

- [7] P. N. Patil, J. B. LaPridus, D. Campbell, A. Tye, J. Pharmacol. Exp. Ther. 155, 13 (1967).  
 [8] P. N. Patil, J. B. LaPridus, A. Tye, J. Pharmacol. Exp. Ther. 155, 1 (1967).  
 [9] E. Bayer, G. Holzbach, Angew. Chem. 89, 120 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 117 (1977).

## Mineralisierung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen im Sonnenlicht der Troposphäre

Von Siegmund Gäß, Johannes Schmitzer, Hans-Willi Thamm und Friedhelm Korte\*

Die Hypothese von Rowland und Molina<sup>[1]</sup>, wonach Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FKW) die Ozonschicht der Atmosphäre abbauen, ist Gegenstand kontroverser Diskussionen<sup>[2]</sup>. Eine der Annahmen, die der Hypothese zugrundeliegen, ist die unendlich lange troposphärische Lebensdauer der FKW. Sie wird durch neuere experimentelle Befunde in Frage gestellt. So ergaben Untersuchungen von Ausloos et al., daß bei der Bestrahlung von perhalogenierten FKW mit langwelligem UV-Licht ( $\lambda > 300$  nm) in Gegenwart von Quarzsand und  $C_2H_6$  chlorierte Ethane (Hauptprodukt:  $C_2H_5Cl$ ) gebildet werden<sup>[3]</sup>. Eigene Untersuchungen zum oxidativen Abbau persistenter Chlorkohlenwasserstoffe durch heterogene Photolyse<sup>[4]</sup> ließen vermuten, daß auch FKW unter diesen Bedingungen abgebaut werden.

Für die Versuche wählten wir Kieselgel 60 (Fa. Merck) als Adsorbens, da die Siliciumdioxid-Oberfläche als repräsentativ für viele natürliche Stäube und Sande angesehen werden kann<sup>[5]</sup> und somit eine Übertragung der Ergebnisse auf atmosphärische Bedingungen qualitativ möglich ist. Messungen zum Adsorptionsverhalten von  $CCl_2F_2$  auf verschiedenen natürlichen Sahara-Sanden (Libya Desert Soil, Algodones Dune Sand) und synthetischen Materialien (Aerosil 200, Kieselgel 60) zeigen nur einen geringen Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Probe auf die Belegungsdichte der Oberfläche. Hierbei entspricht die für Kieselgel 60 gemessene Adsorptionsisotherme dem Mittelwert der Isothermen für die beiden natürlichen Stäube<sup>[6]</sup>.

Sowohl bei der Bestrahlung der an Kieselgel adsorbierten FKW ( $CCl_2F_2$  und  $CCl_3F$ ) mit UV-Licht einer Hg-Hochdruck-

lampe als auch bei Einwirkung von natürlichem Sonnenlicht in Bodennähe konnten wir die Bildung von Mineralisierungsprodukten ( $CO_2$ , CO und HCl) nachweisen. Die in Tabelle 1 implizit aufgeführten Abbaugeschwindigkeiten zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Wellenlängenbereich des einstrahlten UV-Lichts. Im Vergleich zur Bestrahlung durch Pyrexglas (P) wurde bei der Bestrahlung durch Quarzglas (Q) neben einer erhöhten Abbaurrate, die möglicherweise auf eine parallel verlaufende homogene Photolyse zurückzuführen ist<sup>[7]</sup>, die Bildung von  $Cl_2$  beobachtet.

Auch unter Berücksichtigung der im Sonnenlicht (S) gemessenen Werte läßt sich die Größenordnung des Effektes in der Troposphäre nur ungenau abschätzen, so daß dem Bezug auf troposphärische Verweilzeiten einige Unsicherheiten anhaften. Diese rühren in erster Linie von der energetisch stark inhomogenen Oberflächenbeschaffenheit des Adsorbens her, durch die mit abnehmendem FKW-Partialdruck die Adsorptionsenergie zunimmt<sup>[6]</sup>. Ein damit verbundener möglicher Einfluß auf die Abbaugeschwindigkeit der FKW muß noch näher untersucht werden. Daher erscheint uns zum gegenwärtigen Zeitpunkt die Übertragung der Abbaugeschwindigkeit auf troposphärische Bedingungen wegen der Extrapolation über mehrere Größenordnungen (Partialdruck FKW<sub>Reaktor</sub>: Partialdruck FKW<sub>Troposphäre</sub>  $\approx 10^8$ ) verfrüht. Als erste orientierende Bewertung dient der Vergleich mit anderen Verbindungsklassen. So konnte gezeigt werden, daß der photooxidative Abbau der FKW im hier beschriebenen Simulationsmodell deutlich unter dem chlorierter  $C_2, C_3$ -Olefine (leicht abbaubar) liegt und mit dem methyl- und chlosubstituierter Benzole (schwer abbaubar) vergleichbar ist<sup>[4d]</sup>.

