

4 Benzol/Alkylchlorid-Flammen (Flammen *B* und *C*)

4.1 Überblick

Um die Bildungsmechanismen chlorierter Aromaten in Benzolflammen ausgehend von monochlorierten gesättigten Kohlenwasserstoffen zu studieren, werden sowohl *Chlormethan* (Flamme *B*) wie auch *t-Butylchlorid* (Flamme *C*) als Additive eingesetzt. Der Anteil der beiden Additive am Brennstoff wird dabei jeweils so gewählt, daß die untersuchten Flammen hinsichtlich des Chlorgehalts ihres Brenngases direkt mit der Benzol/Chlorbenzol-Flamme *A*₂ (10 % Chlorbenzol) vergleichbar sind. Der im Vergleich zum aromatischen Hauptbrennstoff deutlich höhere Wasserstoffgehalt der beiden aliphatischen Additive hat eine leichte Erhöhung des H/C- bzw. des (H + Cl)/C-Verhältnisses des Brennstoffgemischs der Flammen *B* und *C* gegenüber dem der unchlorierten Referenzflamme *R* sowie denen der Benzol/Chlorbenzol-Flammen *A*₁ und *A*₂ zur Folge (vgl. auch Abschn. 2.3.2, S. 22, bezüglich der genauen Charakterisierung der untersuchten Flammen siehe Tabelle 2.1).

Die Dissoziationsenergien aliphatischer C-Cl-Bindungen sind im Vergleich zu den stärkeren aromatischen Bindungen um durchschnittlich 50 kJ mol⁻¹ geringer. Das an ein aliphatisches Kohlenstoffatom gebundene Chlor sollte demnach sowohl bezüglich der unimolekularen C-Cl-Bindungsspaltung als auch bezüglich seiner Abstraktion durch Radikale eine höhere Reaktivität als das aromatisch gebundene Chlor aufweisen. – Anders als die im Vergleich zum Methan ($D^{\circ}_{298} [\text{H}-\text{CH}_3] = 439 \text{ kJ mol}^{-1}$) deutlich schwächere tertiäre C-H-Bindung im 2-Methylpropan ($D^{\circ}_{298} [\text{H}-t\text{-C}_4\text{H}_9] = 404 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist die tertiäre (H₃C)₃C-Cl-Bindung des *t*-Butylchlorids aber nur um etwa 5 kJ mol⁻¹ weniger stabil als primäre H₃C-Cl-Bindung im Chlormethan.⁵⁹

Chemie unchlorierter Aromaten

Der formale Austausch von 10 % des Brennstoffs der reinen Benzolflamme *R* gegen die aliphatischen chlorierten Additive Chlormethan bzw. *t*-Butylchlorid hat eine drastische Erhöhung der Maximalkonzentrationen der meisten der in der Flamme gebildeten stabilen aromatischen Kohlenwasserstoffe zur Folge: Die Steigerung beläuft sich auf durchschnittlich 75 % im Falle des *t*-Butylchlorids und auf Werte zwischen 100 % und 150 % im Falle des Chlormethans. Die örtlichen Lagen der Konzentrationsmaxima bleiben dabei aber weitgehend unverändert. In einigen Fällen ist lediglich eine leichte Aufweitung der Konzentrationsprofile und damit einhergehend manchmal auch eine geringe Verschiebung der Konzentrationsma-

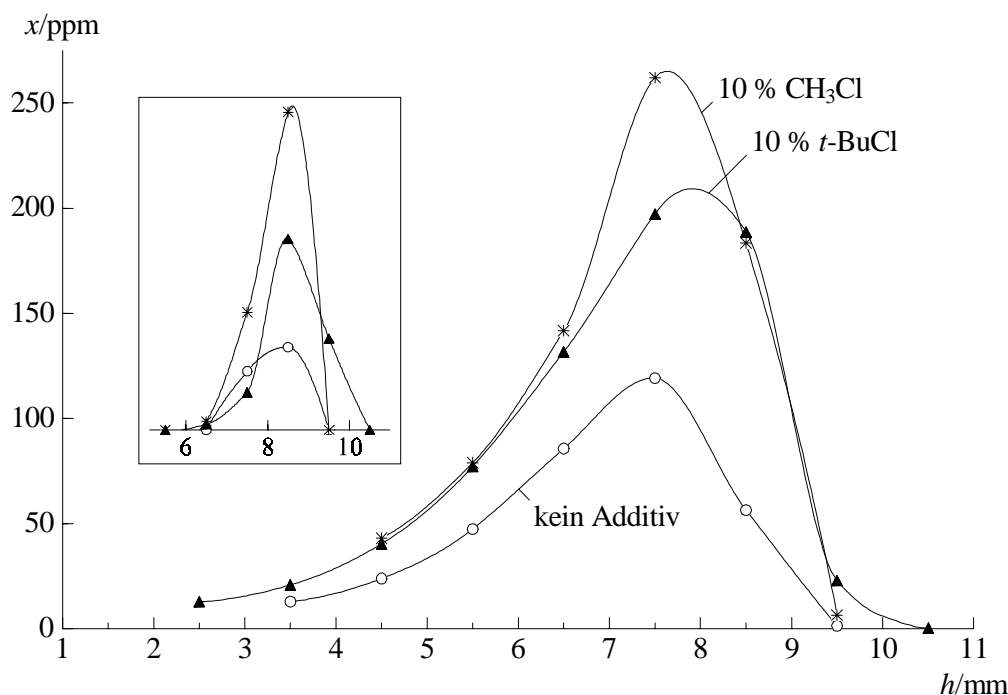


Abb. 4.1. *Konzentrationsprofile von Naphthalin in den Flammen **R** (kein Additiv), **B** (10 % Chlormethan) und **C** (10 % *t*-Butylchlorid); im Inset: Konzentrationsprofile der Naphthylradikale (schematisch).*

xima um weniger als einen halben Millimeter zu größeren Brennerabständen hin zu verzeichnen. Die aromatischen Radikale folgen in ihrem Verhalten in etwa den zugehörigen stabilen Verbindungen. In der Abbildung 4.1 sind beispielhaft die Konzentrationsprofile von Naphthalin und der Naphthylradikale in den Flammen **R**, **B** und **C** vergleichend gegenübergestellt. – In Abweichung von dem beschriebenen allgemeinen Trend ist hier noch anzumerken, daß das Konzentrationsprofil des Phenols nur vergleichsweise schwach vom Zusatz des chlorierten Additivs beeinflusst wird (Profilvergleich siehe Abb. 4.2).

Da die untersuchten Flammen **B** und **C** – abgesehen vom Chloranteil – auch hinsichtlich der Struktur und des Wasserstoffgehalts des Brennstoffs in nicht vernachlässigbarer Weise von der Chemie der undotierten Benzolflamme **R** abweichen, können die beobachteten Effekte sicher nicht allein auf den Einfluß des zugesetzten Chlors zurückgeführt werden. Trotzdem zeigen die durch die monochlorierten aliphatischen Additive verursachten Veränderungen in der Flammenchemie der unchlorierten Aromaten eine große Ähnlichkeit zu denen, die auch in der mit elementarem Chlor dotierten Benzolflamme **E** beobachtet werden können (vgl. die diesbezügliche Diskussion in Abschn. 6.2).

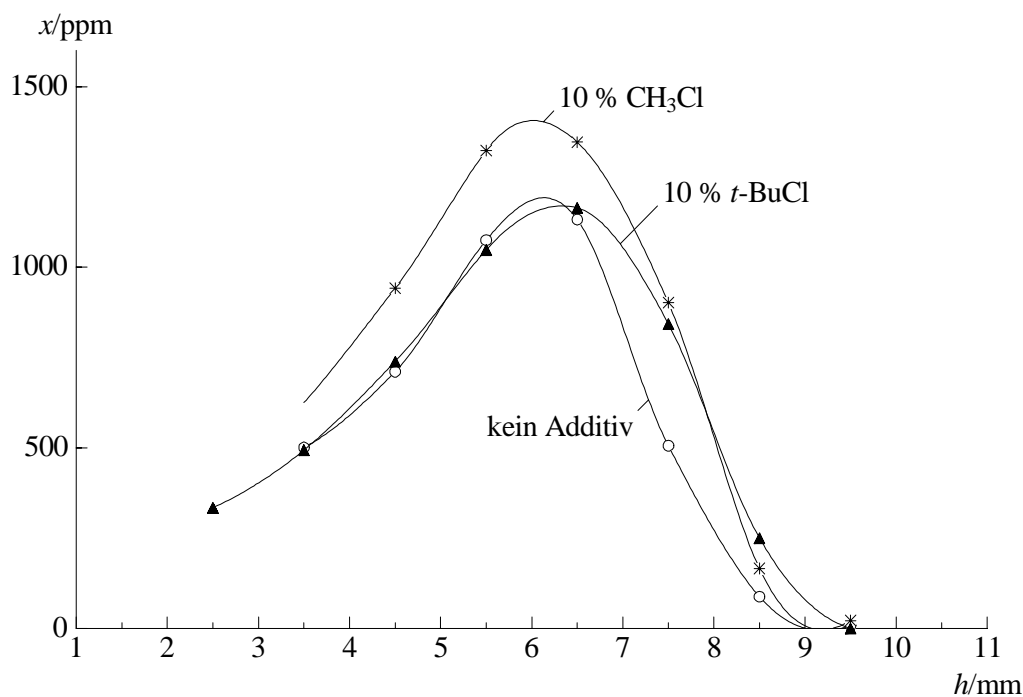


Abb. 4.2. *Konzentrationsprofile von Phenol in den Flammen R (kein Additiv), B (10 % Chlormethan) und C (10 % t-Butylchlorid).*

Bildung chlorierter Aromaten

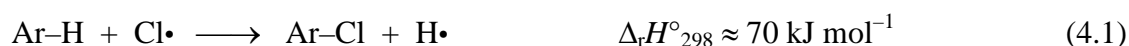
In den mit Alkylchloriden dotierten Flammen **B** und **C** ist die Anzahl der nachweisbaren chlorierten Aromaten deutlich geringer als in der Benzol/Chlorbenzol-Flamme **A₂** mit vergleichbarem Chlorgehalt: Neben dem eindeutig dominierenden Hauptprodukt *Chlorbenzol* ($x_{\max} \approx 200$ ppm) können in beiden Flammen nur noch das *Benzylchlorid*, die *Chlorphenole* und die *Chlornaphthaline* in Konzentrationen bis zu maximal elf ppm detektiert werden. Die *Summe der Maximalkonzentrationen* der nachgewiesenen Chloraromaten ist in beiden Flammen aber recht ähnlich und entspricht (zufällig) in etwa auch dem für die Chlorbenzol-haltige Flamme **A₂** gefundenen Wert (siehe hierzu die vergleichende Diskussion in Kapitel 7).

Im Unterschied zu den Benzol/Chlorbenzol-Flammen muß die Bildung der nachgewiesenen chlorierten Aromaten in den Alkylchlorid-haltigen Flammen nun weitgehend auf *Chlorierungsreaktionen* zurückzuführen sein. Alternativ dazu wäre prinzipiell auch ein *Aufbau* chlorierter Aromaten aus chlorierten ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und den entsprechenden Radikalen denkbar. Da die hierfür benötigten Bausteine in den Flammen **B** und **C** aber nicht nachgewiesen werden können, und da auch sonst keine verwertbaren eindeutigen Hinweise auf eine Beteiligung derartiger Reaktionen an der Bildung chlorierter Aromaten gefunden werden können, wäre eine weitergehende Diskussion dieser Reaktionspfade hier von rein spekulativer Natur. Auch wenn daher im weiteren nur noch Reaktionsmechanismen diskutiert werden, die eine „nachträgliche“ Chlorierung von bereits existierenden

aromatischen Systemen beschreiben, soll eine mögliche Beteiligung von Aufbaureaktionen an der Entstehung der nachgewiesenen chlorierten Aromaten aber nicht kategorisch ausgeschlossen werden – vgl. hierzu auch die Bildungsmechanismen des Styrols und der Chlorstyrole in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen (s. S. 65 ff.) sowie die selektive Bildung des *m*-Chlorstyrols in den Flammen **D** und **E** (siehe die Abschnitte 5.3 und 6.3).

Die folgenden Chlorierungsreaktionen können prinzipiell für die Bildung der am aromatischen Ring chlorierten Aromaten Ar-Cl in den Flammen **B** und **C** verantwortlich sein (vgl. auch die Diskussion der Bildungsmechanismen der Dichlorbenzole in der Flamme **A**₂ in Abschn. 3.3, S. 57 f.):

(a) *Radikalische Substitution* mit Chloratomen am entsprechenden unchlorierten Aromaten:



(b) Radikalische Aktivierung des unchlorierten Aromaten und anschließende Chlorierung durch *Abstraktion* eines Chloratoms von einem geeigneten Donormolekül R-Cl:



(c) *Rekombination* von Arylradikalen mit einem Chlorradikal.

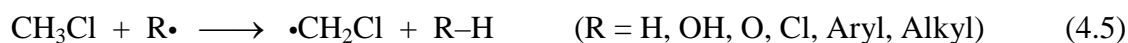
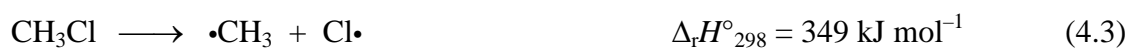
Weiterhin ist die Möglichkeit zu berücksichtigen, daß chlorierte substituierte Benzole oder chlorierte kondensierte Aromaten auch als *Folgeprodukte* des primär gebildeten Chlorbenzols entstehen können.

4.2 Benzol/Chlormethan-Flamme (Flamme **B**)

Abbau des Additivs

Im Falle des Chlormethans kann der Verbrauch des Additivs experimentell leider nicht nachvollzogen werden, da weder das gasförmige Edukt noch seine primären Abbauprodukte – die Radikale Methyl ($\cdot\text{CH}_3$) und Chlormethyl ($\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$) – mit der verwendeten Methode quantitativ erfaßt werden können (siehe Abschn. 3.3, S. 59 und 61). Im folgenden sollen daher die möglichen Verbrauchsreaktionen des Additivs unter Zuhilfenahme ihrer größtenteils literaturbekanntesten Geschwindigkeitskonstanten^{30,60} kurz vergleichend kinetisch analysiert werden.

Der Abbau des Chlormethans zum Methylradikal kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen: Zum einen durch die unimolekulare C–Cl–Bindungsspaltung (Rkt. 4.3), sowie zum anderen durch die Abstraktion des Chloratoms (Rkt. 4.4) entweder durch ein Wasserstoffradikal ($R = H$) oder alternativ im Sinne einer Halogen-Übertragungsreaktion durch ein (aromatisches) Kohlenwasserstoffradikal ($R = \text{Aryl, Alkyl}$). Hydroxyl- und Chlorradikale sowie Sauerstoffatome sind dagegen für die Abstraktion von Chloratomen – wie bereits für das Chlorbenzol eingehend diskutiert (S. 39 f.) – aufgrund der ungünstigen Energiebilanz der jeweiligen Abstraktionsreaktionen als angreifende Spezies ohne Bedeutung. Die letztgenannten Radikale nehmen aber an einer weiteren Verbrauchsreaktion des Chlormethans teil – der Abstraktion eines Wasserstoffatoms unter Ausbildung des Chlormethylradikals (Rkt. 4.5).



Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstante der unimolekularen C–Cl–Bindungsspaltung des Chlormethans^{60a} (Rkt. 4.3) mit der der entsprechenden Reaktion des Chlorbenzols,^{8b} so erhält man ungeachtet der um etwa 50 kJ mol^{-1} niedrigeren Bindungsenergie nur einen geringfügig höheren Wert für das Chlormethan ($k_1 [1500 \text{ K}] = 105 \text{ s}^{-1}$ gegenüber 22 s^{-1} für Chlorbenzol). Bei einer Temperatur von 1800 K sind beide Reaktionen praktisch gleich schnell. Erst bei dieser Temperatur weisen beide Reaktionen auch eine hinreichend kleine Halbwertszeit auf, um im Rahmen der charakteristischen Reaktionszeit der untersuchten Flammen in bemerkenswerter Weise mit zum Verbrauch des Additivs beitragen zu können (vgl. auch Abschn. 3.1, S. 40 f.) Die geringere C–Cl–Bindungsenergie des Chlormethans führt also unter Berücksichtigung der Reaktionszeitskala *nicht* zu einem beschleunigten pyrolytischen Abbau des Additivs im Vergleich zum Chlorbenzol.

Die Verbrauchsgeschwindigkeit des Chlormethans bezüglich des Abbaus des Chlorsubstituenten durch den Angriff von Wasserstoffradikalen (Rkt. 4.4, $R = H$) erreicht ebenfalls nur einen unwesentlich größeren Wert ($k_2 [1000 \text{ K}] = 3.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^{60b} als im Falle des Chlorbenzols (Rkt. 3.1c, $k_2 [1000 \text{ K}]^{11} = 2.4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, vgl. auch Abschn. 3.1, S. 38). Allerdings verlaufen diese beiden Verbrauchsreaktionen genaugenommen nach unterschiedlichen Mechanismen: Im ersten Fall handelt es sich um die *Abstraktion* des Chloratoms (Reaktionsprodukte: Methyl und HCl), im zweiten Fall hingegen um dessen *Substitution* (Reaktionsprodukte: Benzol und das Chlorradikal). Vergleicht man nur die Geschwindigkeiten der tatsächlichen *Abstraktion* des Chloratoms (Reaktionen 3.1b und 4.4), so ist die Reaktion des Chlormethans bedingt durch dessen geringere C–Cl–Bindungsenergie um zwei Größenordnungen *schneller* als die entsprechende Reaktion des Chlorbenzols.⁹

Der Vergleich der Reaktivitäten der Chlor-Kohlenstoff-Bindungen im Chlormethan und im Chlorbenzol läßt sich wie folgt zusammenfassen: Zwischen den effektiven Verbrauchsgeschwindigkeiten von Chlormethan und Chlorbenzol durch Abbau des Chlorsubstituenten bestehen keine signifikanten Unterschiede. Nur speziell bezüglich der *Abstraktion* des Chloratoms durch Wasserstoffradikale ist eine etwa 100fach höhere Reaktivität des aliphatisch gebundenen Chlors zu verzeichnen. Dieser Unterschied sollte – qualitativ gesehen – auch für die Abstraktion des Chlors durch *Kohlenwasserstoffradikale*, also für Chlor-Übertragungsreaktionen des Typs 4.4 gelten, so daß für das aliphatische Additiv eine im Vergleich zum Chlorbenzol deutlich höhere Tendenz zur Chlorierung aromatischer Radikale zu erwarten ist (gemäß Rkt. 4.4, R = Aryl; entsprechend Rkt. 4.2, R = CH₃).

Der einzige entscheidende Unterschied in den Verbrauchsgeschwindigkeiten von Chlormethan und Chlorbenzol unter Flammenbedingungen ist im Falle der Abstraktion der *Wasserstoffatome* zu verzeichnen: Die Reaktion des Chlormethans mit Wasserstoffradikalen gemäß Rkt. 4.5 (R = H) ist bei 1000 K mit $k_2 = 1.1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ um etwa zwei Größenordnungen schneller als die entsprechende Reaktion des Chlorbenzols.^{9,30} Die analogen Abstraktionsreaktionen mit Hydroxylradikalen sind andererseits bei dieser Temperatur in etwa gleich schnell ($k_2 = 1.1 \cdot 10^{12}$ bzw. $1.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^{30,40} und damit für das Chlormethan nur um eine Größenordnung schneller als die Abstraktion durch Wasserstoffradikale (im Falle des Chlorbenzols hingegen um drei Größenordnungen).

Die vergleichende Analyse der Verbrauchsgeschwindigkeiten von Chlormethan und Chlorbenzol ergibt also in Summe einen etwas höheren Wert für das aliphatische Additiv, der vornehmlich auf die deutlich schnellere Abstraktion von Wasserstoffatomen durch Wasserstoffradikale zurückzuführen ist (Rkt. 4.5, R = H).

Mit Hilfe dieser kinetischen Analyse können weiterhin die Anteile der Reaktionswege 4.4 und 4.5 am Gesamtumsatz des Chlormethans und damit die relativen Bildungsgeschwindigkeiten des Methyl- und des Chlormethylradikals abgeschätzt werden: Der direkte Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen 4.4 und 4.5 (für R = H) liefert einen geringfügig (um den Faktor drei) höheren Wert für die Reaktion 4.4, also die *Chlor*-Abstraktion. Andererseits tragen zur Reaktion 4.5 neben dem Wasserstoffradikal noch weitere Radikale bei, die für eine Abstraktion des Chloratoms aus thermodynamischen Gründen nicht in Frage kommen (vgl. S. 88). Hier ist an erster Stelle das Hydroxylradikal zu nennen, das zwar nur weniger als die Hälfte der Konzentrationen des Wasserstoffradikals erreicht (vgl. S. 39), dafür aber bezüglich der Abstraktion von Wasserstoffatomen um eine Größenordnung reaktiver als das Wasserstoffradikal ist (vgl. oben). Insgesamt gesehen sollten also die Reaktionen 4.4 und 4.5 in ungefähr gleichen Anteilen zum Methyl- wie auch zum Chlormethylradikal führen.

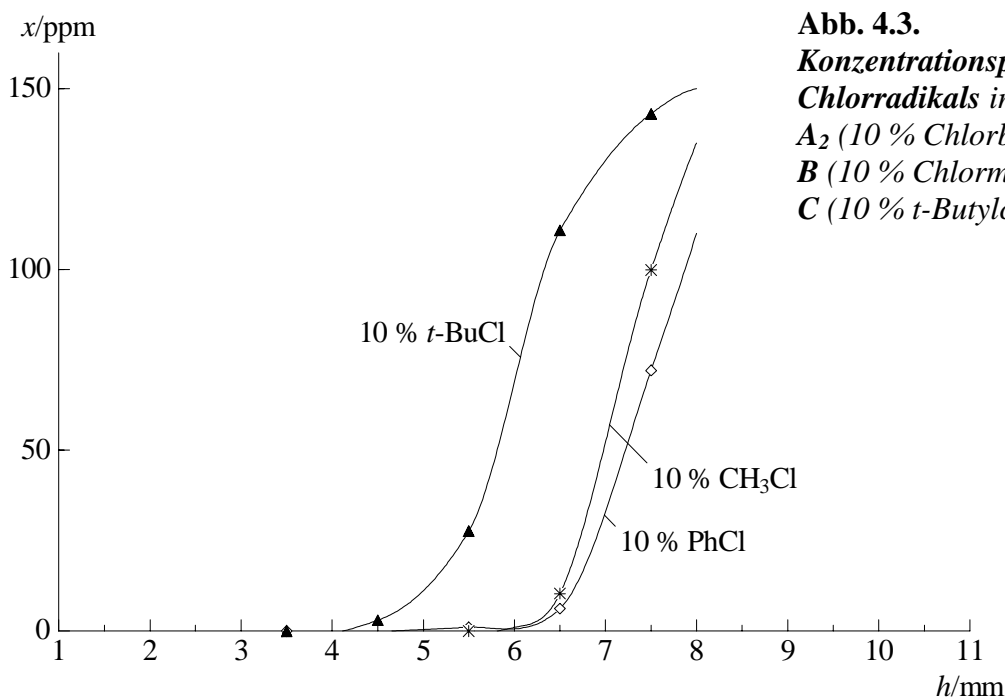


Abb. 4.3.
Konzentrationsprofile des
Chlorradikals in den Flammen
A₂ (10 % Chlorbenzol),
B (10 % Chlormethan) und
C (10 % t-Butylchlorid).

In der Benzol/Chlormethan-Flamme **B** zeigt das Konzentrationsprofil des Chlorradikals einen sehr ähnlichen Verlauf wie in der Benzol/Chlorbenzol-Flamme **A₂** mit vergleichbarem Chlorgehalt (Profilvergleich siehe Abb. 4.3, bezüglich der Diskussion des dort ebenfalls abgebildeten Profils aus der Flamme **C** siehe Abschn. 4.3). Für das Chlormethan ist lediglich ein geringfügig steilerer Anstieg zu verzeichnen. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem bereits oben (S. 88) diskutierten Befund, daß die unimolekulare C-Cl-Bindungsspaltung des Chlormethans (Rkt. 4.3) unter den gegebenen Flammenbedingungen eine (ebenfalls) nur geringfügig höhere Geschwindigkeit als die des Chlorbenzols erreicht.

Bildung chlorierter Aromaten

Chlorbenzol. Das Konzentrationsprofil des Chlorbenzols aus der Flamme **B** ist in Abb. 4.4 zusammen mit denen des Phenylradikals und des Benzylchlorids gezeigt (zur Diskussion des letzteren siehe unten). Stellt man die maximale Ausbeute an Chlorbenzol aus der Chlormethan-haltigen Flamme **B** der höchsten Ausbeute an Dichlorbenzolen aus der Benzol/Chlorbenzol-Flamme **A₂** gegenüber; unternimmt man also einen groben quantitativen Vergleich der Effizienz von Chlorierungsreaktionen in beiden Flammen, so ergibt sich ein um fast zwei Größenordnungen höherer Wert zugunsten der Flamme **B**. Es ist naheliegend, dieses Ergebnis mit der im Vergleich zum Chlorbenzol um ebenfalls etwa zwei Größenordnungen höheren Reaktivität der C-Cl-Bindung im Chlormethan bezüglich der Abstraktion des Chloratoms in Verbindung zu bringen (vgl. S. 88 f.) Somit sollte hauptsächlich die Chlorierung des Phenylradikals gemäß Rkt. 4.4 (R = Ph) für die Bildung des Chlorbenzols in der Flamme **B** verantwortlich sein ($\Delta_r H_{298}^\circ = -47 \text{ kJ mol}^{-1}$).

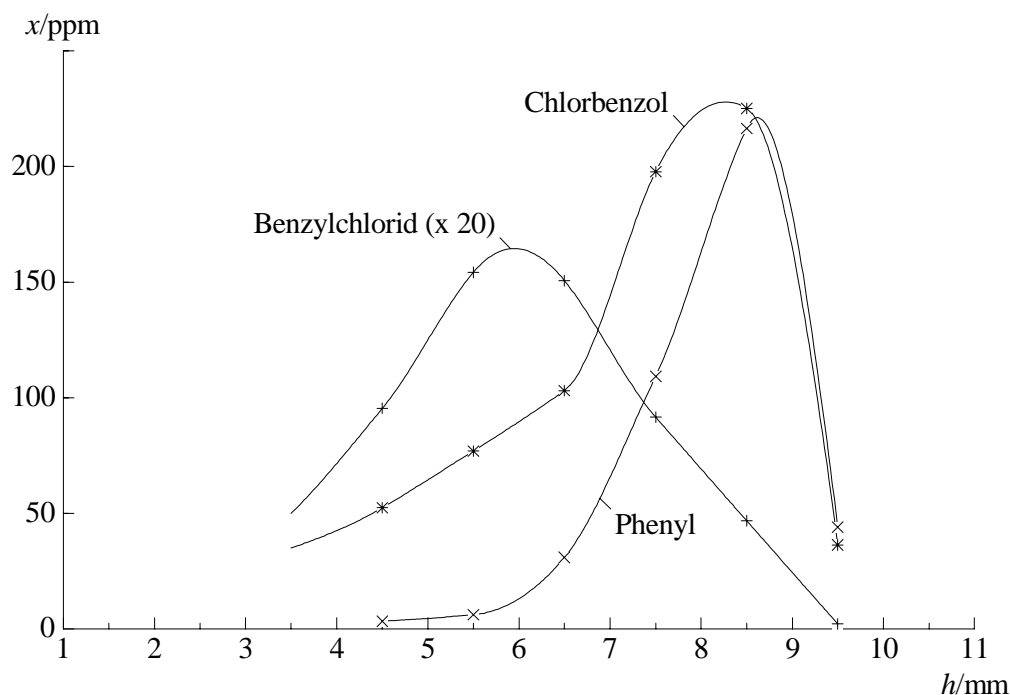


Abb. 4.4. Konzentrationsprofile des Chlorbenzols, des Benzylchlorids und des Phenylradikals in der Flamme **B** (10 % Chlormethan).

Anhand der Formen und der relativen Lagen der beiden Konzentrationsprofile wird die Rolle des Phenylradikals als direkter Vorläufer des Chlorbenzols allerdings nicht unmittelbar ersichtlich (vgl. Abb. 4.4). Lediglich der parallel verlaufende steile Anstieg der Profile des Chlorbenzols und des Phenylradikals im Bereich $6.5 \text{ mm} < h < 8 \text{ mm}$ sowie das im Vergleich zu den anderen chlordotierten Flammen dieser Arbeit sehr späte Konzentrationsmaximum des Chlorbenzols bei $h_{\text{max}} \approx 8.5 \text{ mm}$ (nur unwesentlich vor dem des Phenyls) können einen direkten Hinweis auf die enge chemische Verknüpfung der beiden Spezies geben. Zur weiteren Verdeutlichung dieses Sachverhaltes wäre es sinnvoll, das *Produkt* aus den Konzentrationen des Phenylradikals und des zweiten Reaktionspartners – des Chlordonors Chlormethan – mit dem Konzentrationsprofil des Chlorbenzols zu vergleichen, was angesichts des nicht bekannten Konzentrationsverlaufs des Additivs hier aber leider nicht möglich ist. An dieser Stelle sei auf die sehr ähnlich gelagerte Argumentation im Falle der Benzol/Chloroform-Flamme **D** verwiesen, siehe Abschn. 5.3 und Abb. 5.6.

Daneben ist eine untergeordnete Beteiligung der endothermen radikalischen Chlorierung 4.1 ($\text{Ar} = \text{Ph}$) an der Bildung des Chlorbenzols in der Flamme **B** selbstverständlich nicht ganz auszuschließen (vgl. hierzu auch die Diskussion der Bildung der Dichlorbenzole in der Flamme **A**₂ in Abschn. 3.3, S. 57 f.) Angesichts der nahezu identischen Konzentrationsverläufe des Chlorradikals in den Flammen **A**₂ und **B** (vgl. Abb. 4.3) sowie der sehr ähnlichen Reaktivität von Benzol und Chlorbenzol gegenüber einer radikalischen Substitution^{49c} kann man jedoch

folgern, daß der Anteil von Chlorierungsreaktionen, die über das freie Chlorradikal ablaufen – neben der Reaktion 4.1 auch die Rekombination des Chlorradikals mit dem Phenylradikal – in der Flamme **B** vernachlässigbar gering sein muß, da diese Reaktionen sonst auch in den Chlorbenzol-haltigen Flammen zu einer vergleichbar effizienten Bildung von Dichlorbenzolen führen müßten.

Benzylchlorid. Das Benzylchlorid erreicht sein Konzentrationsmaximum bereits bei einem Brennerabstand von $h_{\max} = 6$ mm und damit etwa 2.5 mm näher am Brenner als das Chlorbenzol (vgl. Abb. 4.4), was auf die vergleichsweise hohe Reaktivität des benzylich gebundenen Chloratoms zurückzuführen ist (vgl. Abschn. 3.3, S. 62 f.) Im Vergleich zur Benzol/Chlorbenzol-Flamme **A**₂ erreicht das Benzylchlorid in der Flamme **B** eine etwas höhere Maximalkonzentration, wobei die am aromatischen Ring chlorierten Toluole hier nicht nachweisbar sind. Diese Beobachtungen unterstützen die in Abschn. 3.3 diskutierten unterschiedlichen Bildungsmechanismen des Benzylchlorids und der Chlortoluole in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen – zum einen die Chlormethylierung von Benzol und zum anderen die Methylierung des eingesetzten Chlorbenzols. Letzteres erreicht in der Chlormethan-haltigen Flamme **B** offensichtlich zu geringe Konzentrationen, als daß dessen Methylierungsprodukte nachweisbar wären, so wie auch das Toluol in zu kleinen Konzentrationen vorliegt, um daraus über Chlorierungsmechanismen die Chlortoluole in nachweisbaren Konzentrationen bilden zu können.

Geht man also auch für die Chlormethan-haltige Flamme davon aus, daß das Benzylchlorid vorwiegend durch die Chlormethylierung des Benzols gemäß Rkt. 3.9 gebildet wird, so ist es leicht nachvollziehbar, daß die Maximalkonzentration des Benzylchlorids in der Flamme **B** einen größeren Wert als in der Flamme **A**₂ erreicht, da das Chlormethylradikal in der Chlormethan-haltigen Flamme als direktes Abbauprodukt des Additivs entsteht (vgl. Rkt. 4.5), während es in der Benzol/Chlorbenzol-Flamme erst auf Umwegen gebildet werden muß, womit es in der Flamme **B** bereits früher bzw. in größeren Konzentrationen zur Verfügung steht. Daß das Benzylchlorid dadurch nicht in *wesentlich* höheren Konzentrationen in der Flamme **B** gebildet wird, ist mit der zu Rkt. 4.5 konkurrierenden Abstraktion des Chloratoms vom Additiv (Rkt. 4.4) zu erklären, die entsprechend der Analyse der kinetischen Daten (s. S. 88 f.) bei geringen Brennerabständen und der damit verbundenen niedrigen Hydroxylradikal-Konzentrationen möglicherweise in Summe etwas schneller ist als die zum Chlormethylradikal führende Wasserstoffabstraktion 4.5.

Chlorphenole. In der Benzol/Chlormethan-Flamme **B** sind nur das *m*- und das *p*-Isomer der Chlorphenole in einer maximalen Konzentration von insgesamt 6 ppm nachweisbar, entsprechend knapp 0.5 % der höchsten Konzentration des unchlorierten Phenols. Die Form ihres

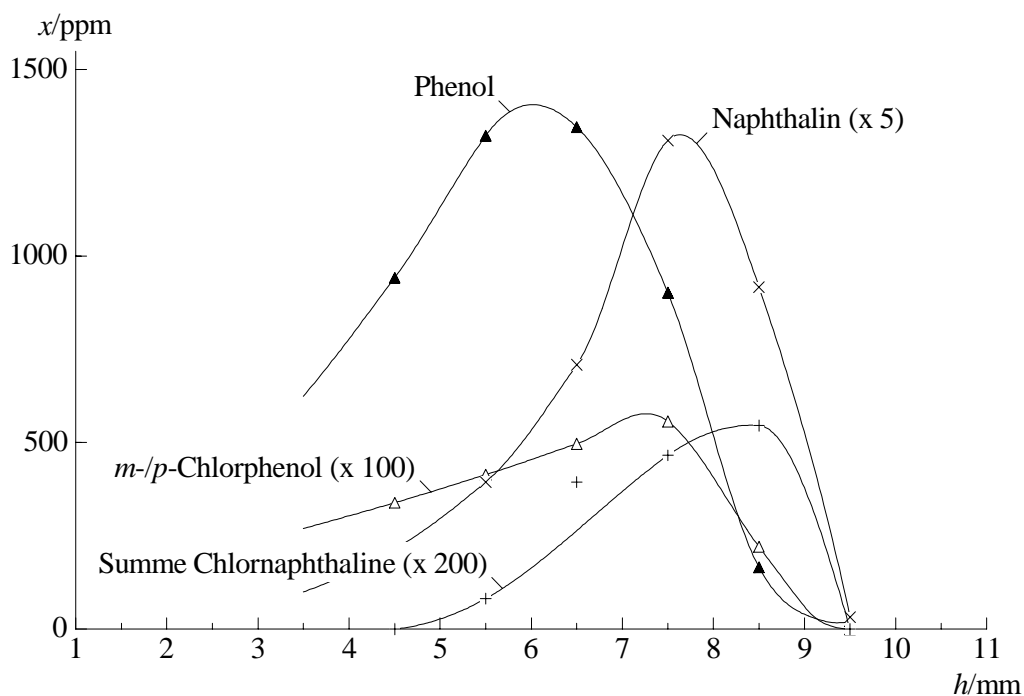


Abb. 4.5. *Konzentrationsprofile von Phenol und den Chlorphenolen sowie von Naphthalin und den Chlornaphthalinen in der Flamme B (10 % Chlormethan).*

Konzentrationsprofil weicht im Gegensatz zu den Benzol/Chlorbenzol-Flammen deutlich von dem des unchlorierten Phenols ab (siehe Abb. 4.5), außerdem ist das Maximum der chlorierten Verbindungen um etwa 1.5 mm zu größeren Brennerabständen hin verschoben.

