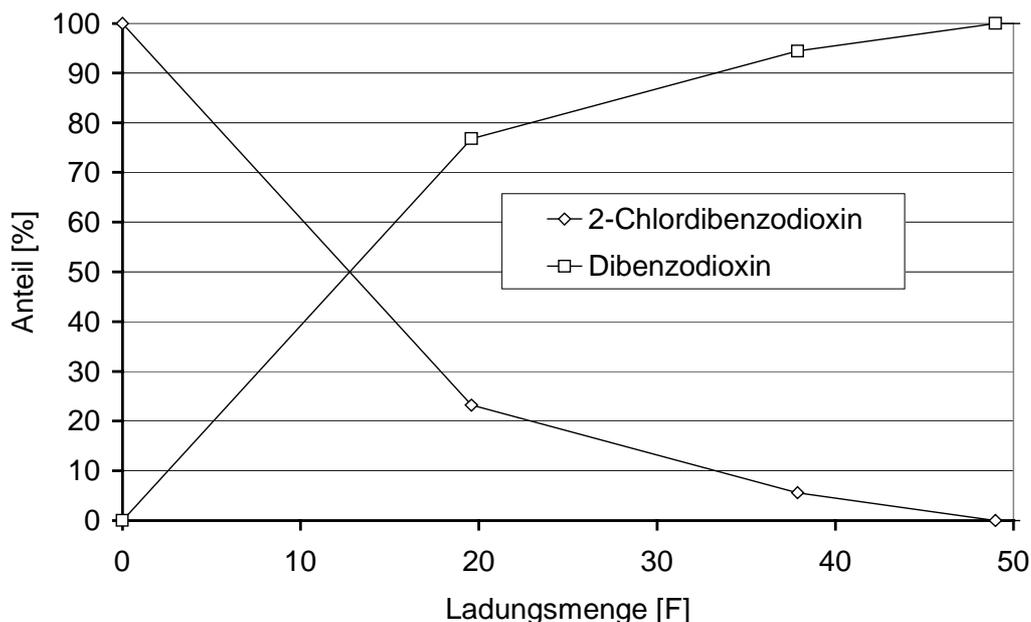


Abb. 26: Verlauf der direkten Elektrolyse von 2-Chlordibenzo-*p*-dioxin.

Elektrolysen in methanolischer KOH-Lösung führten auch bei extrem hohen Ladungsmengen (12200 As/257 F) nur zu Umsätzen von etwa 60 % und Stromausbeuten unter 1 %. Wie schon bei anderen Substraten<sup>[87,2,72,113]</sup> konnte eine Verbesserung durch Erhöhung der Eduktmenge erreicht werden. Hier wurde ein vergleichbarer Umsatz schon bei 2700 As bzw. 15 F erreicht (Tab. 16).

Tab. 16: Produktverteilung bei Elektrolysen von 2-Chlordibenzo-*p*-dioxin.

Bedingungen	Eduktmenge [mg]	Exp. GLM		Produktzusammensetzung		Stromausbeute [%]
		[As]	[F]	Edukt	DD	
				[%]		
1)	100	2800	64	n.n.	> 99	3
2)	100	12200	257	41	59	0.5
2)	400	2700	15	37	63	8

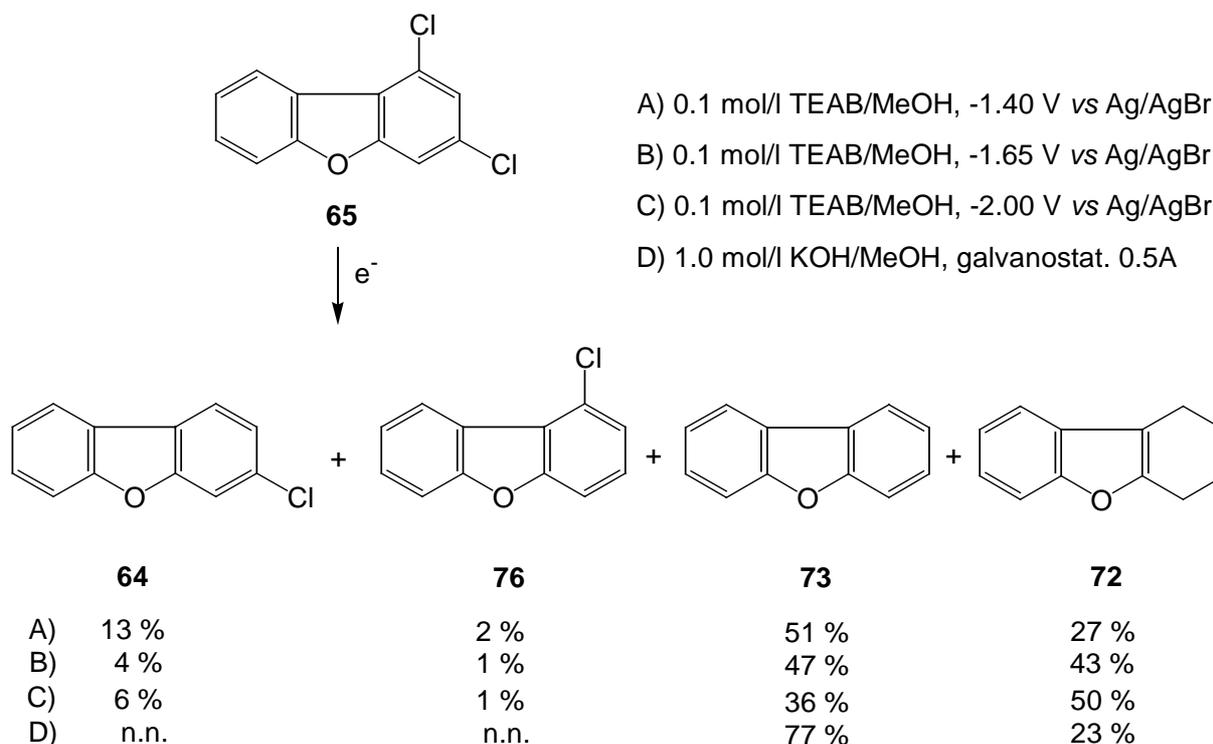
<sup>1)</sup> Potentiostatische Arbeitsweise, 0.1 mol/l TEAB / MeOH, -2.20 V (vs Ag/AgBr)

<sup>2)</sup> Galvanostatische Arbeitsweise, 1.0 mol/l KOH / MeOH, 0.5 A

Insgesamt läßt sich 2-CDD allerdings im Vergleich zu 2-CDF leichter reduzieren, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß der Chlorsubstituent sowohl *meta*- als auch *para*-ständig zu den Brückensauerstoffatomen steht.

### 4.3 Elektrolysen mehrfach chlorierter Dibenzofurane

Bei der direkten Elektroreduktion von 1,3-Dichlordibenzofuran **65** wird offenbar primär der Chlorsubstituent aus der 1-Stellung entfernt, da man im Produktgemisch neben DF und DiHDF auch 3-CDF findet. 1-Chlordibenzofuran **76** konnte hingegen nur in geringen Mengen (1-2 %) nachgewiesen werden.



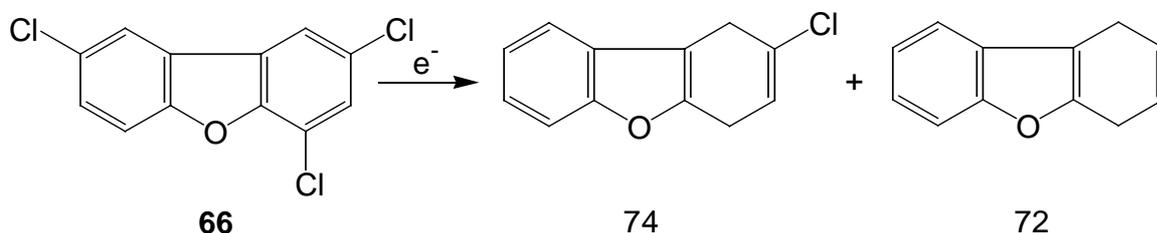
Auch bei weniger negativen Reduktionspotentialen änderte sich die Produktzusammensetzung qualitativ nicht. Jedoch verschob sich das Mengenverhältnis DF : DiHDF von 1 : 1.4 bei -2.0 V nach 1 : 0.6 bei -1.4 V. Bei der galvanostatischen Elektrolyse in methanolischer KOH-Lösung war das Verhältnis mit 1 : 0.2 sogar noch günstiger, obwohl eine höhere experimentelle GLM eingesetzt wurde (Tab. 17).

Tab. 17: Direkte Elektrolyse von 1,3-Dichlordibenzofuran bei unterschiedlichen Elektrolysebedingungen.

Arbeitsweise	potentiostatisch		galvanostatisch 0.5 A	
	0.1 mol/l TEAB in MeOH		1.0 mol/l KOH in MeOH	
Potential [V vs Ag/AgBr]	-1.40	-1.65	-2.00	----
Ladungsmenge [F]	64	37	27	171
Stromausbeute [%]	5	10	14	2
Verhältnis DF : DiHDF	1 : 0.6	1 : 0.9	1 : 1.4	1 : 0.2

Eine selektive Umsetzung ausschließlich zum Monochlordibenzofuran gelang auch bei -1.40 V nicht, obwohl das polarographisch ermittelte Halbstufenpotential der zweiten Chlorabspaltung erst bei -1.47 V erreicht wird. Die Veränderung der Mengenverhältnisse zwischen DF und DiHDF bei Variation des Reduktionspotentials deutet daraufhin, daß bei dem Enthalogenierungsmechanismus neben dem Leitsalz auch die Stromdichte und die Menge des entstehenden Wasserstoffs eine Rolle spielt.

Die Elektroreduktion von 2,4,8-Trichlordibenzofuran **66** unter Standardbedingungen lieferte erwartungsgemäß eine komplizierte Produktpalette. Neben **74** und **72** entstanden jeweils mehrere teilhydrierte Dibenzofurane (M=170 und 172), Monochlordibenzofurane (M=204, 206 und 208) und Dichlordibenzofurane (M=238 und 240), wie durch GC/MS-Analytik festgestellt werden konnte. Eine entsprechende Produktpalette wurde schon von *Altrogge* bei Elektrolysen des Octachlordibenzofurans beobachtet<sup>[2]</sup>.



+ Teilhydrierte Spezies

Monochlordibenzofuranderivate mit M = 204, 206 und 208

Dichlordibenzofuranderivate mit M = 238 und 240

Bei längerer Elektrolysezeit unter galvanostatischen Bedingungen in methanolischer KOH-Lösung wurde das 2,4,8-TriCDF im wesentlichen zu 1,4-DiHDF (50 %), 2-Chlor-1,4-dihydrodibenzofuran (12 %) und DF (14 %) umgesetzt. Höher reduzierte Spezies ließen sich nur in geringeren Mengen nachweisen (Tab. 18).

Tab. 18: Produktverteilung bei den Elektrolysen von 2,4,8-Trichlordibenzofuran

Bed.	Exp. GLM [As]	DichlorDF-Derivate [%]		MonochlorDF-Derivate [%]				DF-Derivate [%]		
		M=	M=	M=	M=	M=	M=	M=	M=	M=
		238	240	202	204	206	208	168	170	172
1)	2450	7	43	n.n.	16	23	4	n.n.	1	2
2)	12600	---	---	3	16	4	n.n.	14	50	10

1) 0.1 mol/l TEAB in MeOH, potentiostatische Arbeitsweise bei -2.2 V vs Ag/AgBr

2) 1.0 mol/l KOH in MeOH, galvanostatische Arbeitsweise bei 0.5 A

#### 4.4 Entwicklung einer Elektrolysezelle für schwerlösliche Verbindungen

Für das BMBF-Projekt „Dioxinabbau“ sollten präparative Elektrolysen von Octachlordibenzofuran und Octachlordibenzo-*p*-dioxin durchgeführt werden. Diese beiden in Methanol schwerlöslichen Substanzen wurden bereits von *Altrogge*<sup>[2]</sup> elektrolysiert. Die Ergebnisse konnten in der bisher eingesetzten Batchzelle nur bedingt reproduziert werden. Im Elektrolysat waren zwar vollständig enthalogenierte bzw. hydrierte Spezies nachweisbar, bei der Gesamtaufarbeitung durch Extraktion mit Toluol wurde jedoch fast die gesamte Eduktmenge zurückgewonnen. Auch durch Lösen der Edukte in kleinen Mengen Toluol und nachfolgende Elektrolyse als Suspension - eine Methode, die *Waller*<sup>[116]</sup> erfolgreich bei Octachlornaphthalin eingesetzt hatte - wurden nur geringe Umsätze erreicht. Das schwerlösliche Edukt lagerte sich beispielsweise in dem Quickfit-Anschluß der Kathodenzuführung ab (siehe Abb. 3) und entzog sich so der Elektroreduktion.

Zur Verdeutlichung der Löslichkeitsproblematik sind in Tab. 19 die Wasserlöslichkeit *S* und der Logarithmus des *n*-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten  $\log K_{OW}$  dieser beiden

Verbindungen und einiger weiterer Kongenere angegeben. Der  $K_{OW}$ -Wert ist definiert als das Verhältnis der Konzentration einer Substanz in der Octanol-Phase zu ihrer Konzentration in der wäßrigen Phase bei der Verteilung in einem 2-Phasen-System und gilt als Maß für die Beurteilung der Bio- und Geoakkumulation einer Substanz<sup>[10,34]</sup>. Die Daten zeigen die deutliche Verschlechterung der Wasserlöslichkeit mit zunehmendem Chlorierungsgrad.

Tab. 19: Wasserlöslichkeit  $S$  und Logarithmus des  $n$ -Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient  $\log K_{OW}$  ausgewählter PCDD- und PCDF-Kongenere<sup>[10,34]</sup>.

	$S$ [mg/l] bei 25°C	$\log K_{OW}$ bei 25°C
2-CDD	0.278 - 0.318	5.00
2,3,7,8-TCDD	$1.9 \cdot 10^{-5}$	6.64
1,2,3,4,7,8-HxCDD	$4.4 \cdot 10^{-6}$	7.79
OCDD	$4 \cdot 10^{-7}$	8.60
2-CDF	---	4.00
2,3,7,8-TCDF	$4.10 \cdot 10^{-4}$	6.53
1,2,3,4,7,8-HxCDF	$8.25 \cdot 10^{-6}$	----
OCDF	$1.16 \cdot 10^{-5}$	8.78

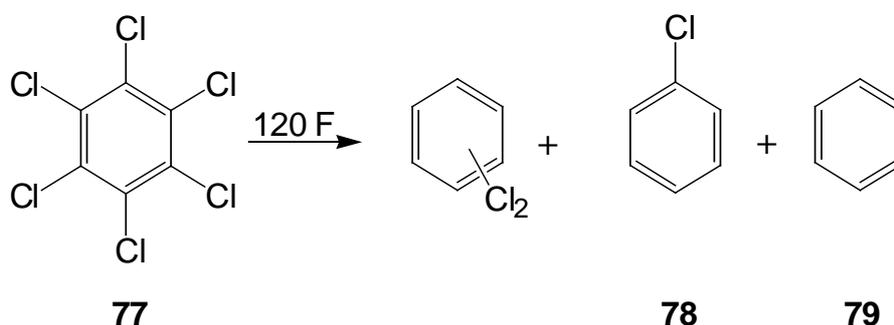
Löslichkeiten der entsprechenden Komponenten in Methanol liegen zwar nicht vor, jedoch wird innerhalb der Substanzklassen eine vergleichbare Abnahme der Löslichkeit mit zunehmendem Chlorierungsgrad festzustellen sein.

Unter der Voraussetzung, daß zumindest das gelöste Edukt sehr schnell umgesetzt wird, wurde für weitere Versuche das Zelldesign verändert.

Abb. 27 zeigt die entwickelte Bleitiegelzelle, die sich durch eine vertikale Anordnung der Elektroden auszeichnet. Schwerlösliche Edukte sollten innerhalb der tiegelförmigen Bleikathode und somit in der Nähe der Kathodenoberfläche verbleiben, an der bei der direkten Elektrolyse die Umsetzung erfolgt. Durch das Lösungsgleichgewicht wird die umgesetzte, gelöste Eduktmenge sofort nachgeliefert und steht der Elektroreduktion zur Verfügung.

Die Zelle wurde mit Hexachlorbenzol (HCB, **77**) als schwerlöslicher Modellsubstanz erprobt. HCB fällt als Nebenprodukt bei der Chlorierung von Benzol an und stellt auch heutzutage einen sehr umweltrelevanten Problemstoff dar. Die Löslichkeit in Wasser liegt bei 0.047 mg/l<sup>[81]</sup>.

Wie schon bei *Petersen*<sup>[87]</sup> zeigte sich eine gute Umsetzung zu den Dichlorbenzolen, Chlorbenzol (CB, **78**) und Benzol **79**, Hexachlorbenzol **77** konnte bei der Gesamtaufarbeitung nicht mehr nachgewiesen werden (Tab. 20).



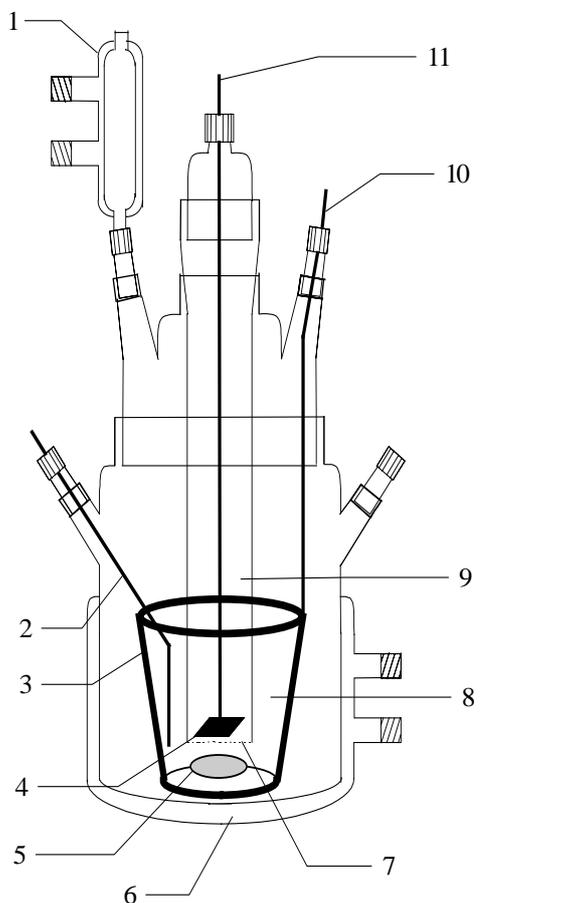
Tab. 20: Produktverteilung bei der Elektrolyse von Hexachlorbenzol in der Bleitiegelzelle.

Ladungsmenge	Produktverteilung [%]			
	20 F	60 F	90 F	120 F
Σ TriCB	20	6	3	n.n.
Σ DiCB	35	22	14	7
CB	45	66	74	84
Benzol	n.n.	6	9	9

Die Wiederfindung in diesem Versuch lag bei nur 57 %. Da Benzol eine hohe Flüchtigkeit aufweist, ist der Produktanteil vermutlich noch höher anzusetzen. Insbesondere von 90 F auf 120 F müßte noch ein Anstieg des vollständig enthalogenierten Produktes erkennbar sein.

Die nachfolgenden Versuche mit Octachlordibenzo-*p*-dioxin verliefen jedoch nicht so erfolgreich. Wiederum konnten im Elektrolysat geringe Mengen DD und hydrierte Spezies mittels GC/MS-Kopplung nachgewiesen werden, die Hauptmenge des Eduktes wurde jedoch bei der Gesamtaufarbeitung wieder zurückgewonnen. Auch die Verlängerung der

Elektrolysezeit führte nicht zu einer besseren Umsetzung. Elektrolysen in ethanolischer TEAB-Lösung bei einer erhöhten Temperatur von 50°C ergaben ebenfalls nur geringe Mengen enthalogeniertes Produkt.



1	Kühler	7	G3-Fritte
2	Referenzelektrode	8	Kathodenraum
3	Kathode (Bleitiegel) als Arbeitselektrode	9	Anodenraum
4	Platinanode als Gegenelektrode	10	Anschluß Kathode
5	Magnetrührstäbchen	11	Anschluß Anode
6	Thermostatisierungsmantel		

Abb. 27: Bleitiegelzelle zur Elektrolyse schwerlöslicher Verbindungen.

Obwohl das Edukt bei dieser Zellkonstruktion permanent in Kontakt mit der Kathodenoberfläche blieb, konnte trotzdem nur gelöstes Substrat reduziert werden. Diese geringen Mengen wurden dann jedoch sofort umgesetzt. Kongenere mittleren Chlorierungsgrades konnten im Verlauf der Reaktionen massenspektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

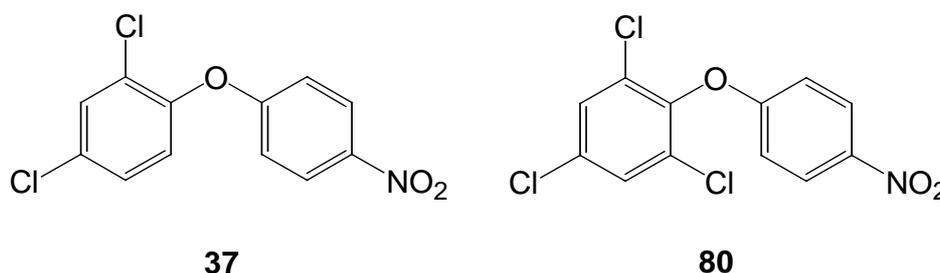
## 5 Elektrolysen von Real-Life-Materialien

### 5.1 Einleitung und elektrochemische Voruntersuchungen

Im Rahmen des BMBF-Projektes wurde eine Reihe von Bodenproben aus dem Industriestandort Bitterfeld untersucht. Extrakte dieser Böden sollten unter den bisher überwiegend an Modellsubstanzen erprobten Bedingungen elektrolysiert werden. Erwartete chlorierte Dibenzofurane und Dibenzo-*p*-dioxine konnten jedoch in dem zur Verfügung stehenden Material nicht nachgewiesen werden.

Eine stark kontaminierte Bodenprobe enthielt allerdings große Mengen chlorierter Nitrodiphenylether, Chlornitrobenzol und Chlorphenole (siehe Tab. 21) und schien somit auch interessant für eine elektroreduktive Behandlung. Bei dieser Probe handelte es sich vermutlich um die Altlast einer Fabrikationstätte für Pflanzenschutzmittel.

Diarylether sind eine wichtige und weit verbreitete Substanzklasse, die als Pestizide eingesetzt wurden<sup>[103]</sup>. Der unter dem Namen *Nitrofen*<sup>®</sup> bekannte 2,4-Dichlor-4'-nitrodiphenylether **37**, bereits in den 60er Jahren in den USA entwickelt, war einer der ersten industriell produzierten Wirkstoffe aus dieser Gruppe, der in der Landwirtschaft in großer Menge eingesetzt wurde. Die Entwicklung weiterer Derivate, unter ihnen der 2,4,6-Trichlor-4'-nitrodiphenylether (*Chlornitrofen*<sup>®</sup>) **80**, für die unterschiedlichsten Einsatzgebiete folgte.



Untersuchungen von *Riebel* und *Beitz* zur Erfassung der Altlastensituation in den ehemaligen agrochemischen Zentren der DDR zeigten beispielsweise, daß *Nitrofen*<sup>®</sup> neben *Prometryn*<sup>®</sup>, *Simazin*<sup>®</sup>, DDT und *Atrazin*<sup>®</sup> zu den häufigsten Kontaminanten zählt<sup>[94]</sup>.

Tab. 21: Konzentrationen der Hauptkontaminanten aus der Bodenprobe (BVV Chemie GmbH, Bitterfeld).

Komponente	Konzentration mg/kg Boden (Trockensubstanz)
2,4-Dichlor-4'-nitrodiphenylether ( <i>Nitrofen</i> <sup>®</sup> ) ( <b>37</b> )	8600
4-Chlornitrobenzol ( <b>84</b> )	750
2,4,6-Trichlorphenol ( <b>34</b> )	2000
2,4-Dichlorphenol ( <b>30</b> )	1800

Schon in früheren Arbeiten der Gruppe Voß wurden Real-Life-Proben<sup>[2]</sup> bzw. chlorierte Naphthaline in künstlichen Ölmatrices<sup>[114]</sup> elektrolysiert, um eine praktische Anwendung des Verfahrens zu erproben. Die Elektrolysen waren in bezug auf Umsatz und Produktverteilung mit denen der jeweiligen Reinsubstanzen vergleichbar, allerdings wurden z. T. wesentliche schlechtere Stromausbeuten erreicht.

