

Heterogene Katalyse, VII**Gasphasenhydrogenolyse von Polyhalogenverbindungen.****Eine Möglichkeit zur Beseitigung chemischer Gift- und Abfallstoffe [1]**

Heterogeneous Catalysis, VII

Gas Phase Hydrogenolysis of Polyhalogenated Compounds.

Possible Decontamination of Poisonous Wastes [1]

Wolfgang Roth* und Paul von Ragué Schleyer

Institut für Organische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg,
Henkestraße 42, D-8520 ErlangenZ. Naturforsch. **38b**, 1697–1699 (1983);

eingegangen am 5. Juli 1983

Gas Phase Hydrogenolysis.

C-Cl-Hydrogenolysis in Perchloro Compounds

Different catalysts were investigated with respect to their C-Cl-hydrogenolysis activity in perchloro compounds. C-Cl-hydrogenolysis to the parent hydrocarbon proceeds in the gas phase with a Pd/SiO₂ catalyst in the presence of H₂ at a temperature of 330 °C.

Die Hydrogenolyse der Kohlenstoff-Halogen-Bindung ist eine gebräuchliche Labormethode zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Halogeniden [2]. Diese in Lösung verlaufende Reaktion verläuft gewöhnlich glatt und in guter Ausbeute. Lediglich die Hydrogenolyse von Polyhalogenverbindungen bereitet Schwierigkeiten [2].

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur katalytischen Defunktionalisierung von Verbindungen in der Gasphase in Gegenwart von Wasserstoff [1a-f] untersuchten wir das Verhalten von Polyhalogenverbindungen an verschiedenen Metallkatalysatoren.

Im Hinblick auf den umfangreichen Gebrauch halogener Kohlenwasserstoffe in der industriellen Produktion und auf die sich daraus ergebende Anhäufung von „Giftmüll“ ist der Prozeß der Entgiftung (d.h. Dehalogenierung) dieser Materialien zum Schutz der Biosphäre von großer aktueller Bedeutung. Zudem beinhalten diese Verbindungen synthetisches Potential. Durch ein geeignetes Verfahren könnten diese Verbindungen nach Entgiftung erneut für industrielle Prozesse zur Verfügung stehen. Neben zahlreichen, in der Literatur [3a-j]

berichteten Verfahren zur Behandlung von chlorhaltigen organischen Rückständen aus industrieller Produktion sollen hier nur zwei erwähnt werden: die Chlorolyse [4] und die kontrollierte Verbrennung [5].

Bei der großtechnisch durchgeführten Chlorolyse werden aus chlorierten organischen Abfallstoffen durch chlorierende Gasphasenspaltung Tetrachlorethylen, Trichlorethylen und Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Diese Verbindungen finden als Lösungsmittel bzw. wichtige Zwischen- oder Ausgangsprodukte für die verschiedensten industriellen Prozesse Verwendung.

Bei der kontrollierten Verbrennung werden chlorhaltige organische Verbindungen zu Kohlendioxid und Salzsäure abgebaut.

Der große Nachteil des letzteren Verfahrens besteht im Verlust des Wertinhalts des Abfallmaterials. In einem kontinuierlich verlaufenden Hydrogenolyseprozeß in der Gasphase könnten Abfallstoffe zu Kohlenwasserstoffen entgiftet werden, deren ökonomischer Wert mit Sicherheit größer ist als der des dazu benötigten Wasserstoffgases. Im Gegensatz zur kontrollierten Verbrennung bleiben ein Teil der zur Herstellung benötigten Energie und das synthetische Potential des Abfallmaterials erhalten.

Ziel der Untersuchung war es daher, geeignete Katalysatoren und Reaktionsbedingungen zu finden, um Polyhalogenverbindungen durch Kohlenstoff-Chlor-Hydrogenolyse in der Gasphase in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe zu überführen.

Alle Versuche wurden mit H₂ unter Normaldruck durchgeführt. Die Herstellung der Katalysatoren, die Durchführung der Versuche und die verwendete Apparatur wurden schon beschrieben [1a-f]. Tab. I zeigt die Anwendung verschiedener Katalysatorsysteme zur C-Cl-Hydrogenolyse von Perchlorbiphenyl (PCB).

Tab. I. Ergebnisse zur Anwendung verschiedener Katalysatoren auf PCB. Reaktionstemperatur: 330 °C; H₂-Fluß: 25 ml/min.