Die Frage nach dem Bildungsweg der Chlorphenole in der Flamme **B** läßt sich aufgrund der genannten Beobachtungen eindeutig beantworten:

Wären die nachgewiesenen Chlorphenole als Oxidationsprodukte des Chlorbenzols aufzufassen, so könnte deren Konzentrationsprofil in der Flamme **B** im Vergleich zum unchlorierten Phenol durchaus – wie beobachtet – zu größeren Reaktionszeiten hin verschoben sein, da zunächst das Chlorbenzol als Edukt in der Flamme gebildet werden muß, wohingegen das unchlorierte Benzol bereits als Teil des Brennstoffs für die Oxidation zum unchlorierten Phenol zur Verfügung steht. In diesem Fall sollte aber auch die *ortho*-Verbindung neben den anderen beiden Isomeren gebildet werden – analog zu den Benzol/Chlorbenzol-Flammen (vgl. Abschn. 3.3, S. 70 ff.), in denen das Konzentrationsprofil des *ortho*-Isomers und das der *m*- und *p*-substituierten Verbindungen zudem völlig parallel nebeneinander verlaufen. Bedingt durch die eindeutige Nicht-Nachweisbarkeit des *ortho*-Isomers in der Flamme **B** ist dieser Reaktionsweg hier aber offensichtlich ohne Bedeutung.

Würde eine radikalische Chlorierung des Phenols (Rkt. 4.1, Ar = HO-C₆H₄) zur Bildung der Chlorphenole beitragen, so wäre ebenfalls kein Grund ersichtlich, warum das *ortho*-Isomer nicht gebildet werden sollte. Solange sterische Effekte keine entscheidende Rolle spielen, ist der *o*-Angriff an monosubstituierte Aromaten im Rahmen einer radikalischen aromatischen Substitution ist fast allen Fällen sogar kinetisch eindeutig bevorzugt,^{49b,49e,61} nicht zuletzt, da die hierbei entstehende radikalische Zwischenstufe besonders effektiv durch den ersten Substituenten stabilisiert werden kann. Die Bildung der nachgewiesenen Chlorphenole kann also offensichtlich auch nicht auf diesen Reaktionsweg zurückgeführt werden.

Der einzige Reaktionskanal, der alle die Bildung der Chlorphenole in der Flamme **B** betreffenden experimentellen Befunde einsichtig zu erklären vermag, ist die *Abstraktion eines Chloratoms* von einem Chlordonor, bevorzugt vom Chlormethan, durch ein Hydroxyphenylradikal, also durch ein aktiviertes Phenol (Rkt. 4.4, R = *m*-/*p*-HO-C₆H₄). In diesem Fall wären die Chlorphenole als Chlorierungsprodukte des unchlorierten Phenols anzusehen, womit zum einen deren späteres Konzentrationsmaximum im Vergleich zu ihrem Vorläufer Phenol verständlich wird. Zum anderen kann dieser Mechanismus auch das Ausbleiben der Bildung des *ortho*-Isomers der Chlorphenole leicht erklären:

Die für die Reaktion 4.4 benötigten Hydroxyphenylradikale werden prinzipiell durch Wasserstoffabstraktion aus dem Phenol gebildet. Hierbei ist allerdings die Abstraktion des *phenolischen* Wasserstoffatoms bedingt durch die im Vergleich zu den Ring-Wasserstoffatomen um etwa 100 kJ mol⁻¹ geringere Bindungsenergie deutlich schneller (etwa um den Faktor zehn für angreifende Hydroxylradikale),⁶² so daß die Hydroxyphenylradikale nur zu einem Anteil von etwa 10 % neben dem Hauptprodukt Phenoxy gebildet werden. Der große Unterschied in der thermodynamischen Stabilität der isomeren Radikale Hydroxyphenyl und Phenoxy läßt außerdem vermuten, daß sich ein durch Wasserstoffabstraktion primär gebildetes *ortho*-Hydroxyphenylradikal sofort durch eine [1,3]-Wasserstoffverschiebung zum Phenoxyradikal umlagert und damit stabilisiert (vgl. das weitgehend analoge System *o*-Tolyl/Benzyl, s. S. 52 sowie die Arbeit von Hebgén⁴⁸), womit es nicht mehr zur Bildung des *ortho*-Chlorphenols zur Verfügung steht. – Zur möglichen Abstraktion von Chloratomen von einem Chlordonor R-Cl ausgehend von den Cyclohexadienonyl-Grenzstrukturen des Phenoxyradikals siehe die Diskussion der Bildung des *o*-Chlorphenols in den Flammen **C**, **D** und **E**, Abschnitte 4.3, 5.3 und 6.3.

Eine Rekombination von *m*- bzw. *p*-Hydroxyphenylradikalen mit Chloratomen unter Ausbildung der entsprechenden Chlorphenole ist zwar theoretisch ebenfalls denkbar, aufgrund der sehr geringen Konzentrationen sowohl an Hydroxyphenylradikalen (experimentell nicht nachweisbar) wie auch an freien Chloratomen (vgl. Abb. 4.3) am Ort des Konzentrationsmaximums der Chlorphenole erscheint dieser Reaktionsweg jedoch bedeutungslos.

Chlornaphthaline. Die chlorierten Naphthaline können in der Benzol/Chlormethan-Flamme **B** in einer maximalen Konzentration von 2.7 ppm nachgewiesen werden. Dieser Wert entspricht in etwa 1 % der Maximalkonzentration des unchlorierten Naphthalins, also ungefähr dem doppelten Anteil gemessen an den zuvor besprochenen Chlorphenolen.

Das Konzentrationsprofil der Chlornaphthaline ist in Abb. 4.5 im Vergleich zu dem des unchlorierten Naphthalins aufgetragen. Man erkennt, daß die Chlornaphthaline in der Chlormethan-haltigen Flamme etwas später als das unchlorierte Naphthalin gebildet werden, so daß auch sie – entsprechend den Chlorphenolen – als Folge- bzw. Chlorierungsprodukte des unchlorierten Aromaten angesehen werden können. Dabei ist anzunehmen, daß die Chlornaphthaline nicht analog wie die Chlorphenole nur durch eine Chlor-Abstraktion vom Additiv durch Naphthylradikale gemäß Rkt. 4.4 ($R = C_{10}H_7$) entstehen. Die Bildung der chlorierten Naphthaline muß vielmehr hauptsächlich einer radikalischen Chlorierung gemäß Rkt. 4.1 ($Ar = C_{10}H_7$) zugeschrieben werden, was nachfolgend kurz erläutert werden soll.

Phenol ist nach dem Brennstoff selbst die prominenteste aromatische Verbindung in brennstoffreichen Benzolflammen, gefolgt vom Ethinylbenzol und dem Naphthalin. Das Ethinylbenzol erreicht in der Flamme **B** eine fast viermal so große Maximalkonzentration wie das Naphthalin (beide Verbindungen bei einem Brennerabstand von $h_{\max} \approx 7.5 - 8$ mm) bzw. etwa zwei Drittel der maximalen Phenolkonzentration. Sollte also nur eine Chlorabstraktion (bevorzugt vom Additiv) gemäß Rkt. 4.4 für die Bildung der Chlornaphthaline verantwortlich sein, so sollte man parallel dazu auch die Bildung entsprechender Mengen von Chlor(ethinyl)benzolen erwarten. Im Vergleich zu dem Brennerabstand, bei dem das Phenol seine maximale Konzentration erreicht ($h_{\max} = 6$ mm, vgl. Abb. 4.5), ist die Konzentration an Chlormethan und damit die Geschwindigkeit der Chlor-Übertragungsreaktion 4.4 bei dieser um fast zwei Millimeter größeren Entfernung vom Brenner aber offensichtlich bereits zu gering, als daß die Chlor(ethinyl)benzole in der Benzol/Chlormethan-Flamme **B** in nachweisbaren Konzentrationen entstehen würden. Damit kann auch die beobachtete Bildung der Chlornaphthaline nicht mehr befriedigend über den Reaktionskanal 4.4 erklärt werden (vgl. die oben genannten maximalen Konzentrationen der Edukte Naphthalin und Ethinylbenzol).

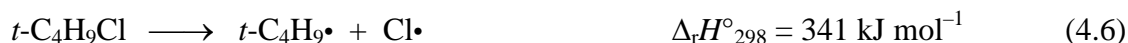
Die Konzentration an freien Chlorradikalen hingegen steigt in der Flamme **B** erst ab einem Brennerabstand von 6.5 mm deutlich an (vgl. Abb. 4.3), womit diese im weiteren Verlauf der Flamme in rasch zunehmendem Maße für Chlorierungsreaktionen gemäß Rkt. 4.1 zur Verfügung stehen. Da *polycyclische* aromatische Ringsysteme bezüglich einer radikalischen Substitution deutlich reaktiver sind als benzoide Aromaten (um zwei oder mehr Größenordnungen),^{49d,61} muß man – im Gegensatz zu den nachgewiesenen *monocyclischen* chlorierten Aromaten – im Falle der Chlornaphthaline davon ausgehen, daß vornehmlich die radikalische Chlorierung 4.1 für deren Entstehung verantwortlich ist.

4.3 Benzol/*t*-Butylchlorid-Flamme (Flamme C)

Abbau des Additivs

Die folgenden Abbaureaktionen kommen für das Additiv *t*-Butylchlorid unter Flammenbedingungen prinzipiell in Betracht:

(a) Unimolekulare C–Cl-Bindungsspaltung:



(b) Unimolekulare Eliminierung von Chlorwasserstoff:



(c) Radikalische Abstraktion eines Wasserstoffatoms:



(d) Abstraktion des Chloratoms durch Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoffradikale:



Während die Konzentrationsverläufe der gasförmigen Produkte Isobuten und Chlorwasserstoff in der Flamme C mit der verwendeten analytischen Methode nicht bestimmbar sind, können die Konzentrationsprofile des Additivs sowie der Radikale Chlorbutyl ($\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}$) und Chlor experimentell verfolgt werden. Das Abfangprodukt des *t*-Butylradikals ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-SCH}_3$) ist der quantitativen Analyse prinzipiell zwar ebenfalls zugänglich, es kann aber in den Proben der Flamme C bei keinem Brennerabstand nachgewiesen werden.

Das Chlorbutylradikal hingegen kann in Form von zwei Abfangverbindungen der Summenformel $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl-SCH}_3$ detektiert werden (siehe die Profile in Abb. 4.6, Isomere A und B). Die beiden isomeren Radikale erreichen Maximalkonzentrationen von etwa 100 ppm (Isomer A) und 10 ppm (Isomer B) bei einem Brennerabstand von $h = 4.5$ mm. Bedingt durch die symmetrische Substitution des Additivs mit drei Methylgruppen an einem zentralen Kohlenstoffatom kann die primäre Wasserstoffabstraktion gemäß Rkt. 4.8 aber lediglich zur Bildung eines Isomers, nämlich des (2-Chlor-2-propyl)methylradikals führen (siehe den ersten Schritt in Schema 4.1).

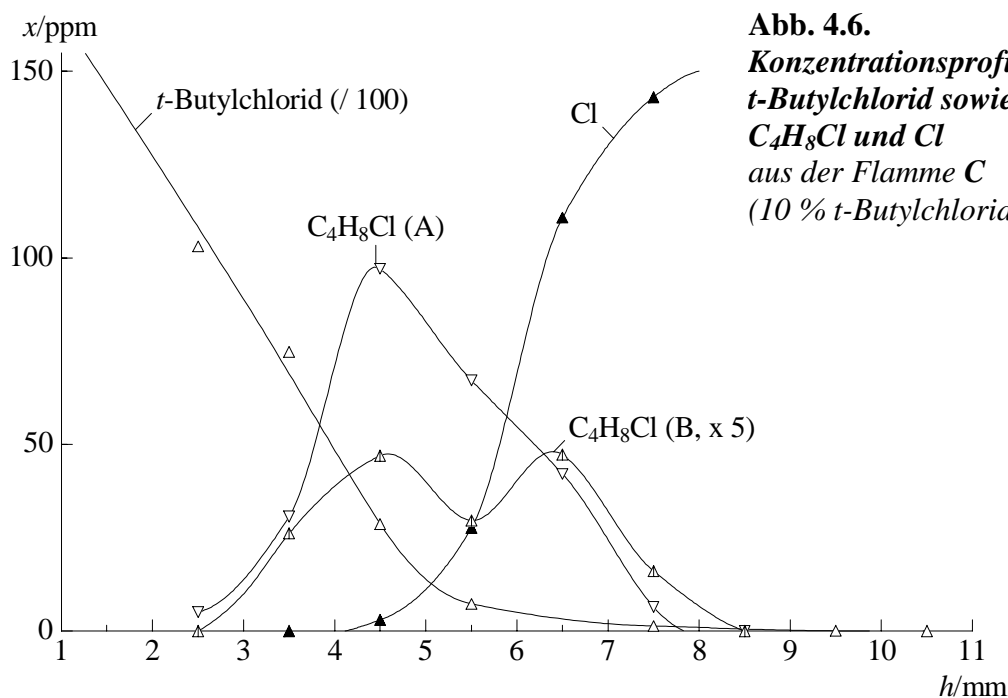
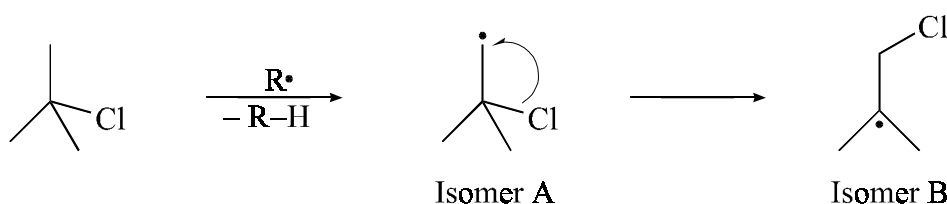


Abb. 4.6.
Konzentrationsprofile von
 t -Butylchlorid sowie der Radikale
 $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}$ und Cl
aus der Flamme C
(10 % t -Butylchlorid).

Die Interpretation der Massenspektren der beiden Abfangprodukte (siehe Abb. 4.7) führt zu dem Schluß, daß es sich beim prominenteren nachgewiesenen Isomer A um das Abfangprodukt eben dieses letztgenannten Radikals handelt. Das Derivat B hingegen ist als Abfangprodukt eines isomeren Chlorbutylradikals (2-Chlormethyl-2-propyl) zu identifizieren, das aus dem primär gebildeten Radikal durch einen [1,2 Cl]-Shift^{49f} in der Flamme entstehen kann (Energiegewinn durch Überführung eines primären Methylradikals in ein tertiäres Kohlenwasserstoffradikal, vgl. Schema 4.1, zweiter Schritt). Der Folgeproduktcharakter des 2-Chlormethyl-2-propyls wird auch am zweiten Konzentrationsmaximum seines Abfangprodukts B im Bereich der abfallenden Konzentration des (2-Chlor-2-propyl)methyls (Isomer A) bei einem Brennerabstand von $h = 6.5$ mm deutlich.

Die vergleichsweise hohen Maximalkonzentrationen der Chlorbutylradikale von insgesamt mehr als 100 ppm spiegeln die herausragende Bedeutung des Reaktionskanals 4.8 (die radikalische Abstraktion eines *Wasserstoffatoms*) gegenüber den Kanälen 4.6 und 4.9 für den Abbau des t -Butylchlorids in der Flamme C wider.



Schema 4.1. Bildung und Stabilisierung des Chlorbutylradikals.

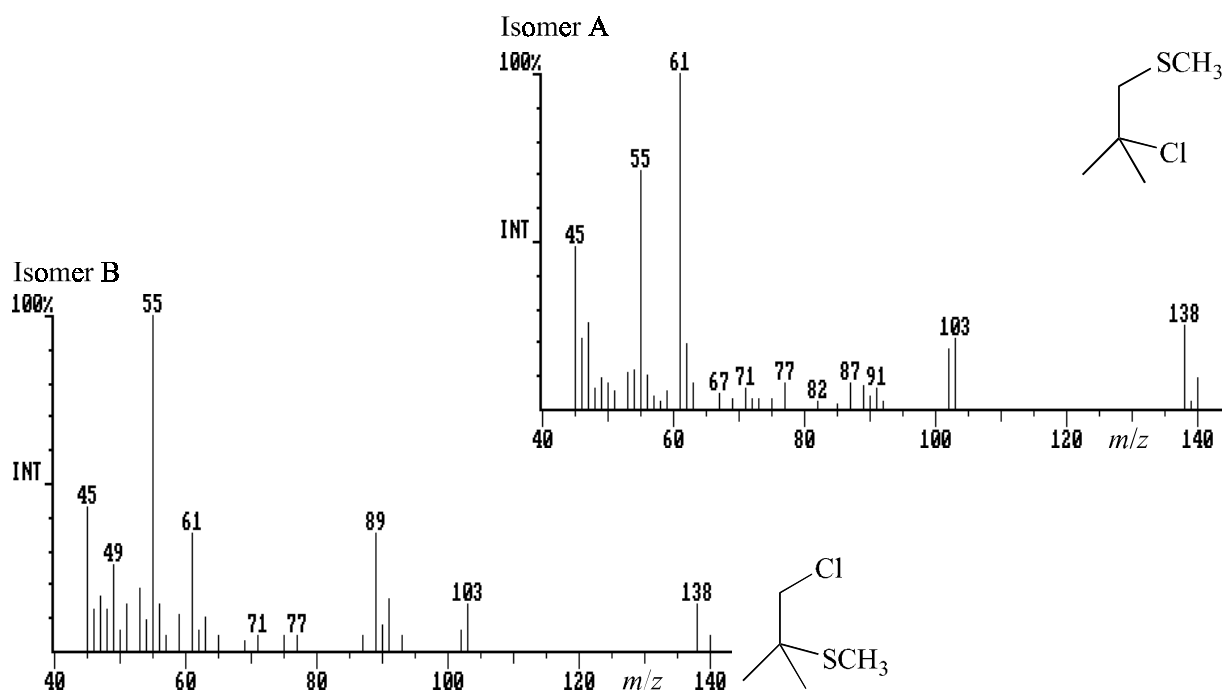


Abb. 4.7. Abfangprodukte der Chlorbutylradikale: Massenspektren und Zuordnung der Strukturen (Flamme C, 10 % *t*-Butylchlorid).

Der alternativen radikalischen Abstraktion des *Chloratoms* vom Additiv gemäß Rkt. 4.9 kann im Vergleich dazu offensichtlich keine nennenswerte Bedeutung zugemessen werden, da das Abfangprodukt des *t*-Butylradikals bei keinem Brennerabstand nachzuweisen ist. Dieser Befund erscheint zunächst verwunderlich: Vergleicht man die Thermodynamik der Reaktionen 4.8 und 4.9 für $R = H$, so ist die Wasserstoffabstraktion nur schwach exotherm ($\Delta_r H^\circ_{298} = -18 \text{ kJ mol}^{-1}$), während der Energiegewinn für die Abspaltung des Chloratoms mit rund 90 kJ mol^{-1} deutlich größer ist. Andererseits spricht aber die Statistik mit einem rein zahlenmäßigen Verhältnis der möglichen Angriffspeditionen von 9/1 eindeutig für die Abstraktion der Wasserstoffatome. Möglicherweise üben die drei Methylgruppen auch einen gewissen abschirmenden Effekt auf den Chlorsubstituenten aus. Außerdem kommen Hydroxyl- und Chlorradikale sowie Sauerstoffatome aus thermodynamischen Gründen für die Abspaltung des Chloratoms gemäß Rkt. 4.9 nicht in Betracht (vgl. hierzu auch die Diskussion des Abbaus des Chlorbenzols in Abschn. 3.1, S. 39 f.), so daß insgesamt offensichtlich die Wasserstoffabstraktion gegenüber der Abspaltung des Chloratoms deutlich bevorzugt ist.

Damit muß die Reaktion 4.9 auch in ihrer Funktion als potentielle Bildungsreaktion chlorierter Aromaten (im Falle von $R = \text{Aryl}$) entsprechend kritisch betrachtet werden, zumal der Angriff eines im Vergleich zum Wasserstoffatom sterisch deutlich anspruchsvolleren aromatischen Kohlenwasserstoffradikals am Chloratom nochmals verlangsamt sein kann.

Auch die *unimolekulare C–Cl-Bindungsspaltung* (Rkt. 4.6) ist im Rahmen der Zeitskala der Flamme **C** angesichts der Nicht-Nachweisbarkeit des *t*-Butylradikals offensichtlich für den Abbau des Additivs nicht relevant. Dies erscheint auch verständlich, da sich die Dissoziationsenergie der C–Cl-Bindung des *t*-Butylchlorids kaum von der des Chlormethans unterscheidet (vgl. Abschn. 4.1, S. 84). Es ist daher nicht zu erwarten, daß die unimolekulare C–Cl-Bindungsspaltung des *t*-Butylchlorids wesentlich früher in bemerkenswerter Weise zum Abbau des Additivs beiträgt als im Falle des Chlormethans (also erst bei $h > 7$ mm bzw. $T > 1800$ K, vgl. die diesbezügliche Diskussion in Abschn. 4.2, S. 88). Das *t*-Butylchlorid ist aber bei einem Brennerabstand von $h = 5.5$ mm (entsprechend $T \approx 1500$ K) durch effizientere Abbauewege wie z. B. die radikalische Wasserstoffabstraktion 4.8 bereits zu über 90 % verbraucht (vgl. Abb. 4.6). Es wird damit deutlich schneller abgebaut als beispielsweise das Chlorbenzol, welches bei der gleichen Reaktionszeit in den Flammen **A₁** und **A₂** noch etwa die Hälfte seiner Ausgangskonzentration aufweist (vgl. Abb. 3.1).

Bezüglich der Nicht-Nachweisbarkeit des *t*-Butylradikals soll an dieser Stelle abschließend noch kritisch angemerkt werden, daß die Ursache dafür prinzipiell auch darin gesehen werden kann, daß die Abfangreaktion bei tiefen Temperaturen aus sterischen Gründen nicht in der gewünschten Weise gemäß Rkt. 2.1 abläuft.

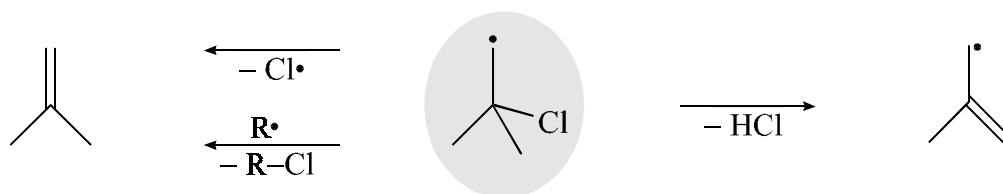
Anstelle der C–Cl-Bindungsspaltung nimmt vielmehr die *unimolekulare Chlorwasserstoff-Eliminierung* (Rkt. 4.7) neben der bereits diskutierten Wasserstoffabstraktion (Rkt. 4.8) eine zweite zentrale Rolle im Rahmen des Abbaus des *t*-Butylchlorids unter Flammenbedingungen ein: Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion wurde bei einem vergleichbaren Druck zu $k_1 = 1.4 \cdot 10^{13} \exp(-176 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$ bestimmt (gültig für den Temperaturbereich $740 \text{ K} < T < 870 \text{ K}$).⁶³ Extrapoliert man auf der Basis dieser Arrhenius-Beziehung die Geschwindigkeitskonstante zu einer geringfügig höheren Temperatur von 950 K (entsprechend $h \approx 3$ mm), so erkennt man, daß die Reaktion 4.7 bereits hier eine Halbwertszeit von etwa 0.2 ms erreicht, die der charakteristischen Reaktionszeit der untersuchten Flammen entspricht. Die Reaktion 4.7 trägt somit in entscheidender Weise mit zum vergleichsweise schnellen Abbau des *t*-Butylchlorids bei. Sie überführt dabei einen großen Teil des der Flamme zugesetzten Chlors frühzeitig in Chlorwasserstoff, der wiederum aufgrund seiner hohen Bindungs-Dissoziationsenergie von 431 kJ mol^{-1} als sehr unreaktiver Chlordonor R–Cl bezüglich der Chlorierung von Kohlenwasserstoffradikalen gemäß Rkt. 4.2 (R = H) anzusehen ist.

Da ein analoger effizienter Abbaueweg für das *Chlormethan* nicht existiert, muß dessen Verbrauch in der Flamme **B** deutlich langsamer als der des *t*-Butylchlorids erfolgen. Zusammen mit den Ergebnissen der vergleichenden Diskussion der Abbaugeschwindigkeiten von Chlormethan und Chlorbenzol (vgl. Abschn. 4.2, S. 88 ff.) kommt man an dieser Stelle für die

Flamme **B** zu der Schlußfolgerung, daß die Verbrauchsgeschwindigkeit des Chlormethans einen Wert *zwischen* der des *t*-Butylchlorids in der Flamme **C** (vgl. Abb. 4.6) und der des Chlorbenzols in der Flamme **A₂** (vgl. Abb. 3.1) erreichen sollte.

Eine unmittelbare Folgereaktion des in der Flamme **C** intermediär in hohen Konzentrationen durch die Reaktion 4.8 gebildeten Chlorbutylradikals (vgl. S. 96 f.) besteht in der Abspaltung des Chloratoms unter Ausbildung des Isobutens (Schema 4.2, links). Dieser Reaktionskanal zum Isobuten stellt eine zweistufige Variante der unimolekularen Chlorwasserstoff-Eliminierung (Rkt. 4.7) dar, wobei hier nun eine radikalische Zwischenstufe durchlaufen wird, die über einen sehr reaktiven Chlorsubstituenten verfügt. Die Abspaltung des Chloratoms kann entweder unimolekular oder bimolekular durch angreifende Radikale $R\cdot$ erfolgen [vgl. Schema 4.2 (links) am Beispiel des primär gebildeten Isomers (2-Chlor-2-propyl)methyl].

Bedingt durch die parallel verlaufende Ausbildung der $C=C-\pi$ -Bindung des Isobutens ist die *unimolekulare* Variante der Abspaltung des Chloratoms nur zu etwa 85 kJ mol^{-1} endotherm [ausgehend vom (2-Chlor-2-propyl)methyl], sie kann also unter Flammenbedingungen leicht induziert werden. Der Ablauf dieser Reaktion läßt sich anhand des experimentell ermittelten Konzentrationsprofils des Chlorradikals aus der Flamme **C** nachvollziehen (vgl. Abb. 4.3): Im Vergleich zu den Chlorbenzol- bzw. Chlormethan-haltigen Flammen **A₂** bzw. **B** steigt das Konzentrationsprofil des Chlorradikals in der mit *t*-Butylchlorid dotierten Flamme **C** bereits etwa 1.5 Millimeter früher steil an. Das Chlorradikal ist hier schon ab einem Brennerabstand von $h = 4.5 \text{ mm}$ nachweisbar, also zur gleichen Reaktionszeit, bei der auch die Chlorbutylradikale ihre maximale Konzentration erreichen (vgl. Abb. 4.6). Der Anstieg des Chlorradikal-Profiles verläuft dann weitgehend synchron mit dem abfallenden Ast des Profils des primär gebildeten Chlorbutylradikals. – Ein möglicher Beitrag zur Bildung des Chlorradikals durch die unimolekulare $C-Cl$ -Bindungsspaltung des Additivs selbst (Rkt. 4.6) ist zwar nicht auszuschließen; er scheint aber aufgrund der geringen verbleibenden Konzentrationen an *t*-Butylchlorid bei Brennerabständen $> 5 \text{ mm}$ sowie der unterhalb von $h \approx 7 \text{ mm}$ zu geringen Reaktionsgeschwindigkeit nur von sehr untergeordneter Bedeutung zu sein (vgl. die Diskussion der pyrolytischen $C-Cl$ -Bindungsspaltung des Additivs auf S. 99).



Schema 4.2. Folgereaktionen des Chlorbutylradikals.

Die *bimolekulare* Variante der Abspaltung des Chloratoms vom Chlorbutylradikal ist bedingt durch die reaktive C–Cl-Bindung für alle denkbaren angreifenden Radikale deutlich exotherm; die Reaktionsenthalpien bewegen sich zwischen -150 kJ mol^{-1} für $R = \text{OH}$ und -350 kJ mol^{-1} für $R = \text{H}$ [ausgehend vom (2-Chlor-2-propyl)methyl]. Diese Reaktion stellt damit auch einen energetisch sehr günstigen Weg für die Chlorierung von Kohlenwasserstoffradikalen dar ($\Delta_r H^\circ_{298} \approx -310 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $R = \text{Aryl}$). – Die radikalische Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom *t*-Butylchlorid hat also letztendlich eine drastische Aktivierung des ansonsten recht reaktionsträgen Chlorsubstituenten des Additivs zur Folge.

Eine alternative, energetisch günstige Folgereaktion des Chlorbutylradikals besteht in der Abspaltung von Chlorwasserstoff unter Ausbildung des resonanzstabilisierten 2-Methylallylradikals (vgl. Schema 4.2, rechts; $\Delta_r H^\circ_{298} \approx 15 \text{ kJ mol}^{-1}$). Das Abfangprodukt des letzteren kann in den Proben der Flamme **C** jedoch nicht nachgewiesen werden, was aber sehr wahrscheinlich auf dessen gleichzeitige Elution mit dem Lösungsmittel DMDS zurückzuführen ist. – Diese Reaktion stellt damit eine radikalisch initiierte Variante der unmittelbaren unimolekularen Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Additiv (Rkt. 4.7) dar.

Bildung chlorierter Aromaten

Chlorbenzol. Das Chlorbenzol erreicht in der Benzol/*t*-Butylchlorid-Flamme **C** eine um etwa 30 % geringere Maximalkonzentration als in der Chlormethan-haltigen Flamme **B**. Aber auch die Formen der Konzentrationsprofile sind in beiden Flammen unterschiedlich (siehe Abb. 4.8): Während das Chlorbenzol in der Flamme **B** erst vergleichsweise spät und dafür dann aber „sprunghaft“ in hohen Konzentrationen gebildet wird, so weist es in der Flamme **C** gemessen an der Flamme **B** bei geringen Brennerabständen zunächst höhere Konzentrationswerte auf, die dann im weiteren Verlauf der Flamme aber nur langsam ansteigen.

Die Bildung des Chlorbenzols muß in der mit *t*-Butylchlorid dotierten Flamme **C** prinzipiell auf denselben Weg zurückzuführen sein, wie er bereits für die Benzol/Chlormethan-Flamme **B** diskutiert wurde (vgl. S. 90 ff.), nämlich die Abstraktion eines Chloratoms durch das Phenylradikal von einem geeigneten Donormolekül R–Cl gemäß Rkt. 4.2. Als potentielle Chlordonatoren kommen in der Flamme **C** sowohl das Additiv selbst wie auch dessen aktivierte Form, das Chlorbutylradikal, in Frage (vgl. den vorangehenden Abschnitt). Das *t*-Butylchlorid ist zwar bezüglich der Abstraktion des Chloratoms deutlich weniger reaktiv als das Chlorbutylradikal, dafür liegt es aber in der Flamme zu jeder Reaktionszeit in um Größenordnungen höheren Konzentrationen als letzteres vor. Dementsprechend müssen beide Moleküle als mögliche Chlorierungsreagenzien R–Cl in Betracht gezogen werden.

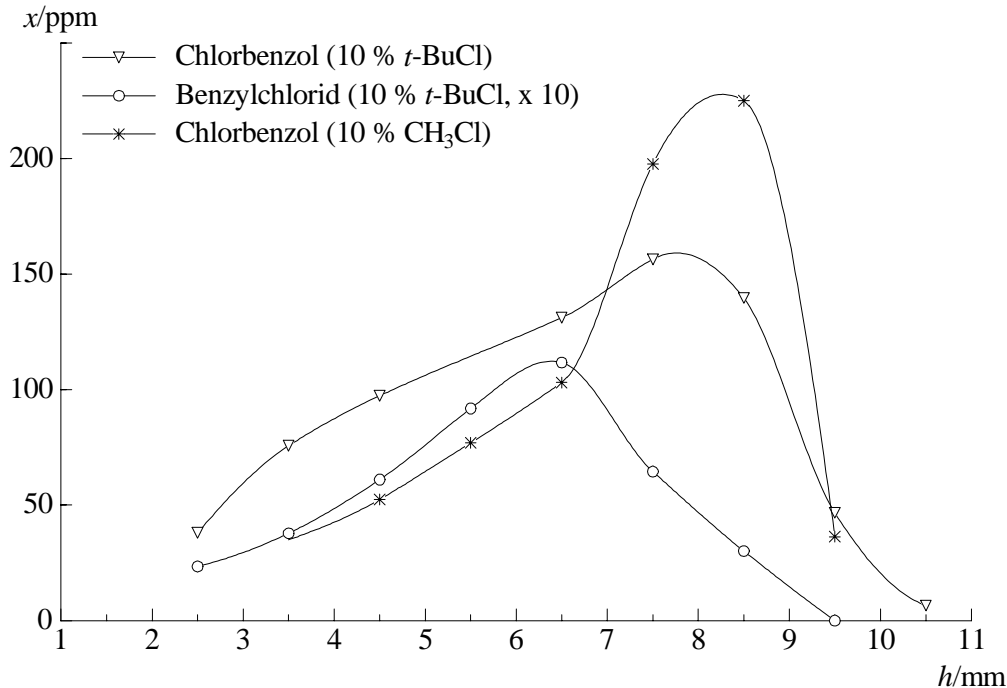


Abb. 4.8. *Konzentrationsprofile des Chlorbenzols und des Benzylchlorids aus der Flamme C (10 % *t*-Butylchlorid). Zum Vergleich: Konzentrationsprofil des Chlorbenzols aus der Flamme B (10 % Chlormethan).*

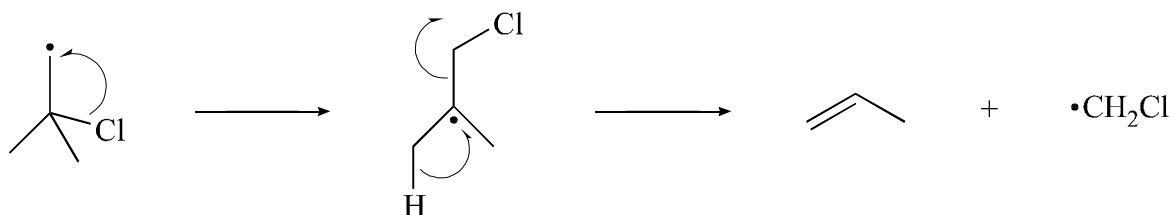
Die Beobachtung, daß das Chlorbenzol in der *t*-Butylchlorid-haltigen Flamme **C** zwar früher, dafür aber in einer geringeren Maximalkonzentration als in der Benzol/Chlormethan-Flamme **B** gebildet wird, ist leicht mit den unterschiedlichen Abbaugeschwindigkeiten der beiden Additive zu erklären: Das *t*-Butylchlorid wird deutlich schneller verbraucht als das Chlormethan und ist damit bei Temperaturen oberhalb von 1500 K (entsprechend $h > 5.5$ mm) bereits zu über 90 % abgebaut, wobei ein Großteil des eingesetzten Chlors in den flammenchemisch relativ inerten Chlorwasserstoff überführt worden ist (vgl. die Diskussion des Additiv-Abbaus auf S. 96 ff. sowie Abb. 4.6). Es steht damit im Gegensatz zum Chlormethan nur in der frühen Oxidationszone als (teilweise radikalisch aktiviertes) Chlorierungsreagenz zur Verfügung. Das langlebigere Chlormethan hingegen weist offensichtlich noch im Bereich der stark ansteigenden Phenylradikal-Konzentration – also bei $h > 7$ mm bzw. $T > 1800$ K – eine genügend hohe Restkonzentration auf, um entsprechend der Reaktion 4.4 ($R = Ph$) als Chlor-donator den beobachteten steilen Anstieg der Chlorbenzol-Konzentration verursachen zu können (vgl. S. 90 ff. sowie Abb. 4.4).