Die in der Bodenprobe aus Bitterfeld enthaltenen Substanzen ließen nur eine schlechte Enthlogenierung erwarten. Bei chlorierten Phenolen konnte auch bei sehr hohen eingesetzten GLM nur eine partielle Dechlorierung erreicht werden (siehe Kap. 3.3).

Chlorierte Nitroaromaten zeigen ein etwas anderes Reduktionsverhalten als die bisher untersuchten Substanzklassen. Unter den für die Chlorabspaltung notwendigen Reduktionspotentialen kommt es zunächst zu einer Umwandlung der Nitro- in eine Aminofunktion, der dann eine sukzessive Chlorabspaltung folgt.

*Nitrofen*<sup>®</sup> und 4-Chlornitrobenzol wurden zunächst als Reinsubstanzen polarographisch und cyclovoltammetrisch unter Standardbedingungen untersucht, außerdem die entsprechenden unchlorierten Verbindungen 4-Nitrodiphenylether und Nitrobenzol (Tab. 22).

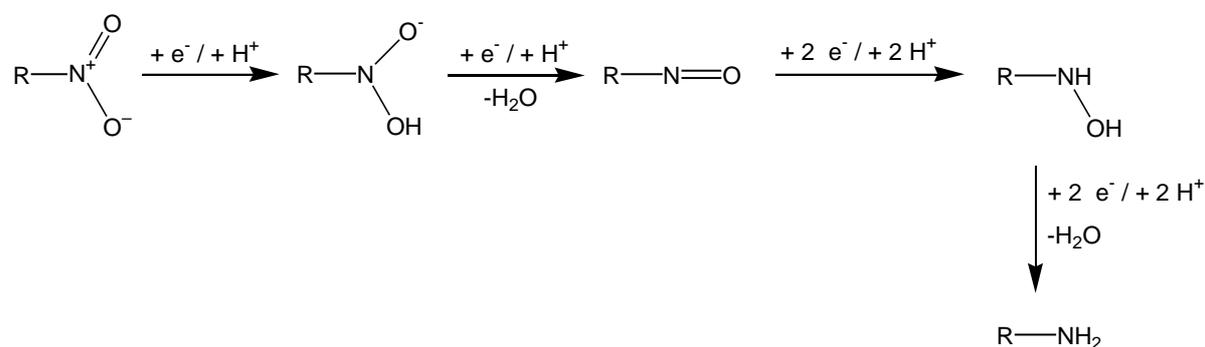
Tab. 22: Polarographische Halbstufenpotentiale der untersuchten chlorierten Nitroaromaten in DMF (vs Ag/AgBr).

Verbindung	$E_{1/2}$ [V]			
Nitrofen <sup>®</sup>	-2.01	-1.72	-1.27	-0.59 (rev.)
4-Chlor-4'-nitrodiphenylether		-1.99	-1.25	-0.58 (rev.)
4-Nitrodiphenylether			-1.31	-0.62 (rev.)
4-Chlornitrobenzol			-1.29	-0.51 (rev.)
Nitrobenzol			-1.42	-0.61 (rev.)

Die Polarogramme und Cyclovoltamogramme der Nitrodiphenylether zeigen, daß die Nitrofunktion in zwei Schritten reduziert wird, einer reversiblen Stufe bei -0.5 V bis -0.6 V und einer irreversiblen Stufe bei -1.3 V bis -1.4 V. Bei den chlorierten Diphenylethern lassen sich zusätzlich die Halbstufen der Chlorabstraktion bei -1.7 V bzw. -2.0 V erkennen.

Ähnlich ist auch das Reduktionsverhalten von 4-Chlornitrobenzol. Die Reduktionsstufen der Nitrogruppe liegen bei -0.51 V und -1.29 V, die Stufe der Chlorabspaltung ist jedoch bei den verwendeten Bedingungen außerhalb des Meßbereichs.

Für die Reduktion der aromatischen Nitrofunktion in protischen Medien läßt sich folgender allgemeiner Mechanismus formulieren<sup>[77]</sup>:



Für die Reduktion der Nitrogruppe werden insgesamt 6 Elektronen benötigt, je Chloratom sind dann zwei weitere Elektronen erforderlich.

## 5.2 Ergebnisse der präparativen Elektrolysen

Die Bodenprobe wurde 48 h mit Toluol in einem Soxhlet-Extraktor extrahiert. Der eingegangte Extrakt wurde dann galvanostatisch bei 1 A bzw.  $510 \text{ A/m}^2$  an einer Bleikathode in methanolischer KOH-Lösung elektrolysiert. Die mit Wasser verdünnten Elektrolysate wurden erst alkalisch und anschließend sauer extrahiert, um sowohl die entstandenen aromatischen Amine als auch die Phenolderivate zu erfassen. Die Produktverteilungen in den Extraktlösungen vor und nach der Elektrolyse wurden mittels GC bzw. GC-MS-Kopplung ermittelt.

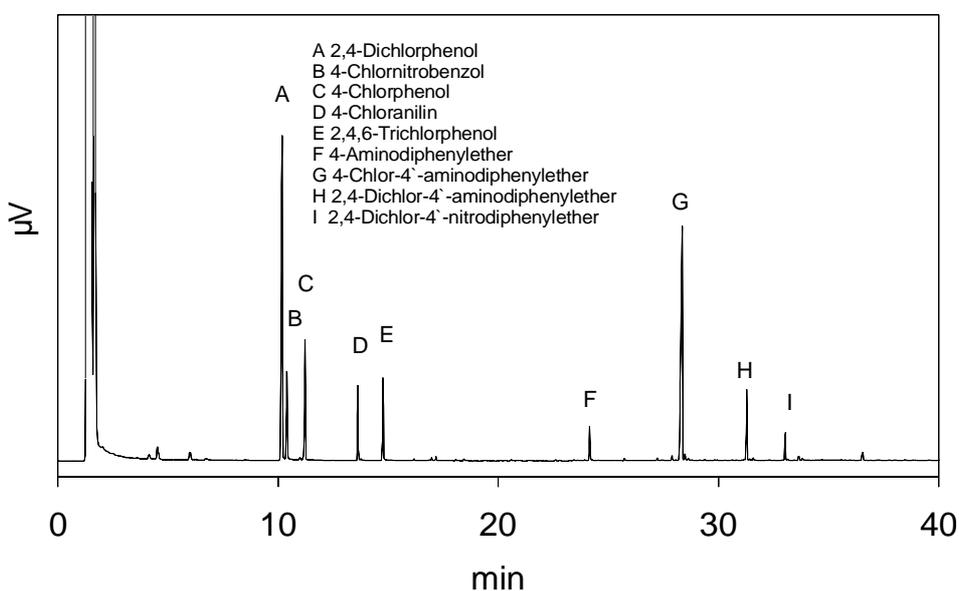
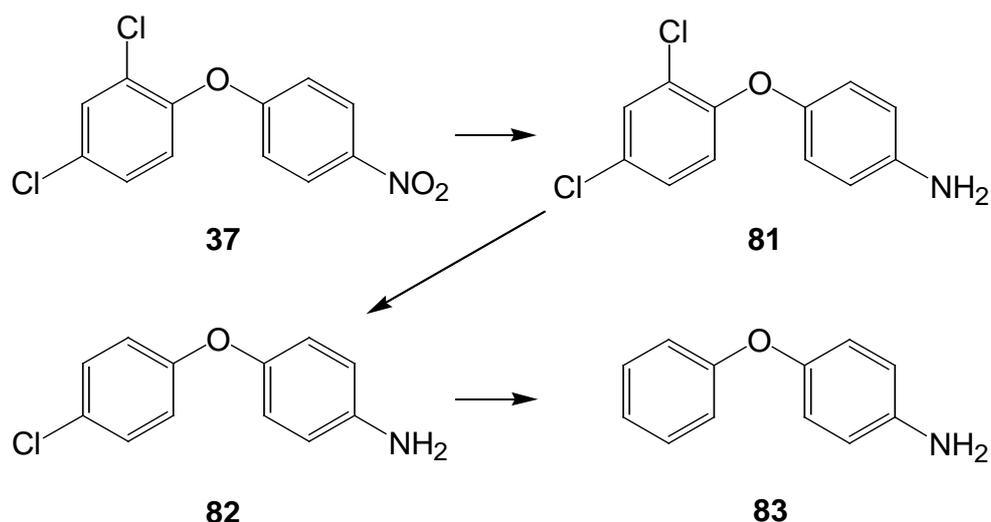


Abb. 28: Chromatogramm des Elektrolysates der Bitterfeld-Probe bei 8000 As (Extrakt aus saurer und alkalischer Aufarbeitung).

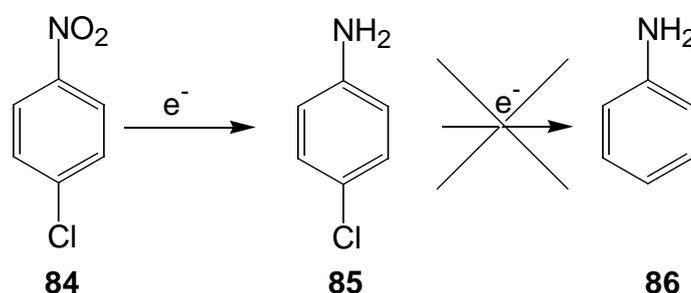
Bei *Nitrofen*<sup>®</sup> **37** wurde zunächst erwartungsgemäß die Nitrogruppe vollständig reduziert und ein Chloratom entfernt. Hauptprodukt war 4-Chlor-4'-aminodiphenylether **82**, zu 18 % entstand vollständig enthalogenierter 4-Aminodiphenylether **83**. Edukt war nicht mehr nachweisbar.



Tab. 23: Produktverteilung nach Elektrolyse (18000 As): Reaktionsprodukte des *Nitrofen*<sup>®</sup> (alkalische Aufarbeitung).

Produkt	Produktanteil [%]
2,4-Dichlor-4'-aminodiphenylether	6
4-Chlor-4'-aminodiphenylether	76
4-Aminodiphenylether	18

4-Chlornitrobenzol **84** wurde vollständig zu 4-Chloranilin **85** umgesetzt. Eine Enthlogenierung zu Anilin **86** erfolgte unter diesen Bedingungen nicht. Die Reduktionsstufe der Chlorabspaltung ist vermutlich zu weit in den negativen Bereich verschoben, um unter den protischen Bedingungen eine Dechlorierung zu erreichen.



Bei den in der Probe enthaltenen chlorierten Phenolen 2,4,6-TriCP und 2,4-DiCP wurde unter den Elektrolysebedingungen erwartungsgemäß nur eine partielle Dechlorierung erreicht. Das Elektrolysat enthielt neben 59 % 2,4-DiCP 11 % 2-CP und 24 % 4-CP. Vollständig enthalogeniertes Produkt wurde nur zu 1 % erhalten.

In Abb. 29 ist die Produktverteilung der chlorierten Phenole vor und nach der Elektrolyse angegeben.

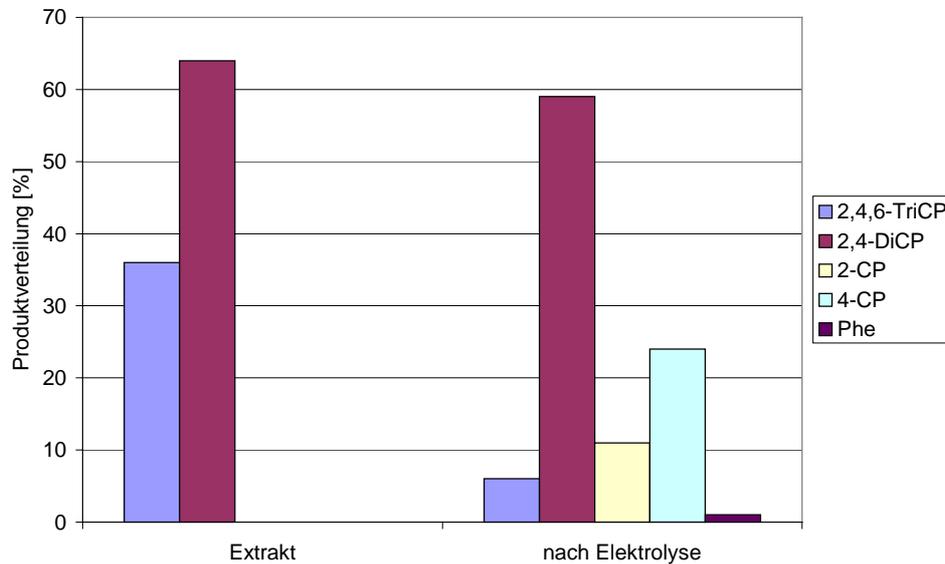


Abb. 29: Produktverteilung nach Elektrolyse (18000 As): Chlorphenole (saure Aufarbeitung).

Eine genaue Berechnung der Stromausbeute erfolgte bei diesem komplexen Probengemisch nicht, sie dürfte jedoch bei der eingesetzten GLM unter 1 % liegen.

Die Elektrolyse dieses Bodenextraktes zeigt, daß auch schwer reduzierbare Chloraromaten wie die chlorierten Phenole prinzipiell in komplexen Matrices enthalogeniert werden können. Bei chlorierten Nitroaromaten erfolgt zunächst eine Reduktion der Nitrofunktion und danach die sukzessive Chlorabspaltung.

## 6 Elektrolysen chlorierter Dipropylether

### 6.1 Einleitung und elektrochemische Voruntersuchungen

Aliphatische chlorierte Ether fallen als Nebenprodukte bei zweistufigen Chlorhydrinprozessen zur Epoxidierung niederer Olefine an und sind in der Nähe derartiger Produktionsanlagen in Flußwasser und Sedimenten zu finden<sup>[39,41]</sup>.

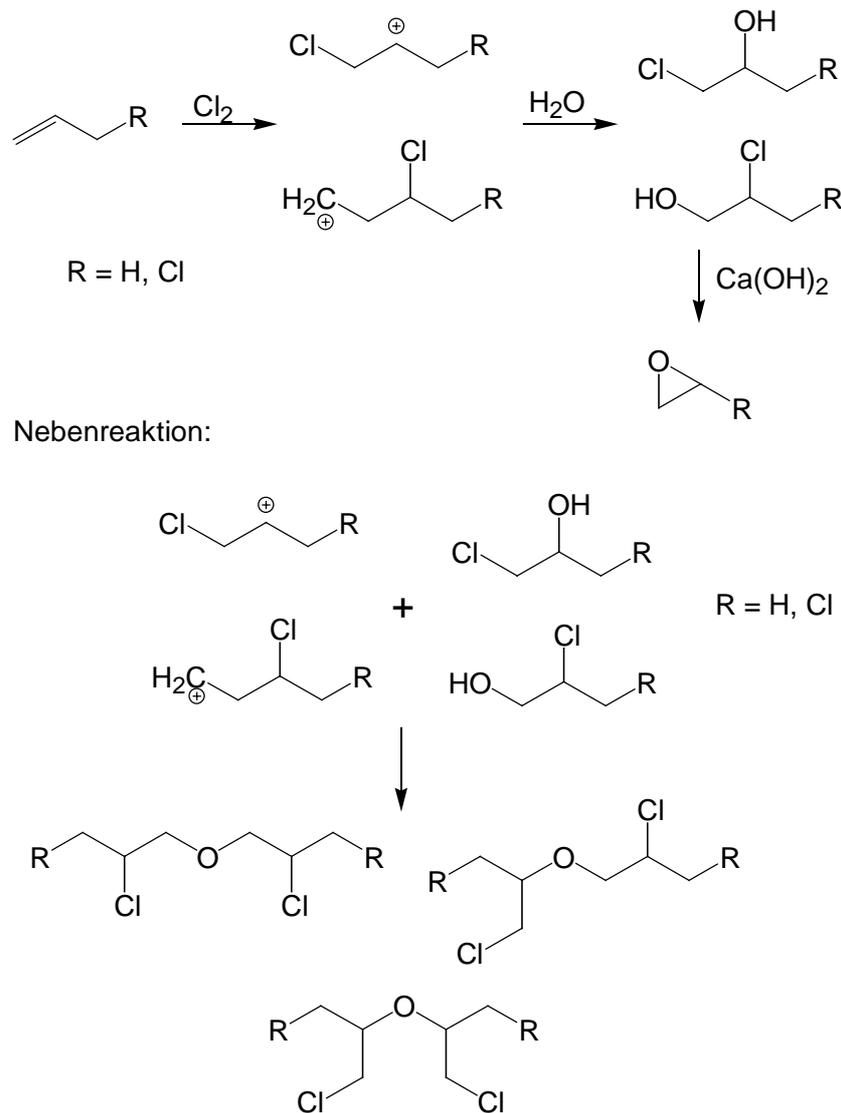
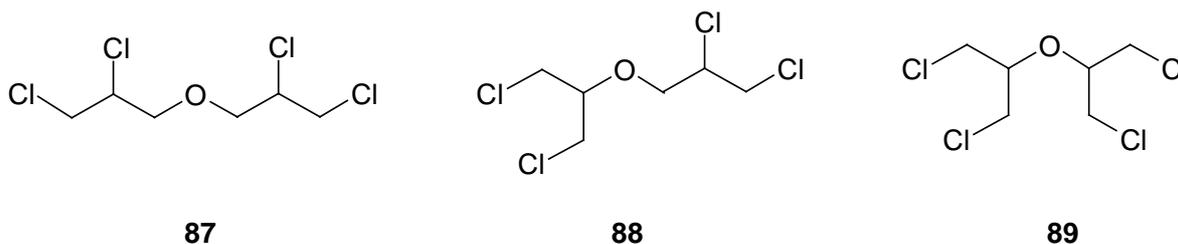


Abb. 30: Industrielle Synthese von Epoxiden über Chlorhydrin und mögliche Nebenreaktionen.

Im Rahmen von „Non Target Screening“-Untersuchungen wurde diese Substanzgruppe beispielsweise in Sedimenten der Elbe, der Saale und des Rheins nachgewiesen und quantifiziert<sup>[40]</sup>. Abwässer älterer Anlagen in Tschechien enthalten Konzentrationen an chlorierten Ethern von bis zu 5 mg/l, neuere Anlagen noch etwa 50 µg/l. Hier erfolgt eine aufwendige Reinigung der Industrieabwässer durch Oxidation mit Chlor, anschließende Stripp-Abtrennung und Verbrennung der chlorierten C<sub>1</sub>-Fragmente<sup>[38]</sup>.

In dem Arbeitskreis *Francke*<sup>[39,40,61]</sup> wurden eine Reihe der chlorierten Ether identifiziert und als Referenzmaterialien hergestellt. Aus der Gruppe der tetrachlorierten Dipropylether wurde eine Mischfraktion aus den Komponenten Bis-(2,3-dichlor-1-propyl)ether **87**, 1,3-Dichlor-2-propyl-2,3-dichlor-1-propylether **88** und Bis-(1,3-dichlor-2-propyl)ether **89** ausgewählt und unter Standardbedingungen elektrolysiert, um das Verhalten dieser Xenobiotika bei der Elektroreduktion zu untersuchen.



In der Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten über das Reduktionsverhalten halogener aliphatischer Substanzen. Die Untersuchungen beschränkten sich allerdings im wesentlichen auf bromierte Vertreter, die unter synthetischen Aspekten in aprotischen Lösungsmitteln elektrolysiert wurden<sup>[86]</sup>.

Bei Dibromalkanen sind die entstehenden Produkte von der Stellung der Halogensubstituenten abhängig. So wurde beispielsweise 1,3-Dibrompropan je nach Elektrolysebedingungen zu Cyclopropan bzw. Propan umgesetzt<sup>[86]</sup>. *Casanova et al.* erhielten bei Elektrolysen vicinaler Dibromalkane in protischen Lösungsmitteln die entsprechenden Olefine<sup>[25]</sup>. Als Mechanismus wurde hier eine reduktive Eliminierung vorgeschlagen, die im Gegensatz zu den chlorierten Aromaten nicht über die Bildung eines Radikalanions verläuft (vergl. Kap. 2.1).

Lund *et al.* reduzierten 1,2-Dihalo-1,2-diphenylethane zu *cis*- und *trans*-Stilben, wobei das *cis/trans*-Verhältnis von der Konzentration und Art des Leitsalzes abhängig war<sup>[78]</sup>. In Analogie zu nicht-elektrochemischen Reaktionen<sup>[48]</sup> wird allerdings auch die Bildung eines einfach chlorierten Radikalanions vorgeschlagen, das durch Eliminierung des zweiten Halogens in das entsprechende Olefin übergeführt wird.

Das Polarogramm der Mischfraktion aus **87**, **88** und **89** weist Reduktionsstufen bei -1.5 V und -2.1 V *vs* Ag/AgBr auf, wobei letztere sehr breit ist und vermutlich durch überlagerte Stufen der verschiedenen Isomere hervorgerufen wird.

Das Monitoring der präparativen Elektrolysen wurde wegen der zu erwartenden, relativ leicht flüchtigen Elektrolyseprodukte mittels Festphasenmikroextraktion (Solid Phase Micro Extraction, SPME) durchgeführt, die im folgenden Abschnitt kurz beschrieben ist.

## 6.2 Festphasenmikroextraktion (SPME)

Die Festphasenmikroextraktion ist eine einfache, 1992 von Arthur *et al.*<sup>[7]</sup> entwickelte Probenahmetechnik, mit der leicht flüchtige Substanzen ohne Lösungsmittel und Headspace-Vorrichtung in normale GC-Trennsysteme eingebracht werden können. Das Verfahren beruht auf Adsorptions- und Desorptionvorgängen und zeichnet sich durch hohe Empfindlichkeit sowie einen relativ großen linearen Analysenbereich aus.

Die Probenaufgabe erfolgt bei der SPME über eine 1 cm lange Fused Silica-Faser, die mit dem Kolben eines einer normalen GC-Spritze ähnlichen Probenhalters verbunden ist. Die Faser wird in eine hohle Nadel zurückgezogen, wenn das Septum eines Probengefäßes bzw. des Gaschromatographen durchstoßen werden muß.

Während der Extraktionsphase wird die Faser eine bestimmte Zeit (normalerweise 2 bis 30 min) in den Dampfraum über einer Probe oder direkt in eine wäßrige Probenlösung gehalten. Organische Analyten werden von der Polymerschicht auf der Faser, die analog zu GC-Trennphasen unterschiedliche Polaritäten bzw. Selektivitäten und Beschichtungsdicken aufweisen kann, adsorbiert. Die Adsorptionszeit, in der sich möglichst ein

Verteilungsgleichgewicht einstellen sollte, hängt von der Beschichtungsdicke der Faser und den Verteilungskoeffizienten der Analyten ab. Nach dieser Zeit wird die Faser in die Nadel zurückgezogen und so in den Gaschromatographen eingeführt, wo die organischen Analyten von der wieder herausgeschobenen Faser desorbieren und über die GC-Säule getrennt werden.

Inzwischen wurde die SPME als qualitative und quantitative Methode bei vielen flüchtigen Analyten angewendet, beispielsweise bei den flüchtigen Komponenten aus der US EPA Method 524.2 für Trinkwasser<sup>[6]</sup>. Die relativen Standardabweichungen (RSD) bei Mehrfachbestimmungen sind mit denen der Headspace-Methodik vergleichbar und liegen je nach Analyt bei 3 - 12 %.

Für das Monitoring der präparativen Elektrolysen wurde eine mit Polydimethylsiloxan (PDMS) beschichtete Faser (100 µm, non-bonded) eingesetzt, die genaueren Analysebedingungen finden sich in Kap. 10.4.4.

### 6.3 Ergebnisse der präparativen Elektrolysen

Die präparativen Elektrolysen wurden unter Standardbedingungen in Methanol bei Reduktionspotentialen von -1.8 bis -2.2 V vs Ag/AgBr durchgeführt. Als Eduktgemisch wurde eine Destillationsfraktion aus der Chlorpropylethersynthese eingesetzt, die 11 % **87**, 47 % **88** und 42 % **89**, enthielt\*.

Bei einer orientierenden Testelektrolyse konnten nach einer experimentellen GLM von 6100 As mittels GC keine Ausgangsverbindungen mehr nachgewiesen werden. Um genauere Erkenntnisse über die bei der Elektroreduktion entstehenden Produkte zu erhalten, wurde daraufhin die SPME-Methodik zur Reaktionsverfolgung eingesetzt. Zur Probenahme wurde die SPME-Faser für definierte Adsorptionszeiten (15 bzw. 30 min) in dem Dampfraum über der Katholytlösung positioniert.