### Experimentelles

Die UV-Bestrahlungen wurden in einer geschlossenen rotierenden Reaktortrommel unter Durchmischung des Trägermaterials mit der adsorbierten Phase und der Gasphase durchgeführt<sup>[4b]</sup>. Während im Laborversuch die Lichtquelle in einem halbseitig geschlossenen Rohr aus Pyrex- bzw. Quarzglas angeordnet war, das entlang der Drehachse in den Reaktorinnenraum hineinragte, erfolgte die Bestrahlung mit natürlichem Sonnenlicht durch die Wandung eines aus Quarzglas gefertigten Reaktors. Nach der Bestrahlung wurde der Reaktor ca. 12 h mit  $O_2$  gespült und der Gasstrom zunächst zur Absorption von  $CO_2$  und  $Cl_2$  durch 0.1 N NaOH geleitet. Der  $CO$ -Anteil wurde nach katalytischer Oxidation des Gasstroms<sup>[8]</sup> als  $CO_2$  in NaOH abgefangen. HCl wurde durch Rühren von Kieselgel mit wäbrigem NaOH erfaßt. Zur quantitativen Bestimmung der Mineralisierungsprodukte wurde acidimetrische ( $CO$  und  $CO_2$ ), iodometrische ( $Cl_2$ ) und potentiometrische Titration (HCl) benutzt.

Eingegangen am 26. November 1977,  
in veränderter Form am 20. Februar 1978 [Z. 946]

CAS-Registry-Nummern:  
 $CCl_2F_2$ : 75-71-8 /  $CCl_3F$ : 75-69-4.

Tabelle 1. Photochemischer Abbau von  $CCl_2F_2$  und  $CCl_3F$ , adsorbiert an Kieselgel [a].

		Mineralisierungsprodukte [%] [e]			
		$CO_2$	CO	$Cl_2$	HCl
$CCl_2F_2$	(Q) [b]	18.0	< 1.0	10.6	3.2
	(P) [c]	1.4	< 1.0	—	0.8
	(S) [d]	9.1	+	—	5.7
$CCl_3F$	(Q)	67.6	< 1.0	35.2	2.8
	(P)	4.1	< 1.0	—	2.2
	(S)	23.4	+	—	9.4

[a] Zu 200 g Kieselgel 60 (Fa. Merck) wurden in den evakuierten Reaktor unter ständiger Durchmischung von Trägermaterial und Gasphase 8 mmol gasförmiger FKW und anschließend bis zum Druckausgleich Sauerstoff einge-  
 leitet.

[b, c] Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe (HPK 125 W, Philips):  
 [b] 48 h durch Quarzglas; [c] 144 h durch Pyrexglas.

[d] In der Zeit vom 7. bis 28. September 1977 wurde 170 h mit natürlichem Sonnenlicht bestrahlt (54 h bedeckt, 31 h bewölkt, 85 h fast wolkenlos).

[e] Die Prozentangaben resultieren aus dem Verhältnis der gemessenen zur theoretisch möglichen Menge: + Produktbildung, — keine Produktbildung.

\* Prof. Dr. F. Korte, Dr. S. Gäß, Dr. J. Schmitzer, Dr. H.-W. Thamm  
 Institut für Ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München  
 D-8051 Attaching  
 und  
 Institut für Chemie der Technischen Universität München  
 D-8050 Freising-Weihenstephan

- [1] M. J. Molina, F. S. Rowland, Nature (London) 249, 810 (1974).  
 [2] J. P. Jenson, Angew. Chem. 89, 507 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 513 (1977); J. Russow, Nachr. Chem. Tech. Lab. 25, 507 (1977); H. Harnisch, 5. Int. Symp. „Chemische und toxikologische Aspekte der Umweltqualität“ in Neuherberg, 22. Sept. 1977.  
 [3] P. Ausloos, R. E. Rebert, L. C. Glasgow, J. Res. Nat. Bur. Stand. 82, 1 (1977).  
 [4] a) S. Gäß, H. Parlar, S. Nitz, K. Hustert, F. Korte, Chemosphere 3, 183 (1974); b) S. Gäß, H. Parlar, F. Korte, ibid. 3, 187 (1974); c) S. Gäß, S. Nitz, H. Parlar, F. Korte, ibid. 4, 251 (1975); d) S. Gäß, J. Schmitzer, H.-W. Thamm, H. Parlar, F. Korte, Nature (London) 270, 331 (1977).  
 [5] A. W. Castleman, Jr., University of Colorado, Boulder, Col., persönliche Mitteilung.  
 [6] W. Roth, Hoechst AG, Frankfurt, persönliche Mitteilung.