Benzylchlorid. Im Vergleich zur Chlormethan-haltigen Flamme **B** erreicht das Benzylchlorid in der Benzol/*t*-Butylchlorid-Flamme **C** eine um etwa 35 % größere Maximalkonzentration (Profilverlauf siehe Abb. 4.8). Dieser Befund erscheint angesichts der Tatsache verwunder-

lich, daß die bislang diskutierte Bildung des Benzylchlorids in Benzolflammen – vornehmlich die Chlormethylierung von Benzol (Rkt. 3.9) – die Existenz des Chlormethylradikals, also eines primären Abbauprodukts des *Chlormethans* voraussetzt. Daraus ist zu folgern, daß entweder auch ausgehend vom Additiv *t*-Butylchlorid ein effizienter Reaktionskanal zum Chlormethylradikal führt, oder daß in der Flamme *C* ein weiterer Reaktionsweg an der Bildung des Benzylchlorids beteiligt ist.

Eine möglichst rasche Bildung des Chlormethylradikals aus dem Additiv in der Flamme *C* kann nur über die thermische Spaltung des tertiären Chlorbutylradikals (2-Chlormethyl-2-propyl) sinnvoll erklärt werden. Dieses entsteht durch einen [1,2 *Cl*]-Shift aus dem durch Wasserstoffabstraktion vom Additiv primär gebildeten (2-Chlor-2-propyl)methyl (vgl. die Diskussion der isomeren Chlorbutylradikale auf S. 96 ff.) Durch einen [1,2 *H*]-Shift und die synchrone Spaltung einer C–C-Bindung können aus dem (2-Chlormethyl-2-propyl) das Chlormethylradikal und das Propen entstehen (siehe Schema 4.3, $\Delta_r H^\circ_{298} \approx 90 \text{ kJ mol}^{-1}$). Es ist dabei aber nicht ohne weiteres einsichtig, warum diese Reaktion zur Bildung höherer Konzentrationen des Chlormethylradikals führen sollte als in der Benzol/Chlormethan-Flamme *B*.

Bedingt durch die hohe Reaktivität der C–Cl-Bindung des Chlorbutylradikals (der aktivierten Form des Additivs) ist in der Flamme *C* zusätzlich die Abstraktion des Chloratoms durch das Benzylradikal gemäß Schema 4.2 (links, $R = C_6H_5-CH_2$) als möglicher Bildungsweg des Benzylchlorids in Betracht zu ziehen. Diese Reaktion ist – trotz der relativ hohen Stabilität des Benzylradikals – zwar zu mehr als 200 kJ mol^{-1} exotherm; aufgrund der geringen Flammenkonzentration des Benzylradikals ($x_{\max} = 1.8 \text{ ppm}$) ist aber auch sie nicht ohne weiteres für die effizientere Bildung des Benzylchlorids in der Flamme *C* gegenüber der Flamme *B* verantwortlich zu machen.



Schema 4.3. *Mögliche Bildung des Chlormethylradikals aus dem Additiv (Flamme C, 10 % *t*-Butylchlorid).*

Eine befriedigendere Interpretation der erhöhten Bildungstendenz des Benzylchlorids in der Flamme *C* im Vergleich zur Flamme *B* kann hier ohne die Kenntnis der jeweiligen Konzentrationsverläufe des Chlormethylradikals (vgl. S. 61) nicht angeboten werden.

Chlorphenole. Anders als in der Chlormethan-haltigen Flamme **B** kann in der Benzol/*t*-Butylchlorid-Flamme **C** auch das *ortho*-Isomer des Chlorphenols nachgewiesen werden. Es wird im Gegensatz zu den anderen beiden Isomeren ($h_{\max} = 6$ mm) zwar nur bei geringen Brennerabständen gebildet ($h_{\max} \approx 4.5$ mm), es erreicht allein aber eine etwa genauso große Maximalkonzentration wie die beiden anderen Isomere zusammen (Konzentrationsprofile siehe Abb. 4.9). Die letzteren Isomere werden wie im Falle des Chlormethans in etwas weniger als 0.5 % der maximalen Konzentration des unchlorierten Phenols gebildet. Im Unterschied zur Flamme **B** liegt das Konzentrationsmaximum von *m*- und *p*-Chlorphenol in der Flamme **C** geringfügig vor dem des unchlorierten Phenols.

Das *ortho*-Isomer der Chlorphenole wird offensichtlich weitgehend unabhängig von den anderen beiden Isomeren gebildet, was zum einen an den unterschiedlichen Profilverläufen in der Flamme **C**, sowie zum anderen auch an der ausschließlichen Bildung von *m*- und *p*-Chlorphenol in der Chlormethan-haltigen Flamme **B** zu erkennen ist. Trennt man daher zunächst die Entstehung des *ortho*-Isomers gedanklich von den zu den beiden anderen Isomeren führenden Bildungsmechanismen ab, so gelangt man wie im Falle der Chlormethan-haltigen Flamme **B** zu der Erkenntnis, daß *m*- und *p*-Chlorphenol vornehmlich durch die Chlorierung des entsprechenden Hydroxyphenylradikals gemäß Rkt. 4.2 ($\text{Ar} = m\text{-}/p\text{-HO-C}_6\text{H}_4$) gebildet werden. Als Chlordonor R-Cl kommt dabei – wie bereits für die Bildung des Chlorbenzols erläutert (S. 101 f.) – sowohl das Additiv selbst wie auch dessen aktivierte Form, das Chlor-

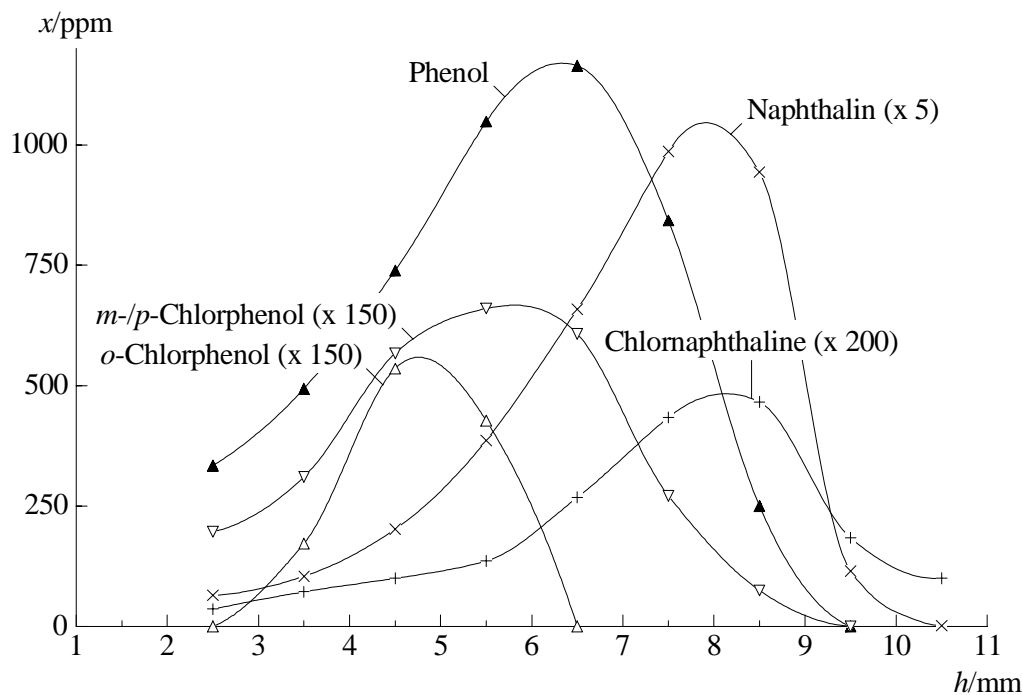
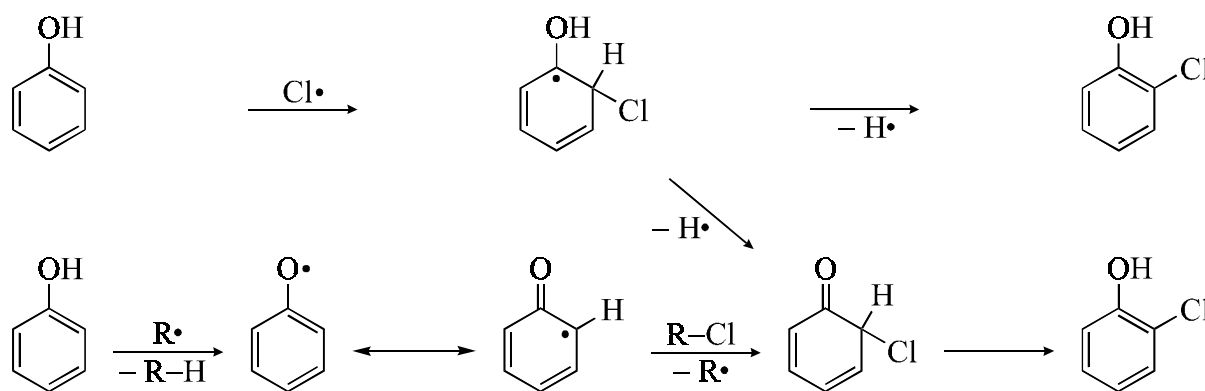


Abb. 4.9. *Konzentrationsprofile von Phenol und den Chlorphenolen, sowie von Naphthalin und den Chlornaphthalinen in der Flamme C (10 % t-Butylchlorid).*

butylradikal, in Frage. – Da das Chlorbenzol in der *t*-Butylchlorid-haltigen Flamme **C** am Beginn der Oxidationszone ($h < 7$ mm) größere Konzentrationen erreicht als in der Benzol/Chlormethan-Flamme **B** (vgl. Abb. 4.8), könnten die nachgewiesenen Chlorphenole zwar auch verstärkt als Folgeprodukte des Chlorbenzols aufgefaßt werden. Gegen diese Interpretation sprechen aber die stark voneinander abweichenden Formen und die unterschiedlichen Lagen der Maxima der Konzentrationsprofile von *o*-Chlorphenol einerseits sowie von *m*- und *p*-Chlorphenol andererseits.

Die Chlorphenole (*m*- und *p*-) sind in der Flamme **C** aufgrund der örtlichen Lage ihres Konzentrationsprofils relativ zu dem des unchlorierten Phenols im Gegensatz zur Flamme **B** nicht eindeutig als Folgeprodukte des letzteren zu erkennen. Das in der Flamme **C** sogar etwas frühere Konzentrationsmaximum der chlorierten Phenole ist aber leicht damit zu erklären, daß die Additiv- und damit die Chlordonor-Konzentration hier wesentlich schneller abnimmt als in der Flamme **B**, so daß bei Brennerabständen > 6 mm keine ausreichenden Mengen eines hinreichend reaktiven Chlorüberträgers mehr zur Verfügung stehen, um die Chlorphenol-Konzentrationen weiter ansteigen zu lassen (vgl. die analoge Diskussion bzgl. der Bildung des Chlorbenzols in den Flammen **B** und **C** auf S. 102).

Die Bildung des *ortho*-Isomers der Chlorphenole hingegen kann einerseits durch eine radikalische Chlorierung gemäß Rkt. 4.1 ($\text{Ar} = \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4$) plausibel erklärt werden (siehe Schema 4.4, oben). Wie bereits im Falle der Flamme **B** angedeutet (S. 94), ist der Angriff von Radikalen an monosubstituierte Benzolderivate – weitgehend unabhängig von der chemischen Natur des Substituenten – grundsätzlich in der *ortho*-Position kinetisch begünstigt^{49b,49e,61} (relative Reaktionsgeschwindigkeiten: $o \geq p \gg m$), solange sterische Effekte keine entscheidende Rolle spielen. Diese Selektivität ist vorwiegend auf die besonders effektive Stabilisierung der beim Angriff an das *ortho*-Kohlenstoffatom entstehenden Cyclohexadienyl-Zwischenstufe durch den ersten Substituenten zurückzuführen (vgl. die entsprechenden Reso-



Schema 4.4 *Bildungswege des ortho-Chlorphenols.*

nanzstrukturen). Im konkreten Fall des Angriffs des stark elektrophilen Chlorradikals an das aromatische System des Phenols – eines *M*-donorsubstituierten Benzolderivats – ist insgesamt eine deutlich höhere Reaktivität zu erwarten als beim Angriff an das unsubstituierte Benzol.^{49e} Neben dem *ortho*- ist hier auch der *para*-Angriff in ähnlicher Weise begünstigt (Beschleunigung jeweils um etwa eine Größenordnung im Vergleich zum Benzol), eine *meta*-Substitution hingegen findet praktisch nicht statt.^{49e} Für den Angriff des Chlorradikals an das Phenol ist als wichtige Konkurrenzreaktion zur aromatischen Substitution aber auch die Abstraktion des schwach gebundenen phenolischen Wasserstoffatoms zu berücksichtigen.

Daß der Reaktionspfad 4.1 nur in der Benzol/*t*-Butylchlorid-Flamme **C** und nicht auch in der Chlormethan-haltigen Flamme **B** zur Bildung nachweisbarer Mengen des *o*-Chlorphenols führt, kann auf die deutlich frühere Freisetzung des Chlorradikals – vorrangig durch den unimolekularen Zerfall des Chlorbutylradikals – in der Flamme **C** zurückgeführt werden (vgl. Abb. 4.3 sowie S. 100). Da mit steigender Temperatur die Reversibilität des Angriffs des Chlorradikals an aromatische Ringsysteme eine immer größere Bedeutung gewinnt,¹¹ kann die Reaktion 4.1 ungeachtet der mit zunehmendem Brennerabstand immer weiter ansteigenden Chlorradikal-Konzentrationen letztendlich aber nur am Beginn der Oxidationszone zur einer nachweisbaren Produktbildung führen, womit auch das frühe Konzentrationsmaximum des *ortho*-Chlorphenols verständlich wird.

Alternativ ist die Entstehung des *ortho*-Chlorphenols in der Flamme **C** aber auch über das Phenoxyradikal als reaktive Zwischenstufe erklärbar (vgl. Schema 4.4, unten). Ausgehend von der Cyclohexa-2,4-dien-1-on-6-yl-Grenzstruktur kann durch Abstraktion eines Chloratoms von einem geeigneten Donormolekül R-Cl das 6-Chlorcyclohexa-2,4-dien-1-on entstehen, welches sich durch eine [1,3]-Wasserstoffverschiebung unter Rearomatisierung zum tautomeren *o*-Chlorphenol stabilisiert.

Da das resonanzstabilisierte π -Radikal Phenoxy bezüglich einer Halogenabstraktion deutlich weniger reaktiv ist als das isomere σ -Radikal *o*-Hydroxyphenyl (vgl. S. 94), kann die letztere Reaktion nur dann in bemerkenswerter Weise zur Bildung des *o*-Chlorphenols beitragen, wenn ein hinreichend reaktiver Chlordonor R-Cl in genügend hohen Konzentrationen in der Flamme vorliegt – im Falle der Flamme **C** vor allem die Chlorbutylradikale (vgl. S. 101). Daß das *ortho*-Chlorphenol im Vergleich zu den beiden anderen Isomeren ein deutlich früheres Konzentrationsmaximum in der Flamme erreicht, ist damit zu begründen, daß das Phenoxyradikal bei höheren Temperaturen sehr rasch decarboxyliert wird: Mit Hilfe der aus der Literatur bekannten Arrheniusbeziehungen^{24,25a} für den unimolekularen Zerfall des Phenoxyradikals kann man abschätzen, daß die Lebensdauer des Phenoxyradikals bereits bei einer Temperatur von etwa 1150 K (entsprechend $h \approx 4$ mm) die charakteristische Reaktionszeit der untersuchten Flammen unterschreitet.

Die beiden vorgeschlagenen Mechanismen für die Bildung des *ortho*-Chlorphenols können bei kleinen Brennerabständen (< 5 mm) auch in entsprechend analoger Weise mit zur Bildung des *para*-Isomers beitragen, bevor dieses, wie oben diskutiert, ab $h \approx 5$ mm gemeinsam mit dem *meta*-Isomer fast ausschließlich durch die Reaktion 4.2 entsteht. Das ausgehend vom Phenoxyradikal als Vorläufer des *p*-Chlorphenols entstehende 4-Chlorcyclohexa-2,5-dien-1-on kann sich jedoch nicht ohne weiteres intramolekular durch eine Rearomatisierung stabilisieren; es ist hier vielmehr anzunehmen, daß seine Tautomerisierung zum *p*-Chlorphenol (protonenkatalysiert) in der verflüssigten Flammenprobe erfolgt.

Chlornaphthaline. Die chlorierten Naphthaline werden in der Flamme **C** gemessen an der Maximalkonzentration des unchlorierten Naphthalins in nahezu exakt dem gleichen Anteil gebildet wie in der Chlormethan-haltigen Flamme **B** (etwa 1 %). Außerdem zeigen die Konzentrationsprofile der Chlornaphthaline in beiden Flammen einen sehr ähnlichen Verlauf, wobei das Konzentrationsmaximum in beiden Fällen geringfügig nach dem des unchlorierten Naphthalins erreicht wird (vgl. Abb. 4.9 und 4.5).

Offensichtlich wird also der Bildungsmechanismus der Chlornaphthaline kaum von der Natur des aliphatischen Additivs beeinflusst. Dieser Befund unterstützt eindeutig die für die Benzol/Chlormethan-Flamme gegebene Interpretation, daß die Chlornaphthaline vornehmlich durch eine radikalische Chlorierung des unchlorierten bicyclischen Aromaten gebildet werden (Rkt. 4.1, vgl. S. 95): Die Chlornaphthaline erreichen ihre maximale Konzentration erst relativ spät bei einem Brennerabstand von $h_{\max} = 8$ mm, bei dem sowohl das Chlormethan wie auch das *t*-Butylchlorid weitgehend verbraucht sind. Bei dieser Reaktionszeit haben sich auch die zuvor sehr unterschiedlichen Konzentrationen des freien Chlorradikals in den Flammen **B** und **C** weitgehend einander angeglichen (vgl. Abb. 4.3), so daß sich letztlich nur noch der gleiche Chlorgehalt der beiden Flammen in den nahezu identischen Maximalkonzentrationen der chlorierten Naphthaline widerspiegelt. Ein Einfluß der ursprünglichen Struktur des chlorierten aliphatischen Additivs auf die Ausbeute der Chlornaphthaline ist damit nicht mehr klar erkennbar. Lediglich der frühere Anstieg des Profils der Chlornaphthaline in der Flamme **C** gegenüber der Flamme **B** kann mit der ebenfalls früheren Freisetzung von Chlorradikalen in der Flamme **C** korreliert werden (vgl. die Abbildungen 4.3, 4.5 und 4.9).

5 Benzol/Chloroform-Flamme (Flamme D)

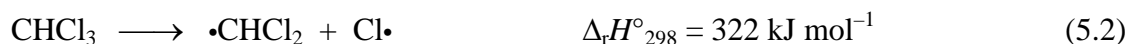
5.1 Abbau des Additivs

Ordnet man die vier chloresubstituierten Methanderivate in einer Reihe abnehmender Stabilität unter pyrolytischen und Flammenbedingungen an, so erhält man die Abfolge $\text{CH}_3\text{Cl} > \text{CCl}_4 \geq \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3$.⁶⁴ Nach dem stabilsten Vertreter, dem Chlormethan (vgl. Kapitel 4), soll im folgenden nun auch die flammenchemisch reaktivste Verbindung dieser Reihe, das *Chloroform*, bezüglich ihres Potentials zur Bildung chlorierter Aromaten in Benzolflammen untersucht werden. Das dreifach chlorierte Additiv wird dem Brenngas der Flamme **D** in einem Anteil von 3.3 % am Brennstoff beigemischt, womit die direkte Vergleichbarkeit mit den zuvor diskutierten Flammen **A**₂, **B** und **C** hinsichtlich des Chlorgehalts bzw. des C/Cl-Verhältnisses des Brennstoffes gewährleistet ist (vgl. hierzu auch Tab. 2.1).

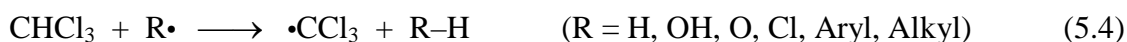
Die im Vergleich zum Chlormethan deutlich höhere Reaktivität des Chloroforms unter Flammenbedingungen kann zum einen direkt auf die um etwa 30 kJ mol^{-1} geringere Bindungs-Dissoziationsenergie der (ersten) C-Cl-Bindung sowie die um über 45 kJ mol^{-1} schwächere C-H-Bindung und auf die damit verbundenen größeren Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Abstraktionsreaktionen zurückgeführt werden. Zum anderen existiert für das Chloroform bei hohen Temperaturen ein zusätzlicher effizienter Abbauweg, wie er in dieser Art allen anderen chlorierten Methanderivaten aus thermodynamischen Gründen weitgehend verschlossen bleibt^{64a} – die unimolekulare α, α -Eliminierung von Chlorwasserstoff unter Ausbildung des Dichlorcarbens $\cdot\text{CCl}_2$ (Rkt. 5.1, $E_a = 230 \text{ kJ mol}^{-1}$).⁶⁵



Diese Reaktion wurde in neuerer Zeit als wichtigster einleitender *unimolekularer* Abbau-schritt des Chloroforms sowohl in Pyrolysen^{64,65} wie auch in Methan/Chloroform-Flammen⁶⁶ angesehen. Es ist allerdings nicht eindeutig geklärt, in welchem Ausmaß auch die mit Rkt. 5.1 konkurrierende unimolekulare *C-Cl-Bindungsspaltung* (Rkt. 5.2) mit zum einleitenden Abbau des Chloroforms beiträgt. Diesem Reaktionspfad wurde in früheren experimentellen Arbeiten zur Pyrolyse von Chloroform von mehreren Autoren gegenüber der Rkt. 5.1 sogar eine größere Bedeutung zugemessen.⁶⁷



Neben diesen unimolekularen Verbrauchsreaktionen tragen unter Flammenbedingungen natürlich auch die Radikal-induzierten Abstraktionsreaktionen 5.3 und 5.4 in entscheidender Weise mit zum Abbau des chlorierten Additivs bei. Die radikalische Abstraktion eines Chloratoms führt zum Dichlormethylradikal (Rkt. 5.3), die Abspaltung des Wasserstoffatoms entsprechend zum Trichlormethylradikal (Rkt. 5.4).



Angesichts der schwachen (ersten) C–Cl–Bindung des Chloroforms ist die Reaktion 5.3 selbst im Falle angreifender Alkylradikale bereits zu etwa 30 kJ mol^{-1} exotherm, für $\text{R} = \text{Aryl}$ bzw. $\text{R} = \text{H}$ wird ein entsprechend größerer Energiebetrag von 80 kJ mol^{-1} bzw. 110 kJ mol^{-1} frei. Im Vergleich zu allen anderen bislang diskutierten Additiven ist damit einerseits mit einem rascheren Abbau des Chloroforms durch den Angriff von Wasserstoffradikalen, sowie andererseits auch mit einer deutlich effizienteren Chlorierung von Kohlenwasserstoffradikalen zu rechnen. Die Abstraktion des Chloratoms durch OH– und Cl–Radikale bzw. durch Sauerstoffatome hat hingegen auch für das Chloroform bedingt durch die merkliche Endothermizität dieser Reaktionen ($\Delta_r H^\circ_{298} = 55 - 85 \text{ kJ mol}^{-1}$) nur eine untergeordnete Bedeutung.

Gemessen an der Abstraktion eines Chloratoms sollte die radikalische Abspaltung des Wasserstoffatoms vom Additiv (Rkt. 5.4) vom rein statistischen Gesichtspunkt zwar eindeutig benachteiligt sein, jedoch sind an diesem Reaktionskanal eine Reihe weiterer angreifender Radikale beteiligt, die für die Chlor–Abstraktion (Rkt. 5.3) aus thermodynamischen Gründen nicht von Bedeutung sind (s. o.) Alle möglichen Varianten der Rkt. 5.4 sind exotherm, die freiwerdende Reaktionsenthalpie bewegt sich zwischen 26 kJ mol^{-1} für $\text{R} = \text{O}$ und 97 kJ mol^{-1} für $\text{R} = \text{OH}$. Die experimentelle kinetische Untersuchung dieser Wasserstoff–Abstraktionsreaktionen hat ergeben, daß die Reaktivität von Chloroform gegenüber Sauerstoffatomen trotz der um den Faktor drei geringeren Zahl abstrahierbarer Wasserstoffatome in etwa der des Chlormethans entspricht;⁶⁸ die Abspaltung eines Wasserstoffatoms durch Hydroxylradikale ist für das Chloroform sogar schneller als für das Chlormethan.^{64b}

Mit Ausnahme des *Dichlorcarbens* können alle primären Abbauprodukte des Chloroforms entsprechend der Reaktionen 5.1 bis 5.4 in der Flamme **D** experimentell nachgewiesen und quantifiziert werden (Konzentrationsprofile siehe Abb. 5.1). – Das *Chloroform* wird im Vergleich zum *t*-Butylchlorid (Flamme **C**, vgl. Abb. 4.6) etwas langsamer abgebaut und ist erst einen Millimeter später bei einem Brennerabstand von $h = 6.5 \text{ mm}$ zu etwa 90 % verbraucht. Dennoch verläuft sein Abbau deutlich schneller als der des Benzols, welches noch bei $h = 7.5 \text{ mm}$ eine Konzentration von etwa 10 % des Ausgangswertes aufweist.

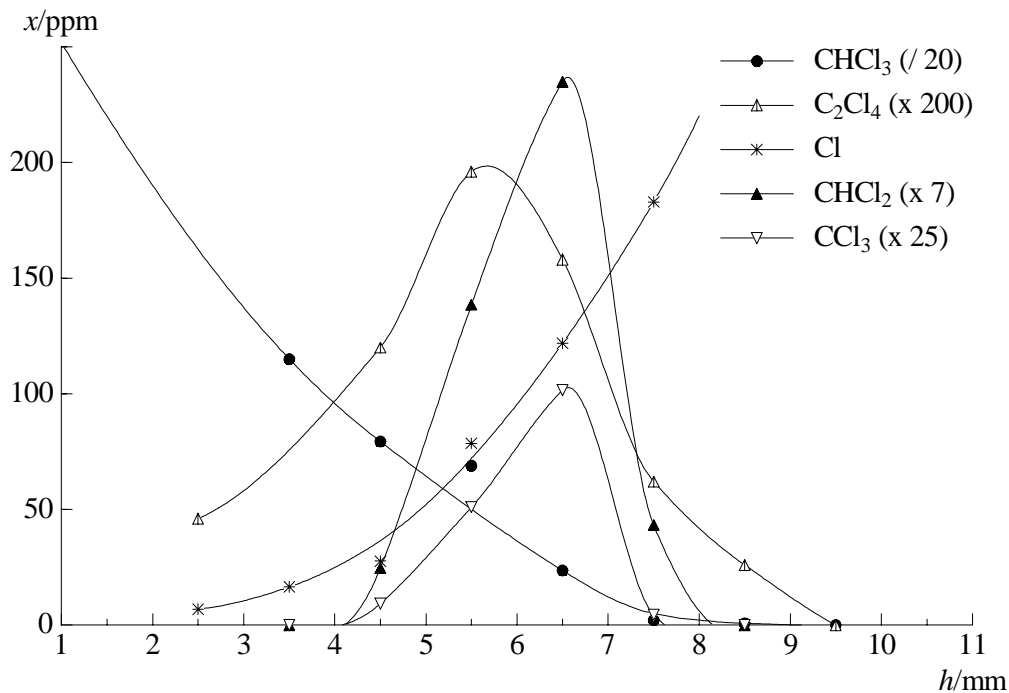
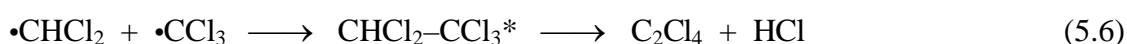
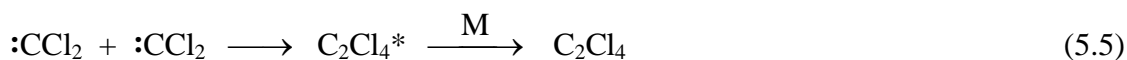


Abb. 5.1. *Konzentrationsprofile von Chloroform und seinen primären Abbauprodukten in der Flamme D (3.3 % Chloroform).*

Das Dichlorcarben (:CCl_2) kann in der Flamme **D** nicht direkt in Form eines Abfangproduktes $\text{CCl}_2(\text{SCH}_3)_2$ nachgewiesen werden. Sowohl weitere experimentelle Befunde (der Nachweis verschiedener, auf das Dichlorcarben zurückzuführender Folgeprodukte, siehe die nachfolgenden Abschnitte) wie auch die Geschwindigkeit der unimolekularen HCl -Eliminierung (Rkt. 5.1) unter den vorliegenden Flammenbedingungen (s. u.) weisen aber darauf hin, daß die Nicht-Nachweisbarkeit des Dichlorcarbena als Abfangprodukt weniger in seinen zu geringen Flammenkonzentrationen, sondern vielmehr in seiner geringen Neigung zur Insertion in Schwefel-Schwefel-Bindungen begründet liegt.

Bezüglich der konkreten Reaktivität von Dichlorcarben mit Dimethyldisulfid sind leider keine Literaturdaten verfügbar. Es ist lediglich bekannt, daß das Dichlorcarben mit Dialkyldisulfiden, die β -ständige Wasserstoffatome besitzen, beim Erhitzen im Sinne einer C-S-Bindungsspaltung reagiert,^{69a} wohingegen es sich mit aromatischen Disulfiden selbst bei erhöhter Temperatur *nicht* umsetzt.^{69b} Aus diesen Informationen können aber keine eindeutigen Schlüsse bezüglich der Reaktivität des vergleichsweise stabilen Dichlorcarbena gegenüber dem Dimethyldisulfid (welches keine β -Wasserstoffatome besitzt) bei Temperaturen unterhalb von 298 K abgeleitet werden. Da aber weder das Abfangprodukt des Dichlorcarbena noch ein anderes Produkt einer möglichen Reaktion mit DMDS in den Proben der Flamme **D** nachzuweisen ist, muß daraus letztlich gefolgert werden, daß die Reaktivität des Dichlorcarbena zu gering ist, als daß es sich in der festen Matrix oder in der verflüssigten Flammenprobe mit dem Radikalfänger DMDS umsetzen würde.

In den Proben der Flamme **D** kann aber das formale Dimere des Dichlorcarbens, das *Tetrachlorethylen* (C_2Cl_4) nachgewiesen werden (Profil siehe ebenfalls in Abb. 5.1). Das Tetrachlorethylen ist als eines der wichtigsten intermediären Abbauprodukte des Chloroforms in Pyrolysen^{64,67} und Flammen⁶⁶ bekannt und entsteht vorrangig durch Rekombination von zwei Dichlorcarbenen (Rkt. 5.5), daneben auch z. B. durch Rekombination von Dichlormethyl und Trichlormethyl mit nachfolgender Abspaltung von Chlorwasserstoff (Rkt. 5.6).^{64a,66,67}



Bedingt durch die geringe Reaktivität des Dichlorcarbens gegenüber dem Radikalfänger DMDS kann hier zwar nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob das nachgewiesene Tetrachlorethylen tatsächlich in einer Flammenreaktion gebildet wurde, oder aber ob es erst später in der flüssigen DMDS-Lösung durch Rekombination zweier Dichlorcarbene entstanden ist. Angesichts der Fülle möglicher anderer Reaktionspartner in der Lösung sowie der hohen Reaktivität des Dichlorcarbens beispielsweise gegenüber nicht-aromatischen Doppelbindungssystemen^{61,70} erscheint es jedoch sehr unwahrscheinlich, daß es noch in der verflüssigten Flammenprobe zum Aufeinandertreffen zweier Dichlorcarbene und damit zur Bildung des Rekombinationsprodukts C_2Cl_4 kommen kann. – Unabhängig von dieser Entscheidung ist der Nachweis des Tetrachlorethylens aber in jedem Fall als ein wichtiges Indiz für die Existenz des freien Dichlorcarbens in der Flamme **D** zu bewerten. Der Konzentrationsverlauf des Dichlorcarbens kann somit grob qualitativ anhand des Profils seines Rekombinationsproduktes verfolgt werden.

Sowohl das Dichlorcarben wie auch sein Rekombinationsprodukt Tetrachlorethylen treten offensichtlich im Gegensatz zu den analogen *fluorierten* Derivaten $:\text{CF}_2$ und C_2F_4 in vorge-mischten Flammen nur als Intermediate auf und werden bis zum Ende der Oxidationszone wieder vollständig verbraucht (siehe auch Lit.⁶⁶) Das Difluorcarben hingegen wird z. B. in Ethin/Fluor-(F_2)-Flammen als „stabiles“ Endprodukt gebildet, welches erst im sich abkühlenden Abgas sehr langsam zu seinem Dimer Tetrafluorethylen rekombiniert.⁷¹

Berechnet man die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 5.1 auf der Grundlage der von Wagner *et al.* gewonnenen kinetischen Daten,⁶⁵ so wird ebenfalls deutlich, daß die unimolekulare Chlorwasserstoff-Eliminierung unter den gegebenen Flammenbedingungen in entscheidender Weise mit für den Abbau des Chloroforms verantwortlich ist: Bereits ab einem Brennerabstand von $h \approx 4.5$ mm (entsprechend einer Temperatur von 1350 K) erreicht die Halbwertszeit der Reaktion 5.1 in etwa das Zeitfenster (0.2–0.3 ms), das den Flammgasen

zum Durchlaufen eines Millimeters entlang der Ortskoordinate zur Verfügung steht. Bei genau diesem Brennerabstand liegt in etwa auch der steilste Anstieg im Konzentrationsprofil des Tetrachlorethylens (vgl. Abb. 5.1).