---

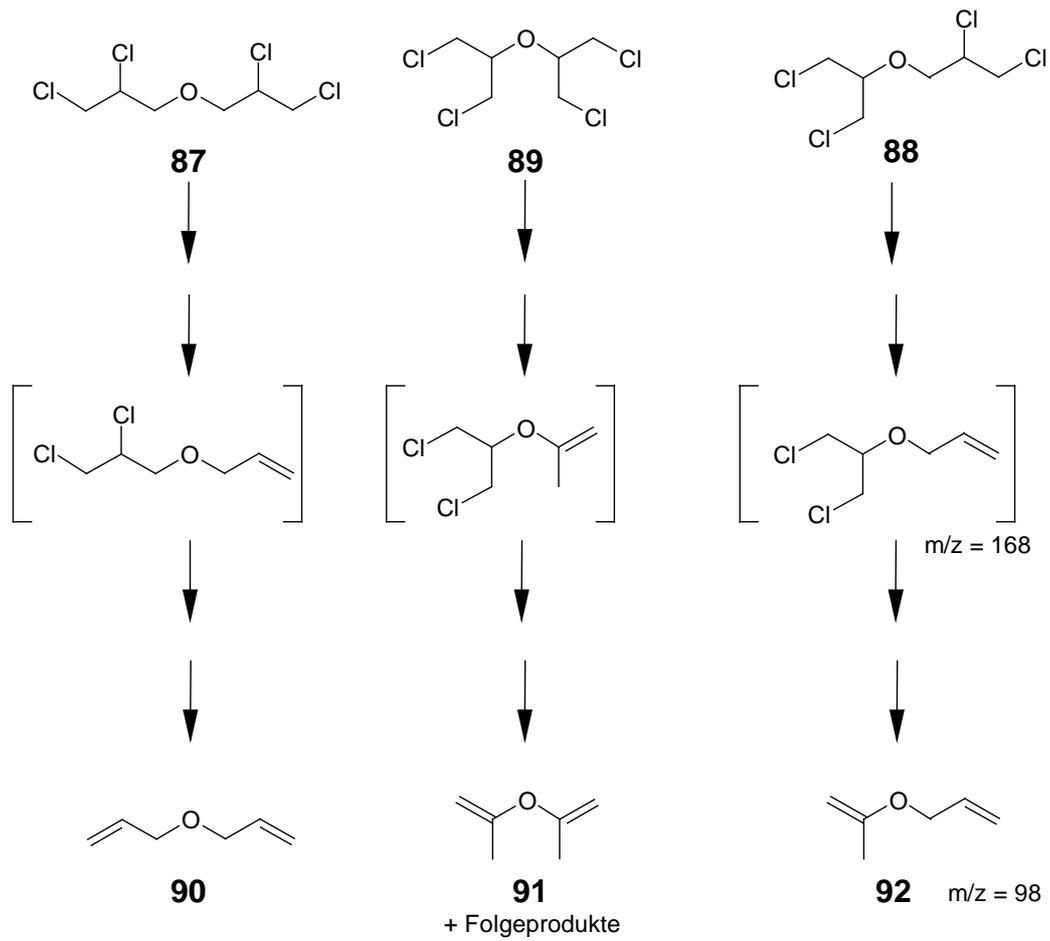
\* Die Probe wurde freundlicherweise von Herrn Dr. Stefan Franke zur Verfügung gestellt.

Die aufgenommenen Gaschromatogramme zeigten bei sehr kurzen Retentionszeiten eine breite Produktpalette überwiegend vollständig enthalogenerter Spezies. Bei nachfolgenden GC-MS-Analysen konnten u. a. drei Komponenten mit der Masse  $m/z = 98$  nachgewiesen werden, bei denen es sich vermutlich um Diisopropenylether (2,4-Dimethyl-3-oxa-1,4-pentadien) **92**, Isopropenylpropenylether (2-Methyl-3-oxa-1,5-hexadien) **91** und Diallylether (4-Oxa-1,6-heptadien) **90** handelt. Vergleichsspektren von Diallylether und isomeren ungesättigten Dipropenylethern aus Spektrenbibliotheken zeigten ähnliche Fragmentierungsmuster. Die entsprechenden gesättigten Komponenten Dipropylether, Diisopropylether und Isopropylpropylether waren nicht nachweisbar.

Die Edukte und partiell enthalogenierte Zwischenprodukte waren im Gasraum nur in Spuren erkennbar, so daß weitere Chromatogramme durch Festphasenextraktion aus dem mit Wasser verdünnten Katholyten aufgenommen wurden. Massenspektroskopisch nachweisbar waren neben den Edukten, Triethylamin ( $m/z = 100, 101, 102$ ) aus dem Leitsalz und den vollständig enthalogenierten, ungesättigten Verbindungen insbesondere ungesättigte Spezies mit zwei Chlorsubstituenten ( $m/z = 168, 170$ ). Vermutlich erfolgt im Verlauf der Elektroreduktion zunächst die Abspaltung zweier benachbarter Chloratome, ehe die beiden verbleibenden Halogensubstituenten auf der gegenüberliegenden Molekülseite eliminiert werden.

Neben den bisher beschriebenen Verbindungen fanden sich auch Komponenten, deren Fragmentierungsmuster auf Methoxylierungsreaktionen während der Elektrolyse hinwies. Dieses scheint insofern plausibel, als daß bei fortschreitender Elektrolyse Methoxylat gebildet wird, das mit den Elektrolyseprodukten reagieren kann.

Aus den erhaltenen Massenspektren lassen sich die nachfolgend dargestellten Abbauwege für die drei elektrolysierten Komponenten vermuten.



Nach einer GLM von 4300 - 6100 As waren keine chlorierten Propylether in den Elektrolysat nachweisbar (Abb. 31).

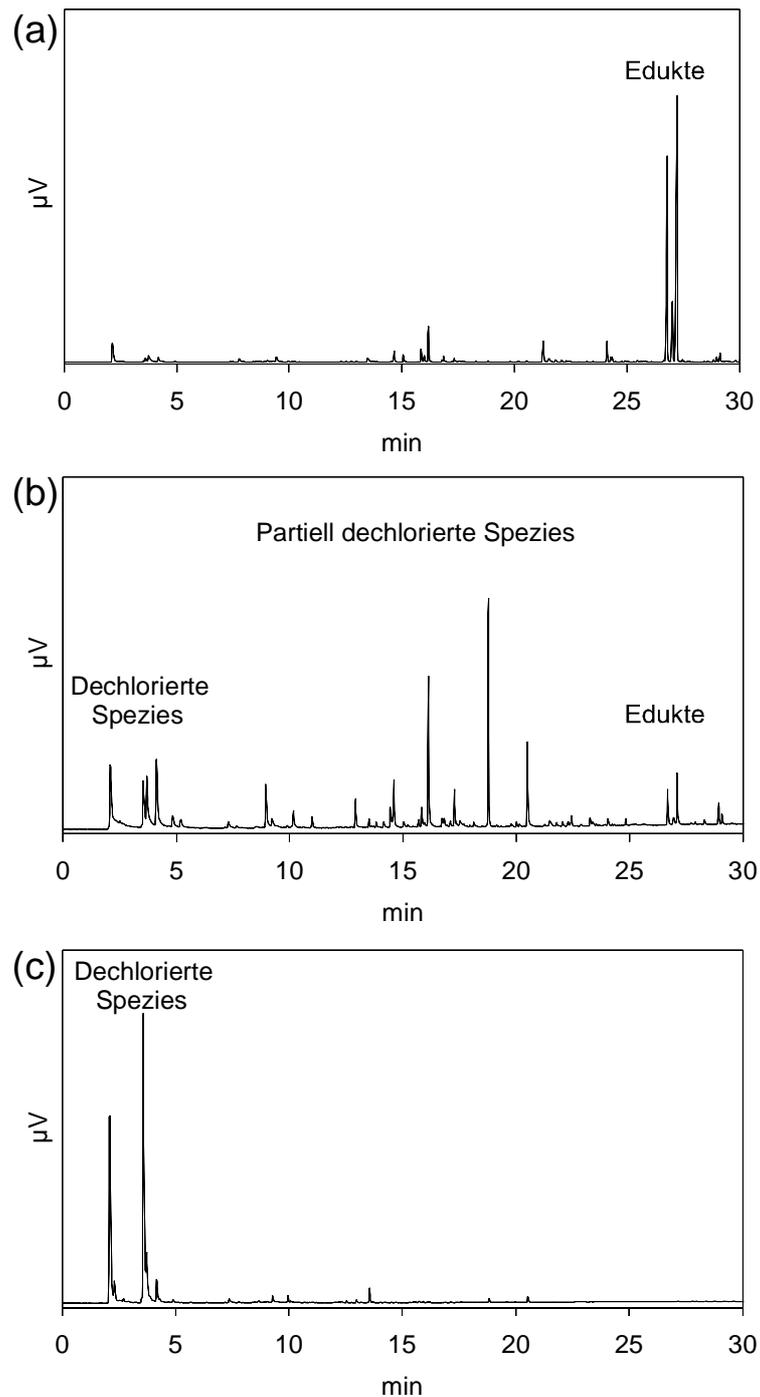


Abb. 31: Gaschromatogramme aus den Elektrolysen der chlorierten Propylether bei (a) 300 As, (b) 1500 As und (c) 4300 As (Probenahme mittels SPME aus dem mit Wasser verdünnten Katholyten).

Als Kontrollexperiment wurde eine entsprechende Menge an Eduktgemisch in Elektrolytlösung stengelassen und mehrfach mittels SPME untersucht. Hierbei konnte kein Umsatz festgestellt werden, so daß die stattfindende Enthlogenierung auf die Elektrolyse zurückzuführen ist. Die verwendete Elektrolytlösung wurde zuvor mit einer GLM von

4000 As elektrolysiert, um vergleichbare Reaktionsbedingungen (pH-Wert, Methanolat-Konzentration) zu erreichen.

Eine genaue Bilanzierung der leicht flüchtigen Elektrolyseprodukte hätte einen weitaus höheren analytischen Aufwand erfordert und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Die Darstellung der Verbindungen **91** und **92** als Referenzsubstanzen war nicht erfolgreich.

Bei der Umsetzung von Allylalkohol und 2-Methoxypropen unter Zusatz von Quecksilber(II)acetat nach einer Vorschrift von *Gajewski et al.*<sup>[47]</sup> entstand nicht der gewünschte Ether **92**, sondern ein Produktgemisch, das auch durch fraktionierte Destillation und Säulenchromatographie nicht getrennt werden konnte. Weitere Syntheseansätze konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Die durchgeführten Elektrolysen zeigen jedoch, daß der elektroreduktive Abbau von halogenierten Ethern unter Standardbedingungen prinzipiell möglich ist. Es entstehen überwiegend ungesättigte, aliphatische Ether, die teilweise in der Elektrolytlösung noch Folgereaktionen eingehen.

## 7 Diskussion und Ausblick

Die systematischen Untersuchungen an verschiedenen Substanzklassen in dieser und in früheren Arbeiten haben gezeigt, daß die elektroreduktive Enthalo-genierung eine vielversprechende Methode zum Abbau chlorierter Xenobiotika darstellt. Insbesondere in Kombination mit chemisch-physikalischen und biologischen Verfahren ist die Detoxifizierung und Beseitigung kontaminierter Bodenextrakte, Prozeßabwässer sowie Trafo- und Sickeröle möglich. Hochchlorierte Substanzen werden durch deutliche Absenkung des Halogengehaltes einem nachgeschalteten mikrobiellen Abbauprozess z. T. erst zugänglich gemacht.

Eine direkte elektrochemische Behandlung kontaminierter Böden hingegen scheint wenig sinnvoll, da zum einen die Schadstoffkonzentrationen meistens sehr gering sind und die Verfügbarkeit in der Bodenmatrix nicht ausreicht. Eine erforderliche Anreicherung bzw. Aufkonzentration der Schadstoffe kann beispielsweise durch Bodenwäsche- und Extraktionsverfahren erreicht werden.

Für eine praktische Anwendung der Elektroreduktion sind weitere methodische Verbesserungen des Elektrolysesystems erforderlich. Insbesondere der Einsatz von Kohlefasermaterialien scheint interessant, da hier eine Kombination von Abwassereinigung durch Adsorptionsprozesse und anschließendem elektrochemischen Abbau der auf der Kohlefaser angereicherten Schadstoffe denkbar ist. Die Reinigung von Abwasser aus der Epichlorhydrinsynthese (siehe Kap. 6) könnte beispielsweise eine vielversprechende Applikation in dieser Richtung darstellen.

Eine Verbesserung der Umsatzraten und Stromausbeuten könnte auch durch eine Dotierung der Kohlefasern mit Metallen erreicht werden<sup>[73]</sup>. Kathodenmaterialien mit einer höheren Überspannung bezüglich der Wasserstoffbildung wären insbesondere für die Elektroreduktion der in dieser Arbeit untersuchten elektronenreichen Chloraromaten wünschenswert.

Neben der direkten Elektrolyse scheint auch die Weiterentwicklung indirekter Verfahren unter Einsatz von Mediatoren vielversprechend<sup>[84]</sup>. Hier müssen robuste Redoxsysteme gefunden werden, die für den technischen Einsatz geeignet sind und deren Arbeitsbereich auch für schwer reduzierbare Substanzen ausreicht.

## 8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Elektroreduktion elektronenreicher Chloraromaten in Methanol systematisch untersucht. Die Elektronenübertragung an der Kathode ist bei den eingesetzten chlorierten Toluol-, Anisol- und Phenolderivaten aufgrund der hohen Elektronendichte des aromatischen Systems erschwert, so daß sehr negative Reduktionspotentiale erforderlich sind. Polarographische und cyclovoltammetrische Messungen zeigten entsprechend der Anzahl der Chlorsubstituenten irreversible Halbstufenpotentiale, die sich mit zunehmendem Chlorierungsgrad zu weniger negativen Werten verschoben.

Bei den präparativen Elektrolysen in Methanol nahm die Reduzierbarkeit in der Reihenfolge **Chlortoluole** > **Chloranisole** > **Chlorphenole** ab. Insbesondere bei den Chlorphenolen konnte auch mit sehr hohen experimentellen Ladungsmengen nur eine partielle Enthalogenisierung erreicht werden.

Anhand der Produktverteilungen in den Elektrolysaten wurde eine regioselektive Chlorabspaltung festgestellt. Bei den Anisol- und Phenolderivaten ließ sich der *para*-ständige und bei den Chlortoluolen der *ortho*-ständige Chlorsubstituent am schwierigsten abspalten. Bevorzugt die *meta*-Verbindung wurde bei den Anisolen und Toluolen enthalogenisiert, bei den Phenolen war der Umsatz des 2-Chlorphenols am höchsten.

Elektrolysen ausgewählter höher chlorierter Kongenere bestätigten im wesentlichen die bei den Monochlorverbindungen beobachteten Regioselektivitäten. Für Pentachloranisol und Pentachlorphenol konnten durch Variation des Reduktionspotentials und aufwendige Produktanalytik bevorzugte Abbauewege bei der sukzessiven Chlorabspaltung festgestellt werden. Das Monitoring der Elektrolysen von Pentachlorphenol erfolgte mittels cyclodextrinunterstützter Kapillarzonenelktrophorese, die eine Auftrennung von 18 der 19 kongeneren Chlorphenole in nur 13 Minuten erlaubte.

Theoretische Strukturindizes, die mit semiempirischen Methoden und Dichtefunktional-Rechnungen ermittelt wurden, zeigten teilweise eine Übereinstimmung mit den erhaltenen experimentellen Ergebnissen aus den Elektrolysen. Reaktionspfade der Chlorabspaltung, die

ebenfalls mit der DFT-Methodik berechnet wurden, erlaubten eine begrenzte Vorhersage der experimentell beobachteten Regioselektivitäten.

Mit chlorierten Anisolen als Modellsubstanzen wurden verschiedene Elektrolysebedingungen erprobt. Kathoden aus Kohlefasermaterialien, die üblicherweise als Verbundwerkstoffe eingesetzt werden und somit relativ preisgünstig zur Verfügung stehen, und methanolische Kalilauge als Elektrolyt zeigten zwar geringere Umsatzraten und Stromausbeuten als das überwiegend eingesetzte Elektrolysesystem (Bleikathode/ Tetraethylammoniumbromid/ Methanol), sind jedoch im Hinblick auf eine praktische Umsetzung der Elektroreduktion als Abbaumethode für chlorierte Aromaten interessante Alternativen.

Bei den Elektrolysen ausgewählter chlorierter Dibenzofurane entstanden wie bei *Altrogge*<sup>[2]</sup> und *Waller*<sup>[116]</sup> neben dem unsubstituierten Grundkörper hydrierte Spezies. Insbesondere die zum Sauerstoff *para*-ständige Ringposition ließ sich schlecht reduzieren. So führten 2-Chlordibenzofuran und 2,4,8-Trichlordibenzofuran im wesentlichen zu hydrierten Monochlorderivaten. Mit veränderten Elektrolyseparametern (Kohlefaserkathode und methanolische Kaliumhydroxidlösung als Elektrolyt) konnte bei geringeren Umsatzraten der Anteil der hydrierten Produkte verringert werden.

Die an Modellsubstanzen erprobten Elektrolysebedingungen wurden auf eine komplizierte Real-Life-Probe übertragen. Bei einem stark mit chlorierten Phenolen und Nitroaromaten belasteten Bodenextrakt konnte eine partielle Enthalogenerung erreicht werden. Bei *Nitrofen*<sup>®</sup> erfolgte zunächst eine Reduktion der Nitrofunktion und dann eine sukzessive Chlorabspaltung.

Elektrolysen eines Gemisches aus chlorierten Propylethern wurden unter den an den Chloraromaten ermittelten Elektrolysebedingungen zu einer komplizierten Produktpalette leicht flüchtiger, jedoch vollständig enthalogenerter Substanzen umgesetzt. Die Produktanalytik erfolgte hier über die Methode der Festphasenmikroextraktion (SPME).

## 9 Summary

The electroreduction of chlorinated toluenes, anisoles and phenols in protic media was systematically investigated. The electron transfer at the cathode is hindered by the high electron density at the aromatic moiety of these components. Therefore the electroreduction occurs at very negative reduction potentials. Polarographic and cyclovoltammetric measurements show irreversible reduction steps at halfwave potentials which depend on the number of chlorine substituents. With increasing degree of chlorination the potentials shift to less negative values.

In preparative electrolyses the reducibility decreases in the sequence **chlorotoluenes** > **chloroanisoles** > **chlorophenols**. Especially the chlorophenols led to a mixture of partially dechlorinated compounds even after the consumption of large amounts of electricity.

A pronounced regioselectivity of the chlorine abstraction can be deduced from the distribution of the electrolysis products. In the case of the chlorinated anisoles and phenols, the removal of the chlorosubstituent in the *para*-position was the most difficult whereas in the case of chlorotoluenes the *ortho*-chlorosubstituent was the most resistant. On the other hand, chlorosubstituents in the *meta*-position of anisoles and toluenes and in the *ortho*-position of phenols were reduced preferentially.

The results of electrolyses of higher chlorinated congeners are mainly in accordance with the results obtained in the series of the monochlorinated compounds. The dechlorination pathways of pentachloroanisole and pentachlorophenol were studied by variation of the reduction potentials and comprehensive analyses of the products. The electrolyses of pentachlorophenol were monitored by cyclodextrin-supported capillary zone electrophoresis. By use of this analytical method 18 of the 19 possible chlorophenols were separated within 13 min.

Structural parameters calculated with semiempirical and density functional methods were found to be at least partially in accordance with the experimental results. Reaction pathways of the chlorine abstraction facilitated the prediction of the observed regioselectivity in some cases.

Chlorinated anisoles were used as model compounds to prove and optimize the electrochemical conditions. Carbon fibers and cloths usually applied as materials for aviation and model construction were tested as cathodes. More practical supporting electrolytes like potassium and sodium hydroxide were used. In these cases the turnover and the current efficiencies were lower than the results achieved under the standard conditions (lead cathode/ tetraethylammonium bromide/ methanol). Nevertheless, the tested conditions represent interesting alternatives with regard to a practical application of electroreduction as a degradation method for chlorinated organic waste.

In accordance with the results of *Altrogge*<sup>[2]</sup> and *Waller*<sup>[116]</sup> the electroreduction of selected chlorinated dibenzofurans led to dibenzofuran and hydrogenated species. In particular the abstraction of a chlorosubstituent from the *para* position to the oxygen was hindered. 2-Chlorodibenzofuran and 2,4,8-trichlorodibenzofuran yielded hydrogenated monochlorinated compounds as main products. Under modified conditions (carbon cloth cathode and methanolic potassium hydroxide as electrolyte) the amount of hydrogenated products was decreased.

A soil extract which was highly contaminated with chlorinated phenols and nitroarenes was electrolysed and a partial dechlorination was achieved. In case of the main contaminant 2,4-dichloro-4'-nitro diphenyl ether (*Nitrofen*<sup>®</sup>) the nitro substituent was first transformed to an amino group. Subsequently, a stepwise chlorine abstraction occurred.

Electrolyses of chlorinated propylethers under standard conditions yielded a complex mixture of volatile and completely dehalogenated products, which were analysed by solid phase microextraction (SPME).

## 10 Experimenteller Teil

### 10.1 Verwendete Geräte und Chemikalien

**Chemikalien:** Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, Ausgangssubstanzen für Synthesen und Elektrolysen, Referenzsubstanzen sowie Lösungsmittel wurden von den Firmen *Merck*, *Sigma-Aldrich*, *Fluka*, *Janssen*, *Amchro*, *Lancaster* und *Promochem* bezogen.

**Schmelzpunkte:** Die Messungen wurden mit dem Melting Point Apparat der Fa. *Elektrothermal* durchgeführt. Die erhaltenen Werte sind korrigiert.

**NMR-Spektren:** Die Aufnahme von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erfolgte auf dem Gerät AMX 400 (400 MHz) der Fa. *Bruker*. Als interner Standard diente Tetramethylsilan (TMS,  $\delta = 0$  ppm). Die chemischen Verschiebungen wurden in ppm angegeben. Zur Angabe der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, m = Multiplet und b = breit. Die Kopplungskonstanten (J) wurden in Hz angegeben.

$^{13}\text{C}$ -Spektren wurden auf dem AMX 400 bei 100.62 MHz aufgenommen. Die Zuordnung der Signale erfolgte nach der DEPT-Methode.

**Gaschromatographie:** Die qualitative und quantitative Produktanalytik wurde mit den Gaschromatographen 4200 der Fa. *Carlo-Erba* und dem GC 8000 der Fa. *Fisons* durchgeführt. Als stationäre Phasen dienten Fused Silica Kapillarsäulen DB 1701 (Länge 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25  $\mu\text{m}$ ) der Fa. *J+W Scientific* und SE 54 (Längen 25 m und 50 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25  $\mu\text{m}$ ) der Fa. *Macherey-Nagel*. Detektiert wurde mit Flammenionisationsdetektoren (FID), als Trägergas wurde Helium eingesetzt. Die Chromatogramme wurden auf einem Integrator C-R1B der Fa. *Shimadzu* sowie dem Datensystem ChromCard der Fa. *Fisons* (Version 1.19) aufgezeichnet.

**GC/MS-Kopplung:** Niederaufgelöste GC/MS-Daten wurden mit einem GC 8000 und dem Quadrupolmassenspektrometer MD 800 der Fa. *Fisons* aufgenommen. Als stationäre Phase dienten Fused Silica Kapillarsäulen DB 5 MS (Länge 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25  $\mu\text{m}$ ) und FFAP MS (Länge 50 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke

0.25  $\mu\text{m}$ ) der Fa. *J+W Scientific*. Die Auswertung der Massenspektren erfolgte mit der Masslab Software der Fa. *Fisons* (Version 1.5).

**Kapillarelektrophorese:** Die CE-Analytik wurde an einem CE System 100 der Fa. *Grom* mit einem UV-Vis-200-Detektor der Fa. *Reno* und einem P/ACE System MDQ mit Diodenarraydetektor der Fa. *Beckman Instruments* durchgeführt. Die Datenaufnahme erfolgte mit einem Atari ST Computer und einem Datensystem der Fa. *F&A Gibau* bzw. der Software P/ACE System MDQ, Version 1.5 der Fa. *Beckman Instruments*. Eine genauere Beschreibung des Trennsystems findet sich in Kap. 3.3.5.1.