- [7] C. Hubrich, C. Zetzsch, F. Stuhl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 437 (1977).  
 [8] Katalysator COEX 0.3 (Dr. E. Dürrwächter DODUCO KG, D-6920 Sinsheim), 150°C.

## Katalytische Allylierung von Phenylhydrazonen<sup>[\*\*]</sup>

Von Ugo Bersellini, Gian Paolo Chiusoli und Giuseppe Salerno<sup>[\*]</sup>

Bei früheren Untersuchungen<sup>[1]</sup> fanden wir, daß Allynickel-Komplexe, die in situ durch oxidative Addition von Allylestern an Nickel(0) entstehen, mit chelatisierten Doppelbindungen<sup>[2]</sup> und Alkinen<sup>[3]</sup> besonders leicht unter Insertion reagieren. Über die Umsetzung substituierter Hydrazone mit Dienen in Gegenwart von Nickel- oder Palladium-Komplexen zu C- oder N-alkylierten Produkten ist kürzlich berichtet worden<sup>[4, 5]</sup>. Bis( $\pi$ -allyl)nickel oder -palladium werden dabei zwar als Zwischenstufe vermutet, doch ergaben Hydrazone mit Allynickelhalogeniden nur geringe Ausbeuten an N-Alkyl-Derivaten. Wir beobachteten jetzt, daß Phenylhydrazone (1) katalytisch mit Allylacetaten in THF (Rückfluß, N<sub>2</sub>-Schutz) unter C-Substitution zu Azoverbindungen (2) reagieren (hier für die einfachste Allylverbindung formuliert). Tabelle 1 enthält Beispiele.

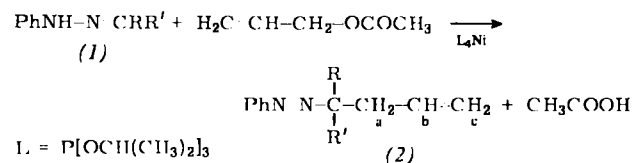
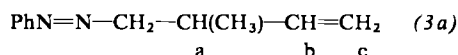


Tabelle 1. Umsetzung von Phenylhydrazonen (1) (1 mmol) mit Allylacetat (1 mmol) in 10 ml THF zu Azoverbindungen (2); Katalysator: Tetrakis(triisopropylphosphit)nickel(0) (0.05 mmol); 70°C, 15 h.

R	R'	Ausb. [%] [a]	mol (2)/mol L <sub>4</sub> Ni
(a)	H	51	10.2
(b)	H	63	12.5
(c)	H	59	11.7
(d)	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	51	10.2
(e)	CH <sub>3</sub>	35	7.0

[a] Bezogen auf eingesetztes Phenylhydrazon (1). Nicht umgesetztes (1) wurde fast vollständig zurückgewonnen, Ausnahme: (1a) nur zu 75%.

Die auf eingesetztes (1) und auf eingesetzten Katalysator L<sub>4</sub>Ni bezogenen Ausbeuten nehmen ab, wenn man höhere Homologe des Allylacetats verwendet. So ergibt 2-Butenylacetat mit Formaldehyd-N-phenylhydrazon (1a) nur 20% (3a) bzw. 2 mol (3a)/mol L<sub>4</sub>Ni. Interessanterweise entsteht hier (in 98% Reinheit) das verzweigte Produkt.



Andere Donorsolventien verhalten sich wie THF. In Toluol oder Hexan überwiegen dagegen N-Substitutionsprodukte vom Typ (4) (für Allylacetat formuliert).



[\*] Dr. U. Bersellini, Prof. G. P. Chiusoli, Dr. G. Salerno  
 Istituto di Chimica Organica dell'Università  
 Via D'Azeglio 85, I-43100 Parma (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche unterstützt.

Arbeitet man mit Tetrakis(triphenylphosphan)nickel(0) in Toluol, entstehen C-alkylierte Produkte, aber die Reaktion verliert ihren katalytischen Charakter.

Mit Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) überwiegt der katalytische Angriff am Stickstoff. So erhält man aus 40 mol Formaldehyd-N-phenylhydrazon (1a) und 40 mol Allylacetat pro mol Pd-Komplex in THF (75°C, 20 h) 68% (4a), R=R'=H; pro mol Katalysator entstehen 27 mol (4a).