Das *Chlorradikal* ist in der Benzol/Chloroform-Flamme **D** bereits bei einem Brennerabstand von $h = 2.5$ mm nachweisbar. Im weiteren Verlauf der Flamme steigt seine Konzentration dann stetig an (s. Abb. 5.1). Es erreicht bei jedem Brennerabstand (< 8 mm) eine deutlich höhere Konzentration als in allen anderen bislang diskutierten chlordotierten Flammen (vgl. Abb. 4.3). Diese Beobachtung hängt offensichtlich direkt mit der geringen Bindungsenergie der (ersten) C-Cl-Bindung im Chloroform zusammen. Neben der unimolekularen Bindungsspaltung (Rkt. 5.2) können natürlich auch diverse weitere Reaktionswege wie z. B. Folgereaktionen des Di- und des Trichlormethylradikals zur Freisetzung von Chlorradikalen führen, auf die hier aber nicht im einzelnen eingegangen werden soll.

Die Konzentrationsprofile der Radikale *Dichlormethyl* und *Trichlormethyl* verlaufen qualitativ völlig gleichförmig und erreichen ihr Maximum bei einem Brennerabstand von $h = 6.5$ mm (bis hierhin ist das eingesetzte Additiv zu etwa 90 % verbraucht, vgl. Abb. 5.1). Die örtliche Lage der Konzentrationsmaxima spiegelt dabei das maximale Produkt aus der Konzentration des Additivs und der der „kleinen“ Flammenradikale (vor allem H• und •OH) und damit die maximale Bildungsgeschwindigkeit der beiden chlorierten Methylradikale wieder (vgl. hierzu auch die Diskussion der Bildung des Chlorbenzols in Abschn. 5.3).

Das Verhältnis der Maximalkonzentrationen von Dichlormethyl und Trichlormethyl beträgt etwa 8/1, so daß die Frage nach den relativen Geschwindigkeiten der beiden radikalisch induzierten Abbauprozesse des Chloroforms – der Reaktionen 5.3 und 5.4 – eindeutig zu Gunsten der *Chlor*-Abstraktion, vornehmlich durch Wasserstoffatome (Rkt. 5.3, R = H), beantwortet werden kann. Damit kommt auch der *Chlorierung aromatischer Radikale* gemäß Rkt. 5.3 (R = Ar) eine entsprechend große Bedeutung zu (vgl. Abschn. 5.3).

5.2 Chemie unchlorierter Aromaten

Vergleicht man das Abbauprofil des Benzols in der Flamme **D** mit demjenigen aus der chlorfreien Referenzflamme **R**, so erkennt man, daß sich der Zusatz von 3.3 % Chloroform zum Brennstoff beschleunigend auf den Verbrauch des letzteren auswirkt (siehe Abb. 5.2). Die Bildungsgeschwindigkeiten bzw. die Maximalkonzentrationen aller nachgewiesenen aromatischen Zwischenprodukte werden durch den Chloroform-Zusatz deutlich erhöht, wie in Abb. 5.2 anhand der Beispiele Phenol und Pyren, sowie in Abb. 5.3 am Beispiel des Naph-

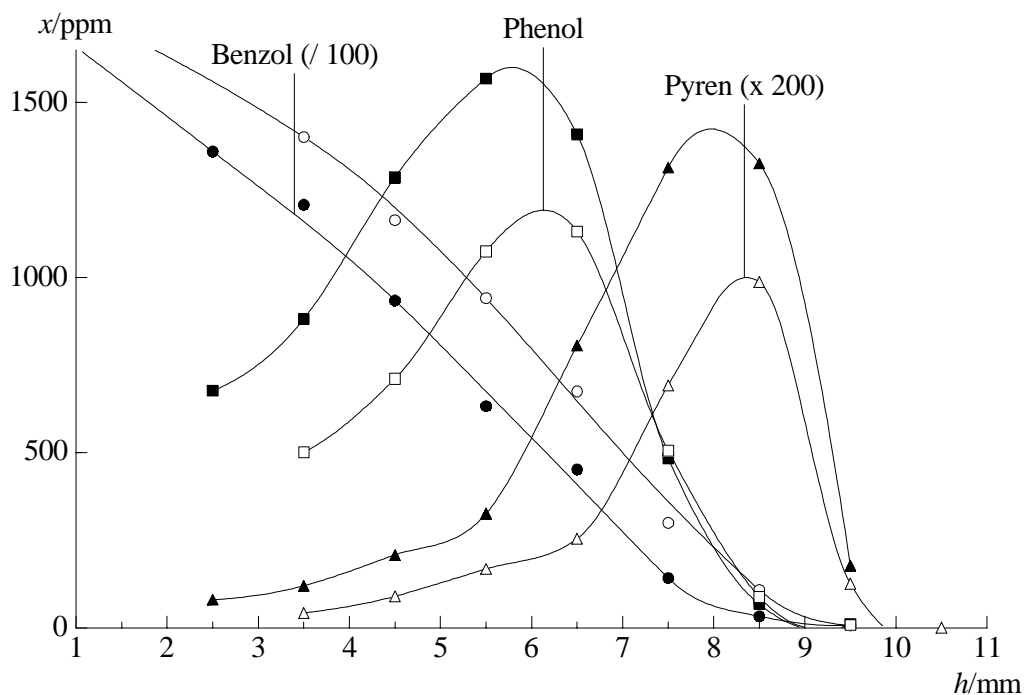


Abb. 5.2. *Konzentrationsprofile von Benzol, Phenol und Pyren in der Flamme D (3.3 % Chloroform, ausgefüllte Symbole) und in der Flamme R (kein Additiv, offene Symbole).*

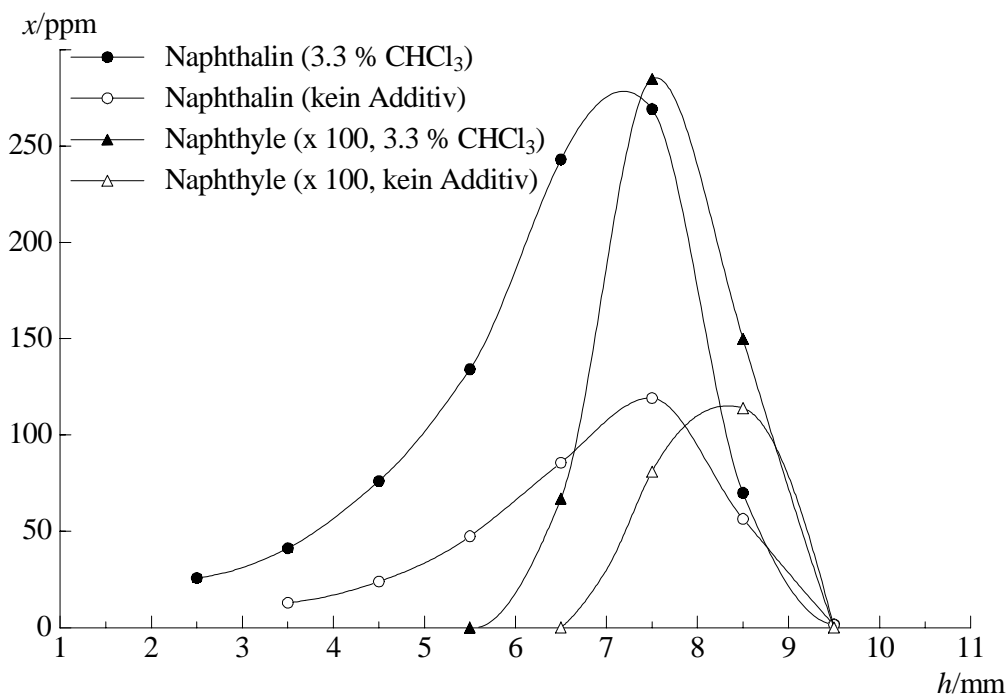


Abb. 5.3. *Konzentrationsprofile des Naphthalins und der Naphthylradikale in der Flamme D (3.3 % Chloroform) und der Flamme R (kein Additiv).*

thalins gezeigt. Quantitativ gesehen beläuft sich die Vergrößerung der Maximalkonzentrationen aromatischer Verbindungen in der Flamme **D** gegenüber der chlorfreien Flamme **R** auf Werte zwischen 50 % (für Phenol und polycyclische Aromaten) und z. T. über 100 % für al-

kylsubstituierte Benzole und bicyclische Aromaten. Viele Konzentrationsprofile sind in der Flamme **D** im Vergleich zur Flamme **R** geringfügig (um maximal einen halben Millimeter) zu *geringeren* Brennerabständen hin verschoben.

Die aromatischen Radikale folgen dabei in ihrem Verhalten den zugehörigen stabilen Verbindungen, wie in Abb. 5.3 am Beispiel des Naphthalins und der Naphthylradikale verdeutlicht wird. Die größeren Radikalkonzentrationen in der Flamme **D** sind damit weitgehend allein auf die ebenfalls erhöhten Konzentrationen der entsprechenden valenzgesättigten Verbindungen zurückzuführen. – Dieser Befund steht im Einklang mit der Beobachtung von Fialkov,^{18a,34} daß der Zusatz von 3.3 % Chloroform zum Brennstoff einer Benzol/Sauerstoff-Flamme (mit $C/O = 0.72$) keine nennenswerten Auswirkungen auf deren Temperaturprofil hat. Somit wären auch keine signifikanten temperaturbedingten Veränderungen im „Pool“ der kleinen Flammenradikale ($H\cdot$, $\cdot OH$ und $\cdot O$) zu erwarten, die letztlich für die Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoff-Radikale verantwortlich sind.

Da sich außerdem die Brennparameter der Chloroform-dotierten Flamme **D** – abgesehen vom eingebrachten Chlor – nur unwesentlich von denen der chlorfreien Referenzflamme **R** unterscheiden (vgl. Tab. 2.1), müssen die beobachteten Effekte in der Chemie der unchlorierten Aromaten maßgeblich auf die im Vergleich zu Wasserstoffradikalen erhöhte Reaktivität der in der Flamme **D** relativ früh freigesetzten Chlorryadikale gegenüber C–H-Bindungen zurückgeführt werden (vgl. auch Abschn. 1.4, S. 12). Die dadurch verursachte Beschleunigung des Benzolabbaus ist mit der ebenfalls schnelleren Bildung aromatischer Zwischenprodukte verbunden; eine inhibierende Wirkung des chlorierten Additivs ist hingegen nicht erkennbar.

5.3 Bildung und Abbau chlorierter aromatischer Kohlenwasserstoffe

Überblick über die nachgewiesenen chlorierten Aromaten

In der Benzol/Chloroform-Flamme **D** kann eine deutlich größere Zahl chlorierter Aromaten nachgewiesen werden als in den mit Monochloralkanen dotierten Flammen **B** und **C**. *Chlorbenzol* ist dabei aber nach wie vor das eindeutig dominierende Produkt. Die Abbildung 5.4 gibt einen Überblick über die Strukturen aller in der Flamme **D** detektierbaren Chloraromaten und deren Maximalkonzentrationen. Auch zwei chlorierte Fulvene (6-Chlor- und 6,6-Dichlor-pentafulven) sind in diese Darstellung aufgenommen. Sie stellen zwar streng genommen keine aromatischen Verbindungen dar, sind aber als isomere Verbindungen von Chlorbenzol und Dichlorbenzol sowie auch als deren mögliche Vorläufer zu diskutieren (s. u.)

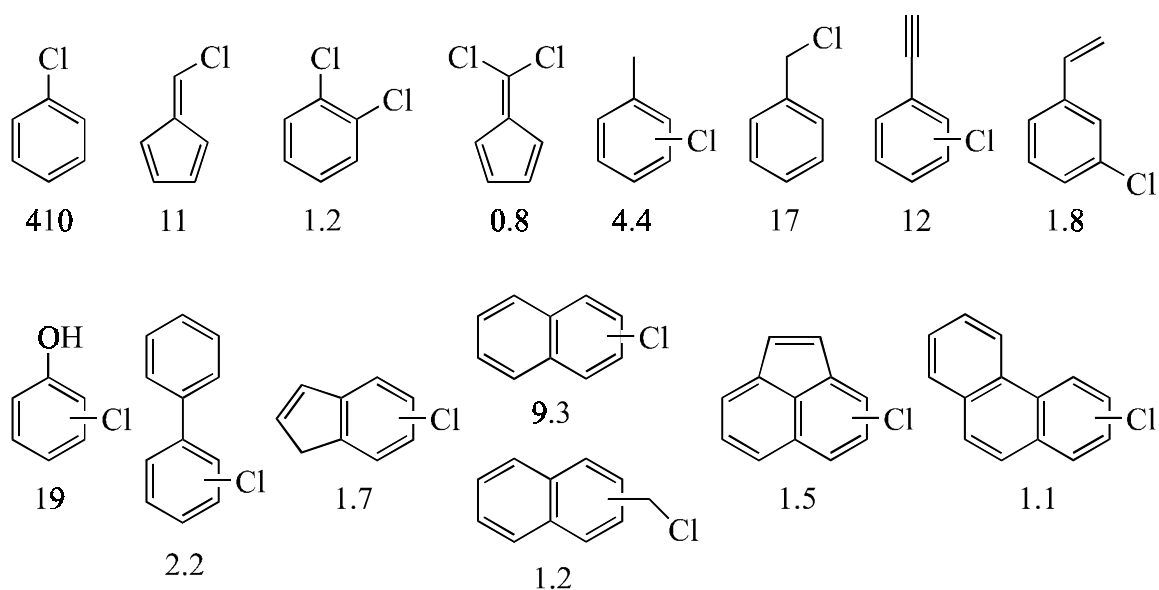


Abb. 5.4. Nachgewiesene chlorierte Aromaten aus der Flamme **D** (3.3 % Chloroform). Die Zahlen geben die jeweiligen Maximalkonzentrationen in ppm an.

Vergleicht man die chlorierten Aromaten aus der Flamme **D** mit denen, die in der Chlorbenzol-haltigen Flamme **A₂** nachgewiesen werden können (vgl. Abb. 3.8), so stellt man fest, daß es sich um zwei in ihren Grundzügen recht ähnliche Produktspektren handelt. In der Flamme **D** können zwar keine Chlorphenylradikale, keine Chlorphenylbutadiene und keine Chlor-kresole nachgewiesen werden, dafür aber gegenüber der Flamme **A₂** *zusätzlich* neben den bereits erwähnten chlorierten Fulvenen auch *Chlorindene*, *Chlorphenanthrene* sowie die zwei Isomere des (*Chlormethyl*)naphthalins. Es fällt weiterhin auf, daß im Gegensatz zur vergleichbaren Benzol/Chlorbenzol-Flamme in der Flamme **D** selektiv nur das *ortho*-Isomer des Dichlorbenzols sowie das *meta*-Isomer des Chlorstyrols gebildet werden.

Konzentrationen der nachgewiesenen chlorierten Aromaten – Vergleich mit den unchlorierten Verbindungen

Um die quantitative Ausbeute der chlorierten Aromaten in der Benzol/Chloroform-Flamme **D** anschaulicher zu charakterisieren, ist in Abb. 5.5 (analog zur Abb. 3.9 im Falle der Chlorbenzol-haltigen Flammen **A₁** und **A₂**) der prozentuale Anteil der Maximalkonzentrationen der am aromatischen Ring chlorierten Kohlenwasserstoffe an der Gesamt-Maximalkonzentration der chlorierten und des unchlorierten Aromaten mit der ansonsten identischen Struktur graphisch dargestellt.

Für die *monosubstituierten Chlorbenzolderivate* beträgt dieser Anteil durchschnittlich nur etwa 1 %, ein im Vergleich zur Benzol/Chlorbenzol-Flamme mit dem entsprechenden Chlorgehalt (Flamme **A₂**) um mindestens den Faktor zehn geringerer Wert (vgl. Abb. 3.9, graue

Balken). Nur die *chlorierten Biphenyle* erreichen einen etwa doppelt so großen Anteil von etwas mehr als 2 % an der Gesamtkonzentration der Biphenyle und verhalten sich damit gegenüber den anderen substituierten Chlorbenzolen sehr ähnlich wie in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen. Die prozentualen Anteile der *chlorierten polycyclischen Aromaten* Chlornaphthalin und -acenaphthylen sind hingegen in der Flamme *D* interessanterweise direkt mit denen aus der Chlorbenzol-haltigen Flamme *A₂* vergleichbar (Chlorindene und -phenanthrene können in der letzteren Flamme nicht nachgewiesen werden).

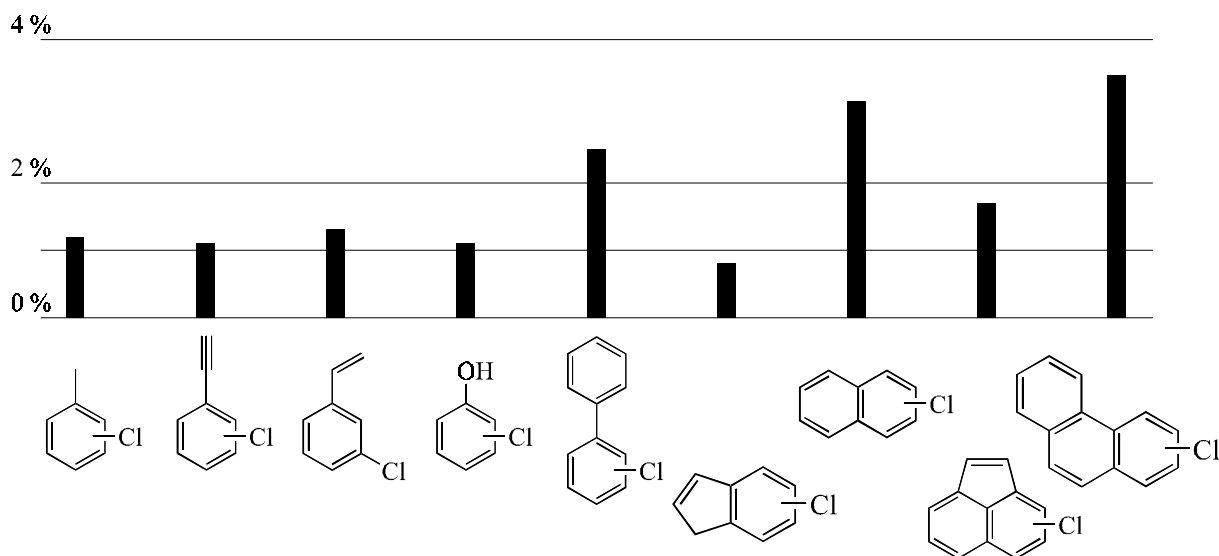


Abb. 5.5. *Prozentuale Anteile chlorierter Aromaten an der Gesamt-Maximalkonzentration chlorierter und unchlorierter Aromaten mit der jeweils gleichen Kohlenwasserstoffstruktur in der Flamme D (3.3 % Chloroform).*

Nachgewiesene chlorierte Aromaten in der Einzeldiskussion

Chlorbenzol. Mit einer Maximalkonzentration von über 400 ppm ist das Chlorbenzol auch in der Benzol/Chloroform-Flamme *D* die mit Abstand prominenteste chlorierte aromatische Verbindung. Die genannte maximale Konzentration entspricht in etwa dem doppelten Wert aus der Chlormethan-haltigen Flamme *B* bzw. dem dreifachen Wert aus der Benzol/*t*-Butylchlorid-Flamme *C*, und wird zudem auch deutlich früher als in den beiden anderen Flammen schon bei einem Brennerabstand von $h = 6.5$ mm erreicht (Konzentrationsprofil s. Abb. 5.6, vgl. Abb. 4.8 für die Flammen *B* und *C*). Wie bereits im Rahmen der Diskussion des Abbaus des Additivs in Abschn. 5.1 (S. 109 und 112) angedeutet wurde, kann die Bildung des Chlorbenzols bzw. chlorierter Aromaten allgemein in der Flamme *D* leicht mit der zu knapp 80 kJ mol^{-1} exothermen Chlorierungsreaktion 5.3 ($R = \text{Ph}$) erklärt werden.

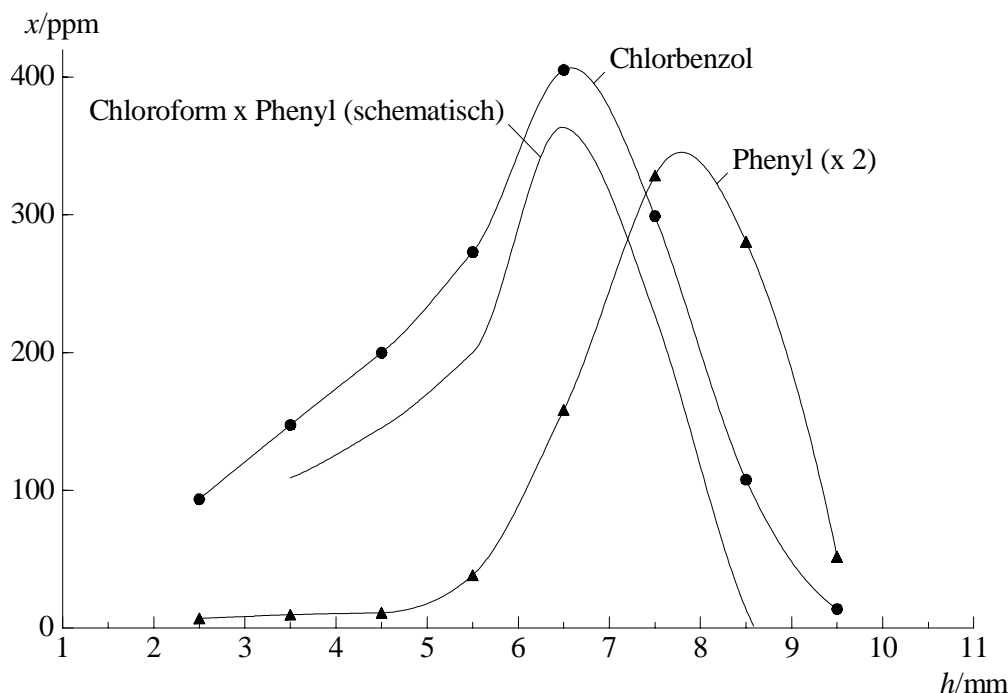


Abb. 5.6. *Konzentrationsprofile aus der Flamme D (3.3 % Chloroform): Chlorbenzol, Phenylradikal sowie das Produkt aus Chloroform- und Phenyl-Konzentration (in willkürlichen Einheiten).*

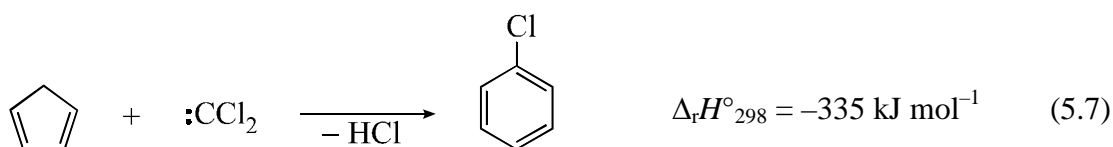
Zur Verdeutlichung ist in Abb. 5.6 zusätzlich zum Konzentrationsprofil des Chlorbenzols auch das des Phenylradikals sowie das *Produkt* aus den Konzentrationen des Chloroforms und des Phenylradikals (der beiden Edukte der Reaktion 5.3) mit aufgetragen. Man erkennt, daß die Lage des Maximums dieses Konzentrationsproduktes örtlich bzw. zeitlich genau mit dem des Chlorbenzol-Profiles übereinstimmt. Parallel dazu erreicht auch das beim Ablauf der Reaktion 5.3 als Abbauprodukt des Additivs entstehende Dichlormethylradikal bei diesem Brennerabstand seine maximale Konzentration (vgl. Abb. 5.1 sowie S. 112).

Läßt man in dieser vereinfachenden Betrachtung die Temperaturabhängigkeit der Rkt. 5.3 außer Acht, schätzt man also die Geschwindigkeit der Chlorbenzolbildung nur anhand des Produktes der Konzentrationen der beiden Reaktanden ab, so beobachtet man eine auffällig gute Übereinstimmung des berechneten Reaktionsgeschwindigkeits-Profiles mit dem experimentell ermittelten Konzentrationsprofil des Chlorbenzols. Angesichts der ebenfalls zeitgleichen Konzentrationsmaxima des Di- und des Trichlormethylradikals (vgl. Abb. 5.1) kann man damit auch für alle anderen Varianten der beiden Abstraktionsreaktionen 5.3 und 5.4 schließen, daß bei einem Brennerabstand von $h = 6.5$ mm das Produkt aus der stetig sinkenden Konzentration des Additivs und den mit höherer Temperatur immer weiter ansteigenden Konzentrationen der jeweiligen angreifenden Radikale (und damit auch die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit) einen maximalen Wert erreicht (vgl. auch S. 112). Hierbei spielen natür-

lich Wasserstoff- und Hydroxylradikale die entscheidende Rolle, die aber wiederum für die Bildung des Phenylradikals (und auch anderer Kohlenwasserstoff-Radikale) in seiner Funktion als Edukt zur Bildung des Chlorbenzols gemäß Rkt. 5.3 direkt verantwortlich sind.

Trotz der im Vergleich zu den mit den monochlorierten Alkanen dotierten Flammen **B** und **C** deutlich schnelleren Freisetzung von atomarem Chlor in der Benzol/Chloroform-Flamme **D** (vgl. Abb. 5.1 und Abb. 4.3) kann eine radikalische Chlorierung von Benzol gemäß Rkt. 4.1 sicher keinen bedeutenden Beitrag zur Bildung des Chlorbenzols leisten. Gegen diesen alternativ denkbaren Bildungsweg sprechen sowohl die deutliche Endothermizität der Reaktion als auch die mit steigender Temperatur schnell zunehmende Reversibilität der Addition von Chloratomen an Benzol¹¹ [bzgl. dieser Argumentation vgl. auch die Diskussion der Bildung der Dichlorbenzole in der Flamme **A**₂, Abschn. 3.3, S. 57 f., des Chlorbenzols (Flamme **B**) in Abschn. 4.2, S. 90 ff., sowie des *o*-Chlorphenols (Flamme **C**) in Abschn. 4.3, S. 104 ff.]

Im speziellen Fall der Benzol/Chloroform-Flamme kann aber noch ein weiterer Reaktionsweg mit zur Bildung des Chlorbenzols beitragen – die Reaktion von Cyclopentadien mit Dichlorcarben (Rkt. 5.7). Diese Umsetzung wurde sowohl in Lösung (unter Anwendung verschiedener Methoden zur Herstellung des Dichlorcarbens)⁷² wie auch bei einer Temperatur von etwa 800 K in der Gasphase experimentell untersucht,⁷³ und führte insbesondere im letzteren Fall mit hoher Selektivität zum Chlorbenzol.



Das als Edukt benötigte Cyclopentadien erreicht als Abbauprodukt des Phenols in brennstoffreichen Benzolflammen die höchste Maximalkonzentration aller C₅-Kohlenwasserstoffe ($x_{\text{max}} \approx 5500$ ppm in der Flamme **D**) und liegt damit bei Brennerabständen von fünf bis sieben Millimetern sogar in höheren Konzentrationen als das Chloroform in der Flamme vor. Die Möglichkeit der Bildung des Dichlorcarbens aus dem Chloroform wurde in Abschn. 5.1 im Rahmen des Abbaus des Additivs diskutiert (vgl. S. 108 ff.) Da andererseits aber keine verlässlichen Informationen weder über die stationären Flammenkonzentrationen des Dichlorcarbens noch über die Geschwindigkeit der Reaktion 5.7 existieren, bleibt der tatsächliche Anteil der letzteren Reaktion an der Bildung des Chlorbenzols in der Flamme **D** aber spekulativ.

Chlorierte Fulvene und *o*-Dichlorbenzol. Zwei weitere experimentelle Befunde weisen darauf hin, daß die zuvor genannte Reaktion von Cyclopentadien mit Dichlorcarben (Rkt. 5.7) in der Flamme tatsächlich abläuft. Sie liefern damit außerdem noch zusätzliche Indizien für die Existenz des freien Dichlorcarbens in der Flamme **D**. Es sind dies zum einen die selektive Bildung des *ortho*-Isomers des Dichlorbenzols, sowie zum anderen der Nachweis zweier zu den chlorierten Benzolen isomerer Verbindungen der Summenformeln C_6H_5Cl bzw. $C_6H_4Cl_2$, die in allen anderen chlordotierten Flammen dieser Arbeit nicht detektierbar sind.

Für die genannten Summenformeln existiert neben den entsprechenden Chlorbenzolen nur eine sehr begrenzte Anzahl von Strukturen, deren Existenz im Rahmen der Flammenchemie des Systems Benzol/Chloroform sinnvoll erklärt werden kann. Neben offenkettigen Hexadienin-Derivaten kommen hier lediglich noch die cyclischen *fulvenoiden* Strukturen in Frage. Wie im folgenden näher erläutert werden soll, handelt es sich bei den unbekanntenen Isomeren von Chlorbenzol bzw. Dichlorbenzol mit hoher Wahrscheinlichkeit um **6-Chlorfulven** bzw. **6,6-Dichlorfulven** (Strukturen siehe Abb. 5.7 [rechts], bezüglich der Synthese und der chemischen Eigenschaften der chlorierten Pentafulvene siehe Lit.⁷²⁻⁷⁴).

In der Abbildung 5.7 sind die Massenspektren von Chlorbenzol und *o*-Dichlorbenzol (links) denen der entsprechenden Fulven-analogen Strukturen (rechts) gegenübergestellt. Die Massenspektren der chlorierten Fulvene zeigen die gleichen primären Fragmentationen wie die der isomeren Chlorbenzole ($m/z = 77$ u bzw. $111[3]$ u, entstanden durch Abspaltung eines Chloratoms). Das Intensitätsverhältnis von Molekülion zu Fragmention ist dabei aber jeweils invertiert, d. h. die Molekülionen werden im Falle der (thermodynamisch instabileren) chlorierten Fulvene deutlich schneller gespalten als im Falle der chlorierten Benzole.

Die relativ fragmentarmen Massenspektren der nachgewiesenen Isomere des Chlorbenzols bzw. des Dichlorbenzols sprechen zusammen mit den für nicht-aromatische Chlorkohlenwasserstoffe vergleichsweise hohen Intensitäten der Signale der Molekülionen und mit den Ähnlichkeiten der Massenspektren innerhalb der beiden Isomerenpaare mehr für die kondensierten fulvenoiden Strukturen als für die offenkettigen chlorierten Hexadienin-Derivate.

Während sich die gaschromatographische Retentionszeit der als 6-Chlorfulven identifizierten Verbindung nur unwesentlich (um +15 s) von der des Chlorbenzols unterscheidet, eluiert das 6,6-Dichlorfulven bereits etwa 50 s vor dem ersten (*m*-)Dichlorbenzol-Isomer. Zumindest im ersten Fall spiegelt sich damit die strukturelle Ähnlichkeit zwischen dem chlorierten Aromaten und seinem Fulven-Analogen gut wider; letzten Endes können natürlich aber weder die Massenspektren noch die Retentionszeiten eine offenkettige Struktur der nachgewiesenen Chlorbenzol- bzw. Dichlorbenzol-Isomere eindeutig ausschließen.

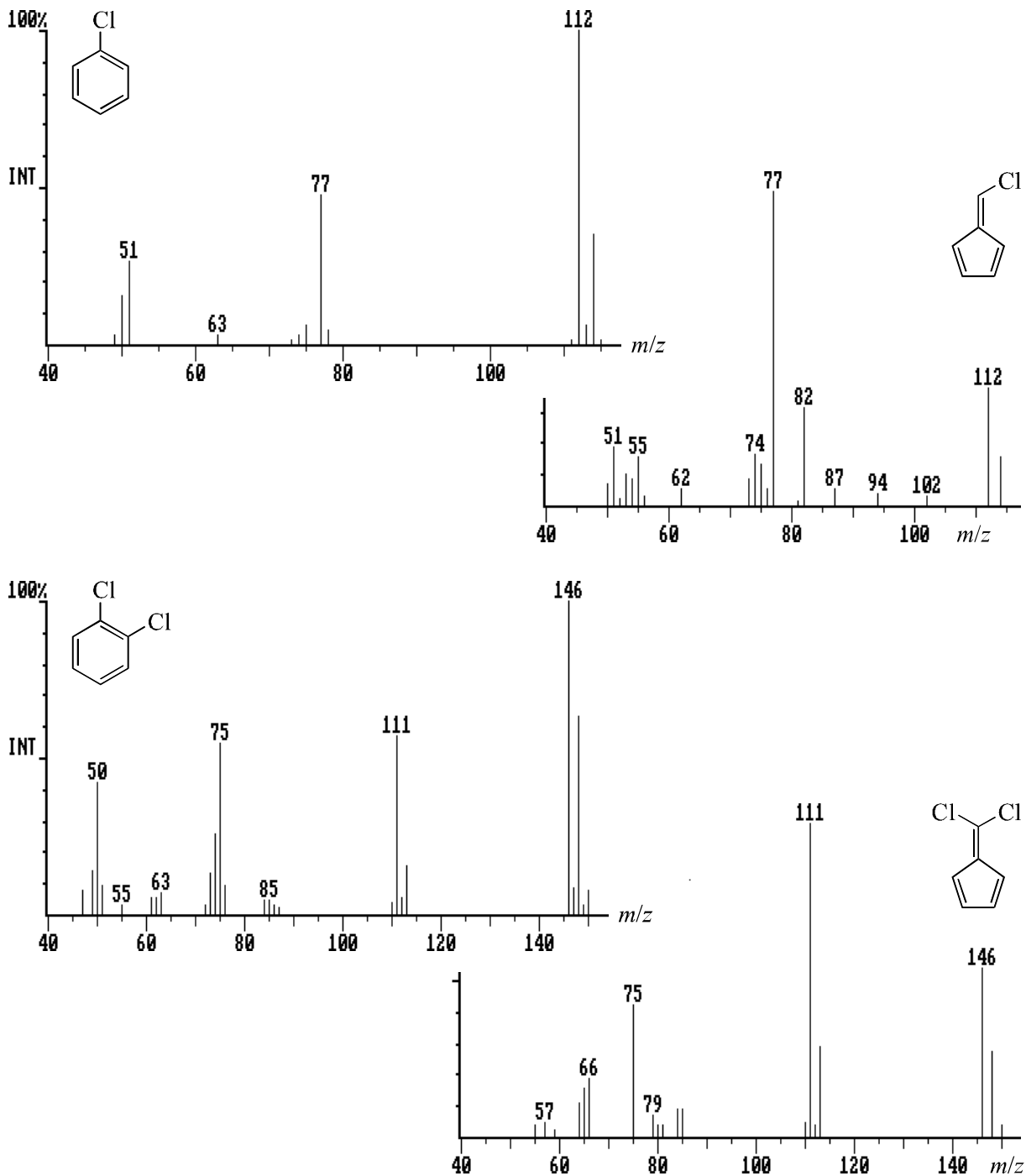
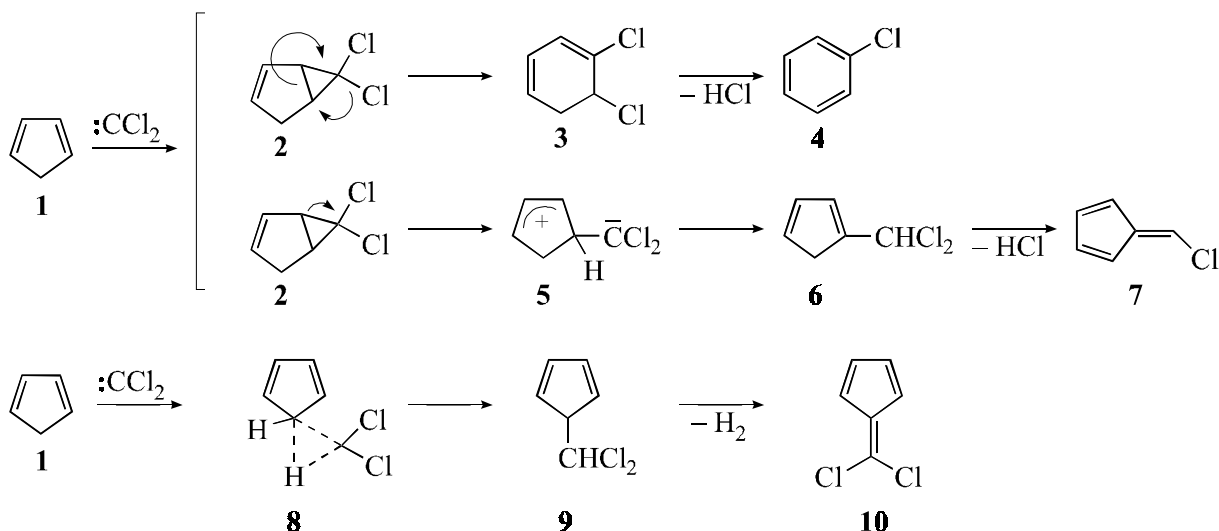


Abb. 5.7. Massenspektren von Chlorbenzol und *o*-Dichlorbenzol (links, Referenzspektren) sowie von 6-Chlor- und 6,6-Dichlorfulven (rechts, Flamme D, 3.3 % Chloroform).