**Elektroanalytik:** Polarogramme wurden mit einem Meßstand der Fa. *Metrohm* (VA-Stand 663 / Polarecord 626) gemessen.

Aufnahmeparameter:

Arbeits Elektrode: HMDE

Gegenelektrode: Pt

Referenzsystem: Ag/AgBr

Methode DP-50

Scan rate: 10 mV/s

Lösungsmittel/Leitsalz-System: 0.1 mol/l TEAB in DMF

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

**Verwendete Hard- und Software für die quantenmechanischen Berechnungen:**

Die Erstellung der Molekülstrukturen, Kraftfeldoptimierungen und Eingabedateien sowie DFT-Berechnungen erfolgten mit dem Programm Spartan 5.1 der Fa. *Wavefunction, Inc.* auf einer Silicon Graphics R 10000.

Berechnungen mit Gaussian 94 der Fa. *Gaussian, Inc.* wurden auf einem Parallelrechner (SC 900, R 8000) der Fa. *Silicon Graphics* durchgeführt.

## 10.2 Synthesen

### *Pentachloranisol*<sup>[26]</sup>

Zu einer Lösung aus 1.0 g (3.75 mmol) Pentachlorphenol in 50 ml 10 %iger Natriumhydroxid-Lösung wurden 6 ml (36 mmol) Dimethylsulfat gegeben. Die Lösung wurde 30 min kräftig gerührt. Das ausgefallene Rohprodukt wurde abfiltriert, mit verdünnter Natriumhydroxid-Lösung und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Methanol umkristallisiert.

**Rohausbeute:** 520 mg

**Ausbeute nach Umkristallisation:** 202 mg (19 %), farblose Nadeln

**Smp.:** 108 - 109°C [Lit.<sup>[28]</sup> 107-108°C]

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) :**  $\delta$  = 147.7 (quart.), 127.0 (quart.), 124.5 (quart.), 123.5 (quart.), 56.1 (-O-CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS:** m/z (%) = 284(4), 282(9), 280(11), 278(8), 270(10), 268(33), 266(50), 264(32), 241(3), 239(9), 237(13), 235(9), 232(5), 230(9), 202(10), 167(21), 165(21), 132(10), 130(15), 111(7), 97(10), 95(17), 85(6), 83(10), 74(50), 69(15), 59(100), 57(18), 55(14).

### *2,3,4,5-Tetrachlorphenol*<sup>[8]</sup>

500 mg (2.03 mmol) 2,3,4,5-Tetrachloranisol wurden in einem Gemisch aus 10 ml Eisessig und 10 ml 47 %iger Bromwasserstoffsäure 2 h unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung wurde in 20 ml Wasser gegeben, mit Natriumhydroxid-Lösung schwach alkalisch gemacht und mit Diethylether extrahiert. Nach Ansäuern mit Salzsäure wurde das entstandene Produkt mit Diethylether extrahiert und die Extraktlösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt.

**Ausbeute:** 330 mg (70 %), farbloses, amorphes Pulver

**Smp.:** 115 °C [Lit.<sup>[64]</sup> 117°C]

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  = 150.8 (quart.), 132.9 (quart.), 132.6 (quart.), 124.4 (quart.), 119.1 (quart.), 115.9 (tert.) ppm

**MS:** m/z (%) = 238(1), 236(12), 234(50), 232(100), 230(87), 203(5), 198(9), 196(25), 194(29), 172(1), 169(15), 168(27), 167(15), 166(24), 135(6), 133(37), 131(61), 116(6), 107(17), 98(20), 97(15), 96(45), 84(15), 83(16), 73(11), 72(14), 71(12), 62(18), 61(55), 60(27).

**2,3,4-Trichlortoluol**<sup>[81]</sup>

Zur Herstellung des Kupferkatalysators wurden 16 g (0.1 mol) Kupfersulfat in 80 ml Wasser unter Erwärmen gelöst und mit 8.8 g (0.15 mol) Natriumchlorid versetzt. Zu dieser Lösung wurden langsam unter Rühren 6.3 g (0.05 mol) Natriumsulfit, gelöst in 20 ml Wasser, gegeben. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag durch Dekantieren mit Wasser gewaschen, in 40 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und in einer zur Wasserdampfdestillation geeigneten Apparatur bereitgestellt. Zur Diazotierung wurden 13.2 g (0.075 mol) 2,6-Dichlor-3-methylanilin in halbkonzentrierter Salzsäure gelöst und diese Lösung tropfenweise mit einer Lösung von 5.2 g (0.075 mol) Natriumnitrit in 40 ml Wasser versetzt, wobei die Temperatur 5°C nicht überschreiten durfte. Die Lösung des entstandenen Diazonium-Salzes wurde unter Rühren bei 0°C in die oben hergestellte Kupfersalzlösung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde lang bei 70°C erwärmt, das Produkt mit Wasserdampf übergetrieben, mit Chloroform extrahiert und mit 2 mol/l Natriumhydroxid-Lösung und Wasser gewaschen. Die Extraktlösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde das Produkt aus Methanol umkristallisiert.

**Rohausbeute:** 10.5 g

**Ausbeute nach Umkristallisation:** 1.6 g (10 %), farblose Kristalle

**Smp.:** 42°C [Lit.<sup>[21]</sup> 43-44°C]

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  = 2.42 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 7.08 (d, 1H, J=8 Hz), 7.27 (d, 1H, J=8 Hz) ppm.

**2,4,5-Trichlortoluol**<sup>[83]</sup>

Zu einer Lösung aus 3.0 g (18.6 mmol) 2,4-Dichlortoluol und 9.6 g (37.2 mmol) wasserfreiem Zinn(IV)chlorid in trockenem Dichlormethan wurden unter kräftigem Rühren portionsweise 8.3 g (18.6 mmol) Blei(IV)acetat gegeben. Nach 2 h wurde das Reaktionsgemisch mit ca. 40 ml Diethylether verdünnt und der sich bildende Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde nacheinander mit 5 %iger Salzsäure und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde das Produkt aus Methanol umkristallisiert.

**Rohausbeute:** 2.1 g

**Ausbeute nach Umkristallisation:** 390 mg (10 %), farblose Kristalle

**Smp.:** 80°C [Lit.<sup>[104]</sup> 82°C]

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  = 2.33 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 7.32 (s, 1H), 7.44 (s, 1H) ppm.

**2,4,6-Trichlortoluol**<sup>[83]</sup>

Entsprechend der Arbeitsvorschrift für das 2,4,5-Trichlortoluol wurde das 2,4,6-Trichlortoluol aus 2,6-Dichlortoluol dargestellt. Eine Umkristallisation war nicht erforderlich.

**Ausbeute:** 2.3 g (64 %), farblose Kristalle

**Smp.:** 32°C [Lit.<sup>[82]</sup> 32-33°C]

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  = 2.35 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 7.04 (s, 2H) ppm.

**4-Chlor-4'-nitrodiphenylether**

1.0 g (7.8 mmol) 4-Chlorphenol wurden mit 0.4 g zermörsertem Kaliumhydroxid vorsichtig unter Rühren auf 140°C erhitzt. Die homogene Phenolatschmelze wurde auf 100°C abgekühlt und mit 50 mg Kupferpulver versetzt. In zwei Portionen wurden dann 0.7 g (4.6 mmol) 4-Chlornitrobenzol zugegeben und auf 160°C erhitzt. Nach Einsetzen der Reaktion wurde die Reaktionsmischung 2 h bei 150°C gerührt. Die schwarze Schmelze wurde dann in 500 ml mit 10 g Natriumhydroxid versetztes Eiswasser gegeben und gerührt, um überschüssiges 4-Chlorphenol zu entfernen. Das Wasser wurde mit Diethylether extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein braunes Rohprodukt, das aus Ethanol umkristallisiert wurde.

**Ausbeute:** 2.9 g (65 %), bräunliche Kristalle

**Smp.:** 75-76°C [Lit.<sup>[20]</sup> 76°C]

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  = 7.02 (AA'XX', <sup>3</sup>J = 9.8 Hz; <sup>4</sup>J = 2.5 Hz, <sup>5</sup>J = 0.7 Hz, 2 H, 2-ArH, 6-ArH), 7.04 (AA'XX', <sup>3</sup>J = 9.7 Hz; <sup>4</sup>J = 2.5 Hz, <sup>5</sup>J = 0.7 Hz, 2 H, 3-ArH, 5-ArH), 7.40 (AA'XX', <sup>3</sup>J = 9.6 Hz; <sup>4</sup>J = 3.1 Hz, <sup>5</sup>J = 0.6 Hz, 2 H, 3'-ArH, 5'-ArH), 8.21 (AA'XX', <sup>3</sup>J = 9.6 Hz; <sup>4</sup>J = 3.2 Hz, <sup>5</sup>J = 0.6 Hz, 2 H, 2'-ArH, 6'-ArH) ppm.

### **10.3 Allgemeine Durchführung der Elektrolysen**

#### ***Ausstattung für die Durchführung der präparativen Elektrolysen***

Potentiostatische Elektrolysen wurden mit einem Potentiostat Wenking HP 88 der Fa. *Bank Elektronik* durchgeführt. Bei galvanostatischen Elektrolysen wurde ein DC Power Supply 6274B der Fa. *Hewlett Packard* eingesetzt. Potentiale und Stromstärke wurden mit Digitalvoltmetern der Fa. *Conrad-Electronic* gemessen. Die Ermittlung der Ladungsmenge erfolgte mit einem digitalen Gleichstromzähler der Fa. *Conrad-Electronic*.

Zur Trennung von Kathoden- und Anodenraum wurden die Anionenaustauschermembran MA 3475 und die Kationenaustauschermembran MC 3470 der Fa. *Reichelt Chemietechnik* verwendet. Kathodenmaterialien waren Bleifolie der Fa. *Merck* und Kohlefasermaterialien der Fa. *R&G GmbH Faserverbundwerkstoffe*.

#### ***Kathodenvorbehandlung***

Die Bleikathode wurde kurz vor der Elektrolyse durch sukzessives Eintauchen in Königswasser, konzentrierte Salzsäure und heißes Wasser von ihrer Oxidschicht befreit. Nach einer derartigen Behandlung zeigte die Kathodenoberfläche metallischen Glanz. Die Kohlefasermaterialien wurden vor ihrem Einsatz mit Aceton extrahiert, um Texturen und Beschichtungsmaterialien zu entfernen.

#### ***Allgemeine Arbeitsanweisung für die Durchführung präparativer Elektrolysen***

Kathode, Anode und Referenzelektrode wurden entsprechend der Abb. 3 mittels Quickfit-Verbindungen in die beiden Halbzellen eingesetzt. Die verwendeten Ionenaustauschermembranen wurden mit Dichtungsringen zwischen den Elektrodenräumen montiert. Die Halbzellen, Membran und Dichtungsringe wurden durch eine Federrahmenkonstruktion zusammengehalten.

Anschließend wurden jeweils ca. 100 ml Elektrolytlösung in Anoden- und Kathodenraum gegeben und die Elektroden angeschlossen.

Bei potentiostatischer Arbeitsweise wurde das gewünschte Arbeitspotential angelegt, bei galvanostatischer Arbeitsweise die entsprechende Stromstärke bzw. Stromdichte. Nach

Stabilisierung der Bedingungen wurde das jeweilige Edukt in den Kathodenraum gegeben. Schwerlösliche Substanzen wurden zuvor in wenig Ethanol, ggf. durch Erwärmen, gelöst. Zur Reaktionsverfolgung wurden dem Katholyten Proben entnommen (je nach Konzentration 0.2 - 1.0 ml).

Für die GC-Analytik wurden die Proben mit der dreifachen Menge deionisiertem Wasser versetzt, mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert und mit dem entsprechenden Lösungsmittel extrahiert. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat erfolgte die gaschromatographische Untersuchung. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der gesamte Katholyt entsprechend aufgearbeitet.

## **10.4 Produktanalytik**

### 10.4.1 GC-Analytik

Die Produktgemische aus den Elektrolysen wurden routinemäßig qualitativ und quantitativ mittels Kapillargaschromatographie untersucht. Die Zuordnung der Peaks erfolgte über Co-Injektion mit Referenzsubstanzen und Retentionszeitenvergleich. Ausgewählte Proben sowie die Vergleichssubstanzen wurden außerdem mittels GC-MS-Kopplung analysiert.

**Standard-GC-Parameter**

Säule:	DB 1701 (Fa. <i>J&amp;W Scientific</i> )
Trägergas:	Helium
Fluß:	1.8 ml/min
Split-Verhältnis:	1 : 10 - 1: 15
Injektor-/Detektortemperatur:	200°C / 250°C
Temperaturprogramme	
Chloranisole:	5 min isotherm bei 80°C, mit 5°/min auf 150°C, 150°C – 250°C mit 20 °/min, 10 min isotherm
Chlorphenole:	5 min isotherm bei 100°C, mit 5°/min auf 250°C, 10 min isotherm
Dibenzofuran- und Dibenzodioxinderivate:	120°C, mit 5°/min auf 250°C, 10 min isotherm
Halogenierte Ether:	5 min isotherm bei 40°C, mit 5°/min auf 250°C, 10 min isotherm

Für die quantitative Analytik wurden Standardlösungen mit den jeweiligen Referenzsubstanzen und 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (TMB) als Bezugssubstanz (Interner Standard, IS) mehrfach vermessen. Die Auswertung erfolgte automatisch über die Chromatographiesoftware ChromCard der Fa. *Fisons*.

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

$$F = \frac{\text{Einwaage IS} \cdot \text{Fläche Analyt}}{\text{Einwaage Analyt} \cdot \text{Fläche IS}}$$

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

$$\text{Menge Analyt} = \frac{\text{Einwaage IS} \cdot \text{Fläche Analyt}}{F \cdot \text{Fläche IS}}$$

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

Die Produktzusammensetzungen in den Kapiteln 10.5 - 10.10 sind entsprechend korrigierte Mol-%.

#### 10.4.2 Derivatisierung der chlorierten Phenole

Die GC-Analytik der chlorierten Phenole erfolgte teilweise über deren Anisolderivate<sup>[68]</sup>. Die Elektrolytlösung wurde standardmäßig mit Diethylether extrahiert (siehe Kap. 10.3) und am Rotationsverdampfer eingengt. Die Lösung wurde in 20 ml Aceton aufgenommen, mit einem Überschuß Methyljodid und Kaliumcarbonat versetzt und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde filtriert, mit Diethylether auf Meßkonzentration verdünnt und gaschromatographisch untersucht. Quantitative Bestimmungen erfolgten wiederum mit TMB als internem Standard (Kap. 10.4.1).

Die Wiederfindungsraten von Aufarbeitung und Derivatisierung wurden exemplarisch überprüft und lagen zwischen 75 und 88 %. Insbesondere bei den einfach chlorierten Phenolen konnte eine Selektivität durch Aufarbeitung und Derivatisierung nicht beobachtet werden, so daß die beobachteten Effekte auf die Elektroreduktion zurückzuführen sind.

#### 10.4.3 CZE-Analytik der chlorierten Phenole

Die Produktanalytik bei den Elektrolysen von Pentachlorphenol erfolgte mittels cyclodextrinunterstützter Kapillarelektrophorese.

Parameter:

Kapillare:	Uncoated Fused Silica Capillaries (Fa. <i>MicroQuarz</i> )
Durchmesser:	75 µm (innen) 375 µm (außen)
Länge:	60 cm ( <i>Beckman</i> -System) 70 cm ( <i>Grom</i> -System)
Effektive Länge (Einlaß – Detektor):	50 cm
Detektion:	DAD UV bei 220 nm
Spannung:	25 kV
Puffer:	Phosphatpuffer pH 11.0, 4 mmol/l (2,3,6-Tri-O-methyl)-β-cyclodextrin [108]
Probenaufgabe:	Hydrostatische Injektion (10 cm) 10 s ( <i>Grom</i> -System) Druckinjektion 5 s bei 0.5 psi ( <i>Beckman</i> -System)

### ***Herstellung der Pufferlösung und Durchführung der Messungen***

Zur Herstellung der Pufferlösung wurden 7.10 g (50 mmol) Dinatriumhydrogenphosphat in etwa 750 ml VE-Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit 1 mol/l NaOH auf pH 11.0 eingestellt und mit nachgereinigtem VE-Wasser auf 1 l aufgefüllt. In dieser Lösung wurden kurz vor den Messungen 4 mmol (2,3,6-Tri-O-methyl)- $\beta$ -cyclodextrin gelöst. Die Puffer wurden dann durch 0.45  $\mu$ m-Einweg-Filteraufsätze filtriert.

Vor den Meßreihen wurde die Kapillare jeweils 8 min mit 0.1 mol/l NaOH, Wasser und cyclodextrinfreiem Puffer unter einem Vakuum von 600 mbar (*Grom*) bzw. 5 min bei einem Druck von 20 psi (*Beckman*) konditioniert. Danach wurde für 5 min eine Spannung von + 25 kV an den cyclodextrinfreien Puffer angelegt. Zwischen den einzelnen Analysenläufen wurde die Kapillare mit 0.1 mol/l NaOH und Wasser jeweils 2 min und Cyclodextrinpuffer 3 min regeneriert.

Die Elektrolysate wurden je nach Konzentration direkt oder mit deionisiertem Wasser verdünnt vermessen. Zur Ermittlung der Responsefaktoren wurden die entsprechenden Referenzsubstanzen in Elektrolytlösung gelöst, verdünnt und vermessen. Für die Bestimmung der Produktverteilung wurden relative Responsefaktoren bezogen auf eine Komponente berechnet und die Peakflächen entsprechend korrigiert.

#### 10.4.4 SPME-Analytik der chlorierten Propylether und deren Abbauprodukte

Das Monitoring der präparativen Elektrolysen wurde mit dem SPME-Zubehör der Fa. *Supelco* durchgeführt. Die Probenahme erfolgte entweder direkt in dem Gasraum über der Elektrolyse oder in dem mit Wasser verdünnten Elektrolyten. Nachfolgend sind die Analysenparameter zusammengestellt:

SPME-Faser:	Polydimethylsiloxan (PDMS) 100 $\mu\text{m}$ , nicht gebunden Kat.-Nr. 57300-U
Faserhalter für manuelle Probengabe:	Kat.-Nr. 57330-U
Adsorptionszeiten:	
a) Gasraum 15 - 30 min bei 20°C	
b) Elektrolytlösung:	
Elektrolytlösungen wurden 1 : 10 mit deionisiertem Wasser verdünnt.	
Adsorptionszeit:	5 min bei 20°C unter Rühren
Desorptionszeit:	30 min bei 250°C bei geöffnetem Split (1: 10)
GC-Bedingungen:	
Standard-GC	siehe Kap. 10.4.1
Temperaturprogramm:	5 min isotherm bei 40°C, mit 5°/min auf 250°C, 10 min isotherm
GC/MS-Kopplung:	
Säulen:	DB 5 MS oder PermaBond FFAP-DF 0.25 mm (Fa. <i>Macherey-Nagel</i> ) 50 m , 0.25 mm i D Filmdicke 0.27 $\mu\text{m}$
Temperaturprogramm:	5 min isotherm bei 40°C, mit 5°/min auf 250°C, 10 min isotherm

## 10.5 Elektrolysen chlorierter Anisole

### 10.5.1 Elektrolysen der isomeren Monochloranisole unter verschiedenen Elektrolysebedingungen (Versuche zu Kap. 3.2.2)

Die drei isomeren Chloranisole wurden als Gemisch elektrolysiert. Die Bestimmung der Produktverteilung erfolgte gaschromatographisch. Der Umsatz wurde für die Einzelkomponenten berechnet, das gebildete Anisol entspricht dem Gesamtumsatz der jeweiligen Elektrolyse. Stromausbeute und Wiederfindung sind ebenfalls für die gesamte Elektrolyse angegeben.

Eduktmenge:	2-Chloranisol	105 mg	(0.734 mmol)	
	3-Chloranisol	101 mg	(0.707 mmol)	
	4-Chloranisol	100 mg	(0.699 mmol)	
Katholyt:	0.1 mol/l TEAB / MeOH			Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH
Kathode:	Pb			Anode: Pt
Arbeitsweise:	potentiostatisch			Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr
				Stromstärke: 0.3 – 1.4 A
Theoretische GLM:	413 As			Experimentelle GLM: 7200 As (35 F)
Zelltyp:	Batchzelle			Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)
Wiederfindung:	57 %			Stromausbeute: 2 %
Gesamtausbeute :				32 % Anisol
Umsatz (ber. auf Einzelkomponenten):				
Ladungsmenge [As]	900	2700	3600	7200
2-Chloranisol	5 %	20 %	28 %	31 %
3-Chloranisol	5 %	24 %	33 %	37 %
4-Chloranisol	4 %	18 %	26 %	29 %

Eduktmenge:	2-Chloranisol	101 mg	(0.710 mmol)	
	3-Chloranisol	97 mg	(0.677 mmol)	
	4-Chloranisol	112 mg	(0.783 mmol)	
Katholyt:	0.1 mol/l TEAB in MeOH / Wasser 50 % : 50 % (v/v)			Anolyt: 0.1 mol/l TEAB in MeOH / Wasser 50 % : 50 % (v/v)
Kathode:	Pb			Anode: Pt
Arbeitsweise:	potentiostatisch			Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr
				Stromstärke: 0.3 – 2.0 A
Theoretische GLM:	419 As			Experimentelle GLM: 8300 As (40 F)
Zelltyp:	Batchzelle			Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)
Wiederfindung:	50 %			Stromausbeute: 1 %
Gesamtausbeute :				4 % Anisol
Umsatz (ber. auf Einzelkomponenten):				nicht bestimmt

Eduktmenge:	2-Chloranisol	117 mg	(0.815 mmol)	
	3-Chloranisol	104 mg	(0.727 mmol)	
	4-Chloranisol	96 mg	(0.674 mmol)	
Katholyt:	0.1 mol/l TEAB / MeOH			Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH
Kathode:	Kohlenstoffgewebe (auf Glasgestell)			Anode: Pt
Arbeitsweise:	potentiostatisch			Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr
				Stromstärke: 0.2 – 0.8 A
Theoretische GLM:	428 As			Experimentelle GLM: 6300 As (30 F)
Zelltyp:	Batchzelle			Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)
Wiederfindung:	57 %			Stromausbeute: 1 %
Gesamtausbeute :				18 % Anisol
Umsatz (ber. auf Einzelkomponenten):				

Ladungsmenge [As]	2700	4500	5400	6300
2-Chloranisol	2 %	12 %	18 %	19 %
3-Chloranisol	5 %	16 %	22 %	23 %
4-Chloranisol	2 %	8 %	10 %	11 %

Eduktmenge: 2-Chloranisol 547 mg (3.824 mmol)  
 3-Chloranisol 505 mg (3.536 mmol)  
 4-Chloranisol 511 mg (3.579 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB in MeOH / Wasser 80 %:20 %(v/v) Anolyt: 0.1 mol/l TEAB in MeOH / Wasser 80 %:20 %(v/v)

Kathode: Pb Anode: Pt  
 Arbeitsweise: potentiostatisch Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr  
 Stromstärke: 0.2 – 1.1 A

Theoretische GLM: 2111 As Experimentelle GLM: 9000 As (9 F)

Zelltyp: Batchzelle Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)

Wiederfindung: 57 % Stromausbeute: 2 %

Gesamtausbeute : 9 % Anisol

Umsatz (ber. auf Einzelkomponenten):

Ladungsmenge [As]	900	1800	3600	5400	7200	9000
2-Chloranisol	n.n.	n.n.	2 %	2 %	4 %	8 %
3-Chloranisol	3 %	4 %	5 %	8 %	11 %	12 %
4-Chloranisol	n.n.	n.n.	2 %	4 %	5 %	7 %

Eduktmenge: 2-Chloranisol 482 mg (3.371 mmol)  
 3-Chloranisol 425 mg (2.974 mmol)  
 4-Chloranisol 520 mg (3.641 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Kathode: Kohlenstoffgewebe (auf Glasgestell) Anode: Pt  
 Arbeitsweise: potentiostatisch Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr  
 Stromstärke: 0.2 – 0.8 A

Theoretische GLM: 1927 As Experimentelle GLM: 9000 As (9 F)

Zelltyp: Batchzelle Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)

Wiederfindung: 50 % Stromausbeute: 10 %

Gesamtausbeute : 48 % Anisol

Umsatz (ber. auf Einzelkomponenten):

Ladungsmenge [As]	900	1800	3600	5400	7200	9000
2-Chloranisol	5 %	7 %	21 %	33 %	43 %	52 %
3-Chloranisol	8 %	11 %	24 %	37 %	47 %	56 %
4-Chloranisol	3 %	5 %	14 %	24 %	31 %	38 %

Eduktmenge: 2-Chloranisol 512 mg (3.584 mmol)  
 3-Chloranisol 511 mg (3.576 mmol)  
 4-Chloranisol 521 mg (3.646 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB in 80 % MeOH / 20 % Wasser (v/v) / Anolyt: 0.1 mol/l TEAB in 80 % MeOH / 20 % Wasser (v/v)