Katalysator	Produkt	Total yield [%]
Pd/SiO ₂		80
Pt/Re/Al ₂ O ₃		63
Fe/SiO ₂		30
Fe/Al ₂ O ₃		20
Ni/Al ₂ O ₃		63

Mit Eisen- und Nickelkatalysatoren erfolgt keine C-Cl-Hydrogenolyse. Irreversible Adsorption von Chlor führt vermutlich zu einer Veränderung der

* Sonderdruckanforderungen an Dipl.-Chem. W. Roth.
0340-5087/83/1200-1697/\$ 01.00/0

Katalysatoroberfläche, die den Verlust der C-Cl-Hydrogenolyseaktivität zur Folge hat.

Gute Ausbeuten und glatter Reaktionsverlauf werden mit Edelmetallkatalysatoren erhalten. Bei diesen scheint, wenn überhaupt, dann eine reversible Chlor-Adsorption stattzufinden, so daß auch nach längerem Gebrauch des Katalysators keine Desaktivierung beobachtet wird. Am geeignetsten zur Kohlenstoff-Chlor-Hydrogenolyse in Perchlorbiphenyl erwies sich ein Pd/SiO₂-Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 330 °C. Bei niedrigerer Reaktionstemperatur führt unvollständige C-Cl-Hydrogenolyse zu einem Produktgemisch, das neben erwünschtem Produkt noch Edukt enthält. Bei höherer Reaktionstemperatur verläuft die Reaktion unter starker Ausbeuteverminderung. Abscheidungen im Reaktionsrohr deuten auf eine Zersetzung (Verkohlung) des organischen Materials.

Der zur Dehalogenierung von Perchlorbiphenyl geeignete Pd/SiO₂-Katalysator wurde in einer Vielzahl von Reaktionen auf allgemeine Anwendbarkeit untersucht (Tab. II).

Tab. II. Ergebnisse zur Anwendung des Katalysators Pd/SiO₂ auf polychlorierte Verbindungen.
Reaktionstemperatur: 330 °C; H₂-Fluß: 25 ml/min.

Edukt	Produkt	Total yield [%]
		80
		83
		88
		90
		82
		80

In selektiv verlaufender Reaktion erfolgt in Hexachloracetone nur Hydrogenolyse der aktivierten Kohlenstoff-Chlor-Bindung, nicht aber Hydrogenolyse der C=O-Bindung. Die Untersuchung der C=O-Hydrogenolyse in Ketonen unter den gleichen Reaktionsbedingungen zeigte, daß Ketone fast unverändert zurückerhalten wurden. Die ausbleibende C=O-Hydrogenolyse in Hexachloracetone ist somit nicht auf einen Verlust der C=O-Hydrogenolyse-Aktivität durch Chlor zurückzuführen. Die Hydrogenolyse sowohl der aromatischen als auch der aliphatischen Kohlenstoff-Chlor-Bindung verläuft glatt und führt in guter Ausbeute zum erwünschten Kohlenwasserstoff. Im Falle des Perchlorcyclopentadiens zeigt die neben der Kohlenstoff-Chlor-

Hydrogenolyse stattfindende Hydrierung zu Cyclopentan, daß Chlor die Hydriereigenschaften des Palladiums nicht beeinflusst.

Im polycyclischen System des „Mirex“ (C₁₀Cl₁₂) [6] erfolgt neben der Kohlenstoff-Chlor-Hydrogenolyse Umlagerung zum unter den angewandten Reaktionsbedingungen stabileren Kohlenwasserstoff-Isomeren Naphthalin. Die Kohlenstoff-Chlor-Hydrogenolyse unter Erhaltung des Polycyclus scheint fraglich.

Das Verhalten weiterer bi- bzw. polycyclischer halogener Verbindungen, z. B. Aldrin (C₁₂H₈Cl₆) [7] und Dieldrin (C₁₂H₈Cl₆O) [8] soll untersucht werden.

Experimenteller Teil

Alle Verbindungen sind kommerziell erhältlich. Die Produktanalyse erfolgte durch NMR (C 60-H von Jeol) und GC (Perkin Elmer, Sigma 1 mit Kapillarsäule SE 30, 100 m, und Hewlett Packard 5750 mit Porapak QS 1 m).