Die Bildung der chlorierten Fulvene lässt sich in der Chloroform-haltigen Benzolflamme aber sehr leicht und plausibel erklären. So ist bereits lange bekannt, daß das 6,6-Dichlorfulven als Nebenprodukt der oben diskutierten Reaktion von Cyclopentadien mit Dichlorcarben (Rkt. 5.7) in der Gasphase entsteht (Ausbeute < 1 %).⁷³ Die Umsetzung von Cyclopentadien mit CCl_2 in der flüssigen Phase kann hingegen – in Abhängigkeit von den Reaktionsbedin-



Schema 5.1. *Reaktion von Cyclopentadien mit Dichlorcarben – Reaktionswege zu Chlorbenzol (4), 6-Chlor- (7) und 6,6-Dichlorfulven (10).*^{72,73}

gungen – entweder zu Chlorbenzol^{72a,c} oder auch zu 6-Chlorfulven^{72b} als Hauptprodukt führen. Das Reaktionsschema 5.1 gibt eine Übersicht über alle Reaktionswege und Zwischenstufen, die für die Bildung der Reaktionsprodukte Chlorbenzol (4), 6-Chlorfulven (7) und 6,6-Dichlorfulven (10) in der Literatur bislang diskutiert wurden.^{72,73}

Der Angriff des Dichlorcarbens an das Cyclopentadien kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen: Zum einen durch Addition an eine C=C-Doppelbindung unter Ausbildung des 1,1-Dichlorcyclopropan-Derivats **2**, sowie zum anderen durch Insertion in eine der beiden allylischen C-H-Bindungen, wobei zunächst das 5-(Dichlormethyl)cyclopentadien (**9**) entsteht. Neben den in Schema 5.1 explizit ausformulierten Reaktionswegen ist auch die Bildung des 6-Chlorfulvens (**7**) durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem dichlormethylierten Cyclopentadien **9** sowie die Bildung des 6,6-Dichlorfulvens (**10**) durch Eliminierung von molekularem Wasserstoff aus dem 1-(Dichlormethyl)cyclopentadien (**6**) denkbar. Angesichts der hohen Temperaturen in der Flamme ist zudem die rasche Isomerisierung der Zwischenstufe **9** zum stabileren Derivat **6** (sowie auch zum 2-substituierten Cyclopentadien) durch einen [1,5H]-Shift zu berücksichtigen.⁷⁵ – Weiterhin kann auch die Abspaltung von Wasserstoff aus dem Cyclohexadienderivat **3** theoretisch zum *o*-Dichlorbenzol führen.

In der Abbildung 5.8 sind die Konzentrationsprofile von Chlorbenzol, 6-Chlorfulven, *o*-Dichlorbenzol und 6,6-Dichlorfulven aus der Flamme **D** vergleichend gegenübergestellt. Das 6-Chlorfulven erreicht nur ca. 2.5 % der Maximalkonzentration des isomeren Chlorbenzols, wohingegen das 6,6-Dichlorfulven bei geringen Brennerabständen sogar höhere Konzentra-

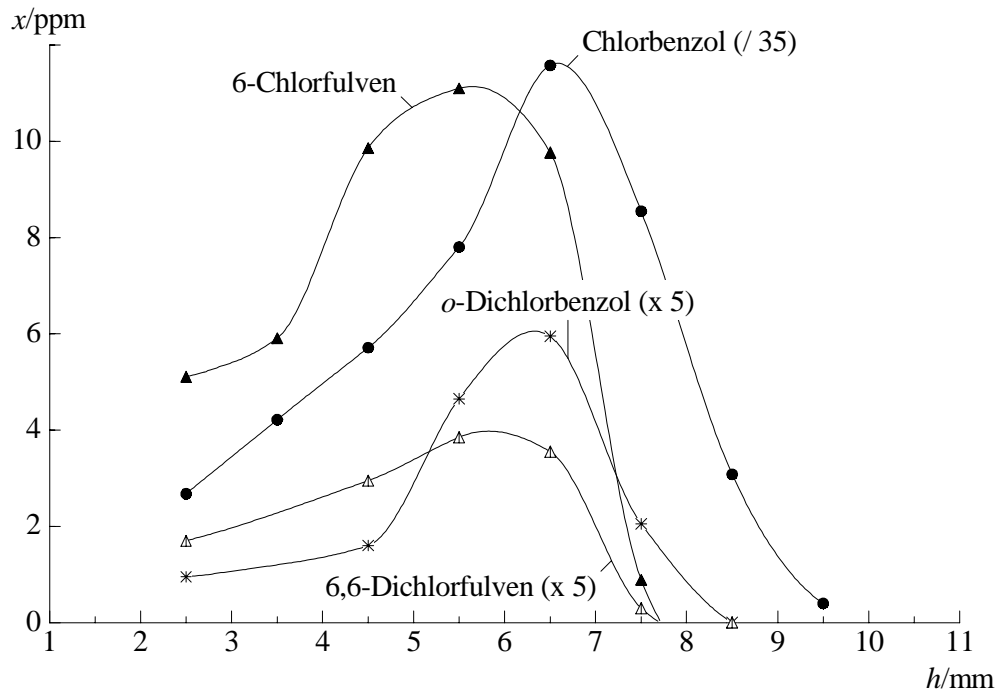


Abb. 5.8. Konzentrationsprofile von Chlorbenzol, 6-Chlorfulven, *o*-Dichlorbenzol und 6,6-Dichlorfulven in der Flamme *D* (3.3 % Chloroform).

tionen als sein aromatisches Isomer aufweist und später dann etwa zwei Drittel der maximalen Konzentration des *o*-Dichlorbenzols erreicht. Die Konzentrationsmaxima der beiden chlorierten Fulvene liegen etwa einen halben bis einen Millimeter vor denen der thermodynamisch stabileren aromatischen Verbindungen bei einem Brennerabstand von $h_{\max} \approx 5.5$ mm. An diesem Ort weist auch das Tetrachlorethylen (qualitativ stellvertretend für das monomere Dichlorcarben, vgl. Abb. 5.1 sowie S. 111) seine höchste Konzentration auf.

Würde die Reaktion 5.7, also die Umsetzung des Dichlorcarbens mit dem Cyclopentadien, in entscheidender Weise mit zur Bildung des Chlorbenzols in der Flamme *D* beitragen, so sollten die Formen der Konzentrationsprofile sowie die örtlichen Lagen der Konzentrationsmaxima von Chlorbenzol und 6-Chlorfulven eine gewisse Ähnlichkeit aufweisen, da letzteres ja parallel zum ersten bzw. als dessen Nebenprodukt gebildet wird. Da die Profile dieser beiden Isomere jedoch völlig unabhängig voneinander verlaufen (siehe Abb. 5.8), kann hier nunmehr die Reaktion 5.3 – die Abstraktion eines Chloratoms vom Additiv durch das Phenylradikal – endgültig als der mit Abstand effizienteste Reaktionsweg zum Chlorbenzol in der Flamme *D* identifiziert werden (vgl. auch die diesbezügliche Diskussion auf S. 116 ff.) Das 6-Chlorfulven kann dann aber trotzdem als Nebenprodukt der im Vergleich zur Rkt. 5.3 nur in untergeordnetem Maße zum Chlorbenzol führenden Reaktion 5.7 betrachtet werden.

Aufgrund der zeitlichen Abfolge der Konzentrationsprofile ist es prinzipiell zwar außerdem denkbar, das Chlorbenzol als Folge- bzw. Umlagerungsprodukt des primär gebildeten

6-Chlorfulvens aufzufassen. Angesichts der um fast zwei Größenordnungen höheren Konzentrationen des Folgeprodukts gegenüber dem Primärprodukt erscheint dieser Reaktionsweg jedoch quantitativ gesehen ebenfalls bedeutungslos.

Da die Bildung des 6-Chlorfulvens als Nebenprodukt der Reaktion 5.7 in der Gasphase bislang nicht beobachtet wurde,⁷³ und da es aber bei der Reaktion in der flüssigen Phase in einem Fall sogar als Hauptprodukt identifiziert werden konnte (neben Chlorbenzol, Verhältnis etwa 10/1.5),^{72b} ist es andererseits sehr wahrscheinlich, daß das nachgewiesene 6-Chlorfulven zum Großteil erst in der verflüssigten Flammenprobe aus freiem Dichlorcarben und dem in hohen Konzentrationen vorhandenen Cyclopentadien entstanden ist. Das 6-Chlorfulven wäre in diesem Fall als ein „Abfangprodukt“ und damit wie auch schon das Tetrachlorethylen als eine Sonde für das Dichlorcarben zu betrachten (vgl. auch die identischen örtlichen Lagen der Konzentrationsmaxima von 6-Chlorfulven und Tetrachlorethylen, Abb. 5.1 und 5.8).

Das *ortho*-Dichlorbenzol wird in der Chloroform-haltigen Flamme **D** als einziges Isomer der Dichlorbenzole selektiv gebildet. Es erreicht allein aber eine etwa dreimal so große Maximalkonzentration, wie alle Dichlorbenzol-Isomere in der Benzol/Chlorbenzol-Flamme **A₂** zusammen. Auch dieser Befund läßt sich auf der Basis der Reaktion von Dichlorcarben mit Cyclopentadien (vgl. Schema 5.1) erklären. Zwar konnte das *o*-Dichlorbenzol bei einer Reaktionstemperatur von etwa 800 K in der Gasphase nicht als Produkt dieser Umsetzung nachgewiesen werden, wohl aber das isomere 6,6-Dichlorfulven.⁷³ Vergleicht man die Konzentrationsprofile von 6,6-Dichlorfulven und *o*-Dichlorbenzol in der Flamme **D** (s. Abb. 5.8), so kann man das letztere leicht als das thermodynamisch stabilere Folge- bzw. Umlagerungsprodukt des primär gebildeten⁷³ zweifach chlorierten Fulvens interpretieren. Daneben kann die Bildung des *o*-Dichlorbenzols prinzipiell auch über eine Wasserstoff-Eliminierung aus der Dichlorcyclohexadien-Zwischenstufe **3** (vgl. Schema 5.1) erklärt werden. – Im Gegensatz zum monochlorierten Fulven und im Einklang mit dem Literaturbefund, daß das 6,6-Dichlorfulven ausschließlich in der *Gasphasen*reaktion von Cyclopentadien mit Dichlorcarben gebildet wird,^{72,73} ist hier davon auszugehen, daß sowohl das 6,6-Dichlorfulven wie auch sein Folge- bzw. Nebenprodukt *o*-Dichlorbenzol im Rahmen einer Flammenreaktion entstehen.

Chlortoluole. In der Benzol/Chloroform-Flamme **D** sind alle drei Isomere der am aromatischen Ring chlorierten Toluole nachweisbar, wobei sich die Konzentrationsprofile der einzelnen Isomere wie schon im Falle der Benzol/Chlorbenzol-Flammen nicht in bemerkenswerter Weise voneinander unterscheiden. Die örtliche Lage des gemeinsamen Konzentrationsmaximums stimmt genau mit dem des Chlorbenzols überein ($h_{\max} = 6.5$ mm). Das Isomerenverhältnis entspricht – ähnlich wie in den Chlorbenzol-haltigen Flammen – in der Flamme **D**

exakt dem statistischen Verhältnis von $o/m/p = 2/2/1$. Die Maximalkonzentration der Chlortoluole jedoch erreicht in der Flamme **D** nur etwa 1 % der höchsten Konzentration des unchlorierten Toluols (in der Flamme **A**₂ mehr als 10 %, vgl. Abb. 5.5 und 3.9).

Für die Bildung der chlorierten Toluole in der Flamme **D** sind prinzipiell zwei verschiedene Reaktionspfade in Erwägung zu ziehen: Zum einen die Chlorierung von Toluol, vorzugsweise gemäß Rkt. 5.3 durch Abstraktion eines Chloratoms vom Additiv durch das entsprechende Tolyradikal; und zum anderen die radikalische Methylierung des Chlorbenzols gemäß Rkt. 3.8a, wobei die Chlortoluole als Folgeprodukte des primär gebildeten Chlorbenzols aufzufassen wären. – Das experimentell beobachtete Isomerenverhältnis der Chlortoluole ermöglicht hier eine eindeutige Entscheidung: Wäre die Chlorierung des Toluols (Rkt. 5.3, $R = \text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$) vorrangig für die Bildung der Chlortoluole verantwortlich, so sollte das *ortho*-Isomer – wenn überhaupt – nur in sehr geringen Konzentrationen entstehen, da sich ein durch Wasserstoffabstraktion vom Toluol gebildetes *o*-Tolyradikal sehr schnell in das um 92 kJ mol^{-1} stabilere Benzylradikal umwandeln würde. Diese Vermutung wird durch den experimentellen Befund bestätigt, daß ein Abfangprodukt des *ortho*-Tolyradikals weder in brennstoffreichen Benzol^{21,22} und Naphthalinflammen¹⁶ noch in den Pyrolysen von Toluol⁴⁸ und *o*-Chlortoluol⁴⁸ nachgewiesen werden konnte, wohl aber die Methylthioverbindungen des *m*- und des *p*-Tolyls sowie des Benzylradikals (vgl. hierzu auch die Diskussion der C_7H_7 -Radikale in Abschn. 3.2, S. 51 ff.)

Da das *ortho*-Chlortoluol in der Flamme **D** aber völlig gleichberechtigt neben dem *meta*-Isomer entsteht, kann die Bildung der Chlortoluole nur mit der radikalischen Methylierung des Chlorbenzols erklärt werden (Rkt. 3.8a), also mit dem gleichen Mechanismus, der auch in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen zur Bildung der Chlortoluole führt (vgl. Abschn. 3.3, S. 58 ff.) Die im Vergleich zur Flamme **D** um etwa eine Größenordnung höhere durchschnittliche Chlorbenzol-Konzentration in der Flamme **A**₂ im Bereich $5 \text{ mm} < h < 8 \text{ mm}$ spiegelt sich dabei in der um ebenfalls eine Größenordnung höheren Maximalkonzentration der Chlortoluole in der letzteren Flamme wider.

Daß die Chlortoluole in den mit Monochloralkanen dotierten Flammen **B** und **C** hingegen nicht nachgewiesen werden können, ist damit zu begründen, daß das Edukt Chlorbenzol in der Chloroform-haltigen Flamme **D** wesentlich früher ($h_{\text{max}} = 6.5 \text{ mm}$, vgl. $h_{\text{max}} = 8 \text{ mm}$ für die Flammen **B** und **C**) und dazu auch in um den Faktor zwei bis drei höheren Konzentrationen gebildet wird, so daß es hier bereits bei einem Brennerabstand von weniger als fünf Millimetern seine Maximalkonzentration aus der Chlormethan-haltigen Flamme **B** übertrifft.

Benzylchlorid und (Chlormethyl)naphthaline. Das Benzylchlorid erreicht in der Benzol/Chloroform-Flamme **D** eine um den Faktor zwei größere Maximalkonzentration ($x_{\max} = 16.5$ ppm) als in den Alkylchlorid-dotierten Flammen **B** und **C**. Zusätzlich sind in der Flamme **D** auch die beiden Isomere des (Chlormethyl)naphthalins in einer deutlich geringeren maximalen Konzentration von insgesamt 1.2 ppm nachweisbar (Konzentrationsprofile der beiden chlormethylierten Aromaten siehe Abb. 5.9). Das (Chlormethyl)naphthalin trägt wie auch das Benzylchlorid einen Chlormethyl-Substituenten am aromatischen Ring und kann damit formal als das Naphthalin-Analogon des Benzylchlorids aufgefaßt werden.

Das Konzentrationsmaximum der (Chlormethyl)naphthaline ist im Vergleich zu den unchlorierten Methylnaphthalinen bedingt durch die vergleichsweise reaktive benzyliche Chlor-Kohlenstoff-Bindung um etwa einen halben Millimeter zu geringeren Brennerabständen hin verschoben, es liegt damit aber etwa einen Millimeter weiter vom Brenner entfernt als das des Benzylchlorids. Die Bindungsenergien dieser beiden analogen benzylichen C-Cl-Bindungen sollten sich jedoch nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Das im Vergleich zum Benzylchlorid vergleichsweise späte Konzentrationsmaximum der chlormethylierten Naphthaline ist vielmehr auf die Tatsache zurückzuführen, daß das Naphthalin- bzw. das Methylnaphthalin-Gerüst in der Flamme erst über mehrere Zwischenstufen hinweg aufgebaut werden muß, bevor es selbst als Edukt zur Bildung der chlorierten Derivate fungieren kann. Das Benzol hingegen steht als Haupt-Brennstoffkomponente von Beginn an als Ausgangs-

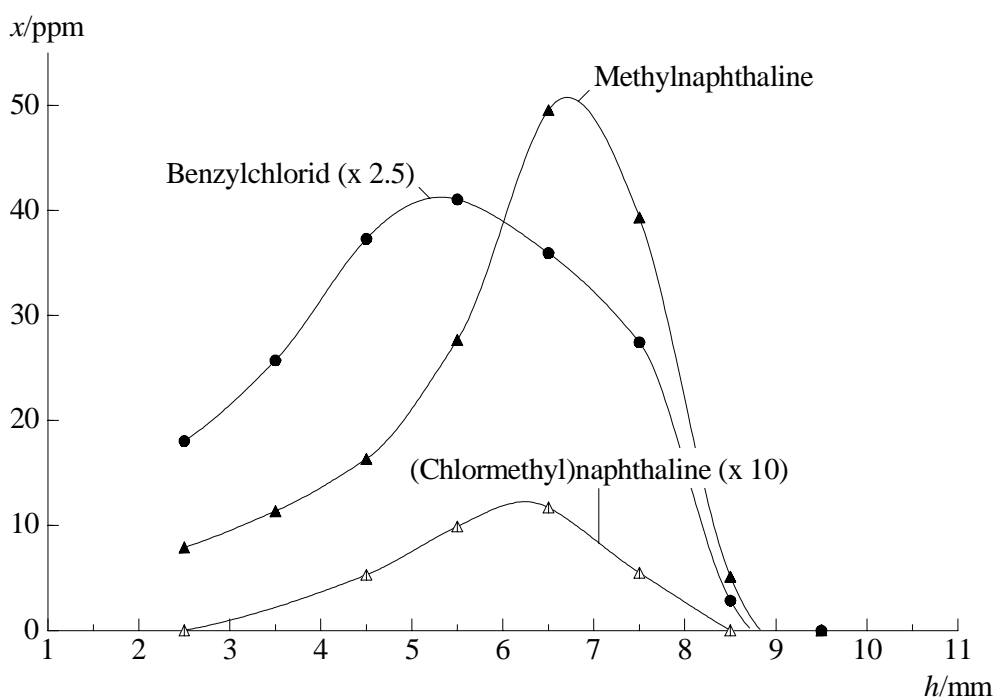
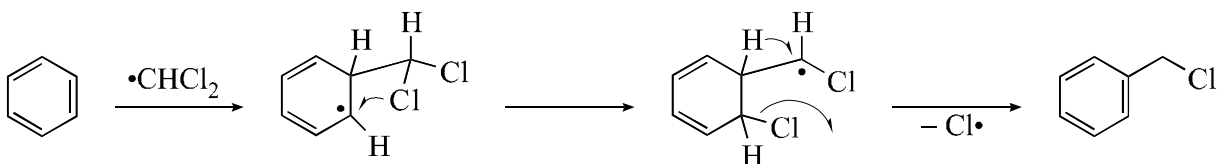


Abb. 5.9. Konzentrationsprofile von Benzylchlorid, den Methylnaphthalinen und den (Chlormethyl)naphthalinen in der Flamme **D** (3.3 % Chloroform).

material zur Bildung des Benzylchlorids zur Verfügung. Demzufolge erreicht das Benzylchlorid relativ zum unchlorierten Toluol auch einen etwa doppelt so großen Konzentrationsanteil wie die (Chlormethyl)naphthaline gemessen an den unchlorierten Methylnaphthalinen.

Neben der Chlormethylierung von Benzol (Rkt. 3.9), die auch in allen anderen bislang diskutierten chlordotierten Flammen *A–C* hauptsächlich für die Bildung des Benzylchlorids verantwortlich ist (vgl. die entsprechenden vorangehenden Abschnitte), und die ausgehend von Naphthalin in analoger Weise natürlich auch zu den (Chlormethyl)naphthalinen führen kann, eröffnen sich in der Chloroform-haltigen Flamme *D* zwei weitere energetisch günstige Wege zur Bildung chlormethylierter Aromaten: Zum einen besteht die Möglichkeit, daß aufgrund der schwachen (ersten) C–Cl-Bindung des Chloroforms das Benzylradikal (oder analog ein Naphthylmethyl-Radikal) ein Chloratom vom Additiv in einer nur schwach endothermen Reaktion abstrahiert (Rkt. 5.3, $R = \text{Ph-CH}_2$, $\Delta_r H^\circ_{298} = 14 \text{ kJ mol}^{-1}$). Zum anderen ist auch eine Reaktion des Dichlormethylradikals mit Benzol (und analog auch mit Naphthalin) denkbar, die unter Abspaltung eines Chloratoms gemäß dem in Schema 5.2 beispielhaft gezeigten Mechanismus ebenfalls zu chlormethylierten Aromaten führen kann ($\Delta_r H^\circ_{298} = -53 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Reaktion mit Benzol).

Auch die auffällig breite Form der Konzentrationsprofile der chlormethylierten Aromaten (insbesondere des Benzylchlorids) in der Flamme *D* deutet darauf hin, daß hier tatsächlich mehrere, annähernd gleichberechtigte Reaktionswege für deren Bildung verantwortlich sind, wobei der jeweilige individuelle Beitrag je nach Reaktionszeit bzw. Brennerabstand variiert.



Schema 5.2. *Bildung des Benzylchlorids durch Reaktion des Dichlormethylradikals mit Benzol (beispielhafter Reaktionsmechanismus).*

Chlor(ethinyl)benzole. Ähnlich wie die Chlortoluole erreichen auch die chlorierten Ethinylbenzole in der Chloroform-haltigen Flamme *D* einen Anteil von etwa 1 % an der Maximalkonzentration des entsprechenden unchlorierten Aromaten (vgl. Abb. 5.5). Die drei Regioisomere zeigen wie schon in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen bezüglich ihrer Konzentrationsverläufe keine auffälligen Unterschiede. Das aufsummierte Konzentrationsprofil der Chlor(ethinyl)benzole entspricht sowohl in seiner Form wie auch hinsichtlich der örtlichen Lage seines Maximums genau dem Profil des unchlorierten Ethinylbenzols (siehe Abb. 5.10). Das Isomerenverhältnis von $o/m/p = 1.4/2/1$ zeigt eine große Ähnlichkeit zu den Isomerenverteilungen, die auch in den Chlorbenzol-haltigen Flammen *A₁–A₃* beobachtet wurden.

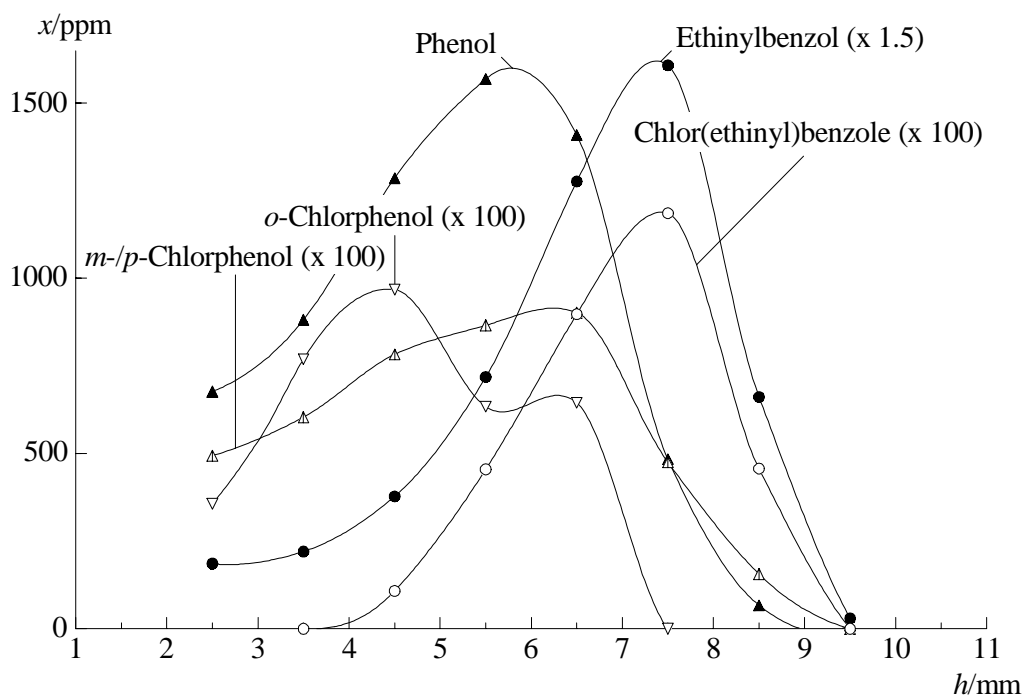


Abb. 5.10. Konzentrationsprofile von Phenol und Ethinylbenzol sowie von deren chlorierten Derivaten in der Flamme *D* (3.3 % Chloroform).

Für die Bildung der Chlor(ethinyl)benzole kommen in der Benzol/Chloroform-Flamme *D* hauptsächlich zwei Reaktionsvarianten in Betracht, die sich lediglich in der zeitlichen Reihenfolge der Einführung der beiden Substituenten voneinander unterscheiden (vgl. hierzu auch die Diskussion der prinzipiellen Reaktionswege zu ethinylsubstituierten Benzolen in Abschn. 3.3, S. 64): Zum einen die radikalisch induzierte Addition von Ethin an das primär (vornehmlich nach Rkt. 5.3, $R = \text{Ph}$) gebildete Chlorbenzol gemäß Rkt. 3.11b, sowie zum anderen die ebenfalls radikalisch aktivierte Chlorierung des primär (nach Rkt. 3.11a) entstandenen unchlorierten Ethinylbenzols gemäß Rkt. 5.3 ($R = o/m/p\text{-HC}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4$).

Bereits die Analyse der zeitlichen Abfolge der Konzentrationsmaxima von Chlorbenzol und den Chlor(ethinyl)benzolen (vgl. Abb. 5.6 und 5.10) läßt vermuten, daß die chlorierten Ethinylbenzole – wie schon die zuvor diskutierten Chlortoluole – als *Folgeprodukte* des vorwiegend nach Rkt. 5.3 ($R = \text{Ph}$) primär gebildeten Chlorbenzols aufzufassen sind. Für eine „nachträgliche“ Chlorierung des Ethinylbenzols wäre zunächst die Bildung entsprechender Mengen an Ethinylphenylradikalen notwendig. Diese erreichen ihr Konzentrationsmaximum ($x_{\text{max}} = 1.4 \text{ ppm}$) aber erst sehr spät in der Flamme – einen halben Millimeter nach dem Phenylradikal bzw. knapp einen Millimeter nach dem Ethinylbenzol bei $h_{\text{max}} = 8 - 8.5 \text{ mm}$ (Profil nicht abgebildet). Bei diesem Brennerabstand ist das Chloroform aber praktisch vollständig abgebaut (vgl. Abb. 5.1), so daß es nicht mehr als effizientes Chlorierungsreagens zur Verfügung steht. Es ist somit wesentlich einsichtiger, die Chlorierung des Benzols als den ersten Schritt bei der Bildung der Chlor(ethinyl)benzole zu betrachten.

m-Chlorstyrol. In der Benzol/Chloroform-Flamme **D** ist nur das *meta*-Isomer der Chlorstyrole in einer maximalen Konzentration von knapp 2 ppm nachweisbar ($h_{\max} = 5.5$ mm), entsprechend etwa einem Prozent der Maximalkonzentration des unchlorierten Styrols (vgl. Abb. 5.5). Bereits in der Benzol/Chlorbenzol-Flamme **A₂** konnte eine auffällig ausgeprägte Selektivität zugunsten des *m*-Isomers beobachtet werden ($o/m/p = 1.7/3.2/1$).

Die in der Flamme **D** beobachtete strikte *meta*-Selektivität der Bildung der Chlorstyrole kann nicht über Reaktionsmechanismen erklärt werden, die von einem bereits existierenden benzoiden System ausgehen. Dieser Befund unterstützt vielmehr die bereits in Abschn. 3.3 für die Flamme **A₂** detailliert diskutierte Interpretation, wonach das unchlorierte Styrol sowie möglicherweise auch die chlorierten Styrole zu einem großen Teil aus aliphatischen Bausteinen in der Flamme aufgebaut werden (vgl. S. 65 ff.) – Auch in der Benzol/Chlor-Flamme **E** ist die ausschließliche Bildung des *meta*-Chlorstyrols zu beobachten (siehe Abschn. 6.3).

Chlorphenole. Analog wie die chlorierten alkylsubstituierten Benzolderivate werden auch die chlorierten Phenole in der Benzol/Chloroform-Flamme **D** in einem Anteil von etwa einem Prozent an der Maximalkonzentration des zugehörigen unchlorierten Aromaten gebildet. Sie erreichen damit absolut eine um den Faktor zwei bis drei größere maximale Konzentration als in den mit Monochloralkanen dotierten Flammen **B** und **C**. Die Formen der Konzentrationsprofile des *ortho*-Isomers einerseits und der beiden übrigen Isomere andererseits weichen deutlich voneinander ab (vgl. Abb. 5.10), wie es in ähnlicher Form bereits für die Benzol/*t*-Butylchlorid-Flamme **C** festgestellt werden konnte (vgl. Abschn. 4.3, S. 104 ff. sowie Abb. 4.9). Zusätzlich fällt das Profil des *o*-Isomers in der Flamme **D** durch sein doppeltes Konzentrationsmaximum besonders auf.

Für die Bildung der Chlorphenole in der Chloroform-haltigen Flamme **D** sind vier mögliche Reaktionswege in Betracht zu ziehen: Erstens die radikalische Chlorierung des Phenols gemäß Rkt. 4.1 ($\text{Ar} = \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4$, vgl. Schema 4.4 [oben]), zweitens die Chlorierung des Phenoxyradikals durch Abstraktion eines Chloratoms vom Additiv gemäß dem unteren Reaktionspfad in Schema 4.4 ($\text{R}-\text{Cl} = \text{CHCl}_2-\text{Cl}$), drittens die Chlorierung eines Hydroxyphenylradikals gemäß Rkt. 5.3 ($\text{R} = m-/p-\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4$), sowie viertens die Oxidation des vorwiegend nach Rkt. 5.3 ($\text{R} = \text{Ph}$) primär gebildeten Chlorbenzols.

Bis zu seinem ersten Konzentrationsmaximum bei $h_{\max,1} = 4.5$ mm wird das *ortho*-Isomer der Chlorphenole deutlich schneller und damit in höheren Konzentrationen gebildet als die anderen beiden Isomere zusammen. Für diese effiziente Bildung des *o*-Isomers können nur – wie bereits im ähnlich gelagerten Fall der Benzol/*t*-Butylchlorid-Flamme **C** detailliert erläutert (vgl. S. 105 f.) – die radikalische Chlorierung des Phenols gemäß Rkt. 4.1 ($\text{Ar} = \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4$,

vgl. Schema 4.4 [oben]) bzw. die Chlorierung des Phenoxyradikals durch einen reaktiven Chlordonor verantwortlich sein (vgl. Schema 4.4 [unten], $R-Cl = CHCl_2-Cl$). Die insbesondere bei geringen Brennerabständen deutlich höhere Chlorradikal-Konzentration in der Flamme **D** bzw. die rasche Abstraktion eines vergleichsweise schwach gebundenen Chloratoms direkt vom Additiv Chloroform sind somit für die im Vergleich zur Flamme **C** deutlich größeren Ausbeuten an *ortho*-Chlorphenol in der Flamme **D** verantwortlich (vgl. auch die Konzentrationsprofile des Chlorradikals in beiden Flammen, Abb. 4.6 und 5.1, sowie die Profile der Chlorphenole in der Flamme **C**, Abb. 4.9).

Aus den in Abschn. 4.3 (S. 106) detailliert erläuterten Gründen nimmt die Konzentration des *o*-Chlorphenols im weiteren Verlauf der Flamme **D** mit steigender Temperatur zunächst wieder ab, erfährt dann aber bei einem Brennerabstand von $h = 5.5$ mm abermals einen leichten Wachstumsschub und erreicht bei $h_{\max,2} = 6.5$ mm (zusammen mit *m*- und *p*-Chlorphenol) einen zweiten Maximalwert. Hier gewinnt nun offensichtlich ein anderer Bildungsweg an Bedeutung, nämlich die Oxidation des Chlorbenzols, welches auch genau bei diesem Brennerabstand seine maximale Konzentration erreicht (vgl. Abb. 5.6). Die alternativ ebenfalls denkbare Chlorierung des radikalisch aktivierten Phenols durch eine Chlor-Abstraktion vom Additiv kann hingegen aufgrund der zu erwartenden schnellen Umlagerung des *ortho*-Hydroxyphenylradikals in das Phenoxyradikal sowie aufgrund des sehr schnellen unimolekularen Zerfalls des letzteren in dieser Flammenzone nicht mehr für die Entstehung des *ortho*-Chlorphenols verantwortlich sein (vgl. hierzu auch die Diskussionen in Abschn. 4.2, S. 94 und Abschn. 4.3, S. 106).