Kathode: Kohlenstoffgewebe (auf Glasgestell) / Anode: Pt

Arbeitsweise: potentiostatisch / Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr  
 Stromstärke: 0.1 – 0.8 A

Theoretische GLM: 2085 As / Experimentelle GLM: 9000 As (9 F)

Zelltyp: Batchzelle / Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)

Wiederfindung: 52 % / Stromausbeute: 3 %

Gesamtausbeute : 14 % Anisol

Umsatz (ber. auf Einzelkomponenten):

Ladungsmenge [As]	900	1800	3600	5400	7200	9000
2-Chloranisol	n.n.	n.n.	2 %	9 %	13 %	15 %
3-Chloranisol	8 %	9 %	11 %	13 %	18 %	20 %
4-Chloranisol	n.n.	3 %	4 %	6 %	8 %	9 %

### 10.5.2 Elektrolysen von 2,3,4-Trichloranisol bei verschiedenen elektrochemischen

Parametern (Versuche zu Kap. 3.2.2)

Eduktmenge: 600 mg (2.839 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH / Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Kathode: Kohlefasergewebe auf Gestell / Anode: Pt

Arbeitsweise: potentiostatisch / Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr

Stromdichte: 204 – 357 A/m<sup>2</sup> / Stromstärke: 0.4 – 0.7 A

Theoretische GLM: 1643 As / Experimentelle GLM: 4500 As (16 F)

Zelltyp: Batchzelle / Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)

Wiederfindung: 40 % / Stromausbeute: 20 %

Produktzusammensetzung :

Ladungsmenge [As]	360	900	1800	3600	4500
Edukt	69 %	32 %	4 %	n.n.	n.n.
2,4-Dichloranisol	19 %	40 %	55 %	35 %	25 %
3,4-Dichloranisol	10 %	23 %	31 %	20 %	14 %
2-Chloranisol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 1 %
3-Chloranisol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2 %
4-Chloranisol	2 %	5 %	9 %	45 %	54 %
Anisol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	4 %

Eduktmenge: 613 mg (0.2.899 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB in 80 %  
MeOH / 20 % Wasser (v/v)

Kathode: Pb

Arbeitsweise: potentiostatisch

Stromdichte: 255 – 407 A/m<sup>2</sup>

Temperatur: 50°C

Theoretische GLM: 1678 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 77 %

Produktzusammensetzung :

Ladungsmenge [As]	900	1800	2700	3600	4500
Edukt	60 %	20 %	5 %	< 1 %	n.n.
2,4-Dichloranisol	10 %	14 %	9 %	4 %	1 %
3,4-Dichloranisol	5 %	7 %	5 %	2 %	< 1 %
2-Chloranisol	n.n.	< 1 %	1 %	1 %	2 %
3-Chloranisol	n.n.	2 %	2 %	3 %	3 %
4-Chloranisol	24 %	56 %	77 %	88 %	91 %
Anisol	n.n.	n.n.	1 %	1 %	2 %

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB in 80 % MeOH /  
20 % Wasser (v/v)

Anode: Pt

Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr

Stromstärke: 0.5 – 0.8 A

Experimentelle GLM: 4500 As (16 F)

Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 25 %

Eduktmenge: 604 mg (2.856 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB in 80 % MeOH /  
20 % Wasser (v/v)

Kathode: Kohlefasergewebe auf Gestell

Arbeitsweise: potentiostatisch

Stromdichte: 204 – 357 A/m<sup>2</sup>

Temperatur: 50°C

Theoretische GLM: 1653 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 46 %

Produktzusammensetzung :

Ladungsmenge [As]	900	1800	3600	5400	8100
Edukt	78 %	68 %	26 %	7 %	< 1 %
2,4-Dichloranisol	14 %	21 %	48 %	59 %	61 %
3,4-Dichloranisol	7 %	11 %	26 %	31 %	31 %
4-Chloranisol	n.n.	n.n.	n.n.	3 %	7 %

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB in 80 % MeOH /  
20 % Wasser (v/v)

Anode: Pt

Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr

Stromstärke: 0.4 – 0.7 A

Experimentelle GLM: 8100 As (29 F)

Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 7 %

Eduktmenge: 620 mg (2.932 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB in 80 % MeOH /  
20 % Wasser (v/v)

Kathode: Kohlenfasergewebe auf Gestell

Arbeitsweise: potentiostatisch

Stromdichte: 254 – 510 A/m<sup>2</sup>

Temperatur: 50°C

Theoretische GLM: 1697 As

Zelltyp: Batchzelle

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB in 80 % MeOH /  
20 % Wasser (v/v)

Anode: Pt

Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr

Stromstärke: 0.5 – 1.0 A

Experimentelle GLM: 4500 As (16 F)

Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)

Wiederfindung: 65 %

Stromausbeute: 20 %

Produktzusammensetzung :

Ladungsmenge [As]	900	1800	2700	3600	4500
Edukt	41 %	34 %	24 %	23 %	23 %
2,4-Dichloranisol	18 %	16 %	11 %	8 %	4 %
3,4-Dichloranisol	11 %	10 %	7 %	5 %	3 %
2-Chloranisol	n.n.	n.n.	< 1 %	< 1 %	< 1 %
3-Chloranisol	n.n.	n.n.	1 %	1 %	1 %
4-Chloranisol	28 %	33 %	45 %	49 %	54 %
Anisol	1 %	7 %	10 %	12 %	14 %

Eduktmenge: 593 mg (2.810 mmol)

Katholyt: 1.0 mol/l NaOH in 80 % MeOH /  
20 % Wasser (v/v)

(Zusatz von 0.1 mol/l NaBr)

Anolyt: 1.0 mol/l NaOH in 80 % MeOH /  
20 % Wasser (v/v)

Kathode: Pb

Anode: Pt

Arbeitsweise: potentiostatisch

Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr

Stromdichte: 407 – 713 A/m<sup>2</sup>

Stromstärke: 0.8 – 1.4 A

Temperatur: 50°C

Theoretische GLM: 1624 As

Experimentelle GLM: 6500 As (24 F)

Zelltyp: Batchzelle

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Wiederfindung: 75 %

Stromausbeute: 11 %

Produktzusammensetzung :

Ladungsmenge [As]	900	1800	2700	4500	6500
Edukt	73 %	58 %	45 %	25 %	18 %
2,4-Dichloranisol	11 %	17 %	20 %	19 %	19 %
3,4-Dichloranisol	9 %	13 %	16 %	15 %	15 %
2-Chloranisol	n.n.	n.n.	n.n.	3 %	3 %
3-Chloranisol	n.n.	n.n.	n.n.	4 %	4 %
4-Chloranisol	6 %	12 %	19 %	32 %	38 %
Anisol	n.n.	n.n.	n.n.	2 %	2 %

Eduktmenge: 625 mg (2.958 mmol)

Katholyt: 1.0 mol/l NaOH in 80 % MeOH /  
20 % Wasser (v/v)

(Zusatz von 0.1 mol/l NaBr)

Anolyt: 1.0 mol/l NaOH in 80 % MeOH /  
20 % Wasser (v/v)

Kathode: Kohlenfasergewebe auf Gestell

Anode: Pt

Arbeitsweise: potentiostatisch

Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr

Stromdichte: 713 – 1273 A/m<sup>2</sup>

Stromstärke: 1.4 – 2.5 A

Temperatur: 50°C

Theoretische GLM: 1712 As

Experimentelle GLM: 14800 As (52 F)

Zelltyp: Batchzelle

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Wiederfindung: 48 %

Stromausbeute: 2 %

Produktzusammensetzung :

Ladungsmenge [As]	3800	5400	7200	10800	14800
Edukt	88 %	77 %	69 %	54 %	41 %
2,4-Dichloranisol	7 %	14 %	18 %	25 %	32 %
3,4-Dichloranisol	5 %	9 %	13 %	19 %	24 %
4-Chloranisol	n.n.	n.n.	n.n.	2 %	3 %

Eduktmenge: 598 mg (2.830 mmol)

Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: galvanostatisch

Stromdichte:

Theoretische GLM: 1638 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 73 %

Produktzusammensetzung :

Ladungsmenge [As]	1800	7200	10800	18000	29000
Edukt	97 %	69 %	44 %	17 %	3 %
2,4-Dichloranisol	2 %	16 %	27 %	37 %	34 %
3,4-Dichloranisol	1 %	15 %	26 %	36 %	34 %
2-Chloranisol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 1 %
3-Chloranisol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2 %
4-Chloranisol	n.n.	n.n.	3 %	9 %	25 %
Anisol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1 %

Eduktmenge: 250 mg (1.182 mmol)

Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Kathode: Kohlefasergewebe

Arbeitsweise: galvanostatisch

Stromdichte: 1528 A/m<sup>2</sup>

Theoretische GLM: 684 As

Zelltyp: Batchzelle (aufrecht)

Kathodenraum: 300 ml

Trennung durch G3-Fritte

Wiederfindung: 86 %

Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Anode: Pt

Stromstärke: 2 A

Experimentelle GLM: 29000 As (106 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 2 %

Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Anode: Pt

Stromstärke: 3 A

Experimentelle GLM: 21600 As (189 F)

Anodenraum (innen): 150 ml

Stromausbeute: 1 %

Produktzusammensetzung :

Ladungsmenge [As]	5400	10800	16200	21600
Edukt	44 %	29 %	21 %	16 %
2,4-Dichloranisol	21 %	26 %	28 %	29 %

3,4-Dichloranisol	23 %	29 %	32 %	32 %
2-Chloranisol	n.n.	n.n.	n.n.	< 1 %
3-Chloranisol	1 %	1 %	1 %	2 %
4-Chloranisol	11 %	15 %	18 %	20 %
Anisol	n.n.	n.n.	n.n.	< 1 %

Eduktmenge: 100 mg (0.4724 mmol)

Katholyt: 1.0 mol/l KOH in  
75 % MeOH / 25 % Wasser (v/v)

Kathode: Pb

Arbeitsweise: galvanostatisch

Stromdichte: 1528A/m<sup>2</sup>

Theoretische GLM: 274 As

Zelltyp: Batchzelle (aufrecht)

Kathodenraum: 300 ml

Trennung durch G3-Fritte

Wiederfindung: 75 %

Produktzusammensetzung :

Ladungsmenge [As]	3600	7200	14400	18000	21600	32400
Edukt	70 %	45 %	16 %	10 %	6 %	2 %
2,4-Dichloranisol	7 %	10 %	11 %	10 %	10 %	11 %
3,4-Dichloranisol	8 %	12 %	13 %	12 %	12 %	13 %
2-Chloranisol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1 %
3-Chloranisol	n.n.	4 %	7 %	8 %	9 %	9 %
4-Chloranisol	15 %	29 %	52 %	59 %	63 %	62 %
Anisol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2 %

Anolyt: 1.0 mol/l KOH in

75 % MeOH / 25 % Wasser (v/v)

Anode: Pt

Stromstärke: 3 A

Experimentelle GLM: 32400 As (711 F)

Anodenraum (innen): 150 ml

Stromausbeute: 0.5 %

### 10.5.3 Elektrolysen von Pentachloranisol

Eduktmenge: 123 mg (0.438 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 423 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 62 %

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Anode: Pt

Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr

Stromstärke: 1.4 - 1.6 A

Experimentelle GLM: 3600 As (85 F)

Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 10 %

Produktzusammensetzung :

Ladungsmenge [As]	720	1800	2700	3600
Edukt	36 %	5 %	n.n.	n.n.
2,3,4,5-Tetrachloranisol	2 %	< 1 %	n.n.	n.n.
2,3,4,6-Tetrachloranisol	3 %	2 %	n.n.	n.n.
2,3,5,6-Tetrachloranisol	2 %	1 %	n.n.	n.n.

2,3,5-Trichloranisol	1 %	1 %	n.n.	n.n.
2,4,5-Trichloranisol	5 %	3 %	n.n.	n.n.
Summe 2,4,6-Trichloranisol / 2,4-Dichloranisol	5 %	4 %	1 %	< 1 %
3,4-Dichloranisol	2 %	3 %	< 1 %	< 1 %
2,5-Dichloranisol	3 %	3 %	1 %	n.n.
2-Chloranisol	3 %	6 %	6 %	5 %
3-Chloranisol	7 %	13 %	16 %	14 %
4-Chloranisol	26 %	47 %	56 %	51 %
4-Chlordihydroanisol	n.n.	n.n.	< 1 %	2 %
Anisol	2 %	9 %	18 %	26 %

**MS:**

4-Chlordihydroanisol

m/z (%) = 147(1), 146(10), 145(5), 144(37, M<sup>+</sup>), 143(6), 142(2), 129(3), 128(3), 114(11), 109(80, M<sup>+</sup> - Cl), 108(20), 101(13), 99(7), 94(35), 79(23), 78(22), 77(71), 65(100).

Eduktmenge: 51 mg (0.0.182 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 176 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: n.b.

Produktzusammensetzung :

Analyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Anode: Pt

Arbeitspotential: - 1.10 V vs Ag/AgBr

Stromstärke: 80 -100 mA

Experimentelle GLM: 1000 As (57 F)

Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 10 %

Ladungsmenge [As]	180	360	580	1000
Edukt	58 %	33 %	12 %	5 %
2,3,4,5-Tetrachloranisol	1 %	2 %	1 %	< 1 %
2,3,4,6-Tetrachloranisol	2 %	3 %	2 %	1 %
2,3,5,6-Tetrachloranisol	1 %	1 %	1 %	< 1 %
2,3,5-Trichloranisol	1 %	1 %	2 %	1 %
2,4,5-Trichloranisol	6 %	8 %	7 %	4 %
Summe 2,4,6-Trichloranisol / 2,4-Dichloranisol	14 %	21 %	26 %	21 %
3,4-Dichloranisol	7 %	11 %	13 %	12 %
2,5-Dichloranisol	6 %	10 %	13 %	13 %
2-Chloranisol	n.n.	1 %	2 %	2 %
3-Chloranisol	n.n.	n.n.	2 %	5 %
4-Chloranisol	4 %	7 %	17 %	31 %

## 10.6 Elektrolysen chlorierter Phenole

### 10.6.1 Elektrolysen der Monochlorphenole

Die drei isomeren Chlorphenole wurden als Gemisch elektrolysiert. Die Bestimmung der Produktverteilung erfolgte gaschromatographisch als Anisolderivate. Die Gesamtausbeute Phenol entspricht dem Gesamtumsatz der Elektrolyse, die Umsätze der einzelnen Isomere wurden aus der Produktverteilung berechnet.

Eduktmenge:

	Elektrolyse I	Elektrolyse II
2-Chlorphenol	99 mg (0.769 mmol)	105 mg (0.814 mmol)
3-Chlorphenol	105 mg (0.813 mmol)	99 mg (0.772 mmol)
4-Chlorphenol	115 mg (0.797 mmol)	110 mg (0.858 mmol)
Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH		Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH
Kathode: Pb		Anode: Pt
Arbeitsweise: galvanostatisch		Stromstärke: 2.0 A
Theoretische GLM: 488 As		Experimentelle GLM: 21600 As (44 F)
Zelltyp: Batchzelle		Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)
Wiederfindung: I: 60 % / II: 83 %		Stromausbeute: I: 0.3 % / II: 0.3 %
Gesamtausbeute:		I: 12 % / II: 12 % Phenol
Umsatz (ber. auf Einzelkomponenten):		
	Elektrolyse I	Elektrolyse II
2-Chlorphenol	18 %	24 %
3-Chlorphenol	15 %	14 %
4-Chlorphenol	3 %	2 %

### 10.6.2 Elektrolysen der Dichlorphenole

#### ***3,4-Dichlorphenol***

Eduktmenge: 200 mg (1.227 mmol)

Katholyt:

0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Wasser

Kathode: Pb

Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 474 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 71 %

Anolyt:

0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Wasser

Anode: Pt

Stromstärke: 3.0 A

Experimentelle GLM: 72000 As (608 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 0.3 %

## Produktzusammensetzung:

Ladungsmenge [As]	9000	27000	45000	63000	72000
Edukt	73 %	56 %	41 %	32 %	24 %
3-/4-Chlorphenol	27 %	44 %	54 %	63 %	68 %
Phenol	n.n.	n.n.	5 %	8 %	8 %

Produktverhältnis 3-CP:4-CP nach Gesamtaufarbeitung (bestimmt als Anisolderivate): 1:2.4

Eduktmenge: 100 mg (0.614 mmol)

Katholyt:

0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Wasser

Kathode: Pb

Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 237 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 91 %

Produktzusammensetzung:

Ladungsmenge [As]	5400	10800	16200	21600	43200
Edukt	52 %	27 %	11 %	5 %	n.n.
3-/4-Chlorphenol	42 %	62 %	72 %	74 %	55 %
Phenol	6 %	11 %	17 %	21 %	45 %

Produktverhältnis 3-CP:4-CP nach Gesamtaufarbeitung (bestimmt als Anisolderivate): 1:2.4

Eduktmenge: 100 mg (0.614 mmol)

Katholyt:

0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Wasser

Kathode: Kohlefaserbündel

Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 237 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 76 %

Produktzusammensetzung [%]:

Ladungsmenge [As]	10800	21600	32400	43200
Edukt	48 %	22 %	13 %	8 %
3-/4-Chlorphenol	49 %	71 %	79 %	82 %
Phenol	n.n.	5 %	8 %	8 %

Produktverhältnis 3-CP:4-CP nach Gesamtaufarbeitung (bestimmt als Anisolderivate): 1:8.1

Eduktmenge: 100 mg (0.614 mmol)

Katholyt:

0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Wasser

Kathode: Kohlefaser (auf Glasgestell)

Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 237 As

Zelltyp: Batchzelle

Anolyt:

0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Wasser

Anode: Pt

Stromstärke: 3.0 A

Experimentelle GLM: 32400 As (547 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Wiederfindung: 69 %	Stromausbeute: 0.2 %		
Produktzusammensetzung [%]:			
Ladungsmenge [As]	10800	21600	32400
Edukt	68 %	56 %	43 %
3-/4-Chlorphenol	30 %	40 %	50 %
Phenol	2 %	3 %	7 %
Produktverhältnis 3-CP:4-CP nach Gesamtaufarbeitung (bestimmt als Anisolderivate): 1:4.4			

Eduktmenge: 100 mg (0.614 mmol)			
Katholyt:	Anolyt:		
0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Wasser	0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Wasser		
Kathode: Kohlefaserbündel (auf Glasgestell)	Anode: Pt		
Arbeitsweise: galvanostatisch	Stromstärke: 3.0 A		
Theoretische GLM: 237 As	Experimentelle GLM: 21600 As (364 F)		
Zelltyp: Batchzelle	Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)		
Wiederfindung: 73 %	Stromausbeute: 0.2 %		
Produktzusammensetzung [%]:			
Ladungsmenge [As]	5400	10800	21600
Edukt	77 %	70 %	59 %
3-/4-Chlorphenol	23 %	30 %	41 %
Produktverhältnis 3-CP:4-CP nach Gesamtaufarbeitung (bestimmt als Anisolderivate): 1:4.2			

### ***2,4-Dichlorphenol***

Eduktmenge: 100 mg (0.611 mmol)						
Katholyt:	Anolyt:					
1.0 mol/l NaOH / 1.0 mol/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Wasser	1.0 mol/l NaOH / 1.0 mol/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Wasser					
Kathode: Kohlefasergewebe	Anode: Pt					
Arbeitsweise: galvanostatisch	Stromstärke: 3.0 A					
Theoretische GLM: 236 As	Experimentelle GLM: 43200 As (733 F)					
Zelltyp: Batchzelle	Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)					
Wiederfindung: 81 %	Stromausbeute: 0.3 %					
Produktzusammensetzung [%]:						
Ladungsmenge [As]	5400	10800	16200	21600	27000	43200
Edukt	74 %	53 %	41 %	33 %	27 %	11 %
2-Chlorphenol	1 %	3 %	3 %	3 %	3 %	4 %
4-Chlorphenol	21 %	40 %	51 %	57 %	64 %	76 %
Phenol	3 %	5 %	5 %	6 %	6 %	9 %

**2,3-Dichlorphenol**

Eduktmenge: 107 mg (0.655 mmol)

Katholyt:

1.0 mol/l NaOH / 1.0 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Wasser

Kathode: Kohlefasergewebe

Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 253 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 82 %

Produktzusammensetzung:

Anolyt:

1.0 mol/l NaOH / 1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Wasser

Anode: Pt

Stromstärke: 3.0 A

Experimentelle GLM: 43200 As (683 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 0.1 %

Ladungsmenge [As]	5400	10800	21600	32400	43200
Edukt	88%	84 %	77 %	70 %	66 %
2-Chlorphenol	6 %	8 %	12 %	15 %	17 %
3-Chlorphenol	4 %	5 %	7 %	9 %	10 %
Phenol	2 %	3 %	4 %	6 %	7 %

**3,5-Dichlorphenol**

Eduktmenge: 200 mg (1.227 mmol)

Katholyt:

0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Wasser

Kathode: Pb

Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 474 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 57 %

Produktzusammensetzung:

Anolyt:

0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Wasser

Anode: Pt

Stromstärke: 5.0 A

Experimentelle GLM: 72000 As (608 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 0.1 %

Ladungsmenge [As]	72000
Edukt	57 %
3-Chlorphenol	41 %
Phenol	2 %

Eduktmenge: 100 mg (0.614 mmol)

Katholyt:

0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Wasser

Kathode: Kohlefaserbündel (auf Glasgestell)

Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 237 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: nicht bestimmt

Produktzusammensetzung:

Anolyt:

0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Wasser

Anode: Pt

Stromstärke: 3.0 A

Experimentelle GLM: 43200 As (729 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 0.1 %

Ladungsmenge [As]	10800	21600	32400	43200	64800
Edukt	78 %	71 %	67 %	57 %	30 %
3-Chlorphenol	21 %	28 %	32 %	41 %	62 %
Phenol	1 %	1 %	1 %	2 %	8 %

## 10.6.3 Elektrolysen der Trichlorphenole

**2,3,4-Trichlorphenol**

Eduktmenge: 101 mg (0.513 mmol)

Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 296 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 66 % (als Anisolderivate)

Produktzusammensetzung:

Edukt	1 %
2,4-Dichlorphenol	9 %
2-Chlorphenol	6 %
3-Chlorphenol	2 %
4-Chlorphenol	68 %
Phenol	14 %

Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Anode: Pt

Stromstärke: 2.0 A

Experimentelle GLM: 14400 As (292 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 1.3 %

Eduktmenge: 107 mg (0.542 mmol)

Katholyt:

0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Wasser

Kathode: Kohlefaserbündel (auf Glasgestell)

Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 314 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 54 %

Produktzusammensetzung:

Ladungsmenge [As]	2700	5400	10800	16200	21600	27000	32400
Edukt	76 %	50 %	27 %	17 %	10 %	6 %	6 %
2,4-Dichlorphenol	16 %	32 %	48 %	55 %	59 %	59 %	53 %
3,4-Dichlorphenol	2 %	6 %	8 %	9 %	9 %	10 %	11 %
2,3-Dichlorphenol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2 %
2-Chlorphenol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3 %
3-/4-Chlorphenol	4 %	10 %	13 %	16 %	18 %	21 %	21 %
Phenol	2 %	2 %	3 %	3 %	4 %	4 %	4 %

Anolyt:

0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Wasser

Anode: Pt

Stromstärke: 3.0 A

Experimentelle GLM: 32400 As (620 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 0.5 %

Endaufarbeitung: 3-Chlorphenol 1 %, 4-Chlorphenol 20 % (GC als Anisolderivate)

**2,4,6-Trichlorphenol**

Eduktmenge: 201 mg (1.020 mmol)

Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 590 As

Zelltyp: Batchzelle horizontal

Wiederfindung: 62 %

Produktzusammensetzung:

Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Anode: Pt

Stromstärke: 2.0 A

Experimentelle GLM: 14400 As (146 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 2 %

Ladungsmenge [As]	1800	3600	6000	8400	10200	12000	14400
Edukt	56 %	26 %	11 %	6 %	4 %	3 %	3 %
2,4-Dichlorphenol	33 %	46 %	47 %	40 %	37 %	35 %	33 %
2-Chlorphenol	n.n.	n.n.	n.n.	9 %	10 %	9 %	10 %
4-Chlorphenol	11 %	28 %	42 %	45 %	49 %	53 %	51 %
Phenol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3 %

Eduktmenge: 134 mg (0.681 mmol)

Katholyt:

0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Wasser

Kathode: Kohlefasergewebe (auf Glasgestell)

Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 394 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 78 %

Produktzusammensetzung:

Anolyt:

0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Wasser

Anode: Pt

Stromstärke: 3.0 A

Experimentelle GLM: 43200 As (658 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 0.4 %

Ladungsmenge [As]	5400	10800	16200	21600	32400	43200
Edukt	71 %	68 %	55 %	51 %	48 %	43 %
2,4-Dichlorphenol	21 %	22 %	26 %	32 %	34 %	39 %
2-Chlorphenol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4-Chlorphenol	6 %	7 %	13 %	12 %	13 %	13 %
Phenol	2 %	3 %	5 %	5 %	5 %	5 %

## 10.6.4 Elektrolysen der Tetrachlorphenole

**2,3,5,6-Tetrachlorphenol**

Eduktmenge: 156 mg (0.673 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 520 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: n. b.