Die Effekte von Liganden und Substraten wurden unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen studiert. Ein Überschuß an Phenylhydrazon (1) vergrößert den katalytischen Effekt; so bilden sich 1.9 mol (2a)/mol L<sub>4</sub>Ni, wenn der Überschuß 5 mol (1a)/mol L<sub>4</sub>Ni beträgt, und 7.7 mol (2a)/mol L<sub>4</sub>Ni bei einem Überschuß von 12 mol (1a)/mol L<sub>4</sub>Ni. Die Ausbeute steigt von 38 auf 64%, fällt dann aber wieder und erreicht bei 20 mol (1a)/mol L<sub>4</sub>Ni 51%, während der katalytische Effekt sich weiter verstärkt (siehe Tabelle 1). Wird jedoch Triisopropylphosphit im Überschuß zugesetzt (40 mol/mol L<sub>4</sub>Ni), nimmt die Ausbeute nicht weiter ab, und man erhält 25 mol (2a)/mol L<sub>4</sub>Ni (Überschuß 50 mol (1a)/mol L<sub>4</sub>Ni).

Eine analoge Tendenz wurde bei Aceton-N-phenylhydrazon (1e) beobachtet. Überschüssiges Phosphit trägt also dazu bei, die Katalyse in Gang zu halten. Die Wirksamkeit der Liganden scheint wie folgt abzunehmen: Triisopropylphosphit  $\approx$  Diisopropoxy(phenyl)phosphan > Triethylphosphit > Trimethylphosphit  $\approx$  Triphenylphosphit > Triphenylphosphan.

## Allgemeine Arbeitsvorschrift

Allylacetat und Phenylhydrazon (1) (unter N<sub>2</sub> synthetisiert und gelagert) werden in THF oder einem anderen etherischen oder amidischen Solvens gelöst und zusammen mit Tetrakis(phosphit)nickelkomplexen unter N<sub>2</sub> in ein Schlenckrohr gefüllt. Nach mehrstündigem Erwärmen auf 70°C unter Rühren wird das Produkt (2) durch Destillation abgetrennt, chromatographiert und durch Elementaranalyse, Massenspektrum, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tabelle 2) identifiziert.

Tabelle 2. Charakteristische <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen (2a)–(2e) und (3a) [in CDCl<sub>3</sub>, TMS intern, a, b, c siehe Formel (2) und (3)].

(2a), $\delta$ = 2.6 (q, J = 7 Hz, 2 H <sub>a</sub> ), 4.1 (t, J = 7 Hz, 2 homoallyl. H), 4.85–5.25 (m, 2 H <sub>c</sub> ), 5.5–6.2 (m, 1 H <sub>b</sub> )
(2b), $\delta$ = 2.8 (t, 2 H <sub>a</sub> ), 4.5–5.2 (m, 1 benzyl. H), 4.5–5.2 (m, 2 H <sub>c</sub> ), 5.3–5.9 (m, 1 H <sub>b</sub> )
(2c), $\delta$ = 0.9–1.5 (br., 7 H, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), 1.7–1.9 (br., CH <sub>2</sub> aus R'), 2.5 (t, J = 7 Hz, 2 H <sub>a</sub> ), 3.6 (m, J = 7 Hz, 1 homoallyl. H), 4.7–5.15 (m, 2 H <sub>c</sub> ), 5.3–6.0 (m, 1 H <sub>b</sub> )
(2d), $\delta$ = 1.3–2.5 (br., 10 H aus R und R'), 2.4 (d, J = 7 Hz, 2 H <sub>a</sub> ), 4.7–5.1 (m, 2 H <sub>c</sub> ), 5.3–5.9 (m, 1 H <sub>b</sub> )
(2e), $\delta$ = 1.2 (br. s, 2 CH <sub>3</sub> ), 2.4 (d, J = 7 Hz, 2 H <sub>a</sub> ), 4.7–5.2 (m, 2 H <sub>c</sub> ), 5.35–6.0 (m, 1 H <sub>b</sub> )
(3a), $\delta$ = 1.1 (d, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ), 2.8 (m, 1 H <sub>a</sub> ), 3.85 (dd, J = 7 Hz, J' = 1.5 Hz, 2 homoallyl. H), 4.8–5.2 (m, 2 H <sub>c</sub> ), 5.35–6.2 (m, 1 H <sub>b</sub> )

Eingegangen am 15. Dezember 1977,  
 in veränderter Form am 13. Februar 1978 [Z 938]

- [1] G. P. Chiusoli, L. Cassar in I. Wender, P. Pino: Organic Syntheses via Metal-Carbonyls. Vol. 2. Wiley, New York 1977, S. 297.  
 [2] G. P. Chiusoli, G. Salerno, F. Dallatamasina, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 793.  
 [3] M. Catellani, G. P. Chiusoli, G. Salerno, F. Dallatamasina, J. Organomet. Chem. 146, C19 (1978).  
 [4] R. Baker, S. Nobbs, D. T. Robinson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 723; R. Baker, S. Nobbs, P. M. Winton, J. Organomet. Chem. 137, C43 (1977).  
 [5] H. U. Blaser, D. Reinehr, Helv. Chim. Acta 60, 208 (1977).