Das langsam ansteigende und vergleichsweise breite Profil des *m*- und des *p*-Chlorphenols deutet bereits an, daß sich die einzelnen Bildungswege dieser beiden Isomere zeitlich nicht so scharf voneinander abgrenzen lassen wie im Falle des *ortho*-Chlorphenols. Zwar sind sowohl die radikalische Chlorierung des Phenols wie auch die Chlorierung des Phenoxyradikals bevorzugt für die Bildung des *ortho*-Chlorphenols verantwortlich (vgl. hierzu Abschn. 4.3, S. 105 f.) Trotzdem tragen diese beiden (in Schema 4.4 dargestellten) Mechanismen *neben* der Oxidation des Chlorbenzols aber auch zusätzlich in entsprechend untergeordnetem Maße zur Bildung des *para*-Chlorphenols bei, was man an der Schulter des gemeinsamen Konzentrationsprofils von *m*- und *p*-Chlorphenol bei $h = 4.5$ mm erkennen kann.

m- und *p*-Chlorphenol können darüber hinaus aber auch durch eine Abstraktion von Chloratomen vom Additiv durch das *m*- bzw. das *p*-Hydroxyphenylradikal gemäß Rkt. 5.3 ($R = m-/p-HO-C_6H_4$) entstehen (analog zu den Flammen **B** und **C**, vgl. S. 94 und 104 f.) Dieser Reaktionsweg wird *zusätzlich* neben den drei vorgenannten Mechanismen besprochen, die auch zur Bildung des *ortho*-Chlorphenols führen. Damit ist die für das *o*-Isomer deutlich aus-

geprägte Konzentrationssenke im bildungsmechanistischen Übergangsbereich zwischen der Chlorierung des Phenols bzw. des Phenoxyradikals und der Oxidation des Chlorbenzols im Falle des *m*- und des *p*-Chlorphenols nicht mehr erkennbar.

Die Chlorphenole entstehen in der Flamme *D* also als Chlorierungsprodukte des relativ früh in der Flamme gebildeten Phenols (durch radikalische Substitution und durch Chlor-Abstraktion vom Additiv durch Phenoxy- und Hydroxyphenylradikale) und daneben auch als Folge- bzw. Oxidationsprodukte des in dieser Flamme ebenfalls vergleichsweise früh gebildeten Chlorbenzols.

Chlorbiphenyle. In der Flamme *D* sind alle drei Isomere der Monochlorbiphenyle nachweisbar. Sie erreichen ihre Maximalkonzentrationen bei $h_{\max} \approx 6.5$ mm (aufsummiertes Konzentrationsprofil siehe Abb. 5.11), also bei dem gleichen Brennerabstand, bei dem auch das Chlorbenzol in seiner maximalen Konzentration gebildet wird. Die Isomerenverteilung beläuft sich auf $o/m/p = 1/1.9/1$ und stimmt damit nahezu exakt mit den für die Benzol/Chlorbenzol-Flammen gefundenen Isomerenverhältnissen überein (vgl. Abschn. 3.3, S. 73).

Ebenfalls analog zu den Chlorbenzol-haltigen Flammen *A*₁–*A*₃ ist der Anteil der chlorierten Derivate an der Gesamt-Maximalkonzentration von chloriertem und nicht-chloriertem Biphenyl in der Flamme *D* etwa doppelt so groß wie im Falle der Chlorphenole und der alkylsubstituierten Chlorbenzolderivate (chlorierte Toluole bzw. Ethinylbenzole, vgl. Abb. 5.5).

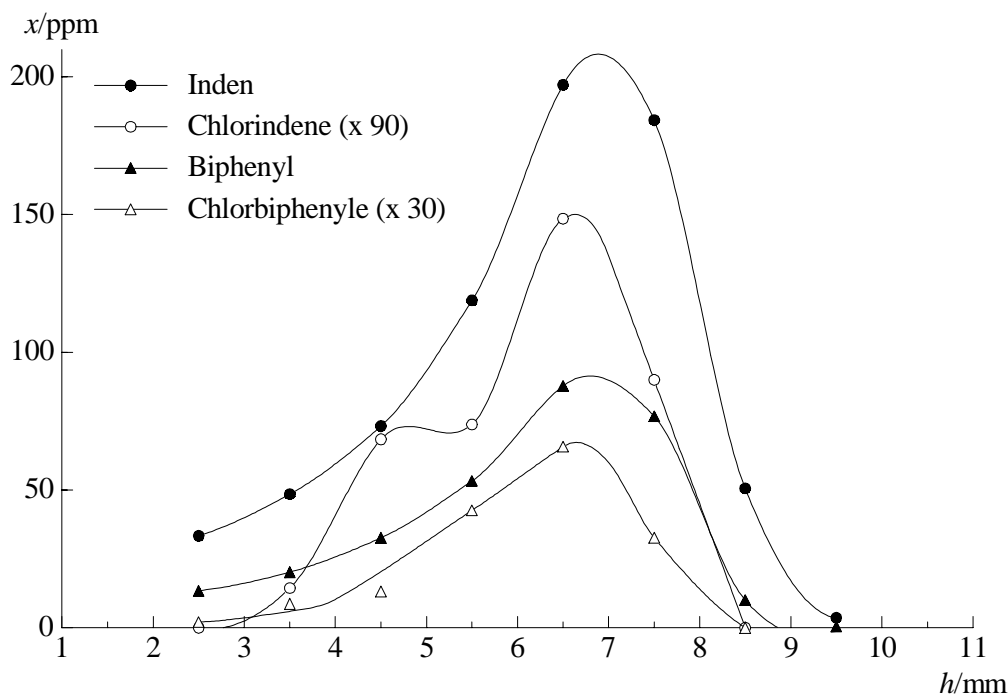


Abb. 5.11. Konzentrationsprofile von Inden und Biphenyl sowie von deren chlorierten Derivaten in der Flamme *D* (3.3 % Chloroform).

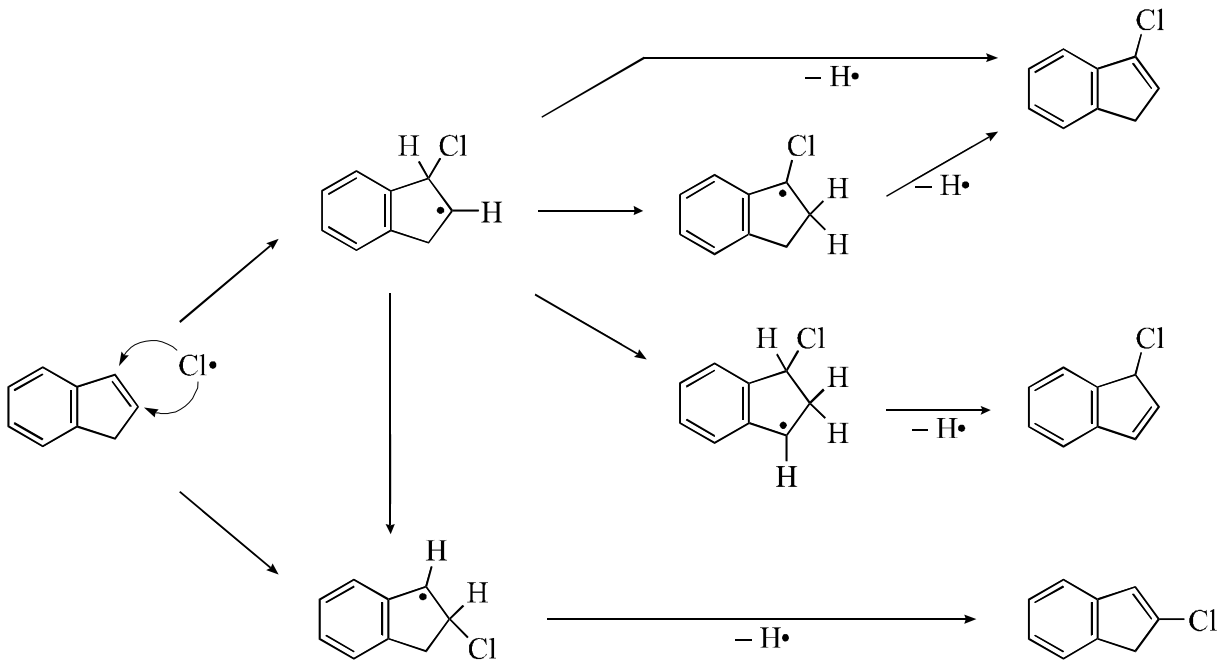
Da die chlorierten Alkylbenzole in der Chloroform-haltigen Flamme **D** eindeutig als Folgeprodukte des primär gebildeten Chlorbenzols identifiziert werden können, und da auch die Chlorbiphenyle ihr Konzentrationsmaximum bei einem ähnlichen Brennerabstand wie die alkylierten Chlorbenzole erreichen, ist es naheliegend, die Bildung der Chlorbiphenyle ebenfalls ausgehend vom Chlorbenzol zu erklären. Völlig analog zu den Chlorbenzol-haltigen Flammen wäre damit auch in der Flamme **D** das Reaktionspaar 3.18a/b – also die Reaktion von Phenyl mit Chlorbenzol bzw. die Reaktion von Chlorphenyl mit Benzol – vorrangig für die Bildung der Chlorbiphenyle verantwortlich; mit dem einzigen entscheidenden Unterschied, daß das Chlorbenzol in der Flamme **D** zunächst durch Chlorierung des Benzols gebildet werden muß (vornehmlich nach Rkt. 5.3, R = Ph), während es in den Flammen **A₁–A₃** schon im Brenngas vorhanden ist.

Mit dieser Interpretation lassen sich sowohl die übereinstimmenden Konzentrationsmaxima von Chlorbenzol und den Chlorbiphenylen in der Flamme **D** sowie auch die eingangs genannten Parallelen bezüglich der Bildung der Chlorbiphenyle in den Chlorbenzol-haltigen Flammen einerseits und der Benzol/Chloroform-Flamme andererseits leicht verstehen (vgl. hierzu auch die Diskussion der Bildung der Chlorbiphenyle in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen in Abschn. 3.3, S. 73 ff.)

Chlorindene. In den aus Proben der Benzol/Chloroform-Flamme **D** erhaltenen Gaschromatogrammen treten mindestens vier Peaks neu auf, die von Substanzen der Masse 150/152 u hervorgerufen werden, welche in den anderen bislang besprochenen chlordotierten Benzolflammen dieser Arbeit nicht detektiert werden konnten. Aufgrund der Retentionszeiten sowie der (untereinander sehr ähnlichen) Massenspektren⁷⁶ können diese Verbindungen mit hoher Wahrscheinlichkeit als vier Isomere von *chlorierten Indenen* identifiziert werden.

Sie erreichen allerdings insgesamt nur eine recht geringe Maximalkonzentration von weniger als 2 ppm, und damit etwas weniger als ein Prozent der Maximalkonzentration des unchlorierten Indens. Für die monochlorierten Indene sind theoretisch sieben verschiedene Isomere denkbar. Auf die eindeutige Zuordnung der einzelnen Peaks zu den entsprechenden isomeren Strukturen muß aufgrund der zu geringen Einzelkonzentrationen und angesichts fehlender Referenzsubstanzen an dieser Stelle verzichtet werden. Außerdem ist anzunehmen, daß nicht alle Isomere auf der Kapillarsäule sauber voneinander getrennt werden können (analog zu den strukturell eng verwandten Chlornaphthalinen).

Abgesehen von einer Schulter bei einem Brennerabstand von $h = 4.5$ mm folgt das (summierte) Konzentrationsprofil der Chlorindene in etwa dem des unchlorierten Indens (siehe Abb. 5.11). Da die chlorierten Indene in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen **A₁–A₃** nicht nachgewiesen werden können, ist hier eindeutig auszuschließen, daß sie in der Chloroform-haltigen Flamme **D** als Folgeprodukte des primär gebildeten Chlorbenzols entstehen.



Schema 5.3. *Bildung von 1-, 2- und 3-Chlorinden durch radikalische Chlorierung von Inden.*

Angesichts der vergleichsweise hohen Chlorradikal-Konzentrationen in der Flamme **D** (vgl. Abb. 5.1) ist vielmehr die radikalische Chlorierung des Indens als der wahrscheinlichste Bildungsweg der Chlorindene aufzufassen. Sie sollte vorwiegend an der 2- und der 3-Position des fünfgliedrigen Rings erfolgen, da in diesem Fall die zwischenzeitliche Aufhebung des aromatischen Systems nicht erforderlich ist. Auf diesem Wege kann die Bildung von 1-, 2- und 3-Chlorinden erklärt werden (siehe Schema 5.3). Der Angriff an die 2-Position erscheint besonders begünstigt, da hierbei direkt eine resonanzstabilisierte, Benzyl-analoge radikalisierte Zwischenstufe entsteht.

Alternativ könnten die Chlorindene prinzipiell auch durch eine Chlorabstraktion (bevorzugt vom Additiv, Rkt. 5.3) durch das entsprechende Indenylradikal gebildet werden. Dieser Reaktionsweg kann im Vergleich zur radikalischen Chlorierung des Indens aber nur eine untergeordnete Bedeutung haben, da die hierfür benötigten Indenylradikale ihr Konzentrationsmaximum erst sehr spät in der Flamme etwa einen Millimeter *nach* den Chlorierungsprodukten (den Chlorindenen) erreichen. Bei diesem Brennerabstand ist zudem das als Chlordonor fungierende Additiv Chloroform praktisch vollständig verbraucht (vgl. Abb. 5.1).

Wie bereits in Abschn. 3.3 (S. 78 f.) diskutiert, ist es außerdem sehr wahrscheinlich, daß ein großer Teil des Indens in Benzolflammen nicht ausgehend von Benzol, sondern aus aliphatischen bzw. alicyclischen Kohlenwasserstoff-Fragmenten aufgebaut wird. Analoge Reaktionswege können damit ausgehend von chlorierten aliphatischen Bausteinen (die im Rah-

men der vorliegenden Arbeit allerdings nicht nachweisbar sind) auch zu chlorierten Indenen führen. – Weiterhin ist es denkbar, daß radikalische Zwischenstufen, die im Rahmen einer Inden-Aufbaureaktion entstehen, sich durch eine Chlorabstraktion vom Additiv gemäß Rkt. 5.3 stabilisieren und somit ebenfalls zur Bildung von Chlorindenen beitragen.

Chlorierte PAH (Chlornaphthaline, -acenaphthylene und -phenanthrene). In der Benzol/Chloroform-Flamme **D** sind neben den beiden bereits in der Benzol/Chlorbenzol-Flamme **A₂** nachweisbaren chlorierten polycyclischen Aromaten Chlornaphthalin und Chloracenaphthylene zusätzlich geringe Konzentrationen von isomeren Verbindungen der Summenformel $C_{14}H_9Cl$ detektierbar ($M = 212/214 \text{ g mol}^{-1}$). Entsprechend ihren Massenspektren, den gaschromatographischen Retentionszeiten und angesichts der Tatsache, daß das Phenanthren den mit Abstand prominentesten Kohlenwasserstoff der Summenformel $C_{14}H_{10}$ in Benzolflammen darstellt, werden die Verbindungen $C_{14}H_9Cl$ als *chlorierte Phenanthrene* (fünf theoretisch denkbare Isomere) identifiziert. Eine Anthracen-analoge Struktur kann aufgrund der in diesem Fall deutlich abweichenden Retentionszeiten ausgeschlossen werden (vgl. die Tabelle im Anhang).

Die Konzentrationsprofile der chlorierten PAH (siehe Abb. 5.12) entsprechen hinsichtlich ihrer Form sowie der örtlichen Lage ihrer Maxima weitgehend denen der entsprechenden unchlorierten polycyclischen Aromaten (der Vergleich ist nicht abgebildet). Während die mo-

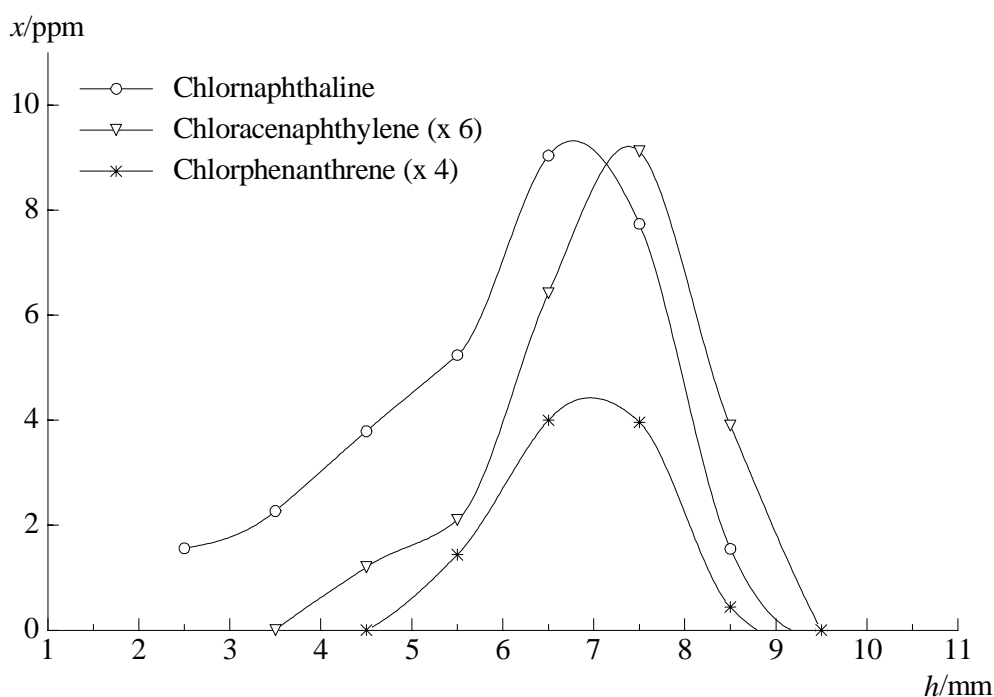


Abb. 5.12. Konzentrationsprofile der chlorierten PAH in der Flamme **D** (3.3 % Chloroform).

nocyclischen chlorierten Aromaten sowie die Chlorbiphenyle – wie in den vorangehenden Abschnitten erläutert – in der Flamme **D** deutlich geringere anteilige Konzentrationen gemessen an den entsprechenden unchlorierten Molekülen erreichen als in der Benzol/Chlorbenzol-Flamme **A₂**, können die chlorierten kondensierten Aromaten (die Chlornaphthaline und –acenaphthylene) erstaunlicherweise in ähnlich hohen Anteilen auch in der Benzol/Chloroform-Flamme **D** nachgewiesen werden (vgl. Abb. 3.9 und 5.5). Die Chlorphenanthrene sind sogar ausschließlich in der Flamme **D** detektierbar.

Wie im Abschnitt 3.3 (S. 76 ff.) erläutert, sind die chlorierten Polycyclen in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen vorwiegend als Folge- bzw. Wachstumsprodukte des eingesetzten Chlorbenzols aufzufassen. Da in der Chloroform-haltigen Flamme **D** die Konzentration des intermediär gebildeten Chlorbenzols zu jeder Reaktionszeit aber um mindestens eine Größenordnung kleiner ist als in der Flamme **A₂**, müssen in der Flamme **D** offensichtlich andere effiziente Reaktionsmechanismen zur Bildung der chlorierten PAH führen.

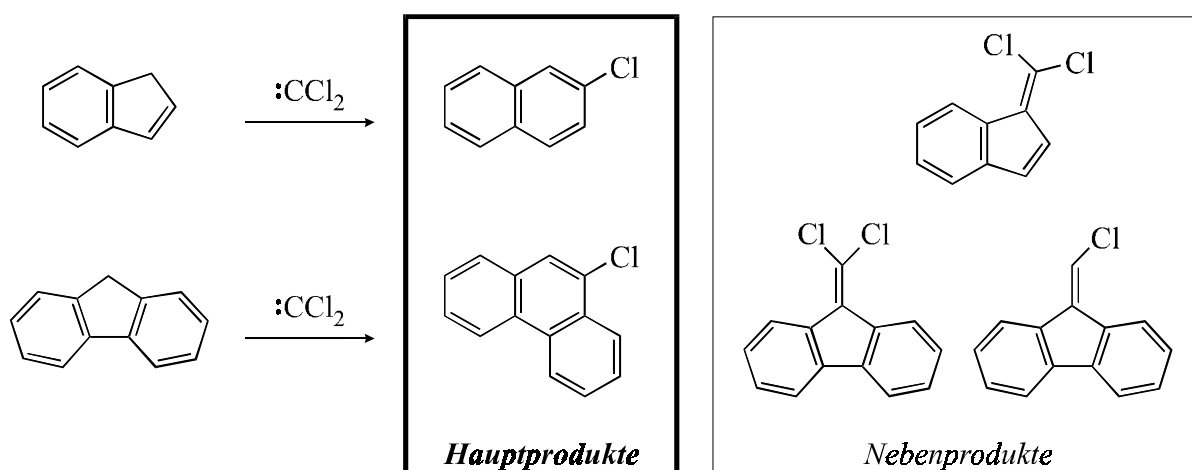
Hier ist an erster Stelle die *radikalische Chlorierung* der unchlorierten PAH zu nennen (Rkt. 4.1). Diese Reaktion ist auch in den mit Monochloralkanen dotierten Flammen **B** und **C** hauptsächlich für die Bildung der Chlornaphthaline verantwortlich (vgl. Abschn. 4.2, S. 95 bzw. Abschn. 4.3, S. 107), und muß in der Flamme **D** bedingt durch die wesentlich frühere Freisetzung von Chlorryadikalen (vgl. Abb. 4.3 und 5.1) entsprechend effizienter sein. Die analoge Reaktion von Chlorryadikalen mit Acenaphthylen und Phenanthren läuft parallel dazu natürlich ebenfalls ab – ggf. sogar mit einer im Vergleich zum Naphthalin höheren Geschwindigkeit,^{49d} da mit zunehmender Größe des PAH ein immer größerer Teil des aromatischen Systems nach dem einleitenden Angriff des Chlorryadikals intakt bleibt, so daß sich eine energetisch immer günstigere radikalische Zwischenstufe ausbildet.

Daß größere chlorierte Polycyclen als das Phenanthren in der Flamme **D** aber nicht nachweisbar sind, ist allein damit zu begründen, daß die mit steigender Größe rasch abnehmende maximale Konzentration des unchlorierten Aromaten die Konzentration des jeweils nur in Anteilen von weniger als fünf Prozent vorliegenden chlorierten Derivats auf Werte unterhalb der analytischen Nachweisgrenze abfallen läßt (vgl. x_{\max}/ppm : Naphthalin [C_{10}H_8] 280, Acenaphthylen [C_{12}H_8] 85, Phenanthren [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$] 15, Pyren [$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$] 7, Benzo[ghi]fluoranthren [$\text{C}_{18}\text{H}_{10}$] < 3). – Daneben trägt auch die zum Teil beträchtliche Isomerenvielfalt großer chlorierter PAH mit dazu bei, daß die einzelnen, auf der Kapillarsäule aufgetrennten isomeren Verbindungen bereits nicht mehr nachweisbar sind, wenn sich deren Summenkonzentration noch im Bereich der Nachweisgrenze bewegt.

In der Chloroform-dotierten Flamme **D** eröffnet sich neben der radikalischen Chlorierung ein weiterer spezieller Reaktionskanal zu chlorierten polycyclischen Aromaten, der einen gleichzeitigen Wachstums- und Chlorierungsschritt darstellt, und der zusätzlich für die vergleichsweise hohen Konzentrationen der chlorierten PAH in dieser Flamme verantwortlich sein kann: Ähnlich wie das Cyclopentadien selbst (Rkt. 5.7, vgl. S. 118 ff. sowie Schema 5.1) reagieren auch Cyclopentadien-analoge kondensierte Ringsysteme wie z. B. das Inden und das Fluoren mit Dichlorcarben unter Ausbildung der entsprechenden monochlorierten aromatischen sechsgliedrigen Ringerweiterungsprodukte (siehe Schema 5.4).⁷³

Die Reaktionen von Inden und Fluoren mit :CCl_2 wurden bei einer Temperatur von $550\text{ }^\circ\text{C}$ in der Gasphase präparativ untersucht.⁷³ Danach wird aus dem Inden fast ausschließlich das 2-Chlornaphthalin gebildet, bei der Reaktion mit Fluoren vorwiegend das 9-Chlorphenanthren. Der einleitende Angriff des Dichlorcarbens kann im Falle des Indens sowohl als Addition an die Doppelbindung des fünfgliedrigen Rings wie auch als Insertion in eine der beiden allylischen C-H-Bindungen erfolgen (vgl. die analogen Mechanismen in Schema 5.1). Für das Fluoren ist hingegen nur der letztere Angriffsweg möglich. Als Nebenprodukte konnten weiterhin auch die Fulven-analogen Derivate 1-(Dichlormethylen)inden, 9-(Dichlormethylen)fluoren und 9-(Chlormethylen)fluoren isoliert werden (vgl. Schema 5.4).⁷³

Da die beiden Isomere des Chlornaphthalins mit der in der vorliegenden Arbeit verwendeten GC-Konfiguration leider nicht trennbar sind, und da die absoluten Konzentrationen der Chlorphenanthrene zu gering sind, um einzelne Isomere definitiv strukturell zuzuordnen zu können, bleibt der tatsächliche Anteil dieses Reaktionsweges hier jedoch spekulativ.

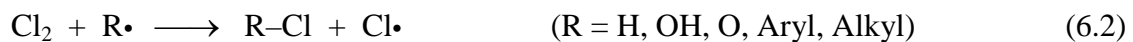


Schema 5.4. Reaktionen des Dichlorcarbens mit Inden und Fluoren.⁷³

6 Benzol/Chlor-Flamme (Flamme E)

6.1 Abbau des Additivs

Die Spaltung und damit gleichbedeutend auch der Verbrauch des als Additiv eingesetzten *elementaren Chlors* (Cl₂) kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen – entweder unimolekular (Rkt. 6.1) oder bimolekular durch ein angreifendes Radikal R• (Rkt. 6.2). – Die Bindungs-Dissoziationsenergie des Chlormoleküls liegt mit nur 243 kJ mol⁻¹ deutlich niedriger als für die energieärmsten Chlor-Kohlenstoff-Bindungen, beispielsweise um etwa 70 kJ mol⁻¹ im Vergleich zur sehr schwachen C-Cl-Bindung des Benzylchlorids.



Die Geschwindigkeitskonstante der unimolekularen Bindungsspaltung des Chlormoleküls (Rkt. 6.1) wurde unter Verwendung eines Überschusses von Argon (= M) zu

$$k_1/[\text{M}] = k_2 = 1.1 \cdot 10^{14} \exp(-202 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

bestimmt.⁷⁷ Schätzt man auf der Basis dieser Gleichung die Halbwertszeit des unimolekularen Zerfalls des Chlormoleküls in der Flamme *E* ab, so zeigt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit selbst bei einer Temperatur von 2000 K (entsprechend einem Brennerabstand von $h \approx 9$ mm) bei einem Druck von 27 mbar immer noch zu gering ist, als daß die Reaktion 6.1 im Rahmen der Zeitskala der Flamme in bemerkenswerter Weise mit zum Verbrauch des Additivs beitragen könnte.

Der Abbau des elementaren Chlors erfolgt in der Benzolflamme vielmehr nach Rkt. 6.2 (vorwiegend durch den Angriff von Wasserstoffatomen, $\Delta_r H^\circ_{298} = -188 \text{ kJ mol}^{-1}$). Bedingt durch die vergleichsweise schwache Bindung im Chlormolekül können aber auch die sauerstoffhaltigen Radikale •OH und •O• einen nicht unwesentlichen Beitrag zum Abbau des elementaren Chlors unter Flammenbedingungen gemäß Rkt. 6.2 leisten. Im Vergleich zu den bereits mehrfach diskutierten, z. T. stark endothermen Chlor-Abstraktionen von chlorierten Kohlenwasserstoffen sind die Energiebilanzen dieser Reaktionen deutlich günstiger: Während die Reaktion von Cl₂ mit dem Hydroxylradikal etwa thermoneutral ist ($\Delta_r H^\circ_{298} = 4 \text{ kJ mol}^{-1}$), ist die Reaktion mit dem Sauerstoffatom sogar zu 26 kJ mol⁻¹ exotherm.

Im Falle angreifender Aryl- bzw. Alkylradikale führt die bimolekulare Cl-Cl-Bindungsspaltung 6.2 zur Bildung chlorierter Kohlenwasserstoffe (analog zum chlorierenden Teilschritt der klassischen radikalischen Gasphasen-Chlorierung von Kohlenwasserstoffen).⁷⁸ Die Reaktion 6.2 ist für alle angreifenden Kohlenwasserstoffradikale deutlich exotherm; die freiwerdende Reaktionsenthalpie beläuft sich auf maximal etwa 150 kJ mol⁻¹ für aromatische σ -Radikale. – In jedem Fall wird beim Ablauf der Reaktion 6.2 ein reaktives Chlornradikal freigesetzt.

Molekulares Chlor reagiert bereits bei Temperaturen unterhalb von -15 °C rasch mit dem in einem mindestens 50fachen Überschuß in der Kühlfalle vorliegenden Radikalfänger Dimethyldisulfid zu einem primären Addukt der Zusammensetzung Cl₂·(SCH₃)₂, welchem möglicherweise eine ionische Struktur der Form [H₃C-S(Cl)-S-CH₃]⁺ Cl⁻ zukommt.^{44b} Dieses Addukt geht dann schnell (spätestens beim Erwärmen auf Zimmertemperatur) weiter in Methansulfenylchlorid (Cl-SCH₃) über – die Abfangverbindung des Chlornradikals.^{44b} Da also sowohl das molekulare Chlor wie auch das Chlornradikal mit dem DMDS letztlich zu Methansulfenylchlorid reagieren, können für die Benzol/Chlor-Flamme *E* prinzipiell keine experimentellen Erkenntnisse weder über das Abbauprofil des Chlormoleküls noch über das Konzentrationsprofil des Chlornradikals gewonnen werden.

Die schnelle Reaktion des elementaren Chlors mit dem Radikalfänger ist andererseits aber durchaus als wünschenswert anzusehen, da somit das aus der Flamme abgesaugte unverbrauchte elementare Chlor in der Kühlfalle ebenfalls „abgefangen“ wird. Anderenfalls wären insbesondere bei geringen Brennerabständen noch erhebliche Mengen reaktiven Chlors in der flüssigen Flammenprobe gelöst, wodurch möglicherweise mit einer Reihe von unberechenbaren Folgereaktionen bzw. mit nachträglichen Chlorierungsreaktionen in der flüssigen Phase zu rechnen wäre. – Bedingt durch die „Abfangreaktion“ des unverbrauchten Additivs erreichen die Konzentrationen des Methansulfenylchlorids in den Proben der mit elementarem Chlor dotierten Flamme *E* insbesondere bei geringen Brennerabständen um Größenordnungen höhere Werte als in allen anderen bislang diskutierten chlordotierten Flammen.

Aber auch das „Abfangprodukt“ des elementaren Chlors besitzt zumindest gegenüber ungesättigten CC-Mehrfachbindungssystemen immer noch ein erhebliches Reaktivitätspotential. Dieser Umstand kann im Rahmen der Analyse der mit Chlorkohlenwasserstoffen dotierten Flammen *A* – *D* praktisch ausgenutzt werden, um das Chlornradikal indirekt in Form des Additionsproduktes seines primären Abfangproduktes an das Cyclopentadien zu quantifizieren (vgl. Abschn. 3.1, S. 45 ff.) Dabei ist der hohe Überschuß des Cyclopentadiens – sowohl gegenüber dem Methansulfenylchlorid wie auch gegenüber anderen reaktiven ungesättigten Kohlenwasserstoffen – eine notwendige Bedingung für die erfolgreiche Anwendung dieser

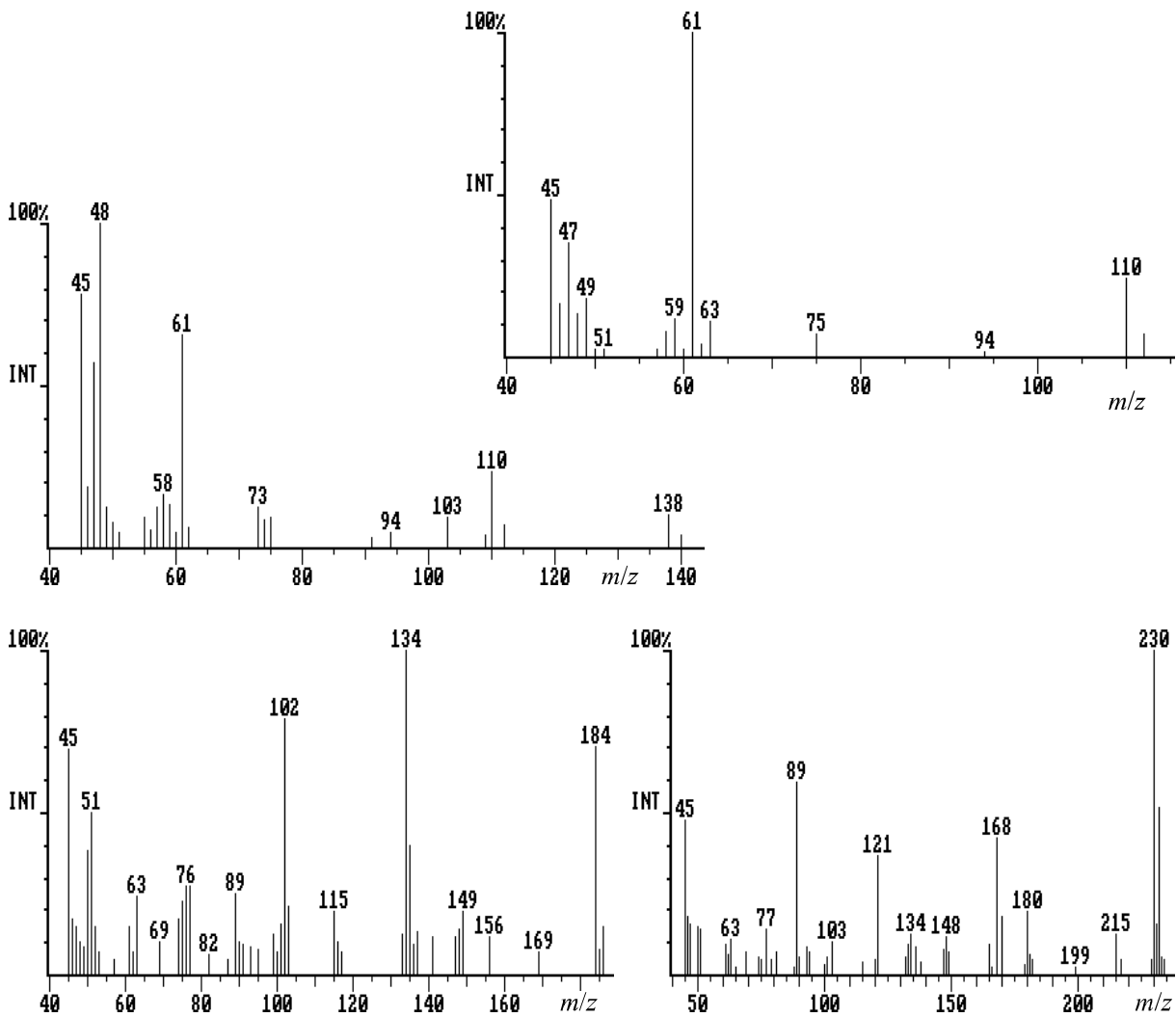


Abb. 6.1. *Massenspektren von Additionsprodukten des Methansulfonylchlorids an Ethylen (oben), Acrolein (Isomer A, Mitte), Ethinylbenzol (Isomer A, unten links) sowie eines Zweifach-Additionsproduktes von Cl-SCH₃ an Cyclopentadien (Isomer C, unten rechts) aus Proben der Flamme E (5 % Chlor); die Zuordnung der Strukturen erfolgte über die Interpretation der Massenspektren.*

Methode. In den Proben der mit elementarem Chlor dotierten Flamme **E** sind die Konzentrationen des Methansulfonylchlorids insbesondere bei kleinen Brennerabständen jedoch so groß, daß es sich nicht nur an das Cyclopentadien, sondern zusätzlich auch eine Reihe weiterer ungesättigter Kohlenwasserstoffe addiert.