Produktzusammensetzung:

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Anode: Pt

Arbeitspotential: -1.70 V/ -2.20 V vs Ag/AgBr

Stromstärke: 50 - 90 mA / 200 - 300 mA

Experimentelle GLM: 2300 As (36 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 5 %

Ladungsmenge [As]	400	720	950	1300	1800	2300
Potential [V vs Ag/AgBr]	-1.70	-1.70	-1.70	-2.20	-2.20	-2.20
Edukt	89 %	83 %	82 %	57 %	28 %	16 %
2,3,6-Trichlorphenol	9 %	13 %	14 %	22 %	31 %	33 %
2,3,5-Trichlorphenol	n.n.	< 1 %	< 1 %	1 %	2 %	2 %
2,3-Dichlorphenol	2 %	3 %	3 %	13 %	24 %	29 %
2,6-Dichlorphenol	n.n.	n.n.	n.n.	4 %	8 %	12 %
2-Chlorphenol	n.n.	n.n.	n.n.	3 %	6 %	7 %
3-Chlorphenol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1 %

**2,3,4,6-Tetrachlorphenol**

Eduktmenge: 153 mg (0.661 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 510 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: n. b.

Produktzusammensetzung:

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Anode: Pt

Arbeitspotential: -1.70 V/ -2.20 V vs Ag/AgBr

Stromstärke: 50 - 70 mA / 370 - 440 mA

Experimentelle GLM: 2300 As (36 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 5 %

Ladungsmenge [As]	360	720	950	1300	1800	2300
Potential [V vs Ag/AgBr]	-1.70	-1.70	-1.70	-2.20	-2.20	-2.20
Edukt	71 %	51 %	40 %	18 %	14 %	4 %
2,4,6-Trichlorphenol	23 %	33 %	41 %	46 %	41 %	39 %
2,3,6-Trichlorphenol	3 %	5 %	6 %	7 %	6 %	5 %
2,4,5-Trichlorphenol	n.n.	4 %	5 %	5 %	5 %	3 %
2,4-Dichlorphenol	3 %	5 %	6 %	16 %	20 %	27 %
2,6-Dichlorphenol	n.n.	< 1 %	< 1 %	5 %	8 %	11 %
2,3- / 2,5-Dichlorphenol	n.n.	n.n.	n.n.	3 %	4 %	7 %
2-Chlorphenol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2 %	3 %

## 10.6.5 Elektrolysen von Pentachlorphenol

Eduktmenge: 153 mg (0.575 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 555 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 77 %

Produktzusammensetzung:

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Anode: Pt

Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr

Stromstärke: 0.5 - 0.7 A

Experimentelle GLM: 3600 As (69 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 8 %

Ladungsmenge [As]	900		2700		3600	
	GC	CE	GC	CE	GC	CE
Edukt	62 %	46 %	n.n.	9 %	n.n.	4 %
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	7 %	11 %	8 %	9 %	4 %	7 %
2,3,5,6-Tetrachlorphenol	2 %	6 %	3 %	6 %	2 %	5 %
2,4,5-Trichlorphenol	1 %	1 %	1 %	2 %	1 %	2 %
2,3,5-Trichlorphenol	< 1 %	< 1 %	< 1 %	1 %	< 1 %	1 %
2,4,6-Trichlorphenol	9 %	12 %	21 %	19 %	21 %	20 %
2,3,6-Trichlorphenol	6 %	8 %	16 %	12 %	14 %	11 %
2,3-Dichlorphenol <sup>*)</sup>	*)	3 %	*)	5 %	*)	5 %
2,4-Dichlorphenol	4 %	5 %	17 %	13 %	20 %	17 %
2,5-Dichlorphenol <sup>*)</sup>	4 % <sup>*)</sup>	3 %	13 % <sup>*)</sup>	7 %	15 % <sup>*)</sup>	8 %
2,6-Dichlorphenol	3 %	2 %	14 %	11 %	15 %	12 %
2-Chlorphenol	1 %	2 %	6 %	6 %	7 %	8 %

<sup>\*)</sup> Bei der GC-Analytik wurden 2,3- und 2,5-Dichlorphenol nicht getrennt, die Summe beider Komponenten ist unter 2,5-Dichlorphenol aufgeführt.

Eduktmenge: 156 mg (0.0.584 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 563 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: n. b.

Produktzusammensetzung (GC) :

Edukt 52 %, 2,3,5,6-Tetrachlorphenol 26 %, 2,3,4,6-Tetrachlorphenol 13 %, 2,4,6-Trichlorphenol 5 %, 2,3,6-Trichlorphenol 1 %, 2,4,5-Trichlorphenol &lt; 1 %, 2,4-Dichlorphenol &lt; 1 %

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Anode: Pt

Arbeitspotential: -1.50 V vs Ag/AgBr

Stromstärke: 40 – 50 mA

Experimentelle GLM: 1250 As (22 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 5 %

Eduktmenge: 156 mg (0.587 mmol)

Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 566 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 74 %

Produktzusammensetzung (CE-Analytik):

Ladungsmenge [As]	900	1800	3200	4000	5400
Edukt	34 %	13 %	4 %	2 %	< 1 %
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	9 %	7 %	5 %	4 %	2 %
2,3,5,6-Tetrachlorphenol	6 %	6 %	5 %	4 %	3 %
2,4,5-Trichlorphenol	8 %	11 %	12 %	13 %	13 %
2,3,5-Trichlorphenol	1 %	2 %	2 %	2 %	2 %
2,4,6-Trichlorphenol	6 %	9 %	11 %	11 %	11 %
2,3,6-Trichlorphenol	1 %	1 %	2 %	2 %	1 %
2,3-Dichlorphenol	2 %	3 %	4 %	4 %	4 %
2,4-Dichlorphenol	18 %	25 %	28 %	30 %	30 %
2,5-Dichlorphenol	5 %	8 %	9 %	9 %	9 %
2,6-Dichlorphenol	2 %	3 %	3 %	3 %	4 %
2-Chlorphenol	4 %	5 %	9 %	6 %	6 %
4-Chlorphenol	4 %	6 %	6 %	7 %	7 %
Phenol	n.n.	n.n.	n.n.	3 %	6 %

Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Anode: Pt

Stromstärke: 0.25 A

Stromdichte: 127 A/m<sup>2</sup>

Experimentelle GLM: 5400 As (95 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 6 %

Eduktmenge: 144 mg (0.541 mmol)

Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 522 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 78 %

Produktzusammensetzung (GC-Analytik):

Edukt 3 %, 2,3,4,6-Tetrachlorphenol 1 %, 2,3,5,6-Tetrachlorphenol 1 %, 2,4,5-Trichlorphenol 2 %, 2,4,6-Trichlorphenol 1 %, 2,4-Dichlorphenol 29 %, 2,5-Dichlorphenol 14 %, 2,6-Dichlorphenol < 1 %, 2-Chlorphenol 15 %, 4-Chlorphenol 28 %, Phenol 4 %

Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Anode: Pt

Stromstärke: 0.50 A

Stromdichte: 255 A/m<sup>2</sup>

Experimentelle GLM: 5400 As (104 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 6 %

## 10.7 Elektrolysen chlorierter Toluole

### 10.7.1 Elektrolysen der Monochlortoluole

Die isomeren Chlortoluole wurden als Gemisch elektrolysiert. Die angegebenen Umsätze beziehen sich auf die Einzelkomponenten., die Stromausbeute bezieht sich auf den Gesamtumsatz. Die Gesamtausbeute an Toluol entspricht dem Gesamtumsatz der Elektrolyse.

Eduktmenge:	2-Chlortoluol	194 mg (1.535 mmol)	
	3-Chlortoluol	207 mg (1.633 mmol)	
	4-Chlortoluol	197 mg (1.555 mmol)	
Katholyt:	0.1 mol/l TEAB / MeOH		Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH
Kathode:	Pb		Anode: Pt
Arbeitsweise:	potentiostatisch		Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr
			Stromstärke: 0,8 - 1.6 A
Theoretische GLM:	911 As		Experimentelle GLM: 9000 As (20 F)
Zelltyp:	Batchzelle		Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)
Wiederfindung:	63 %		Stromausbeute: 7 %
Gesamtausbeute :			64 % Toluol
Umsatz (ber. auf Einzelkomponenten) :	2-Chlortoluol	52 %	
	3-Chlortoluol	70 %	
	4-Chlortoluol	69 %	

Eduktmenge:	2-Chlortoluol	225 mg (1.780 mmol)	
	3-Chlortoluol	205 mg (1.619 mmol)	
	4-Chlortoluol	196 mg (1.545 mmol)	
Katholyt:	0.1 mol/l TEAB / MeOH		Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH
Kathode:	Pb		Anode: Pt
Arbeitsweise:	potentiostatisch		Arbeitspotential: -2.30 V vs Ag/AgBr
			Stromstärke: 0.2 - 1.2 A
Theoretische GLM:	954 As		Experimentelle GLM: 9360 As (20 F)
Zelltyp:	Batchzelle		Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)
Wiederfindung:	66 %		Stromausbeute: 8 %
Gesamtausbeute :			79 % Toluol
Umsatz (ber. auf Einzelkomponenten) :	2-Chlortoluol	71 %	
	3-Chlortoluol	84 %	
	4-Chlortoluol	83 %	

Eduktmenge: 2-Chlortoluol 208 mg (1.641 mmol)  
 3-Chlortoluol 205 mg (1.615 mmol)  
 4-Chlortoluol 199 mg (1.570 mmol)

Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH  
 Kathode: Pb Anode: Pt  
 Arbeitsweise: galvanostatisch Stromstärke: 1.0 A  
 Theoretische GLM: 931 As Experimentelle GLM: 13500 As (29 F)  
 Zelltyp: Batchzelle Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)  
 Wiederfindung: 96 % Stromausbeute: 1.3 %  
 Gesamtausbeute: 18 % Toluol  
 Umsatz (ber. auf Einzelkomponenten):

Ladungsmenge [As]	5400	9000	13500
2-Chlortoluol	5 %	8 %	9 %
3-Chlortoluol	15 %	21 %	25 %
4-Chlortoluol	11 %	13 %	21 %

Eduktmenge: 2-Chlortoluol 214 mg (1.687 mmol)  
 3-Chlortoluol 199 mg (1.574 mmol)  
 4-Chlortoluol 210 mg (1.661 mmol)

Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH  
 Kathode: Pb Anode: Pt  
 Arbeitsweise: galvanostatisch Stromstärke: 1.0 A  
 Theoretische GLM: 950 As Experimentelle GLM: 10800 As (22 F)  
 Zelltyp: Batchzelle Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)  
 Wiederfindung: 84 % Stromausbeute: 1.2 %  
 Gesamtausbeute : 14 % Toluol  
 Umsatz (ber. auf Einzelkomponenten):

Ladungsmenge [As]	5400	9000	13500
2-Chlortoluol	5 %	7 %	7 %
3-Chlortoluol	14 %	20 %	20 %
4-Chlortoluol	10 %	15 %	16 %

## 10.7.2 Elektrolysen der Dichlortoluole

### **2,3-Dichlortoluol**

Eduktmenge: 507 mg (3.150 mmol)  
 Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH  
 Kathode: Pb Anode: Pt  
 Arbeitsweise: potentiostatisch Arbeitspotential: -2.10 V vs Ag/AgBr  
 Stromstärke: 150 – 300 mA  
 Theoretische GLM: 1216 As Experimentelle GLM: 2160 As (7 F)  
 Zelltyp: Batchzelle Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)  
 Wiederfindung: 84 % Stromausbeute: 33 %

Produktzusammensetzung:	Edukt	6 %
	2-Chlortoluol	40 %
	3-Chlortoluol	31 %
	Toluol	23 %

Eduktmenge: 531 mg (3.298 mmol)	Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH
Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH	Anode: Pt
Kathode: Pb	Stromstärke: 1.0 A
Arbeitsweise: galvanostatisch	Experimentelle GLM: 10800 As (34 F)
Theoretische GLM: 1273 As	Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)
Zelltyp: Batchzelle	Stromausbeute: 4 %
Wiederfindung: 76 %	
Produktzusammensetzung:	

Ladungsmenge [As]	1800	3600	10800
Edukt	76 %	70 %	49 %
2-Chlortoluol	11 %	15 %	25 %
3-Chlortoluol	4 %	5 %	8 %
Toluol	9 %	10 %	18 %

### 2,4-Dichlortoluol

Eduktmenge: 517 mg (3.211 mmol)	Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH	
Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH	Anode: Pt	
Kathode: Pb	Arbeitspotential: -2.10 V vs Ag/AgBr	
Arbeitsweise: potentiostatisch	Stromstärke: 50 - 140 mA	
Theoretische GLM: 1239 As	Experimentelle GLM: 720 As (2 F)	
Zelltyp: Batchzelle	Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)	
Wiederfindung: 83 %	Stromausbeute: 46 %	
Produktzusammensetzung:	Edukt	46 %
	2-Chlortoluol	6 %
	4-Chlortoluol	48 %
	Toluol	n. n.

Eduktmenge: 550 mg (3.416 mmol)	Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH
Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH	Anode: Pt
Kathode: Pb	Stromstärke: 0.5 A
Arbeitsweise: galvanostatisch	Experimentelle GLM: 10800 As (33 F)
Theoretische GLM: 1318 As	Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)
Zelltyp: Batchzelle	Stromausbeute: 3 %
Wiederfindung: 72 %	
Produktzusammensetzung:	

Ladungsmenge [As]	1800	3600	10800
Edukt	68 %	56 %	47 %
2-Chlortoluol	20 %	27 %	32 %
4-Chlortoluol	12 %	16 %	19 %
Toluol	n.n.	< 1 %	2 %

### ***3,4-Dichlortoluol***

Eduktmenge: 511 mg (3.171 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 1224 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 77 %

Produktzusammensetzung:

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Anode: Pt

Arbeitspotential: -2.10 V vs Ag/AgBr

Stromstärke: 50 - 210 mA

Experimentelle GLM: 1440 As (5 F)

Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 30 %

Edukt	36 %
3-Chlortoluol	12 %
4-Chlortoluol	46 %
Toluol	4 %

Eduktmenge: 509 mg (3.162 mmol)

Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 1223 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 77 %

Produktzusammensetzung:

Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Anode: Pt

Stromstärke: 1.0 A

Experimentelle GLM: 10800 As (35 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 5 %

Ladungsmenge [As]	1800	3600	10800
Edukt	70 %	56 %	36 %
3-Chlortoluol	10 %	15 %	21 %
4-Chlortoluol	13 %	19 %	26 %
Toluol	7 %	10 %	17 %

## 10.7.3 Elektrolysen der Trichlortoluole

**2,3,4-Trichlortoluol**

Eduktmenge: 201 mg (1.027 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 594 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 81 %

Produktzusammensetzung:

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Anode: Pt

Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr

Stromstärke: 0.2 - 0.4 A

Experimentelle GLM: 3600 As (36 F)

Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 12 %

Ladungsmenge [As]	360	1800	3600
Edukt	36 %	n.n.	n.n.
2,4-Dichlortoluol	18 %	6 %	n.n.
2-Chlortoluol	6 %	12 %	12 %
3-Chlortoluol	2 %	5 %	5 %
4-Chlortoluol	32 %	64 %	60 %
Toluol	6 %	13 %	23 %

Eduktmenge: 201 mg (1.027 mmol)

Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 594 As

Zelltyp: Batchzelle horizontal

Wiederfindung: 77 %

Produktzusammensetzung:

Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Anode: Pt

Stromstärke: 1.0 A

Experimentelle GLM: 3600 As (36 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 5 %

Ladungsmenge [As]	360	1800	3600
Edukt	73 %	19 %	8 %
2,4-Dichlortoluol	15 %	43 %	55 %
3,4-Dichlortoluol	< 1 %	1 %	1 %
2,3-Dichlortoluol	1 %	3 %	3 %
2-Chlortoluol	5 %	16 %	16 %
3-Chlortoluol	< 1 %	2 %	2 %
4-Chlortoluol	4 %	12 %	12 %
Toluol	1 %	3 %	3 %

**2,4,5-Trichlortoluol**

Eduktmenge: 202 mg (1.036 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 600 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 71 %

Produktzusammensetzung:

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Anode: Pt

Arbeitspotential: -1.65 V / -2.20 V vs Ag/AgBr

Stromstärke: 60 - 250 mA

Experimentelle GLM: 1800 As (18 F)

Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 20 %

Ladungsmenge [As]	180	360	720	1080	1440	1800
Potential [V vs Ag/AgBr]	-1.65	-1.65	-2.00	-2.00	-2.00	-2.00
Edukt	71 %	51 %	18 %	13 %	5 %	n.n.
2,4-Dichlortoluol	11 %	18 %	13 %	10 %	6 %	4 %
3,4-Dichlortoluol	3 %	5 %	4 %	3 %	2 %	1 %
2,5-Dichlortoluol	12 %	21 %	16 %	14 %	9 %	6 %
2-Chlortoluol	< 1 %	2 %	14 %	17 %	23 %	26 %
3-Chlortoluol	< 1 %	< 1 %	11 %	14 %	19 %	21 %
4-Chlortoluol	1 %	2 %	20 %	25 %	33 %	37 %
Toluol	n.n	n.n	3 %	3 %	3 %	4 %

**2,4,6-Trichlortoluol**

Eduktmenge: 204 mg (1.042 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 603 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 69 %

Produktzusammensetzung:

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Anode: Pt

Arbeitspotential: -1.65 V / -2.20 V vs Ag/AgBr

Stromstärke: 20 - 200 mA

Experimentelle GLM: 1800 As (18 F)

Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 19 %

Ladungsmenge [As]	180	360	720	1080	1440	1800
Potential [V vs Ag/AgBr]	-1.65	-1.65	-2.00	-2.00	-2.00	-2.00
Edukt	75 %	53 %	25 %	11 %	5 %	2 %
2,6-Dichlortoluol <sup>*)</sup>	16 %	33 %	38 %	32 %	26 %	19 %
2,4-Dichlortoluol <sup>*)</sup>	5 %	8 %	11 %	9 %	8 %	6 %
2-Chlortoluol	3 %	4 %	17 %	29 %	38 %	45 %
4-Chlortoluol	1 %	2 %	9 %	18 %	23 %	28 %

<sup>\*)</sup> Trennung von 2,4-/2,6-Dichlortoluol schlecht. Zuordnung erfolgte durch Co-Injektion auf GC-Säule SE-54.

## 10.8 Elektrolysen chlorierter Dibenzofurane und Dibenzo-*p*-dioxine

### 10.8.1 Elektrolysen der Monochlordibenzofurane

#### **2-Chlordibenzofuran**

Eduktmenge: 100 mg (0.491 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 95 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 90 %

Produktzusammensetzung:

Edukt 17 %, 2-Chlor-1,4-dihydrodibenzofuran 24 %, Summe Tetrahydrodibenzofurane 26 %, 1,4-Dihydrodibenzofuran 28 %, Dibenzofuran 1 %

**MS:**

*2-Chlor-1,4-dihydrodibenzofuran*

$m/z$  (%) = 206(14), 204(53), 202(14), 170(11), 169(100), 168(25), 141(20), 139(18), 115(9), 102(3), 84(5), 71(4), 70(9), 69(2).

*1,4-Dihydrodibenzofuran*

$m/z$  (%) = 170 (100,  $M^+$ ), 169 (91), 168 (12), 155 ( 2), 142 (10), 141 ( 36), 139 (16), 115 (19), 102 ( 2), 89 (5), 87 (2), 85(4), 84(4), 71(5), 70 (8), 63 (6).

Eduktmenge: 102 mg (0.501 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 97 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 80 %

Produktzusammensetzung:

2-Chlor-1,4-dihydrodibenzofuran 45 %. 1,4-Dihydrodibenzofuran 44 %, Dibenzofuran 2 %.  
Summe Tetrahydrodibenzofurane 9 %.

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Anode: Pt

Arbeitspotential: -2.2 V vs Ag/AgBr

Stromstärke: 500 - 800 mA

Experimentelle GLM: 10800 As (228 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 1 %

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Anode: Pt

Arbeitspotential: -2.0 V vs Ag/AgBr

Stromstärke: 240 - 500 mA

Experimentelle GLM: 5400 As (112 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 1 %

Eduktmenge: 99 mg (0.500 mmol)  
 Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH  
 Kathode: Pb  
 Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 94 As  
 Zelltyp: Batchzelle  
 Wiederfindung: 75 %  
 Produktzusammensetzung :

Edukt 31 %, 2-Chlor-1,4-dihydrodibenzofuran 32 %, Summe Tetrahydrodibenzofurane 2 %, 1,4-Dihydrodibenzofuran 16 %, Dibenzofuran 19 %

Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH  
 Anode: Pt  
 Stromstärke: 500 mA  
 Stromdichte: 255 A/m<sup>2</sup>  
 Experimentelle GLM: 5400 As (115 F)  
 Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)  
 Stromausbeute: 0.6 %

### **3-Chlordibenzofuran**

Eduktmenge: 500 mg (2.455 mmol)  
 Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH  
 Kathode: Pb  
 Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 474 As  
 Zelltyp: Batchzelle  
 Wiederfindung: 79 %  
 Produktzusammensetzung:

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH  
 Anode: Pt  
 Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr  
 Stromstärke: 500 - 900 mA  
 Experimentelle GLM: 7200 As (30 F)  
 Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)  
 Stromausbeute: 3 %

Ladungsmenge [As]	1000	2000	4000	5400	7200
Edukt	38 %	8 %	<1 %	n.n.	n.n.
Dibenzofuran	19 %	14 %	4 %	2 %	2 %
1,4-Dihydrodibenzofuran	41 %	76 %	92 %	94 %	92 %
Summe Tetrahydrodibenzofurane	1 %	2 %	3 %	4 %	6 %

Eduktmenge: 101 mg (0.496 mmol)  
 Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH  
 Kathode: Pb  
 Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 96 As  
 Zelltyp: Batchzelle  
 Wiederfindung: 86 %  
 Produktzusammensetzung:

Edukt 4 %, Dibenzofuran 72 %, 1,4-Dihydrodibenzofuran 24 %

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH  
 Anode: Pt  
 Arbeitspotential: -1.80 V vs Ag/AgBr  
 Stromstärke: 50 - 70 mA  
 Experimentelle GLM: 432 As (9 F)  
 Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)  
 Stromausbeute: 19 %

Eduktmenge: 500 mg (2.456 mmol)  
 Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH  
 Kathode: Kohlenstoffgewebe auf Glasgestell  
 Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 474 As  
 Zelltyp: Batchzelle  
 Wiederfindung: 64 %

Produktzusammensetzung :

Ladungsmenge [As]	1000	3000	5400	7200	12600
Edukt	77 %	55 %	52 %	46 %	38 %
Dibenzofuran	19 %	41 %	41 %	45 %	54 %
1,4-Dihydrodibenzofuran	4 %	4 %	6 %	7 %	8 %
Summe Tetrahydrodibenzofurane	n.n.	n.n.	< 1 %	< 1 %	1 %

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH  
 Anode: Pt  
 Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr  
 Stromstärke: 250 - 1000 mA  
 Experimentelle GLM: 12600 As (53 F)  
 Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)  
 Stromausbeute: 2 %

Eduktmenge: 101 mg (0.496 mmol)  
 Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH  
 Kathode: Pb  
 Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 96 As  
 Zelltyp: Batchzelle  
 Wiederfindung: 96 %

Produktzusammensetzung :

Ladungsmenge [As]	120	240	360	480	720	1080
Edukt	68 %	54 %	42 %	30 %	14 %	7 %
Dibenzofuran	28 %	39 %	48 %	55 %	65 %	62 %
1,4-Dihydrodibenzofuran	4 %	7 %	10 %	14 %	20 %	30 %
Summe Tetrahydrodibenzofurane	n.n.	n.n.	n.n.	< 1 %	< 1 %	1 %

Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH  
 Anode: Pt  
 Stromstärke: 0.2 A  
 Stromdichte: 102 A/m<sup>2</sup>  
 Experimentelle GLM: 1080 As  
 Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)  
 Stromausbeute: 8 %