Typische Versuchsdurchführung

700 mg reduzierter Katalysator (Pd/SiO₂) wurde im Reaktionsrohr bei 430 °C im H₂-Strom eine Stunde aktiviert. Die Equilibrierung der Reaktionstemperatur (330 °C) erfolgte während 30 min [1d].

a) Flüssige Edukte

Das in einem U-Rohr (vor der Reaktionszone) befindliche Edukt, z. B. Perchlorcyclopentadien (450 mg $\pm$ 1,65 mmol), wurde mit Hilfe eines elektrischen Heizbandes gerade zum Sieden gebracht und im H₂-Strom (25 ml/min) über den Katalysator geleitet. Das Produkt wurde in einem in flüssigem N₂ gekühlten U-Rohr (nach der Reaktionszone) aufgefangen. Nach 6 h wurde der Versuch beendet und das von HCl gereinigte Produkt (340 mg) analysiert. ¹H-NMR und GC zeigten, daß als einziges Produkt Cyclopentan in 82% Ausbeute entstanden war.

b) Feste Produkte

Das sich während der Katalysator-Aktivierung in einem Aluminium-Boot außerhalb der Reaktionszone befindliche Edukt, z. B. Decachlorbiphenyl (480 mg $\pm$ 0,96 mmol), wurde nach Erreichen der Reaktionstemperatur mit einem Glasstab (Septumverschluß gegen Reaktionsrohr) unmittelbar vor die Katalysatorzone gebracht. Der Versuch wurde nach 14 h beendet. Das Produkt (432 mg) wurde wie bei a) aufgefangen und analysiert. Als einziges Produkt wurde Biphenyl in 80% Ausbeute gebildet.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Max-Bucher-Stiftung und dem European Research Office, ARADCOM, unterstützt.

- [1] a) Teil I: P. Grubmüller, W. F. Maier, P. v. R. Schleyer, M. A. McKervey und J. J. Rooney, *Chem. Ber.* **113**, 1989 (1980);
b) Teil II: W. F. Maier, P. Grubmüller, I. Thies, P. M. Stein, M. A. McKervey und P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **91**, 1004 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 939 (1979);
c) Teil III: J. G. Andrade, W. F. Maier, L. Zapf und P. v. R. Schleyer, *Synthesis* **802** (1980);
d) Teil IV: W. F. Maier, W. Roth, I. Thies und P. v. R. Schleyer, *Chem. Ber.* **115**, 808 (1982);
e) Teil V: W. F. Maier, K. Bergmann, W. Bleicher und P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 4227;
f) Teil VI: W. F. Maier, I. Thies und P. v. R. Schleyer, *Z. Naturforsch.* **37b**, 392 (1982).
- [2] A. R. Pinder, *Synthesis* **1980**, 425.
- [3] a) E. Lahaniatis, *C. A.* **95**, 155740b (1981);
b) K. S. Kamlet, *C. A.* **95**, 85665e (1981);
c) *Jpn. Kokai Tokyo Koho* 81, 62.882 (29 May 1981); *C. A.* **95**, 175098b (1981);
d) R. Johnston, *C. A.* **95**, 138072t (1981);
e) J. E. Portmann und M. G. Norton, *C. A.* **95**, 48428j (1981);
f) N. W. Flynn und C. D. Wolbach, *C. A.* **95**, 12143y (1981);
g) G. T. Pis'Ko und V. I. Dmitriev, *C. A.* **95**, 208965n (1981);
h) G. Koopmann, *C. A.* **95**, 155888f (1981);
i) J. M. Harrison und R. G. Wilkinson, *Eur. Pat. Appl.* 27,745 (29. April 1981); *C. A.* **95**, 85851n (1981);
j) W. Worthy, *Chem. Eng. News* **8**, 10 (1982).
- [4] K. Weissmehl und H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Verlag Chemie Weinheim 1976.
- [5] L. Ember, *Chem. Eng. News* **19**, 29 (1982).
- [6] H. J. Prins, *Rec. Trav. Chim.* **65**, 455 (1946);
E. T. McBee, C. W. Roberts, J. D. Idol (Jr.) und R. H. Earle (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1511 (1956).
- [7] R. E. Lidor, *U. S. Patent* 2635977 (21. April 1953), *C. A.* **48**, 2769 (1954).
- [8] B. Soloway, *U. S. Patent* 2676131 (20. April 1954), *C. A.* **48**, 8473 (1954).