Demzufolge können in den flüssigen Proben der Flamme **E** bei Brennerabständen von weniger als 5 mm eine ganze Reihe von Additionsprodukten des Methansulfonylchlorids an ungesättigte Kohlenwasserstoffe massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Bei letzteren handelt sich zum einen um kleine aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Ethylen, Propen, Acrolein und Butenin, sowie zum anderen um ungesättigt-substituierte Benzolderivate wie Styrol und Ethinylbenzol, aber auch um kondensierte Aromaten mit „isolierten“ reaktiven

Doppelbindungen wie z. B. Inden (Beispiele für einige Massenspektren von Additionsprodukten siehe Abb. 6.1). Für viele Additionsverbindungen können zudem mehrere Substitutions- bzw. Stereoisomere nachgewiesen werden. Daneben können auch vier Isomere des *Zweifach*-Additionsproduktes von Methansulfenylchlorid an das Cyclopentadien identifiziert werden [mutmaßlich vorwiegend Stereoisomere des 2,3-Dichlor-1,4-bis(methylthio)cyclopentans,⁷⁹ Beispiel eines Massenspektrums siehe ebenfalls in Abb. 6.1, unten rechts].

Der Umsatz der Addition von Methansulfenylchlorid an ungesättigte Kohlenwasserstoffe ist in den flüssigen Proben der Flamme *E* bei geringen Abständen vom Brenner sogar derart groß, daß alle aromatischen Flammenprodukte, die über eine reaktive CC-Mehrfachbindung verfügen, unterhalb eines Brennerabstandes von $h = 5$ mm nur noch in außergewöhnlich geringen Konzentrationen oder zum Teil auch überhaupt nicht mehr nachgewiesen werden können, wie z. B. Styrol, Ethinylbenzol, Inden und Cyclopenta[*cd*]pyren (vgl. hierzu auch den nachfolgenden Abschnitt).

6.2 Chemie unchlorierter Aromaten

Stabile aromatische Verbindungen

In der Benzol/Chlor-Flamme *E* erreichen alle stabilen aromatischen Kohlenwasserstoffe eine um durchschnittlich 75 bis 100 % größere Maximalkonzentration als in der chlorfreien Referenzflamme *R*. Lediglich für das Phenol fällt dieser Konzentrationsanstieg etwas geringer aus. Die Formen der Konzentrationsprofile und die Lagen der Konzentrationsmaxima bleiben gegenüber der chlorfreien Flamme *R* aber nahezu unverändert. – In der Abbildung 6.2 sind zur Illustration die Konzentrationsprofile von Styrol und Pyren aus beiden Flammen gezeigt (das Profil des Styrols aus der Flamme *E* wurde zu Brennerabständen < 5 mm hin extrapoliert, da das Styrol in der flüssigen Flammenprobe durch Reaktion mit dem hier in hohen Konzentrationen vorliegenden Methansulfenylchlorid fast vollständig verbraucht wurde, vgl. hierzu den vorangehenden Abschnitt).

Die Konzentrationsprofile der stabilen aromatischen Zwischenprodukte aus der mit elementarem Chlor dotierten Flamme *E* sind denen aus der Benzol/Chloroform-Flamme *D* sehr ähnlich (vgl. die Abbildungen 5.2 und 6.2 am Beispiel des Pyrens). Dies erscheint nicht weiter verwunderlich, da beide Flammen – abgesehen von der unterschiedlichen chemischen Natur des eingesetzten Additivs – eine in fast allen anderen Punkten (C/O-, H/C-, C/Cl- und H/Cl-Verhältnis) übereinstimmende Zusammensetzung ihrer Brenngase aufweisen (vgl. Tab. 2.1). Lediglich die leichte Verschiebung vieler Profile zu geringeren Reaktionszeiten hin, wie sie im Falle der Flamme *D* beobachtet werden kann, ist für die Benzol/Chlor-Flamme *E* in dieser Form nicht feststellbar.

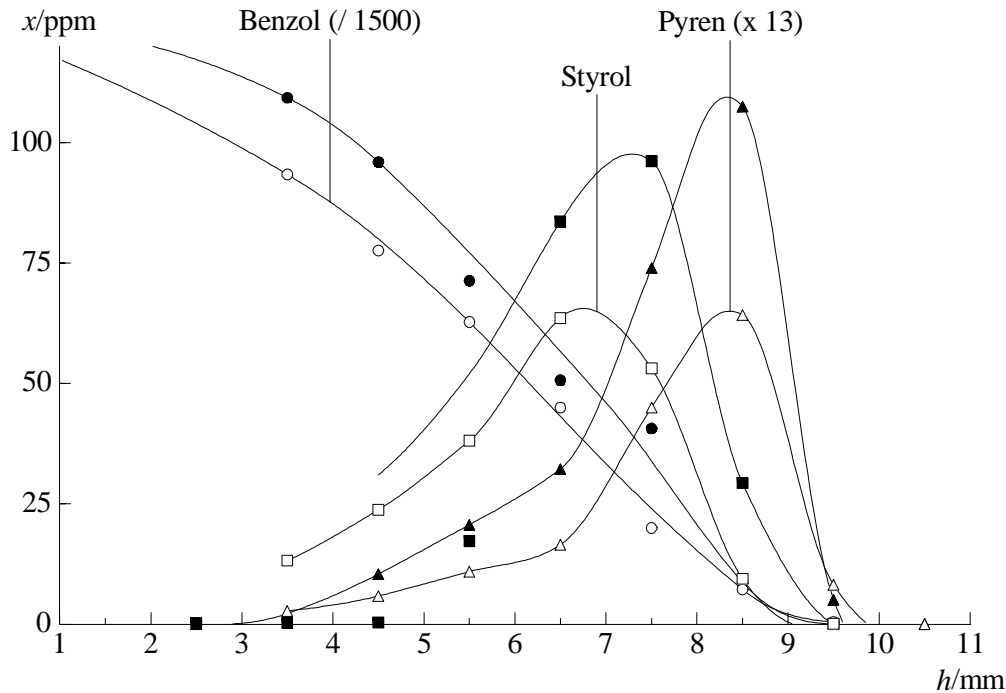


Abb. 6.2. *Konzentrationsprofile von Benzol, Styrol und Pyren in der Flamme E (5 % Chlor, ausgefüllte Symbole) und der Flamme R (kein Additiv, offene Symbole).*

Der Abbau des Benzols erfolgt in der Benzol/Chlor-Flamme **E** etwas langsamer als in der unchlorierten Benzolflamme **R** (vgl. Abb. 6.2). Dies ist nun ein entscheidender Unterschied zur Benzol/Chloroform-Flamme **D**, in der das Benzol im Vergleich zur Flamme **R** schneller verbraucht wird (vgl. Abb. 5.2). Setzt man einer Benzolflamme das Chlor also in Form von Chloroform zu, so wirkt sich dies schwach beschleunigend auf den Brennstoffabbau aus, verwendet man hingegen elementares Chlor, so ist zumindest bezüglich des Brennstoffabbaus ein inhibierender Einfluß festzustellen. Trotzdem wird aber die Bildung der aromatischen Zwischenprodukte durch beide Additive in etwa dem gleichen Maße gegenüber der chlorfreien Flamme **R** beschleunigt.

An dieser Stelle soll nicht der Versuch unternommen werden, den Einfluß des elementaren Chlors auf die Flammenchemie der unchlorierten Aromaten im Vergleich zum Chloroform mechanistisch detaillierter zu diskutieren. Es soll nur noch abschließend festgestellt werden, daß die Verlangsamung des Benzolabbaus in der mit elementarem Chlor dotierten Flamme **E** als einziger nennenswerter inhibierender Effekt des Chlors zu bewerten ist, der bei der Untersuchung chlordotierter Benzolflammen im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachtet werden kann. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den Schlußfolgerungen zu sehen, die aus der Diskussion der möglichen Einflüsse eines Chlorzusatzes auf die Chemie brennstoffreicher brennerstabiler Niederdruckflammen in Abschn. 1.4 gewonnen wurden. Danach

wäre lediglich im Falle hoher lokaler Chlorkonzentrationen (in Form von Cl₂ oder Cl•) in der frühen Oxidationszone der Flamme mit dem Auftreten von bemerkenswerten inhibierenden Effekten zu rechnen – also unter Voraussetzungen, die in den im Rahmen der vorliegenden Arbeit analysierten Flammen allenfalls in der mit *elementarem* Chlor dotierten Flamme *E* gegeben sind.

Aromatische Radikale und Cyclopentadienylradikal

Analog wie im Falle des Zusatzes von Chloroform (Flamme *D*) folgen die Erhöhungen der Maximalkonzentrationen der meisten aromatischen Radikale (z. B. 1-Indenyl, die Naphthyle, Ethinylphenyle und die Acenaphthylenyle) auch beim Einsatz von elementarem Chlor als Additiv in etwa denen der zugehörigen stabilen Verbindungen. Damit ist die Anhebung der Radikalkonzentrationen auch in der Flamme *E* weitgehend allein auf die Erhöhung der Konzentrationen der entsprechenden valenzgesättigten Verbindungen zurückzuführen (vgl. hierzu die völlig analog auch für die Flamme *E* gültige Abbildung 5.3).

Untersucht man die aus Proben der mit elementarem Chlor dotierten Benzolflamme *E* erhaltenen Gaschromatogramme bzw. Massenspektren im Hinblick auf bislang unbekannte Methylthioverbindungen, so fallen mehrere Verbindungen auf, die als Abfangprodukte (bzw. deren Folgeprodukte) der Radikale C₅H₅ (Cyclopentadienyl) und C₆H₅O (Phenoxy oder Hydroxyphenyl) interpretiert werden können. In wie weit die Radikale Cyclopentadienyl und Phenoxy der qualitativen und/oder der quantitativen Analyse mit der Methode des Radikalfangs mit Dimethyldisulfid überhaupt zugänglich sind, konnte in den vorangegangenen Experimenten zu dieser Methode^{14–16,21,22} noch nicht eindeutig geklärt werden. Die Befunde aus der chlorhaltigen Flamme *E* können diesbezüglich nun neue aufklärende Erkenntnisse liefern, weshalb die genannten Abfangprodukte nachfolgend genauer betrachtet werden sollen.

Daneben erreichen die bereits in Abschn. 3.2 (S. 52) erwähnten und in allen anderen Flammen dieser Arbeit ebenfalls nachweisbaren sauerstoffhaltigen Radikale C₇H₇O in der Flamme *E* ihre höchsten Maximalkonzentrationen. Aus diesem Grund sollen auch sie im folgenden näher diskutiert werden, auch im Vergleich zu den um eine CH₂-Einheit kleineren C₆H₅O-Radikalen.

Cyclopentadienylradikal. Der Nachweis eines Abfangproduktes des Cyclopentadienylradikals (C₅H₅) aus brennstoffreichen Kohlenwasserstoffflammen ist bislang nur Griesheimer und Cantic gelungen.^{16,21} – Griesheimer¹⁶ identifizierte in den Proben einer brennstoffreichen Naphthalinflamme eine Abfangverbindung der Summenformel C₅H₅(SCH₃)₃ und deutete diese als Folgeprodukt der primären Abfangverbindung C₅H₅-SCH₃, welches durch Addition von

DMDS an die letztere in der Kühlfalle entstanden ist. Die eigentliche Abfangverbindung C₅H₅-SCH₃ konnte von Griesheimer aber nicht nachgewiesen werden, so daß er daraus folgerte, daß die Addition von DMDS an C₅H₅-SCH₃ in der Kühlfalle bzw. in der flüssigen Flammenprobe sehr schnell und damit quantitativ abläuft. – Canic²¹ hingegen konnte ausschließlich das primäre Abfangprodukt identifizieren, sowohl aus einer brennstoffreichen Cyclopentenflamme wie auch aus einer Benzolflamme. – Hausmann und Hebgen schließlich konnten überhaupt kein Abfangprodukt des Cyclopentadienylradikals nachweisen, weder aus Flammen aliphatischer Brennstoffe^{14a,15} noch aus einer brennstoffreichen Benzolflamme.²²

In allen drei Fällen, in denen das Cyclopentadienyl bislang nachgewiesen werden konnte, erreichte es nur vergleichsweise geringe Maximalkonzentrationen von 3–4 ppm. Diese Konzentrationswerte erscheinen für ein resonanzstabilisiertes π -Radikal sehr klein (die Bindungs-Dissoziationsenergie der allylischen C–H-Bindung im Cyclopentadien ist mit 325 kJ mol⁻¹ nochmals um etwa 50 kJ mol⁻¹ geringer als die der schwachen benzyllischen C–H-Bindung), zumal die valenzgesättigte Verbindung Cyclopentadien in Konzentrationen von einigen Tausend ppm in brennstoffreichen Benzolflammen bzw. in um nochmals eine Größenordnung höheren Konzentrationen in vergleichbaren Cyclopentenflammen auftritt.²¹ Die strukturelle Identifikation der Abfangverbindung C₅H₅-SCH₃ als Cyclopentadienyl-methylsulfid basierte zudem lediglich auf der Interpretation des Massenspektrums²¹ und ist daher keineswegs als eindeutig anzusehen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit kann das von Canic gefundene²¹ primäre Abfangprodukt C₅H₅-SCH₃ ebenfalls nachgewiesen werden, aber nur in der Benzol/Chloroform-Flamme **D** (die maximale Flammenkonzentration des zugehörigen Radikals beträgt erneut etwa 4 ppm bei $h_{\max} = 7.5$ mm). In den Proben der mit elementarem Chlor dotierten Flamme **E** hingegen können bei geringen Brennerabständen – also im Bereich hoher Konzentrationen an Methansulfenylchlorid (Cl-SCH₃) – mindestens vier isomere Kohlenwasserstoffe der Summenformel C₅H₅Cl(SCH₃)₂ ($M = 194$ g mol⁻¹) in vergleichsweise hohen Konzentrationen detektiert werden. Die Massenspektren (Beispiel siehe Abb. 6.3) und die Retentionszeiten der einzelnen Isomere sprechen eindeutig für eine vom Cyclopentadien abgeleitete Struktur dieser Verbindungen. Sie können formal entweder als Produkte der Addition von DMDS an ein Chlorcyclopentadien oder aber als Additionsprodukte von Methansulfenylchlorid an das primäre Abfangprodukt des Cyclopentadienylradikals (C₅H₅-SCH₃, 5-Methylthio-1,3-cyclopentadien) angesehen werden.

Die hohen Konzentrationen des Methansulfenylchlorids in den flüssigen Proben aus der frühen und mittleren Oxidationszone der Flamme **E** sowie seine hohe Reaktivität gegenüber C=C-Doppelbindungen sprechen zusammen mit der Tatsache, daß die vier Additionsprodukte

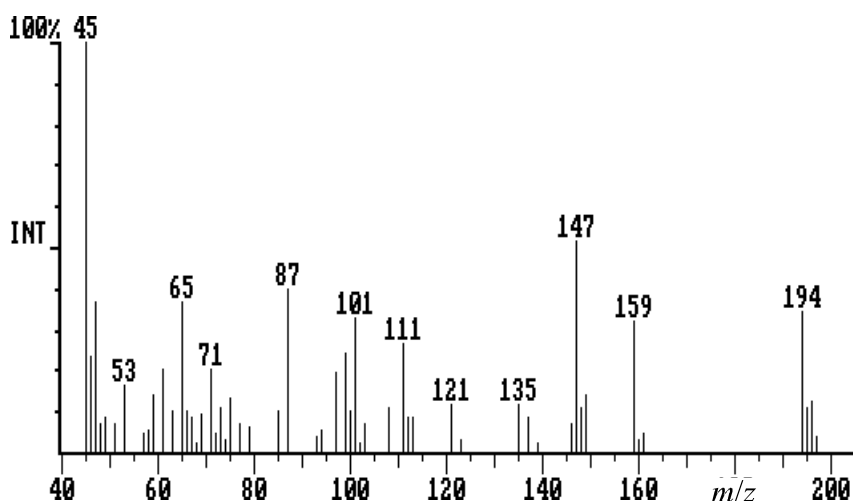


Abb. 6.3.
Massenspektrum eines Additionsproduktes von Methansulfonylchlorid an das primäre Abfangprodukt des Cyclopentadienylradikals (Isomer A, Flamme E, 5 % Chlor).

$C_5H_5Cl(SCH_3)_2$ ausschließlich in den Proben eben dieser mit elementarem Chlor dotierten Flamme nachgewiesen werden können, eindeutig für die letztere Bildungsvariante: Die Umsetzung von 5-Methylthio-1,3-cyclopentadien mit $Cl-SCH_3$ ist literaturbekannt und führt schon bei -60 bis -50 °C in hoher Ausbeute rasch und hochselektiv zum all-*trans*-orientierten 3-Chlor-4,5-bis(methylthio)-1-cyclopenten.³⁸ – Wären die Verbindungen $C_5H_5Cl(SCH_3)_2$ hingegen als Folgeprodukte eines Chlorcyclopentadiens aufzufassen, so sollten sie – wenn gleich in möglicherweise geringeren Konzentrationen – auch in den Proben aller anderen chlordotierten Flammen dieser Arbeit nachweisbar sein.

Zusammen mit den Ergebnissen der früheren Arbeiten, wonach das Cyclopentadienylradikal nur in vergleichsweise geringen Konzentrationen einmal als direktes Abfangprodukt $C_5H_5-SCH_3$, ein anderes Mal nur als dessen Folgeprodukt $C_5H_5(SCH_3)_3$ und in einem weiteren Fall wiederum – in der Flamme desselben Brennstoffs – überhaupt nicht nachweisbar war, kann hier nun die Frage nach der generellen Nachweisbarkeit des Cyclopentadienyls mit der Radikalfangmethode eindeutig negativ beantwortet werden: Offensichtlich ist die ungenügende Stabilität bzw. die hohe Reaktivität der primären Abfangverbindung 5-Methylthio-1,3-cyclopentadien^{80a} dafür verantwortlich, daß ihr direkter Nachweis in den Flammenproben nur unter bestimmten bzw. nicht reproduzierbaren Bedingungen gelingt: Diese Verbindung ist nur bei maximal -75 °C isomerenrein isolierbar, darüber erfolgt eine rasche Einstellung des Tautomerengleichgewichts⁷⁵ hin zu den thermodynamisch stabileren Derivaten 2- und vor allem 1-Methylthio-1,3-cyclopentadien.^{80a} Aber auch diese Isomere sind bereits bei Zimmertemperatur nicht mehr beständig und neigen zur Zersetzung.^{80a} – Mit Heteroatomen (Schwefel, Sauerstoff, Halogene) substituierte Cyclopentadiene sind generell als thermolabile bzw. hochreaktive Verbindungen bekannt, die beispielsweise sehr leicht dimerisieren oder mit entsprechenden anderen Reaktionspartnern rasch Diels–Alder–Reaktionen eingehen.^{80b}

Aufgrund seiner hohen Reaktivität bezüglich einer Addition an C=C-Doppelbindungen und wegen seiner großen Lösungskonzentrationen bei geringen und mittleren Brennerabständen fungiert das Methansulfenylchlorid Cl-SCH₃ in den flüssigen Proben der Flamme *E* als eine Art zweite Fängerverbindung für das immer noch vergleichsweise reaktive primäre Abfangprodukt des Cyclopentadienylradikals, wobei letzteres in die wesentlich stabileren Cyclopentenderivate C₅H₅Cl(SCH₃)₂ überführt wird. Zwar wurde bei der entsprechenden präparativen Umsetzung bei Temperaturen unterhalb von -50 °C nur die Addition des Methansulfenylchlorids selektiv an das 5-Methylthio-1,3-cyclopentadien beobachtet;³⁸ bei den deutlich höheren Temperaturen in den verflüssigten Flammenproben der vorliegenden Arbeit ist jedoch auch die Reaktion des Methansulfenylchlorids mit den stabileren Tautomeren 1- und 2-Methylthio-1,3-cyclopentadien in Betracht zu ziehen.

Schätzt man die ursprünglichen Flammenkonzentrationen des Cyclopentadienylradikals auf der Basis der Lösungskonzentrationen der Verbindungen C₅H₅Cl(SCH₃)₂ in den Proben der Flamme *E* grob ab, so erhält man Zahlenwerte von einigen hundert ppm bereits bei einem Brennerabstand von etwa 5 mm. Diese Konzentrationen erscheinen auf den ersten Blick zwar außergewöhnlich hoch, gemessen an den typischen Maximalkonzentrationen des deutlich schlechter stabilisierten Phenylradikals von ca. 100 ppm aber auch nicht unrealistisch, zumal das Cyclopentadienylradikal als ein wichtiges Zwischenprodukt des Benzolabbaus in Flammen angesehen wird (vgl. Abschn. 1.3, S. 7 f. und Schema 1.1). Da nicht sichergestellt ist, daß die Reaktion des primären Abfangprodukts C₅H₅-SCH₃ mit dem Methansulfenylchlorid quantitativ bzw. eindeutig verläuft, und da in Ermangelung von geeigneten Referenzverbindungen für das Massenspektrometer Kalibrierkurven von Verbindungen verwendet werden müssen, die keine ausgeprägte strukturelle Verwandtschaft zu den Chlorbis(methylthio)cyclopentenen aufweisen, kann hier leider nur eine größenordnungsmäßige Abschätzung des Konzentrationsbereichs des Cyclopentadienylradikals angegeben werden.

Phenoxy- vs. Hydroxyphenylradikal. Gemessen an den drei isomeren Hydroxyphenylradikalen (•C₆H₄OH) ist das Phenoxyradikal (C₆H₅O•) bedingt durch die effektive Delokalisierung des ungepaarten Elektrons um etwa 100 kJ mol⁻¹ stabiler. Der Energieunterschied entspricht in etwa der Differenz im Falle der strukturell vergleichbaren sauerstofffreien Radikale Toly (•C₆H₄CH₃) und Benzyl (C₆H₅CH₂•). Angesichts der im Vergleich zum Toluol um etwa eine Größenordnung höheren durchschnittlichen Konzentrationen an Phenol in brennstoffreichen Benzolflammen ($x_{\max} > 1000$ ppm) sowie aufgrund der ähnlich effektiven Stabilisierung des Benzyl- und des Phenoxyradikals sollte man erwarten, daß letzteres in diesen Flammen in ebenfalls deutlich größeren Konzentrationen als das Benzylradikal vorliegen muß. Bezüglich

dieser Argumentation ist allerdings kritisch anzumerken, daß dem Phenoxyradikal mit der Decarbonylierung zum Cyclopentadienylradikal ein zusätzlicher Abbauweg zur Verfügung steht (vgl. S. 7 und 106),^{24,25a} der mit steigender Temperatur an Bedeutung gewinnt, so daß das Phenoxy aus diesem Grund möglicherweise nur sehr kleine stationäre Konzentrationen in der Flamme erreicht.

Bislang ist es nur Hebgen²² gelungen, ein Abfangprodukt eines C₆H₅O-Radikals sicher zu identifizieren. Die ermittelte Maximalkonzentration dieses Radikals in einer Benzolflamme mit C/O = 0.72 war aber nur sehr gering ($x_{\max} \approx 1.5$ ppm). Hebgen interpretierte die Struktur dieser Verbindung als Phenoxymethylsulfid (Methansulfensäure-Phenylester), also als das Abfangprodukt des Phenoxyradikals. Diese allein auf der Interpretation des Massenspektrums basierende strukturelle Zuordnung ist jedoch keineswegs eindeutig, zumal die Abfangverbindung nur in sehr geringen Konzentrationen vorlag und mit der verwendeten GC-Konfiguration nicht sauber von anderen Substanzen getrennt werden konnte.

Es erscheint darüber hinaus äußerst fraglich, ob das Phenoxyradikal überhaupt mit dem Radikalfänger DMDS im Sinne der gewünschten Abfangreaktion 1.5 reagiert, bzw. ob das Abfangprodukt C₆H₅O-SCH₃, sofern es gebildet wird, eine hinreichend große Stabilität bzw. eine entsprechend lange Lebensdauer in der Flammenprobe aufweist, so daß es im Rahmen der GC/MS-Analyse dann auch erfolgreich nachgewiesen werden könnte. Im Gegensatz zum gut charakterisierten, isomeren Benzolsulfensäure-Methylester sind in der Literatur bislang weder die Synthese noch die chemischen Eigenschaften des hypothetischen Abfangprodukts Methansulfensäure-Phenylester (C₆H₅O-SCH₃) beschrieben worden. Es ist stark anzunehmen, daß es sich bei letzterem wie bei den meisten Methansulfensäureestern um eine sehr unbeständige und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung handelt.⁸¹ Der eng mit dem fraglichen Abfangprodukt verwandte Methansulfensäure-Benzylester (C₆H₅CH₂O-SCH₃) wandelt sich beispielsweise bereits bei Zimmertemperatur in eine Vielzahl von Zersetzungsprodukten um; spätestens bei der Verdampfung im Gaschromatographen wird der Zerfall des Sulfensäureesters erheblich beschleunigt.^{81c}

Mit Ausnahme der mit elementarem Chlor dotierten Flamme können auch in dieser Arbeit keine Hinweise auf Abfangprodukte weder des Phenoxyradikals noch der isomeren Hydroxyphenylradikale gefunden werden. In den Proben der Flamme *E* sind jedoch zwei isomere Abfangverbindungen der Summenformel C₆H₅OSCH₃ ($M = 140$ g mol⁻¹) nachweisbar, die aufgrund ihrer Retentionszeiten und durch den Vergleich ihrer Massenspektren (Beispiel siehe Abb. 6.4) mit Referenzspektren des verwendeten Massenspektrometers³⁶ bzw. mit Literaturspektren⁸² als *o*-Hydroxyphenylmethylsulfid [*o*-(Methylthio)phenol, Isomer A] und *p*-Hydro-

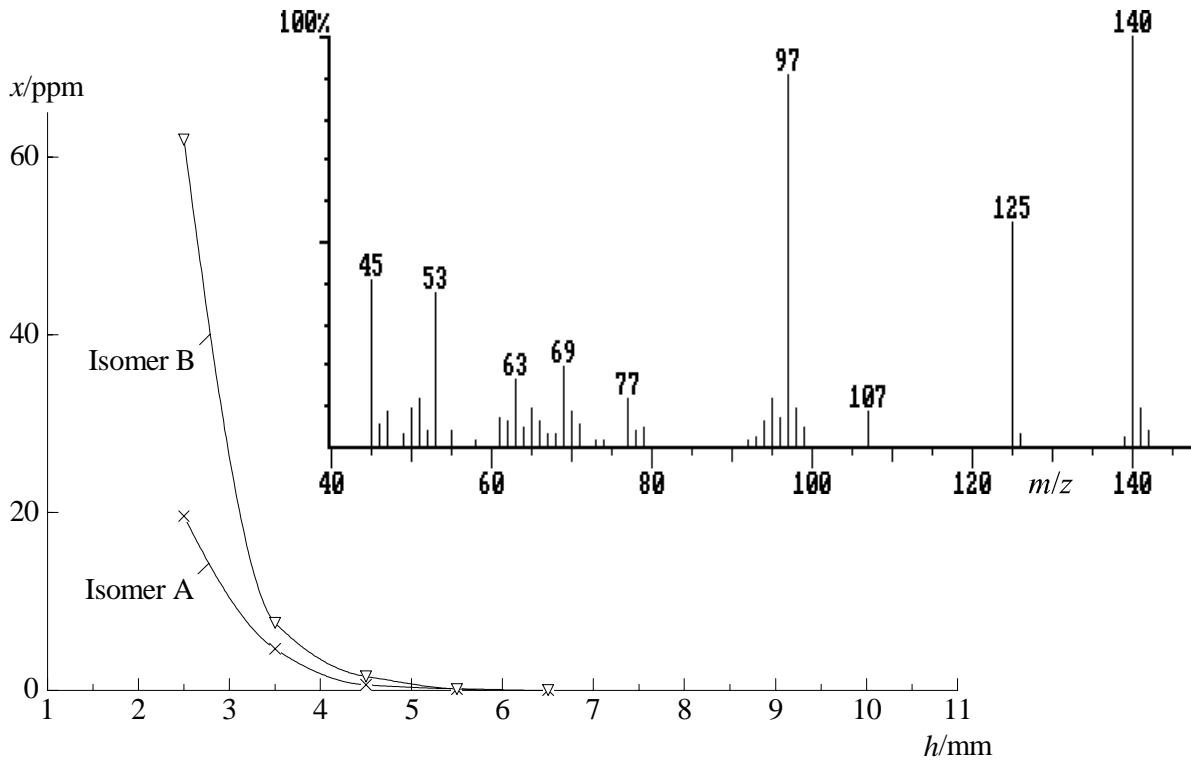


Abb. 6.4. *Konzentrationsprofile der Radikale C₆H₅O (Abfangprodukte A und B) sowie Massenspektrum des o-Hydroxyphenylmethylsulfids (Abfangprodukt A) aus der Flamme E (5 % Chlor).*

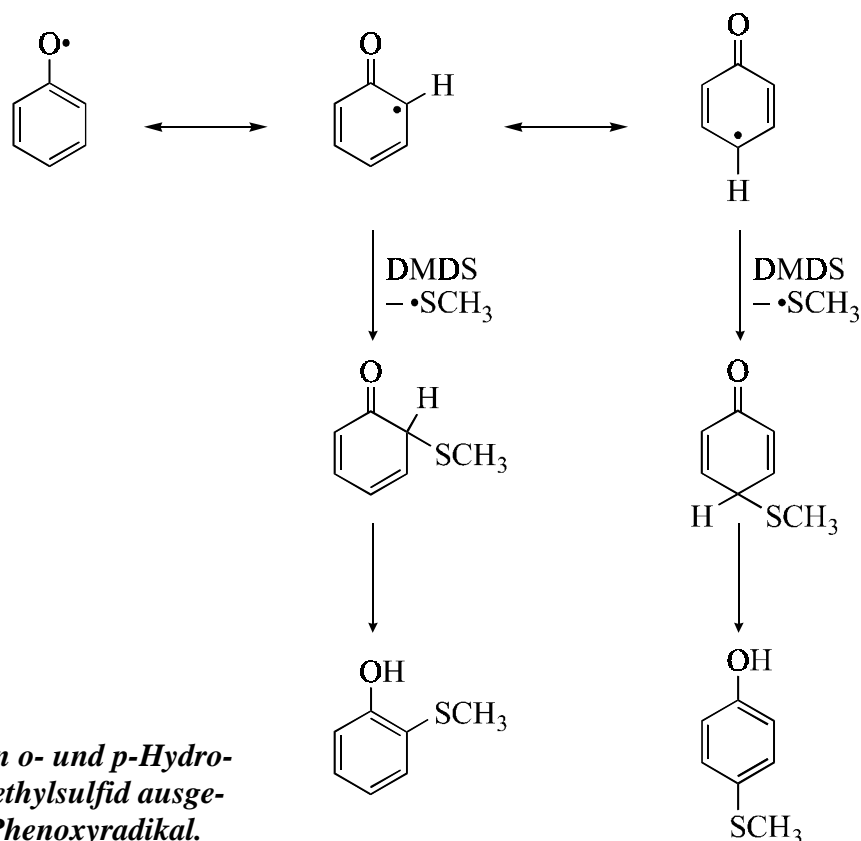
xyphenylmethylsulfid [*p*-(Methylthio)phenol, Isomer B] zu identifizieren sind. Bezüglich des gaschromatographischen Signals des letzteren Isomers kann man aufgrund von Analogieüberlegungen zu anderen substituierten Phenolen davon ausgehen, daß es sich dabei eigentlich um zwei überlagerte Peaks handelt, die auf die gleichzeitige Elution des *m*- und des *p*-Hydroxyphenylmethylsulfids zurückzuführen sind.

Aber auch in der Flamme *E* können keine Hinweise auf die Existenz der von Hebgen postulierten Abfangverbindung C₆H₅O-SCH₃ gefunden werden. Die Ähnlichkeit der Massenspektren der Isomere A und B aus der Flamme *E* mit dem Spektrum aus der Arbeit von Hebgen legt vielmehr den Schluß nahe, daß es sich bei der als Methansulfensäure-Phenylester identifizierten Verbindung^{22b} ebenfalls um ein Isomer der Hydroxyphenylmethylsulfide handelt. Eine diesbezüglich eindeutige Entscheidung kann hier aber nicht allein durch den Vergleich der Massenspektren getroffen werden.

Die Konzentrationsprofile der den Abfangverbindungen A und B zugrundeliegenden Radikale C₆H₅O zeigen einen recht ungewöhnlichen Verlauf (siehe Abb. 6.4): Beginnend vom ersten Meßpunkt bei *h* = 2.5 mm an fallen die Konzentrationswerte stetig ab, so daß zu schließen ist,

daß die maximalen Konzentrationen bereits vor diesem Brennerabstand durchlaufen werden. Da sich das gaschromatographische Signal der Abfangverbindung(en) B vermutlich aus zwei Isomeren zusammensetzt (*m*- und *p*-Hydroxyphenylmethylsulfid), kann es nicht verwundern, daß die Hydroxyphenyle B zusammen immer eine größere Konzentration als das *ortho*-Isomer A erreichen.

Um die Bildung der Abfangprodukte der Hydroxyphenylradikale im Rahmen der Flammenchemie einer Benzolflamme nachvollziehbar erklären zu können, sollte man jedoch nicht – wie bislang suggeriert – von einer direkten Abfangreaktion der Hydroxyphenyle ausgehen. Es erscheint wesentlich sinnvoller, das resonanzstabilisierte Phenoxyradikal (vgl. S. 144) als Ausgangspunkt zu wählen. Würden tatsächlich hohe Konzentrationen der vergleichsweise schlecht stabilisierten Hydroxyphenyle direkt für die Bildung der entsprechenden Abfangprodukte verantwortlich sein, so müßte auch deren sauerstofffreies Analogon – das Phenylradikal – bei geringen Brennerabständen außergewöhnlich hohe Konzentrationen erreichen, die wiederum die der Hydroxy-substituierten Phenyle um Größenordnungen übertreffen müßten. Dies kann experimentell aber nicht bestätigt werden. Für das Phenoxyradikal lassen sich jedoch die in Schema 6.1 gezeigten Cyclohexadienonyl-Grenzstrukturen formulieren, von welchen ausgehend zumindest die Bildung des *ortho*- und des *para*-Isomers der nachgewiesenen Hydroxyphenylmethylsulfide erklärbar ist. Die primären Abfangprodukte der Cyclohexadienonyl-Radikale müßten in einem Folgeschritt das aromatische System durch eine Wasser-



Schema 6.1. *Bildung von o- und p-Hydroxyphenylmethylsulfid ausgehend vom Phenoxyradikal.*

stoffverschiebung zurückbilden (vgl. Schema 6.1). Diese Umlagerung ist lediglich für das *ortho*-Isomer als intramolekularer Schritt denkbar, für die Bildung des *para*-Isomers hingegen ist in jedem Fall eine Protonenkatalyse in der flüssigen Phase erforderlich.