Eduktmenge: 401 mg (1.969 mmol)

Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 380 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 98 %

Produktzusammensetzung :

Ladungsmenge [As]	450	900	1400	1800	2250	2700	3600
Edukt	64 %	38 %	20 %	9 %	4 %	n.n.	n.n.
Dibenzofuran	26 %	44 %	54 %	56 %	54 %	50 %	40 %
1,4-Dihydrodibenzofuran	9 %	17 %	25 %	34 %	41 %	49 %	59 %
Summe	< 1 %	< 1 %	< 1 %	< 1 %	< 1 %	< 1 %	1 %
Tetrahydrodibenzofurane							

Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Anode: Pt

Stromstärke: 0.5 A

Stromdichte: 255 A/m<sup>2</sup>

Experimentelle GLM: 3600 As (19 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 11 %

### 10.8.2 Elektrolysen von 1,3-Dichlordibenzofuran

Eduktmenge: 50 mg (0.211 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 81 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 79 %

Produktzusammensetzung :

Ladungsmenge [As]	180	360	660	900	1300
Edukt	38 %	27 %	21 %	7 %	7 %
3-Chlordibenzofuran	14 %	16 %	16 %	13 %	13 %
1-Chlordibenzofuran	4 %	3 %	3 %	2 %	2 %
Dibenzofuran	31 %	38 %	40 %	51 %	51 %
1,4-Dihydrodibenzofuran	13 %	16 %	20 %	27 %	27 %

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Anode: Pt

Arbeitspotential: -1.4 V vs Ag/AgBr

Stromstärke: 60 - 70 mA

Experimentelle GLM: 1300 As (64 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 5 %

Eduktmenge: 56 mg (0.234 mmol)  
 Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH  
 Kathode: Pb  
 Arbeitsweise: potentiostatisch

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH  
 Anode: Pt  
 Arbeitspotential: -1.65 V vs Ag/AgBr  
 Stromstärke: 70 - 200 mA  
 Experimentelle GLM: 830 As (37 F)  
 Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)  
 Stromausbeute: 10 %

Theoretische GLM: 90 As  
 Zelltyp: Batchzelle  
 Wiederfindung: 84 %  
 Produktzusammensetzung :

Ladungsmenge [As]	180	360	560	830
Edukt	44 %	18 %	12 %	4 %
3-Chlordibenzofuran	6 %	8 %	7 %	4 %
1-Chlordibenzofuran	2 %	1 %	1 %	1 %
Dibenzofuran	30 %	47 %	47 %	47 %
1,4-Dihydrodibenzofuran	17 %	25 %	32 %	43 %

Eduktmenge: 100 mg (0.422 mmol)  
 Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH  
 Kathode: Pb  
 Arbeitsweise: potentiostatisch

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH  
 Anode: Pt  
 Arbeitspotential: -2.00 V vs Ag/AgBr  
 Stromstärke: 80 - 200 mA  
 Experimentelle GLM: 1080 As (27 F)  
 Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)  
 Stromausbeute: 14 %

Theoretische GLM: 163 As  
 Zelltyp: Batchzelle  
 Wiederfindung: 96 %  
 Produktzusammensetzung :

Ladungsmenge [As]	360	720	1080
Edukt	40 %	7 %	6 %
3-Chlordibenzofuran	4 %	6 %	6 %
1-Chlordibenzofuran	1 %	1 %	1 %
Dibenzofuran	33 %	41 %	36 %
1,4-Dihydrodibenzofuran	22 %	44 %	50 %
Tetrahydrodibenzofuran	n.n.	1 %	1 %

Eduktmenge: 52 mg (0.217 mmol)  
 Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH  
 Kathode: Pb  
 Arbeitsweise: galvanostatisch

Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH  
 Anode: Pt

Stromstärke: 0.50 A  
 Stromdichte: 255 A/m<sup>2</sup>

Theoretische GLM: 84 As  
 Zelltyp: Batchzelle  
 Wiederfindung: 70 %

Experimentelle GLM: 3600 As (171 F)  
 Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)  
 Stromausbeute: 2 %

Produktzusammensetzung:

Ladungsmenge [As]	450	900	1500	1800	2400	3600
Edukt	28 %	10 %	6 %	4 %	2 %	n.n.
3-Chlordibenzofuran	7 %	6 %	6 %	4 %	4 %	n.n.
1-Chlordibenzofuran	2 %	1 %	1 %	1 %	1 %	n.n.
Dibenzofuran	53 %	69 %	70 %	71 %	72 %	77 %
1,4-Dihydrodibenzofuran	10 %	14 %	17 %	19 %	21 %	23 %

### 10.8.3 Elektrolysen von 2,4,8-Trichlordibenzofuran

Eduktmenge: 275 mg (1.012 mmol)  
 Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH  
 Kathode: Pb  
 Arbeitsweise: potentiostatisch

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH  
 Anode: Pt

Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr  
 Stromstärke: 60 - 220 mA

Theoretische GLM: 586 As  
 Zelltyp: Batchzelle  
 Wiederfindung: 94 %

Experimentelle GLM: 2448 As (25 F)  
 Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)  
 Stromausbeute: 12 %

Produktzusammensetzung:

Dichlortetrahydrodibenzofurane A (24 %), B (14 %), C (5 %);

Dichlordihydrodibenzofuran (3 %);

Monochlortetrahydrodibenzofurane D (17 %), E (6 %), F (4 %);

Hexahydromonochlordibenzofurane G (2 %), H (1 %), I (1 %);

2-Chlor-1,4-dihydrodibenzofuran (16 %), 1,4-Dihydrodibenzofuran (1 %),

Tetrahydrodibenzofuran (2 %)

**MS:**

*Dichlortetrahydrodibenzofurane*

**A:** m/z (%) = 244(8), 243(7), 242(53), 241(12), 240(M<sup>+</sup>, 92), 207(28), 205(100), 177(42), 170(20), 169(34), 168(28), 152(9), 141(58), 139(26), 115(17), 102(7), 89(9), 85(9), 84(8), 70(20).

**B:** Isomer zu A

**C:** m/z (%) = 244(9), 243(6), 242(58), 241(12), 240(M<sup>+</sup>, 93), 207(3), 205(93), 177(5), 170(32), 169(16), 165(29), 152(100), 141(53), 115(13), 102(8), 89(13), 77(13), 65(4), 63(11).

*Dichlordihydrodibenzofuran*

m/z (%) = 242(5), 240(30), 238(M<sup>+</sup>, 74), 205(28), 203(92), 177(9), 175(12), 168(100), 139(30), 102(8), 101(9), 87(11), 70(17), 63(7).

*Monochlortetrahydrodibenzofurane*

**D:** m/z (%) = 209(4), 208(29), 207(17), 206(M<sup>+</sup>, 100), 205(14), 193(7), 191(20), 180(11), 179(11), 178(32), 171(34), 165(23), 152(16), 141(37), 128(17), 115(16), 102(5), 89(8), 77(12), 63(9).

**E:** m/z (%) = 209(3), 208(18), 207(9), 206(M<sup>+</sup>, 63), 171(50), 153(12), 152(12), 143(8), 131(61), 118(100), 107(13), 89(8), 77(13), 65(5), 63(9).

**F:** Isomer zu D und E

*Hexahydromonochlordibenzofurane*

**G:** m/z (%) = 211(4), 210(29), 209(12), 208(18), 207(9), 206(M<sup>+</sup>, 63), 171(50), 153(12), 152(12), 143(8), 131(61), 118(100), 107(13), 89(8), 77(13), 65(5), 63(9).

*Tetrahydrodibenzofuran*

m/z (%) = 173(11), 172(M<sup>+</sup>, 100), 171(26), 157(21), 145(12), 144(54), 131(39), 115(14), 107(34), 94(7), 77(14), 63(7).

Eduktmenge: 140 mg (0.0516 mmol)

Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: galvanostatisch

Temperatur: 50°C

Theoretische GLM: 299 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 90 %

Produktzusammensetzung :

Chlordihydrodibenzofuran A (12 %), B (4 %); Chlortetrahydrodibenzofuran C (3 %), D (1 %); 2-Chlordibenzofuran (3 %), 1,4-Dihydrodibenzofuran (50 %),

Tetrahydrodibenzofurane E (7 %), F (2 %), G (1 %), Dibenzofuran (14 %)

Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH

Anode: Pt

Stromstärke: 500 mA

Stromdichte: 255 A/m<sup>2</sup>

Experimentelle GLM: 12600 As (253 F)

Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 2 %

## 10.8.4 Elektrolysen von Dibenzofuran

Eduktmenge: 200 mg (1.190 mmol)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Kathode: Pb

Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 230 As

Zelltyp: Batchzelle

Wiederfindung: 68 %

Produktzusammensetzung:

Edukt 8 %, 1,4-Dihydrodibenzofuran 79 %, Summe Tetrahydrodibenzofurane 11 %

**MS:**

1,4-Dihydrodibenzofuran

m/z (%) = 170 (100, M<sup>+</sup>), 169 (91), 168 (12), 155 (2), 142 (10), 141 (36), 139 (16), 115 (19), 102 (2), 89 (5), 87 (2), 85(4), 84(4), 71(5), 70 (8), 63 (6).

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Anode: Pt

Arbeitspotential: -2.2 V vs Ag/AgBr

Experimentelle GLM: 10800 As (94 F)

Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)

Stromausbeute: 2 %

Eduktmenge: 500 mg (2.976 mmol)  
 Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH  
 Kathode: Pb  
 Arbeitsweise: potentiostatisch  
 Theoretische GLM: 574 As  
 Zelltyp: Batchzelle  
 Wiederfindung: 78 %  
 Produktzusammensetzung:  
 1,4-Dihydrodibenzofuran 97 %, Summe Tetrahydrodibenzofurane 3 %

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH  
 Anode: Pt  
 Arbeitspotential: -2.3 V vs Ag/AgBr  
 Experimentelle GLM: 10800 As (38 F)  
 Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)  
 Stromausbeute: 5 %

### 10.8.5 Elektrolysen von 2-Chlordibenzo-*p*-dioxin

Eduktmenge: 100 mg (0.457 mmol)  
 Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH  
 Kathode: Pb  
 Arbeitsweise: potentiostatisch  
 Theoretische GLM: 88 As  
 Zelltyp: Batchzelle  
 Wiederfindung: 95 %  
 Produktzusammensetzung :

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH  
 Anode: Pt  
 Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr  
 Stromstärke: 150 - 400 mA  
 Experimentelle GLM: 2800 As (64 F)  
 Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)  
 Stromausbeute: 3 %

Ladungsmenge [As]	850	1700	2160	2800
Edukt	23 %	6 %	n.n.	n.n.
Dibenzo- <i>p</i> -dioxin	77 %	94 %	> 99 %	> 99 %

Eduktmenge: 108 mg (0.494 mmol)  
 Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH  
 Kathode: Pb  
 Arbeitsweise: galvanostatisch  
 Theoretische GLM: 95 As  
 Zelltyp: Batchzelle  
 Wiederfindung: 81 %  
 Produktzusammensetzung :

Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH  
 Anode: Pt  
 Stromstärke: 500 mA  
 Experimentelle GLM: 12200 As (257 F)  
 Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)  
 Stromausbeute: 0.5 %

Ladungsmenge [As]	1800	3600	8600	12200
Edukt	83 %	77 %	58 %	41 %
Dibenzo- <i>p</i> -dioxin	17 %	23 %	42 %	59 %

Eduktmenge: 406 mg (1.848 mmol)  
 Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH  
 Kathode: Pb  
 Arbeitsweise: galvanostatisch

Theoretische GLM: 93 As  
 Zelltyp: Batchzelle  
 Wiederfindung: 93 %

Produktzusammensetzung :

Ladungsmenge [As]	900	1950	2700
Edukt	72 %	56 %	37 %
Dibenzo- <i>p</i> -dioxin	28 %	44 %	63 %

Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH  
 Anode: Pt  
 Stromstärke: 0.50 A  
 Stromdichte: 255 A/m<sup>2</sup>  
 Experimentelle GLM: 2700 As (15 F)  
 Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)  
 Stromausbeute: 8 %

### 10.8.6 Elektrolysen in der Bleitiegelzelle

#### ***Hexachlorbenzol***

Eduktmenge: 53 mg (0.186 mmol)  
 Katholyt: 0.2 mol/l TEAB / MeOH  
 Kathode: Pb-Tiegel  
 Arbeitsweise: potentiostatisch

Theoretische GLM: 216 As  
 Zelltyp: Aufrechte Batchzelle  
 Kathodenraumvolumen: 45 ml  
 Wiederfindung: 57 %

Produktzusammensetzung:

Summe Dichlorbenzole 7 %, Chlorbenzol 84 %, Benzol 9 %

Anolyt: 0.2 mol/l TEAB / MeOH  
 Anode: Pt  
 Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr  
 Stromstärke: 150 - 400 mA  
 Experimentelle GLM: 2200 As (20 F)  
 Trennung durch Glasfritte G4  
 Anodenraumvolumen: 15 ml  
 Stromausbeute: 7 %

#### ***Octachlordibenzo-*p*-dioxin***

Eduktmenge: 40 mg (0.09 mmol)  
 Katholyt: 0.2 mol/l TEAB / MeOH  
 Kathode: Pb-Tiegel  
 Arbeitsweise: potentiostatisch  
 Temperatur: 50°C

Theoretische GLM: 137 As  
 Zelltyp: Aufrechte Batchzelle  
 Kathodenraumvolumen: 45 ml  
 Wiederfindung: 95 % (Extraktion mit Toluol)

Produktzusammensetzung:

Kein Umsatz, Spuren von Dibenzo-*p*-dioxin im Katholytextract nachweisbar.

Anolyt: 0.2 mol/l TEAB / MeOH  
 Anode: Pt  
 Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr  
 Stromstärke: 100 - 400 mA  
 Experimentelle GLM: 4320 As (63 F)  
 Trennung durch Glasfritte G4  
 Anodenraumvolumen: 15 ml  
 Stromausbeute: ---

Eduktmenge: 40 mg (0.09 mmol)	Anolyt: 0.2 mol/l TEAB / EtOH
Katholyt: 0.2 mol/l TEAB / EtOH	Anode: Pt
Kathode: Pb-Tiegel	Arbeitspotential: -2.20 V vs Ag/AgBr
Arbeitsweise: potentiostatisch	Stromstärke: 200 – 300 mA
Temperatur: 60°C	Experimentelle GLM: 7700 As (112 F)
Theoretische GLM: 137 As	Trennung durch Glasfritte G4
Zelltyp: Aufrechte Batchzelle	Anodenraumvolumen: 15 ml
Kathodenraumvolumen: 45 ml	Stromausbeute: ---
Wiederfindung: 90 % (Extraktion mit Toluol)	
Produktzusammensetzung:	
Kein Umsatz, Spuren von Dibenzo-p-dioxin im Katholytextract nachweisbar.	

## 10.9 Elektrolysen von Real-Life-Materialien

Extraktmenge: 411 mg	Anolyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH
Katholyt: 1.0 mol/l KOH / MeOH	Anode: Pt
Kathode: Pb	Stromstärke: 1.0 A
Arbeitsweise: galvanostatisch	Stromdichte: 509 A/m <sup>2</sup>
Experimentelle GLM: 18000 As	Membran: MC 3470 (Fa. Reichelt)
Zelltyp: Batchzelle	
Wiederfindung (Extraktmenge aus alkalischer und saurer Extraktion): 295 mg	

Die Produktzusammensetzung wurde für die Substanzklassen getrennt ermittelt.

143 mg (= 100 %) *Nitrofen*<sup>®</sup> ergaben:  
 2,4-Dichlor-4'-aminodiphenylether 7 mg (6 %), 4-Chlor-4'-aminodiphenylether 75 mg (76 %) und 4-Aminodiphenylether 15 mg (18 %).

12 mg 4-Chlornitrobenzol ergaben 9 mg 4-Chloranilin.

33 mg 2,4,6-Trichlorphenol und 30 mg 2,4-Dichlorphenol ergaben:  
 2,4,6-Trichlorphenol 4 mg, 2,4-Dichlorphenol 34 mg, 2-Chlorphenol (5 mg), 4-Chlorphenol (11 mg), Phenol (0.3 mg).

### MS:

2,4-Dichlor-4'-aminodiphenylether

m/z (%) = 257(3), 255(14), 253(17, M<sup>+</sup>), 219(1), 183(3), 154(3), 147(8), 145(11), 135(4), 133(8), 127(4), 111(11), 109(31), 108(100), 91(6), 85(6), 84(6), 80(75), 75(25), 74(28), 73(15), 65(39), 63(28), 53(28), 52(22).

4-Chlor-4'-aminodiphenylether

m/z (%) = 221(11), 219(44, M<sup>+</sup>), 184(1), 183(1), 156(6), 128(4), 127(3), 111(13), 108(100), 80(47), 75(19), 65(17), 63(10), 53(11), 52(7).

4-Aminodiphenylether

m/z (%) = 186(7), 185(42, M<sup>+</sup>), 169(1), 168(1), 157(6), 156(8), 130(3), 129(4), 128(4), 109(14), 108(100), 92(3), 91(3), 80(94), 77(64), 65(28), 63(17), 53(26), 52(17), 51(42), 50(17).

**4-Chloranilin**

$m/z$  (%) = 130(3), 129(22), 128(8), 127(100,  $M^+$ ), 102(6), 100(19,  $M^+-NH_2$ ), 99(8), 92(28), 91(8), 78(3), 75(8), 74(6), 73(11), 65(56), 63(36).

**10.10 Elektrolysen aliphatischer Haloether**

Eduktmenge: 500 mg (2.10 mmol)

Gemisch aus Bis-(1,3-dichlor-2-propyl)ether (42 %), Bis-(2,3-dichlor-1-propyl)ether (11 %) und 1,3-Dichlor-2-propyl-2,3-dichlor-1-propylether (47 %)

Katholyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Anolyt: 0.1 mol/l TEAB / MeOH

Kathode: Pb

Anode: Pt

Arbeitsweise: potentiostatisch

Arbeitspotential: -2.00 V vs Ag/AgBr

Stromstärke: 0.90 – 1.20 A

Theoretische GLM: 1621 As

Experimentelle GLM: 4320 As (5 F)

Zelltyp: Batchzelle

Membran: MA 3475 (Fa. Reichelt)

Wiederfindung: n.b.

Stromausbeute: 38 %

Produkte:

**MS:**

Komponente A: Diallylether

$m/z$  (%) = 98(4,  $M^+$ ), 97(1), 83(14,  $M^+-CH_3$ ), 69(2), 58(10), 57(15), 56(3), 55(26), 43(100), 42(17), 41(99), 40(6), 39(84).

Komponente B:

$m/z$  (%) = 129(1), 128(3,  $M^+$ ), 99(4), 98(3), 85(27), 84(9), 72(2), 71(26), 70(16), 69(5), 58(5), 57(100), 56(28), 55(19), 43(81), 42(16), 41(52), 40(7), 39(18).

Komponente C:

$m/z$  (%) = 98(1,  $M^+$ ), 97(1), 96(2), 84(4), 83(7,  $M^+-CH_3$ ), 70(5), 69(22), 58(3), 57(15), 56(21), 55(17), 54(21), 42(20), 41(100), 40(11), 39(53).

Komponente D:

$m/z$  (%) = 98(1,  $M^+$ ), 97(1), 85(4), 83(8,  $M^+-CH_3$ ), 70(5), 69(29), 57(20), 56(21), 55(22), 54(29), 43(15), 42(35), 41(100), 40(11), 39(77).

Komponente E:

$m/z$  (%) = 129(1,  $M^+$ ), 99(3), 98(2), 85(20), 84(6), 72(2), 71(29), 70(14), 69(5), 58(4), 57(100), 56(13), 55(11), 54(6), 43(57), 42(13), 41(40), 40(4), 39(13).

Die Anteile der Komponenten variierten bedingt durch die Probenahmetechnik (SPME), auf eine quantitative Angabe wurde daher verzichtet.

***Kontrollexperiment***

200 ml Elektrolytlösung (0.1 mol/l TEAB in MeOH) wurden mit einer GLM von 1800 As gemäß der Standardprozedur elektrolysiert. 500 mg des Tetrachlorpropylethergemisches wurden dann in dem elektrolysierten Katholyten gelöst und stengelassen. Bei nachfolgender Probenahme mittels SPME und GC-Analytik konnte keine Umsetzung festgestellt werden.

## 11 Gefahrenabschätzung und Sicherheitsdaten

In der Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten und Übersichtsartikel über die toxikologischen Wirkungen chlororganischer Substanzen <sup>[59,60]</sup>. Im allgemeinen ist von einem Anstieg der Toxizität mit zunehmendem Chlorgehalt auszugehen. Die Bewertung der mutagenen und cancerogenen Eigenschaften ist für viele Substanzen nicht eindeutig. So sind beispielsweise bei den besonders gut untersuchten chlorierten Phenolderivaten viele Effekte auf Verunreinigungen, z. B. durch PCDD, zurückzuführen.

Für die chlorierten Anisol- und Toluolderivate liegen derartige Untersuchungen nicht vor, die Toxizitäten sollten allerdings ähnlich einzustufen sein.

Die PCDF und PCDD waren Gegenstand zahlreicher toxikologischer Untersuchungen, eine Übersicht gibt Ballschmiter<sup>[9]</sup>.

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

Substanz	Gefahr- symbol	R-/S-Sätze	MAK-Werte	
			mg/m <sup>3</sup>	ml/m <sup>3</sup>
Anisol		R: 10 S: 16-24		
Blei(IV)acetat	T, N	R: 61-E20/22-33-50/53-62 S: 53-45-60-61	0.1	
Bromwasserstoffsäure 47 %	C	R: 34-37 S: 7/9-26-36/37/39-45	6.7	2
2-Chloranisol				
3-Chloranisol		-		
4-Chloranisol		-		
2-Chlorphenol	Xn, N	R: 20/21/22-51/53 S: 28.1-61		
3-Chlorphenol	Xn, N	R: 20/21/22-51/53 S: 28.1-61		
4-Chlorphenol	Xn, N	R: 20/21/22-51/53 S: 28.1-61		
2-Chlortoluol	Xn, N	R: 20-51/53 S: 24/25-61		
3-Chlortoluol				
4-Chlortoluol	Xn, N	R: 20-51/53 S: 24/25-61		
2,3-Dichloranisol		-		
2,6-Dichlor-3-methylanilin				
Dichlormethan	Xn	R: 40 S: 23.2-24/25-36/37		100
2,3-Dichlorphenol	Xi	R: 36/38 S: 26		
2,4-Dichlorphenol	C, N	R: 21/22-34-51/53 S: 26-36/37/39-45-61		
3,4-Dichlorphenol	Xi	R: 36/38 S: 26		
3,5-Dichlorphenol				
2,3-Dichlortoluol				

2,4-Dichlortoluol		-		
3,4-Dichlortoluol		-		
Diethylether	F+, Xn	R: 12-19-22-66-67 S: 9-16-29-33	1200	400
Dimethylsulfat	T+	R: 45-E25-E26-34 S: 53-45		
Ethanol	F	R: 11 S: 7-16		500
Ethylacetat	F, Xi	R: 11-36-66-67 S: 16-26-33		400
n-Hexan	F, Xn, N	R: 11-38-48/20-51/53-62-65-67 S: 9-16-29-33-36/37-61-62	180	50
Kaliumhydroxid	C	R: 22-35 S: 26-36/37/39-45		
Kupfer(II)sulfat	Xn, N	R: 22-36/38-50/53 S: 22-60-61	1	
Methanol	F, T	R: 11-23/24/25-39/23/24/25 S: 7-16-36/37-45	270	200
Methyliodid	T	R: 21-23/25-37/38-40 S: 36/37-38-45		
Natriumhydroxid	C	R: 35 S: 26-37/39-45		
Natriumnitrit	C, T, N	R: 8-25-50 S: 45-61		
Natriumsulfit		-		
Pentachloranisol				
Pentachlorphenol				
n-Pentan	F+, Xn, N	R: 12-51/53-65-66-67 S: 9-16-29-33-61-62	3000	1000
Phenol	T	R: 24/25-34 S: 28.6-45		
Salzsäure 20 %				
Toluol	F, Xn	R: 11-20 S: 16-25-29-33	190	50
2,3,4-Trichloranisol				
2,4,6-Trichlorphenol	Xn, N	R: 22-36/38-40-50/53 S: 36/37-60-61		
Zinn(IV)chlorid	C	R: 34-52/53 S: 7/8-26-45-61		

## 12 Literaturverzeichnis

- [1] B. J. Alloway, D. C. Ayres (Bearb. U. Förstner), *Schadstoffe in der Umwelt - Chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzungen*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford **1996**, 234-255.
- [2] M. Altrogge, Dissertation, Universität Hamburg **1992**.
- [3] T. Anke, *Fungi in Bioremediation in Fungal Biotechnology*, Chapman Hall GmbH Weinheim **1997**.
- [4] M. K. Anwer, D. B. Sherman, J. G. Roney, A. F. Spatola, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1284-1289.
- [5] M. K. Anwer, A. F. Spatola, *Tetrahedron Letters* **1985**, *26*, 1381-1384.
- [6] Application Note 11, Fa. SUPELCO, **1998**.
- [7] C. L. Arthur, K. Pratt, S. Motlagh, J. Pawliszyn, *J. High Res. Chromatogr.* **1992**, *15*, 741-744.
- [8] Autorenkollektiv, *Organikum*, 18. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1990**.
- [9] K. Ballschmiter, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1771-1780.
- [10] K. Ballschmiter, R. Bacher, *Dioxine*, Verlag Chemie, Weinheim **1996**, Kap. 3.
- [11] Bayer AG, Leverkusen, *Chemie mit Chlor - Chancen - Risiken - Perspektiven*, **1995**.
- [12] S. C. Beale, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 279R-300R.
- [13] F. Beck, *Elektroorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim **1974**.
- [14] F. A. Beland, S. O. Farwell, P. R. Callis, R. D. Geer, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *78*, 145-159.
- [15] A. Belkasmoui, J. Simonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1989**, 699-702.
- [16] L. Benedetti, G. B. Gavioli, C. Fontanesi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 329-334.
- [17] P. M. Bersier, L. Carlsson, J. Bersier, *Topics in Current Chemistry* **1994**, *170*, 113-229.
- [18] J. Birch, A. L. Hinde, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3370-3376.
- [19] M. Borsari, C. Fontanesi, G. Gavioli, *Current Topics in Electrochemistry* **1997**, *5*, 167-181.
- [20] R. Q. Brewster, G. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 3144-3146.
- [21] H. C. Brimelow, R. L. Jones, T. P. Metcalfe, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1208-1211.

- [22] G. Bröker, P. Bruckmann, E. Hiester, G. H. M. Krause, U. Quaß in: *Handbuch Dioxine: Quellen, Vorkommen, Analytik* (Hrsg. M. Oehme), Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **1998**, 73-163.
- [23] N. Bunce, S. G. Merica, J. Lipkowski, *Chemosphere* **1997**, *35*, 2719-2726.
- [24] D. R. Burnham, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 897-904.
- [25] J. Casanova, H. R. Rogers, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2408-2410.
- [26] S. N. Chatfield, M. Y. Croft, T. Dang, E. J. Murby, G. Y. F. Yu, R. J. Wells, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 945-951.
- [27] T. Colborn, D. Dumanoski, J. P. Myers, *Die bedrohte Zukunft (Orig. Our stolen future)*, Verlag Droemer Knauer, München **1996**.
- [28] D. C. De Jongh, D. A. Brent, R. Y. Van Fossen, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1469-1470.
- [29] Degussa-Verfahren, *Enthalogenierung mit metallischem Natrium bei hohen Temperaturen*; vgl. E. Bilger, DECHEMA Jahrestagung, Frankfurt/Main **1990**.
- [30] S. O. Farwell, F. A. Beland, R.D. Geer, *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *61*, 303-313.
- [31] S. O. Farwell, F. A. Beland, R.D. Geer, *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *61*, 315-324.
- [32] L. G. Feoktistov in *Organic Electrochemistry* (Hrsg. M. M. Baizer u. H. Lund), 2. Aufl., Marcel Dekker, New York **1983**, Kap. VII.
- [33] S. Fetzner, F. Lingens, *Microbiological Reviews* **1994**, *58*, 641-685.
- [34] H. Fiedler in: *Handbuch Dioxine: Quellen, Vorkommen, Analytik* (Hrsg. M. Oehme), Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **1998**, 1-72.
- [35] C. Fontanesi, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, *392*, 87-94.
- [36] H.-G. Franck, J. W. Stadelhofer, *Industrielle Aromatenchemie*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg **1987**.
- [37] W. Francke, S. Franke, *Nachweis und Quantifizierung halogener Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane*, Forschungsbericht im Auftrag der Freien und Hansestadt Hamburg, Umweltbehörde Hamburg an das BMFT, Universität Hamburg **1993**.
- [38] S. Franke, Persönliche Mitteilung, Universität Hamburg **1999**.
- [39] S. Franke, S. Hildebrandt, W. Francke, H. Reincke, *Naturwissenschaften* **1995**, *82*, 80-83.
- [40] S. Franke, S. Hildebrandt, J. Schwarzbauer, M. Link, W. Francke, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1995**, *353*, 39-49.
- [41] S. Franke, C. Meyer, M. Specht, W. A. König, W. Francke, *J. High Resol.* **1998**, *21*, 113-120.

- [42] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomberts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- [43] A. J. Fry, *Synthetic Organic Electrochemistry*, 2. Aufl, Wiley & Sons, New York, **1989**.
- [44] U. Führer, K. Ballschmiter, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 2208-2214.
- [45] U. Führer, A. Deißler, K. Ballschmiter, *Fres. J. Anal. Chem.* **1996**, 354, 333-343.
- [46] P. Fürst in: *Handbuch Dioxine: Quellen, Vorkommen, Analytik* (Hrsg. M. Oehme), Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **1998**, 227-266.
- [47] J. J. Gajewski, K. R. Gee, J. Jurayj, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1813-1822.
- [48] J. F. Garst, J. A. Pacifici, V. D. Sigelton, M. F. Ezzel, J. I. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5242-5249.
- [49] J. Gassmann, Dissertation, Universität Hamburg **1995**.
- [50] J. Gassmann, J. Voss, G. Adiwidjaja, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 953-954.
- [51] J. Gassmann, J. Voss, G. Adiwidjaja, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 417-420.
- [52] G. B. Gavioli, M. Borsari, C. Fontanesi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, 89, 3931-3939.
- [53] D. Golinske, O. Kranz, D. Nünnecke, J. Voss, *Direkte und indirekte Elektroreduktion chlorierter Dibenzofurane und Dibenzodioxine*, in: *GDCh-Monographien, Bd. 14, Reaktionstechnik und Synthese* (Ed. J. Russow, G. Sandstede, R. Staab), Frankfurt, **1998**, 223-229.
- [54] D. Golinske, J. Voss, G. Adiwidjaja, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **2000**, 65, 862-880.
- [55] V. V. Grushin, H. Alper, *Organometallics* **1991**, 10, 1620-1622.
- [56] A. Hanberg, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 1791-1799.
- [57] W. J. Hehre, J. Yu, P. H. Kluzinger, *A Guide to Molecular Mechanics and Molecular Orbital Calculations in SPARTAN*, Wavefunction Inc, Irvine **1997**.
- [58] W. J. Hehre, L. Lou, *A Guide to Density Functional Calculations in SPARTAN*, Wavefunction Inc, Irvine **1997**.
- [59] D. Henschler, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1997-2012.

- [60] D. Henschler, *Toxikologie chlororganischer Verbindungen*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim **1994**.
- [61] S. Hildebrandt, Dissertation Universität Hamburg **1995**.
- [62] M. L. Hitchman, R. A. Spackman, N. C. Ross, C. Agra, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 423-430.
- [63] J. Hoffmann, Dissertation Universität Hamburg **1989**.
- [64] R. Howe, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 478-480.
- [65] J. Hwang, K. L. Lee, *J. Appl. Electrochem.* **1996**, 26, 153-159.
- [66] Informationsmaterial der Fa. Kohleöl-Anlage Bottrop GmbH, Bottrop **1991**.
- [67] R. Jaffe, R. A. Hites, *J. Great Lakes Res.* **1986**, 12, 63-71.
- [68] R. Knapp, *Handbook of Analytical Derivatization Reactions*, J. Wiley & Sons, New York **1979**, 49.
- [69] H. Knorre, M. Langer, G. Pohl, Degussa AG, Patent DE 2813200 C2, **1979**.
- [70] R. Koch, F. Vahrenholt, *Seveso ist überall*, Verlag Kiepenheuer & Witsch, Köln **1978**.
- [71] J. Komenda, P. Janderka, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1979**, 44, 1715-1725.
- [72] O. Kranz, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1996**.
- [73] S. M. Kulikov, V. P. Plekhanov, A. I. Tsyganok, C. Schlimm, E. Heitz, *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 527-531.
- [74] M. Lemmrich, Diplomarbeit Universität Hamburg **1989**.
- [75] H. Li, S. Liao, Y. Xu, D. Yu, *Synt. Commun.* **1997**, 27, 829-836.
- [76] F. Lottspeich, H. Zorbas, *Kapillarelektrophorese in Bioanalytik*, Kap. 11, Spektrum Akademischer Verlag **1998**, Heidelberg, Berlin.
- [77] H. Lund in *Organic Electrochemistry* (Hrsg. M. M. Baizer u. H. Lund), 3. Aufl., Marcel Dekker, New York **1991**, Kap. 9.
- [78] H. Lund, E. Hobolth, *Acta Chem. Scand.* **1976**, B 30, 895-898.
- [79] P. B. D. de la Mare, J. H. Ridd, *Aromatic Substitution – Nitration and Halogenation*, Butterworths Scientific Publications **1959**, Kap. 10, 131-132.
- [80] A. Marques, M. Selva, P. Tundo, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3830-3837.
- [81] M. M. Miller, S. Ghodbane, S. P. Wasik, Y. B. Tewari, D. E. Martire, *J. Chem. Eng. Data* **1984**, 29, 184-190.
- [82] J. S. Morry, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1414-1416.
- [83] H. A. Muathen, *Tetrahedron* **1996**, 52, 8863-8866.
- [84] D. Nünnecke, J. Voss, *Acta Chem. Scand.* **1999**, 53, 824-829.

- [85] O. Pöpke in: *Handbuch Dioxine: Quellen, Vorkommen, Analytik* (Hrsg. M. Oehme), Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin **1998**, 267-228.
- [86] D. G. Peters in *Organic Electrochemistry* (Hrsg. M. M. Baizer u. H. Lund), 3. Aufl., Marcel Dekker, New York **1991**, Kap. VIII.
- [87] D. Petersen, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1988**.
- [88] D. Petersen, M. Lemmrich, M. Altrogge, J. Voss, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 1105-1107.
- [89] A. B. Pierini, J. S. Duca, , *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1821-1828.
- [90] P. N. Pintauro, J. R. Bontha, *J. Appl. Electrochem.* **1991**, 21, 799-804.
- [91] Presseberichte, z. B. *Der Spiegel* 24/1999, 19; *Stern* 24/1999, 52-60.
- [92] A. M. Polcaro, S. Palmas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1791 -1798.
- [93] S. Rajagopal, A. F. Spatola, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1347-1355.
- [94] A. Riebel, H. Beitz, *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd.* **1994**, 46, 77-80.
- [95] *Römpp-Chemie-Lexikon* (Hrsg: J. Falbe, M. Regitz). 9. Aufl. , Georg Thieme Verlag Stuttgart **1992**.
- [96] M. M. Rogan, K. D. Altria, D. M. Goodall, *Chirality* **1994**, 6, 25-40.
- [97] N. C. Ross, R. A. Spackman, M. L. Hichman, P. C. White, *J. Appl. Electrochem.* **1997**, 27, 51-57.
- [98] K. P. Scharwächter, O. Kranz, J. Voss, W. A. König, *J. Microcolumn Separations* **2000**, 12, 68-74.
- [99] D. Schmal, P. J. van Duin, A. M. C. P. de Jong, *Dechema-Monographien* **1991**, Bd. 124, VCH Verlagsgesellschaft, 241-247.
- [100] D. Schmal, J. van Erkel, A. M. C. P. de Jong, P. J. van Duin, *Environmental Technology* **1987**, 2, Dordrecht, Kluwer, 284-293.
- [101] D. Schmal, J. van Erkel, P. J. van Duin, *J. Appl. Electrochem.* **1986**, 16, 422-430.
- [102] S. Schmidt, Persönliche Mitteilung, Universität Hamburg **1997**.
- [103] S. Schmidt in: *Biodegradation of Dioxins and Furans* (Hrsg.: R.-M. Wittich), Kap. 8, Landes Bioscience **1998**, Austin Texas USA.
- [104] O. Silberrad, *J. Chem. Soc.* **1925**, 127, 2677-2684.
- [105] A. Sorokin, S. De Suzzoni-Dezard, D. Poullain, J.-P. Noel, B. Meunier, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7410-7411.
- [106] E. Steckhahn, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 681-699.
- [107] S. Taj, M. F. A. Sankarapapavinasam, S. Sankarapapavinasam, *J. Chem. Res. (S)* **1993**, 232-233.

- [<sup>108</sup>] K. Takeo, *Carbohydr. Res.* **1990**, *200*, 481-485.
- [<sup>109</sup>] M. Tomita, Y. Inubushi, H. Niwa, *J. Pharm. Soc. Japan* **1952**, *72*, 206 (*Chem. Abstr.* **1953**, *47*, 6428g).
- [<sup>110</sup>] T. Tsukinoki, T. Kakinami, Y. Iida, M. Ueno, Y. Ueno, T. Mashimo, H. Tsuzuki, M. Tashiro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 209-210.
- [<sup>111</sup>] J. Voss, M. Altrogge, H. Wilkes, W. Francke, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 400-402.
- [<sup>112</sup>] J. Voss, T. Behrens, M. Krasmann, K. Osternack, L. Pragova, *J. Chem. Research (S)* **1997**, 252-253.
- [<sup>113</sup>] J. Voß, D. Petersen, M. Lemmrich, M. Altrogge, *Chem. Ind. (Düsseldorf)* **1990** (9), 17.
- [<sup>114</sup>] J. Voss, E. Waller, *Elektrochemische Enthologenierung von Mischungen chlorierter Aromaten in Ölmatrices*, in *Hamburger Berichte 10: Neue Techniken der Bodenreinigung* (Hrsg. R. Stegmann), Economica Verlag, Bonn **1996**, 65-73.
- [<sup>115</sup>] J. Voss, E. Waller, P. Kränke, *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 430-436.
- [<sup>116</sup>] E. Waller, Dissertation, Universität Hamburg **1997**.
- [<sup>117</sup>] F. W. Wassmundt, R. P. Pedemonte, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4991-4994.
- [<sup>118</sup>] C. Yang, C. U. Pittman, Jr., *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 517-525.
- [<sup>119</sup>] L. N. Zanaevskin, V. A. Aver`yanov, *Russ. Chem. Rev.* **1998**, *67*, 713-724.

### 13 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Modell zum Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht .....	5
Abb. 2:	Übersicht möglicher Reaktionsverläufe bei der Elektroreduktion organischer Halogenverbindungen .....	7
Abb. 3:	Schematischer Aufbau der geteilten Batch-Zelle .....	11
Abb. 4:	Cyclovoltamogramm von Pentachloranisol in DMF .....	14
Abb. 5:	Umsatzverlauf der Elektrolyse isomerer Chloranisole unter Standardbedingungen am C-Gewebe .....	18
Abb. 6:	Vergleich der Umsätze von Chloranisolen an Blei und Kohlefasergewebe .....	19
Abb. 7:	Reaktionsverlauf einer Elektrolyse von Pentachloranisol unter Standardbedingungen .....	23
Abb. 8:	Produktverteilung der Elektrolyse von Pentachloranisol .....	24
Abb. 9:	Cyclovoltamogramm von Pentachlorphenol in DMF (Scan rate = 400 mV/s) .....	30
Abb. 10:	Reaktionsverlauf der Elektrolyse von 2,3,4-Trichlorphenol .....	35
Abb. 11:	Schematische Darstellung der Wanderung von Ionen und Neutralteilchen in einer Kapillare mit EOF .....	37
Abb. 12:	Trennmechanismus der CZE im basischen Milieu A) ohne und B) mit Cyclodextrinzusatz .....	38
Abb. 13:	Elektropherogramme einer Standardlösung mit den 19 Chlorphenolen und Phenol (a) ohne per-Me-CD, (b) mit 4.0 mmol/l per-Me- $\beta$ -CD und (c) mit 4.0 mmol/l per-Me- $\gamma$ -CD als Pufferzusatz .....	39
Abb. 14:	Produktverteilung der Elektrolyse von PCP unter Standardbedingungen .....	40
Abb. 15:	Elektropherogramme von Elektrolysaten bei (a) 900 As, (b) 1800 As und (c) 3600 As .....	41
Abb. 16:	Produktverteilungen bei der Elektrolyse von PCP in methanolischer KOH-Lösung (Experimentelle GLM = 5400 As) .....	46
Abb. 17:	Elektrolysen der Monochlortoluole unter verschiedenen Bedingungen .....	50
Abb. 18:	Verlauf der Elektrolyse von 2,3-Dichlortoluol unter Standardbedingungen .....	53
Abb. 19:	Verlaufsdigramme der Elektrolysen von 2,3,4-Trichlortoluol .....	55
Abb. 20:	Übersicht Co-Elektrolysen der isomeren Chlortoluole, Chloranisole und Chlorphenole .....	57
Abb. 21:	Reaktionspfade der Chlorabspaltung bei den Radikalanionen der Chloranisole .....	65

---

Abb. 22: Reaktionspfade der Chlorabspaltung bei den Radikalanionen der Chlorphenole ....	66
Abb. 23: Reaktionspfade der Chlorabspaltung bei den Radikalanionen der Chlortoluole .....	67
Abb. 24: Cyclovoltamogramme von (a) 1,3-Dichlordibenzofuran und (b) 2,4,8-Trichlordibenzofuran in DMF (Scan rate = 400 mV/s).....	72
Abb. 25: Galvanostatische Elektrolyse von 3-Chlordibenzofuran in methanolischer KOH- Lösung (Pb-Kathode, 0.2 A bzw. 102 A/m <sup>2</sup> ) .....	75
Abb. 26: Verlauf der direkten Elektrolyse von 2-Chlordibenzo- <i>p</i> -dioxin .....	78
Abb. 27: Bleitiegelzelle zur Elektrolyse schwerlöslicher Verbindungen.....	84
Abb. 28: Chromatogramm des Elektrolysates der Bitterfeld-Probe bei 8000 As (Extrakt aus saurer und alkalischer Aufarbeitung) .....	88
Abb. 29: Produktverteilung nach Elektrolyse (18000 As): Chlorphenole (saure Aufarbeitung) .....	90
Abb. 30: Industrielle Synthese von Epoxiden über Chlorhydrin und mögliche Nebenreaktionen .....	91
Abb. 31: Gaschromatogramme aus den Elektrolysen der chlorierten Propylether bei (a) 300 As, (b) 1500 As und (c) 4300 As .....	97

## 14 Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Polarographische Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ der untersuchten Chloranisole in DMF (vs Ag/AgBr).....	14
Tab. 2:	Zusammenfassung der Elektrolysen mehrfach chlorierter Anisole .....	15
Tab. 3:	Vergleich der verschiedenen Elektrolysebedingungen bei Elektrolysen der isomeren Chloranisole .....	17
Tab. 4:	Vergleich der verschiedenen Elektrolysebedingungen bei Elektrolysen von 2,3,4-Trichloranisol.....	20
Tab. 5:	Halbstufenpotentiale der Chlorphenole in DMF (vs Ag/AgCl).....	29
Tab. 6:	Elektrolysen der einfach chlorierten Phenole .....	31
Tab. 7:	Produktverteilung bei Elektrolysen der Dichlorphenole (0.1 mol/l NaOH / 0.1 mol/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in Wasser, galvanostatische Arbeitsweise bei 3.0 A).....	32
Tab. 8:	Elektrolysen von 2,4,6-Trichlorphenol und 2,3,4-Trichlorphenol bei verschiedenen Bedingungen .....	34
Tab. 9:	Polarographische Halbstufenpotentiale der untersuchten Chlortoluole in DMF (vs Ag/AgBr).....	49
Tab. 10:	Produktverteilung bei Elektrolysen der Dichlortoluole .....	52
Tab. 11:	Elektrolysen ausgewählter Trichlortoluole bei verschiedenen Elektrolysebedingungen .....	54
Tab. 12:	Reduktionspotentiale und strukturelle Indizes aus AM1-Rechnungen für Chlortoluole und Chlorphenole.....	61
Tab. 13:	Energieverhältnisse der einfach chlorierten Benzolderivate aus <i>Spartan</i> -Rechnungen.....	63
Tab. 14:	Polarographische Halbstufenpotentiale der untersuchten Dibenzofurane und 2-Chlordibenzo- <i>p</i> -dioxin in DMF (vs Ag/AgBr) .....	72
Tab. 15:	Elektrolysen von 3- und 2-Chlordibenzofuran .....	74
Tab. 16:	Produktverteilung bei Elektrolysen von 2-Chlordibenzo- <i>p</i> -dioxin .....	78
Tab. 17:	Direkte Elektrolyse von 1,3-Dichlordibenzofuran bei unterschiedlichen Elektrolysebedingungen .....	80
Tab. 18:	Produktverteilung bei den Elektrolysen von 2,4,8-Trichlordibenzofuran .....	81
Tab. 19:	Wasserlöslichkeit <i>S</i> und Logarithmus des <i>n</i> -Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient $\log K_{OW}$ ausgewählter PCDD- und PCDF-Kongenerne.....	82
Tab. 20:	Produktverteilung bei der Elektrolyse von Hexachlorbenzol in der Bleitiegelzelle.	83

Tab. 21: Konzentrationen der Hauptkontaminanten aus der Bodenprobe (BVV Chemie GmbH, Bitterfeld) .....	86
Tab. 22: Polarographische Halbstufenpotentiale der untersuchten chlorierten Nitroaromaten in DMF (vs Ag/AgBr) .....	87
Tab. 23: Produktverteilung nach Elektrolyse (18000 As): Reaktionsprodukte des <i>Nitrofens</i> <sup>®</sup> (alkalische Aufarbeitung).....	89

## **Danksagung**

Bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Dr. J. Voß möchte ich mich für die ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und gute Zusammenarbeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt dabei Dr. Thomas Behrens, der auch so freundlich war, dieses Manuskript durchzusehen, Stefan Bruns, Dirk Golinske, Dirk Nünnecke, Dirk Otzen und Jörn Wirsching. Desweiteren danke ich den Labornachbarn Dr. Michael Gohdes und Dr. Nikola Rogmann aus der AG Mischnick.

Klaus Scharwächter und Herrn Prof. Dr. W. A. König danke ich für die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Kapillarelektrophorese und Frau Prof. Dr. P. Mischnick für das Zuverfügungstellen der CE-Anlage.

Bei Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. W. Francke und seiner Arbeitsgruppe sowie Herrn Dr. Stefan Franke möchte ich mich für die gute Kooperation bei den GC/MS-Messungen bedanken.

Herrn M. Didschun und Herrn M. Krasmann danke ich für präparative und organisatorische Arbeiten. Bei Frau E. Juhas, Frau S. Weidner und Frau I. Schult sowie Herrn Dr. V. Sinnwell möchte ich mich für die NMR-Messungen bedanken, bei Frau A. Meiners und Herrn M. Preuße für die Anfertigung von Massenspektren.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung sei für die finanzielle Unterstützung gedankt.

Vor allem möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die durch ihre Unterstützung das Chemiestudium erst ermöglicht haben.

Frau Kerstin Wellhausen danke ich für ihre Unterstützung jeglicher Art.



## Vorträge und Publikationen

- [1] Vortrag: *Electrochemical Dehalogenation of Chlorinated Anisoles and Phenols in Aqueous Media*

O. Kranz, J. Voss, 20<sup>th</sup> Sandbjerg Meeting 1997 on Organic Electrochemistry, Sandbjerg, Dänemark., Juni 1997.

- [2] *Direkte und indirekte Elektroreduktion chlorierter Dibenzofurane und Dibenzodioxine*

D. Golinske, O. Kranz, D. Nünnecke, J. Voss in: *GDCh-Monographien, Bd. 14, Reaktionstechnik und Synthese* (Ed. J. Russow, G. Sandstede, R. Staab), Frankfurt, 1998, 223-229.

- [3] *Separation of Chlorophenols by Cyclodextrin Supported Capillary Zone Electrophoresis*

*-Monitoring of the Electrochemical Dehalogenation of Pentachlorophenol*

K. P. Scharwächter, O. Kranz, J. Voss, W. A. König, *J. Microcolumn Separations* 2000, 12, 68-74.

- [4] *Degradation of Chlorinated Arenes by Electroreduction*

J. Voss, M. Altrogge, D. Golinske, O. Kranz, D. Nünnecke, D. Petersen, E. Waller in: *Treatment of Contaminated Soils* (Hrsg. R. Stegmann), Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 2001, im Druck.