Warum sich gerade in der mit elementarem Chlor dotierten Flamme *E* bei geringen Reaktionszeiten besonders hohe Konzentrationen des Phenoxyradikals ausbilden sollten, bleibt aber mehr oder weniger spekulativ. Möglicherweise kann die Abstraktion von Wasserstoffatomen von der Hydroxylgruppe des Phenols bei kleinen Brennerabständen durch die frühzeitige Freisetzung von Chlorradikalen in hohen Konzentrationen (durch Rkt. 6.2) erheblich beschleunigt werden (vgl. Abschn. 1.4, S. 12). Zusätzlich zur hohen Bildungsgeschwindigkeit ist auch die hinreichend lange Lebensdauer des Phenoxyradikals bezüglich der Eliminierung von Kohlenmonoxid in der noch kühlen Flamme ($h < 4$ mm, vgl. S. 106) mit dafür verantwortlich, daß (nur) hier die entsprechenden Abfangprodukte nachgewiesen werden können.

Abschließend soll noch einmal festgestellt werden, daß ein „echtes“, d. h. direktes Abfangprodukt des Phenoxyradikals (mit der Radikalstelle am Sauerstoffatom) aber selbst unter diesen Bedingungen nicht nachgewiesen werden kann, was mit der geringen Stabilität des als Abfangprodukt entstehenden Methansulfensäureesters begründet werden muß (vgl. S. 145).

Radikale C₇H₇O. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit können insgesamt vier isomere Abfangprodukte A – D von Radikalen der Summenformel C₇H₇O nachgewiesen werden; die Isomere C und D in allen Flammen, die Isomere A und B hingegen nur in der mit elementarem Chlor dotierten Flamme *E*. Für Radikale dieser Summenformel ist eine ganze Reihe verschiedener möglicher Strukturen denkbar, von denen die wichtigsten, flammenchemisch potentiell relevanten Vertreter in Abb. 6.5 zusammengestellt sind.

Der Nachweis einer Abfangverbindung C₇H₇O–SCH₃ ($M = 154$ g mol⁻¹) ist bislang nur Griesheimer¹⁶ bei der Analyse einer brennstoffreichen Naphthalinflamme gelungen. Er ordnete dem entsprechenden Radikal C₇H₇O aufgrund der Interpretation des Massenspektrums sowie mit Hilfe von Analogiebetrachtungen im Rahmen der Flammenchemie des Naphthalins die Struktur des resonanzstabilisierten 7-Hydroxycycloheptatrien-7-yls zu.

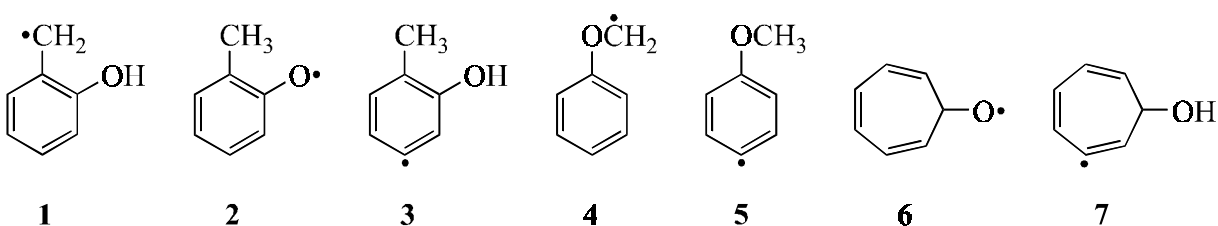


Abb. 6.5. *Mögliche Strukturen für Flammenradikale der Summenformel C₇H₇O (unvollständige Auflistung, ohne Berücksichtigung von Regioisomeren).*

Die Konzentrationsprofile der verschiedenen C₇H₇O–Radikale aus der Flamme *E* sind in Abb. 6.6 zusammen mit dem Profil des analogen sauerstofffreien Radikals Benzyl (C₇H₇) abgebildet. Die Isomere C und D zeigen – ähnlich wie auch in allen anderen Flammen dieser Arbeit – ein gemeinsames Konzentrationsmaximum bei einem Brennerabstand von $h = 5.5$ mm. Im Falle der Flamme *E* liegt das gemeinsame Maximum damit etwa einen halben Millimeter vor dem des Benzylradikals; auch in allen anderen Flammen stimmt die Lage der Konzentrationsmaxima der beiden C₇H₇O–Radikale ungefähr mit der des Benzylradikals überein. – Die nur in der Flamme *E* nachweisbaren Isomere A und B hingegen zeigen den gleichen steil abfallenden Konzentrationsverlauf, wie auch die im vorangehenden Abschnitt diskutierten Abfangprodukte der Summenformel C₆H₅O–SCH₃.

Neben den Konzentrationsprofilen sind sich auch die Massenspektren der Abfangprodukte der Radikale A und B einerseits sowie der Radikale C und D andererseits paarweise einander sehr ähnlich, so daß anzunehmen ist, daß es sich jeweils um (mindestens) zwei strukturell analoge Verbindungen mit unterschiedlichem Substitutionsmuster handelt.

Im Falle der Abfangverbindungen C und D zeigt ein intensitätsschwacher Molekülpeak bei $m/z = 154$ u (≈ 20 % rel. Int.) zusammen mit dem Basispeak bei $m/z = 107$ u ($\Delta m = -47$ u, entsprechend der Abspaltung einer SCH₃–Gruppe) eine vergleichsweise lockere Bindung der Methylthiogruppe an (siehe Abb. 6.7, links). Der Vergleich mit Literaturspektren von Anisol–

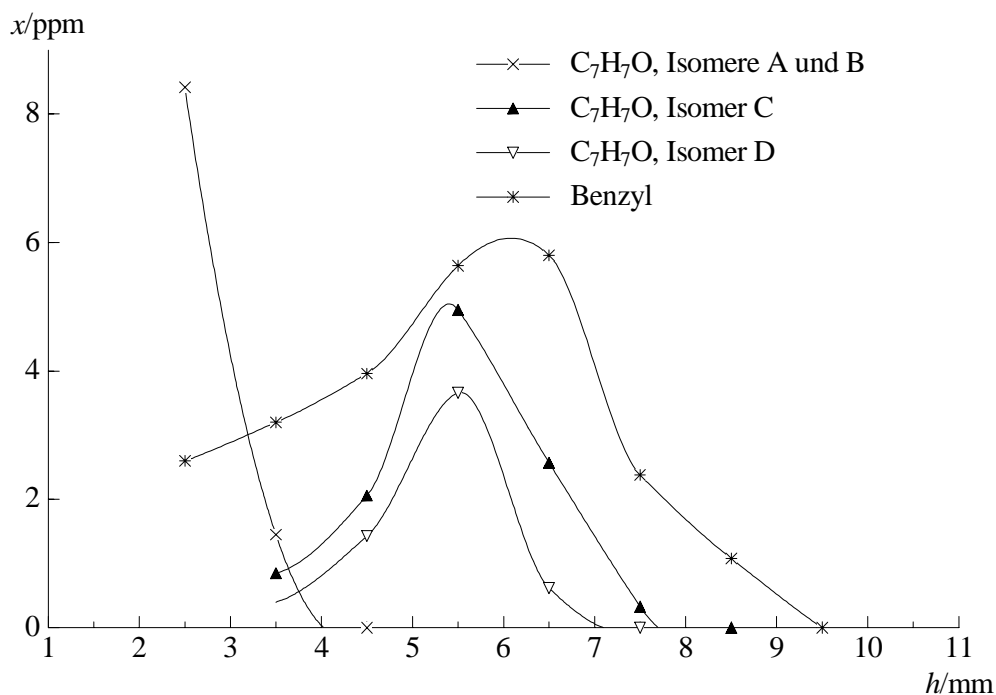


Abb. 6.6 *Konzentrationsprofile der Radikale C₇H₇O (Isomere A – D) und Benzyl in der Flamme E (5 % Chlor).*

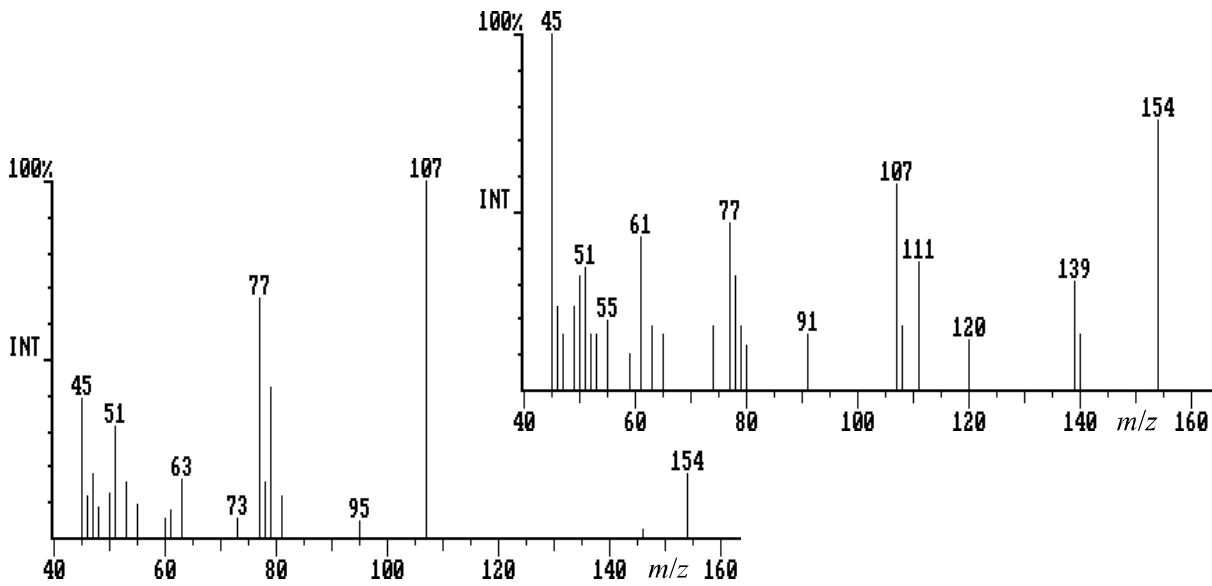


Abb. 6.7. Massenspektren von Abfangverbindungen der C₇H₇O-Radikale (Isomer C, links, und Isomer A, rechts) aus der Flamme E (5 % Chlor).

und Kresolderivaten, die eine Methylthiogruppe am aromatischen Ring tragen,⁸³ erhärtet diesen Verdacht: Die Bildung der Abfangprodukte C und D ausgehend von Radikalen, bei denen sich die freie Valenz an einem aromatischen sp^2 -Kohlenstoffatom befindet (also die Isomere **3** und **5** in Abb. 6.5), kann hier eindeutig ausgeschlossen werden [das Signal bei $m/z = 107$ u tritt in den Spektren der entsprechenden Abfangprodukte entweder überhaupt nicht (Methoxy-methylthiobenzole)^{83a} oder nur mit geringer Intensität (Methylthiokresole)^{83b} auf]. – Die Wahrscheinlichkeit, daß direkte Abfangverbindungen der C₇H₇O-Radikale **2** und **6** (vgl. Abb. 6.5) nachgewiesen werden können, die über eine Schwefel-Sauerstoff-Bindung verfügen, muß entsprechend der im vorangehenden Abschnitt geführten Diskussion bezüglich der Abfangverbindungen der Radikale C₆H₅O ebenfalls als äußerst gering bewertet werden (vgl. S. 144 ff. sowie Lit.^{81c} bezüglich der Stabilität des potentiellen Abfangprodukts Methansulfensäure-Benzylester).

Vergleicht man die Massenspektren der Abfangprodukte C und D [s. Abb. 6.7 (links) für das Isomer C] schließlich mit den Literaturspektren von 2- und 4-Methylthiomethylphenol⁸⁴ (α -Methylthio-*o/p*-kresol), so zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung: Gemessen am Basispeak bei $m/z = 107$ u ist die Intensität des Molekülpeaks zu 32 %^{84a} bzw. 4 %^{84b} angegeben. Ungeachtet leichter Differenzen zu den übrigen Signalen der Literaturspektren müssen die Abfangprodukte C und D in Ermangelung sinnvoller Alternativen sowie im Einklang mit ihrem Elutionsverhalten auf der GC-Säule als *Methylthiomethylphenole* angesehen werden. Dabei entspricht das Isomer C dem *ortho*-Methylthiomethylphenol und das Isomer D mit hoher Wahrscheinlichkeit wiederum einem Gemisch aus *meta*- und *para*-Methylthiomethyl-

phenol. Die gaschromatographische Überlagerung der Signale von *m*- und *p*-substituierten Phenolen ist nicht ungewöhnlich und wird auch in vielen anderen Fällen beobachtet [z. B. bei den Chlorphenolen (vgl. S. 31 f.), den Kresolen sowie auch bei den Abfangprodukten der Hydroxyphenylradikale, vgl. den vorangehenden Abschnitt, S. 145 f.]

Die zugehörigen Radikale C₇H₇O sind somit als *Hydroxybenzyl-Radikale* (z. B. Isomer **1** in Abb. 6.5) zu identifizieren. Für diese Interpretation spricht zusätzlich auch die generelle Verwandtschaft ihrer Konzentrationsprofile mit dem des sauerstofffreien Analogons, des Benzylradikals (vgl. S. 149), sowie die mit dem Benzylradikal vergleichbare effektive Resonanzstabilisierung des ungepaarten Elektrons. Daß das *ortho*-Isomer der Hydroxybenzyle alleine immer etwas größere Konzentrationen erreicht, als die beiden anderen Isomere zusammen, kann leicht darauf zurückgeführt werden, daß das *o*-Hydroxybenzylradikal (**1**) zusätzlich durch die nahezu thermoneutrale Verschiebung des benzyllischen Wasserstoffatoms aus dem isomeren *o*-Methylphenoxyradikal (**2**) entstehen kann.

Vergleicht man das Massenspektrum sowie die Retentionszeit des *o*-Methylthiomethylphenols (Isomer C) mit den GC/MS-Daten des von Griesheimer¹⁶ nachgewiesenen Abfangprodukts eines C₇H₇O-Radikals, so erkennt man auffällige Übereinstimmungen. Die von Griesheimer postulierte Struktur eines Hydroxycycloheptatrienyls ist angesichts seiner analytischen Daten zwar nicht auszuschließen; es erscheint jedoch vernünftiger, beide Verbindungen einheitlich als Abfangprodukte des *o*-Hydroxybenzyl- bzw. des *o*-Methylphenoxyradikals aufzufassen.

Die Abfangverbindungen A und B, deren Konzentrationsprofile auffällig parallel zu denen der Abfangprodukte des Phenoxyradikals verlaufen (vgl. Abb. 6.4 und 6.6), können auch tatsächlich auf Phenoxy-analoge Radikalstrukturen der Summenformel C₇H₇O zurückgeführt werden. Die Massenspektren der beiden Abfangprodukte (siehe z. B. das des Isomers A in Abb. 6.7, rechts) zeigen einen Molekülpeak, der eine höhere Intensität als das Fragmention $m/z = 107$ u (entstanden durch Abspaltung der Methylthiogruppe, $\Delta m = -47$ u) aufweist. Dies deutet zusammen mit dem zusätzlichen Auftreten der Fragmentierung $\Delta m = -15$ u (Abspaltung der Methylgruppe) auf eine starke Bindung der SCH₃-Gruppe an ein aromatisches Kohlenstoffatom hin. Das Vorhandensein des Signals $m/z = 107$ u schließt aber gleichzeitig die Möglichkeit aus, daß es sich bei den Isomeren A und B um ein Methoxymethylthiobenzol, also um ein Abfangprodukt des Radikals **5** handelt^{83a} (vgl. S. 150).

Lediglich die Abfangprodukte der methylierten Hydroxyphenylradikale (**3**, vgl. Abb. 6.5) sind in der Lage, die Massenspektren der Isomere A und B sinnvoll zu erklären (das Literaturspektrum des 3-Methyl-4-(methylthio)phenols^{83b} ist denen der beiden Abfangprodukte zudem

sehr ähnlich). Damit wäre auch die geforderte Analogiebeziehung zu den Abfangverbindungen der Radikale C₆H₅O gegeben. Entsprechend der Diskussion der Abfangreaktionen des Phenoxyradikals ist auch hier davon auszugehen, daß die Verbindungen A und B nur *formal* als Abfangverbindungen der Radikale **3** anzusehen sind, und daß sie real vielmehr aus den Cyclohexadienonyl-Resonanzstrukturen der stabileren isomeren *methylierten Phenoxyradikale 2* entstanden sind.

Die drei verbleibenden, in Abb. 6.5 gezeigten und bislang nicht explizit diskutierten Radikalstrukturen **4**, **6** und **7** können aufgrund des Auftretens der Fragmentierungsreaktionen $m/z = 154 \text{ u} \rightarrow m/z = 139 \text{ u}$ ($\Delta m = -15 \text{ u}$, Abspaltung einer Methylgruppe) und nachfolgend $m/z = 139 \text{ u} \rightarrow m/z = 111 \text{ u}$ ($\Delta m = -28 \text{ u}$, Abspaltung von Kohlenmonoxid) in den Massenspektren der Abfangprodukte A und B als deren Vorläufer eindeutig ausgeschlossen werden.

6.3 Bildung und Abbau chlorierter aromatischer Kohlenwasserstoffe

Überblick über die nachgewiesenen chlorierten Aromaten

Die Zahl der nachweisbaren chlorierten Aromaten ist in der mit elementarem Chlor dotierten Flamme *E* mit neun überraschenderweise deutlich geringer als in der Benzol/Chloroform-Flamme *D*. Abgesehen von einer Ausnahme, den *Chlordihydroxybenzolen* (C₆H₅ClO₂), sind alle chlorierten aromatischen Flammenprodukte auch in der Benzol/Chloroform-Flamme *D* detektierbar (Übersicht siehe Abbildung 6.8).

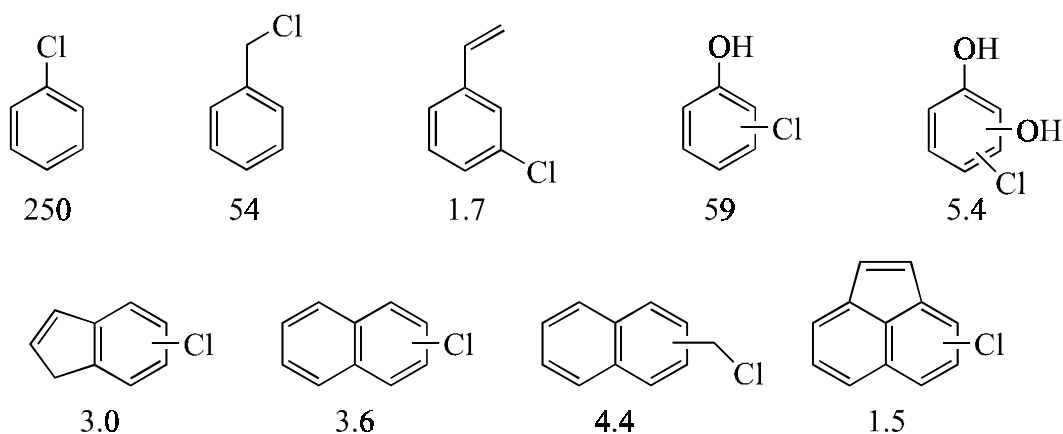


Abb. 6.8. Nachgewiesene chlorierte Aromaten aus der Flamme *E* (5 % Chlor). Die Zahlen geben die jeweiligen Maximalkonzentrationen in ppm an.

Konzentrationen der nachgewiesenen chlorierten Aromaten – Überblick

Das Chlorbenzol erreicht in der mit elementarem Chlor dotierten Flamme *E* nur etwa 60 % seiner maximalen Konzentration aus der Benzol/Chloroform-Flamme mit vergleichbarem Chlorgehalt. Die Maximalkonzentration des *Benzylchlorids* hingegen weist in der Benzol/Chlor-Flamme *E* mit knapp 60 ppm einen außergewöhnlich hohen Wert auf [zum Vergleich: $x_{\max} \approx 17$ ppm (Flamme *D*), 8/11 ppm (Flammen *B/C*) bzw. 7 ppm (Flamme *A*₂)].

Der prozentuale Anteil der chlorierten Aromaten an der Gesamt-Maximalkonzentration der chlorierten und des entsprechenden unchlorierten Aromaten mit der ansonsten identischen Kohlenwasserstoffstruktur beträgt in der Benzol/Chlor-Flamme *E* für die *chlorierten Polycyclen* ca. 1.5 %, was in etwa dem Durchschnittswert aus der Benzol/Chloroform-Flamme *D* entspricht. Vergleichsweise hohe Anteile hingegen erreichen in der Flamme *E* die *Chlorphenole* mit knapp 4 % sowie deren um ein Sauerstoffatom reicheren Analoga, die *chlorierten Dihydroxybenzole*, die je nach Reaktionszeit z. T. sogar in größeren absoluten Konzentrationen nachgewiesen werden können als die entsprechenden unchlorierten Verbindungen.

Nachgewiesene chlorierte Aromaten in der Einzeldiskussion

Chlorbenzol. Wie bereits eingangs erwähnt, ist die Maximalkonzentration des Chlorbenzols in der mit elementarem Chlor dotierten Flamme *E* nur etwas mehr als halb so groß wie in der Chloroform-haltigen Flamme *D*. Vergleicht man die Formen der Konzentrationsprofile in den beiden Flammen (siehe Abbildung 6.9), so stellt man fest, daß die ansteigenden Äste im Bereich kleiner Brennerabstände ($h < 5$ mm) bei ähnlichen absoluten Konzentrationswerten zunächst parallel verlaufen. Bei größeren Brennerabständen (zwischen 5 mm und 6.5 mm) erfährt das Profil des Chlorbenzols aber nur in der Flamme *D* einen steilen Anstieg, wohingegen die Chlorbenzol-Konzentration in der Flamme *E* nur langsam ihrem Maximalwert entgegenstrebt. Der Abbau des Chlorbenzols erfolgt dann in der Flamme *E* ebenfalls etwas langsamer bzw. später als in der Flamme *D*.

Als effizienter Bildungsweg des Chlorbenzols ist in der Flamme *E* ausschließlich die Reaktion 6.2 ($R = \text{Ph}$) in Betracht zu ziehen – entsprechend der klassischen Gasphasen-Chlorierung von Kohlenwasserstoffen.⁷⁸ Angesichts der vergleichsweise hohen Reaktivität des Chlormoleküls gegenüber angreifenden Radikalen mag es auf den ersten Blick verwunderlich erscheinen, daß das Chlorbenzol in der Flamme *E* in einer deutlich geringeren Maximalkonzentration gebildet wird als in der Benzol/Chloroform-Flamme *D*. Man muß jedoch berücksichtigen, daß das Cl₂-Molekül eben gerade wegen seiner schwachen Bindung nicht nur gegenüber Kohlenwasserstoffradikalen, sondern auch gegenüber allen anderen Radikalen – insbesondere

gegenüber den in deutlich größeren Konzentrationen auftretenden kleinen Flammenradikalen H•, •OH und •O• – eine entsprechend höhere Reaktivität aufweist als das Chloroform (vgl. die diesbezügliche Diskussion in Abschn. 6.1, S. 136).

Die vergleichsweise geringe Maximalkonzentration des Chlorbenzols in der Flamme *E* kann also damit erklärt werden, daß das elementare Chlor in der Benzolflamme schneller abgebaut wird als das Chloroform: Während die Konzentration des Chlorbenzols in der Chloroform-haltigen Flamme *D* bei Brennerabständen > 5 mm nochmals einen deutlichen Zuwachs erfährt (vorwiegend durch die Chlor-Abstraktion 5.3, vgl. S. 116 ff.), steht das elementare Chlor in der Flamme *E* hier bereits nicht mehr in genügend hohen Konzentrationen zur Verfügung, um gemäß Rkt. 6.2 noch als ein vergleichbar effizientes Chlorierungsreagens wirken zu können. Diese Argumentation kann hier leider nicht durch den Vergleich der Abbauprofile des Chloroforms und des elementaren Chlors bewiesen werden, da das des letzteren in der Flamme *E* mit der verwendeten Methode nicht nachvollziehbar ist (vgl. Abschn. 6.1, S. 137). Sie erscheint jedoch sehr plausibel, vor allem angesichts der Tatsache, daß die Bindungs-Dissoziationsenergien sowohl der C-H-Bindung wie auch der C-Cl-Bindungen des Chloroforms deutlich größer sind als die des Chlormoleküls – wodurch im letzteren Fall zusätzlich auch der Angriff von OH-Radikalen und Sauerstoffatomen zur Abstraktion eines Chloratoms und damit zum Abbau des Additivs führen kann (vgl. S. 136).

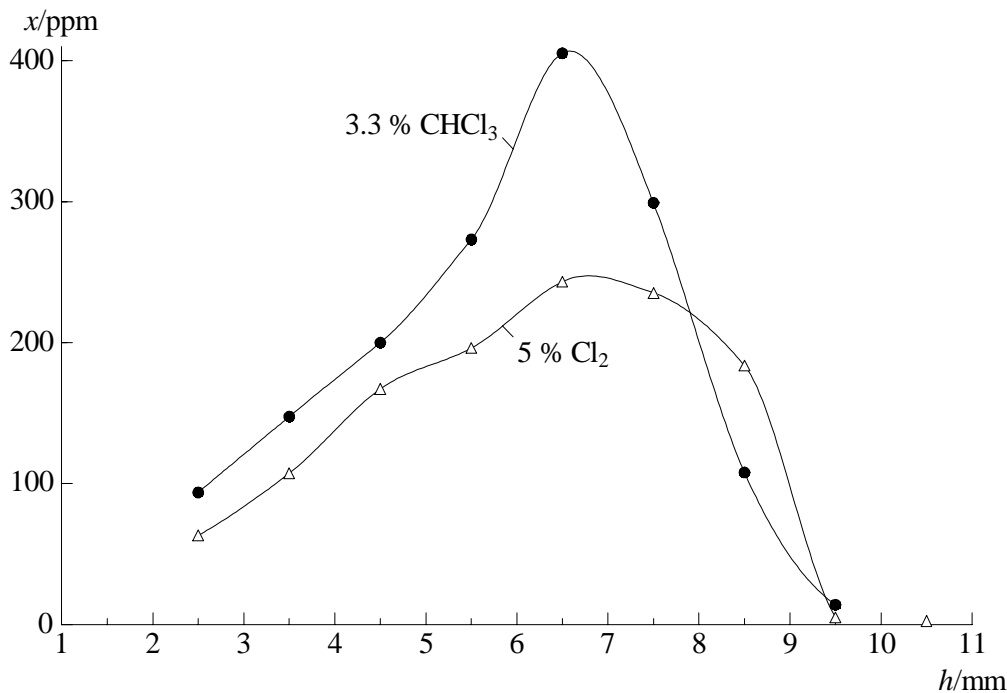


Abb. 6.9. *Konzentrationsprofil des Chlorbenzols in der Flamme E (5 % Chlor) verglichen mit der Flamme D (3.3 % Chloroform).*

Zwar kann auch das Konzentrationsprofil des Chlorradikals aus dem in Abschn. 6.1 genannten Grund in der Flamme *E* nicht experimentell bestimmt werden. In Anbetracht der hohen Reaktivität des elementaren Chlors gegenüber angreifenden Radikalen sowie angesichts der Tatsache, daß bei *jeder* Reaktion des Chlormoleküls mit einem beliebigen Radikal immer ein Chlorradikal als Abbauprodukt entsteht (vgl. Rkt. 6.2), ist es jedoch leicht abzuschätzen, daß das Chlorradikal in der Flamme *E* bereits sehr früh und im Vergleich zu allen anderen chlor-dotierten Flammen dieser Arbeit in wesentlich höheren Konzentrationen freigesetzt wird.

Somit ist die Beobachtung, daß das Chlorbenzol in der mit elementarem Chlor dotierten Flamme *E* bis zu seinem Konzentrationsmaximum zu keinem Zeitpunkt mit einer höheren Geschwindigkeit gebildet wird als in der Benzol/Chloroform-Flamme *D*, als ein weiterer eindrucksvoller Beweis dafür zu bewerten, daß eine radikalische Chlorierung von Benzol gemäß Rkt. 4.1 keinen nennenswerten Beitrag zur Bildung des Chlorbenzols in Flammen leisten kann (vgl. hierzu aber die Diskussion der Bildung der Chlorphenole, s. u.)

Zwei weitere Gründe können für die im Vergleich zum elementaren Chlor höhere Effizienz des Chloroforms als Chlorierungsreagenz zur Bildung des Chlorbenzols mit verantwortlich sein: Zum einen existiert im Falle des Chloroforms noch ein zusätzlicher Bildungsweg des Chlorbenzols über die Reaktion von Dichlorcarben mit Cyclopentadien (Rkt. 5.7). Zum anderen bleibt den nach der primären Abstraktion eines Chlor- oder des Wasserstoffatoms vom Chloroform entstehenden Abbauprodukten immer noch ein gewisses „Chlorierungspotential“ erhalten: Die Radikale Dichlormethyl ($\bullet\text{CHCl}_2$) und Trichlormethyl ($\bullet\text{CCl}_3$) können entweder direkt oder aber in Form von intermediär gebildeten, chlorierten aliphatischen Folgeprodukten immer noch als Chlorierungsreagenz für aromatische Radikale wirksam bleiben. Im Falle des elementaren Chlors hingegen verbleibt nach der Spaltung der Cl-Cl-Bindung lediglich ein Chlorradikal, welches in Benzolflammen nicht mehr in nennenswerter Weise zur Bildung des Chlorbenzols beitragen kann (vgl. den vorangehenden Absatz).

Benzylchlorid und (Chlormethyl)naphthaline. Sowohl das Benzylchlorid wie auch seine Naphthalin-Analoga – die (Chlormethyl)naphthaline – weisen beide in der Benzol/Chlor-Flamme *E* gemessen an allen anderen chlordotierten Flammen dieser Arbeit die mit Abstand größte Maximalkonzentration auf (sie ist in beiden Fällen etwa um den Faktor vier größer als in der Chloroform-dotierten Flamme *D*). Die Konzentrationsmaxima werden zudem außergewöhnlich früh bereits bei einem Brennerabstand von nur etwa fünf Millimetern erreicht (Profile siehe Abbildung 6.10). Der örtliche Abstand der Konzentrationsmaxima der chlorierten und der entsprechenden unchlorierten Verbindungen beträgt damit etwa 2.5 mm (das in Abb. 6.10 nicht gezeigte Konzentrationsprofil des Toluols entspricht in Form und Lage in etwa dem der Methyl-naphthaline).

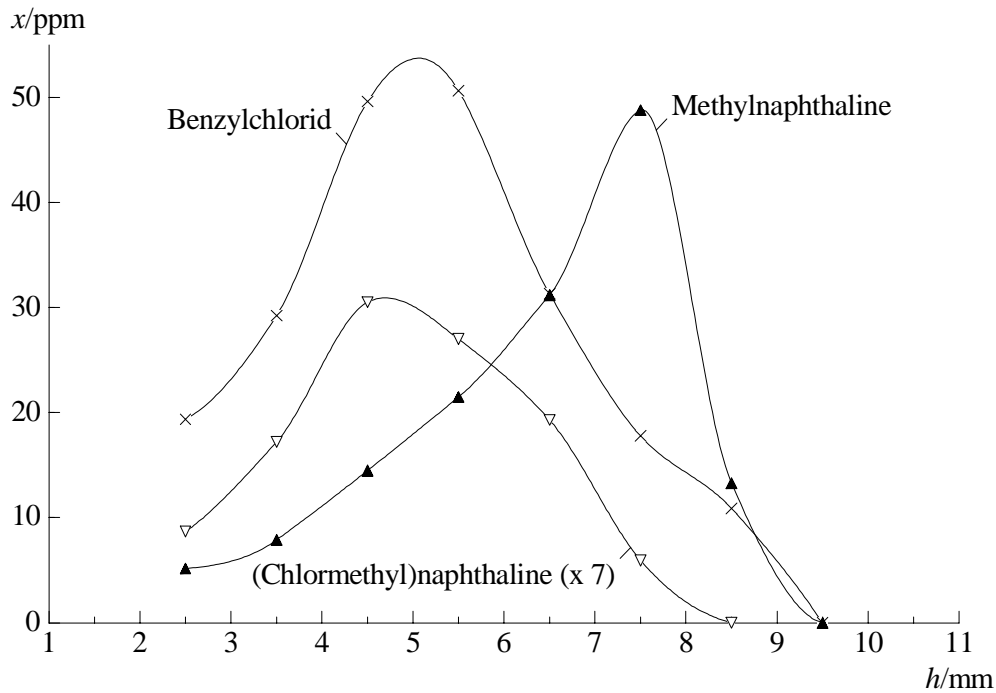


Abb. 6.10. Konzentrationsprofile von Benzylchlorid, den Methylnaphthalinen und den (Chlormethyl)naphthalinen aus der Flamme **E** (5 % Chlor).

Weder die großen Maximalkonzentrationen der Chlormethyl-substituierten Aromaten noch die besonders frühe Lage ihrer Konzentrationsmaxima auf der Zeitachse der Flamme können auf eine außergewöhnlich hohe Effizienz von Chlormethylierungsreaktionen (vgl. Rkt. 3.9) zurückzuführen sein. Selbst wenn der rasche Abbau des elementaren Chlors unter Flammenbedingungen schnell zur Bildung der benötigten hohen Konzentrationen an Chlormethylradikalen führen sollte, erscheint dieser Reaktionsweg keinesfalls effizient genug, um die im Vergleich zur Benzol/Chlormethan-Flamme **B** fast um den Faktor zehn höhere Maximalkonzentration des Benzylchlorids in der Flamme **E** zu erklären, zumal das Chlormethylradikal aus dem Additiv der Flamme **B** direkt (und damit wesentlich schneller) in nur einem Reaktionsschritt gebildet werden kann.

Während die Abstraktion eines Chloratoms vom Additiv durch das relativ stabile Benzylradikal im Falle der Benzol/Chloroform-Flamme **D** zu 14 kJ mol^{-1} endotherm ist (Rkt. 5.3, $R = \text{Ph-CH}_2$), wird für die analoge Reaktion 6.2 in der mit elementarem Chlor dotierten Flamme **E** ein Energiebetrag von etwa 70 kJ mol^{-1} frei. Die deutlich günstigere Reaktionsenthalpie hat auch eine wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion 6.2 im Vergleich zur Reaktion 5.3 zur Folge, wodurch sich in der Flamme **E** ein neuer effizienter Bildungskanal für chlormethylierte Aromaten eröffnet. Unter zusätzlicher Berücksichtigung des vergleichsweise schnellen Verbrauchs des Chlormoleküls in der Flamme lassen sich damit sowohl die hohen wie auch die frühen Maximalkonzentrationen der Chlormethylaromaten in der Benzol/Chlor-Flamme **E** leicht erklären.

m-Chlorstyrol. Wie schon in der Benzol/Chloroform-Flamme **D** ist auch in der Flamme **E** selektiv nur das *meta*-Isomer der Chlorstyrole in einer maximalen Konzentration von etwas weniger als 2 ppm nachweisbar. – Zur Deutung dieses Befundes sei hier auf die entsprechende Diskussion für die Flamme **D** (Abschn. 5.3, S. 128) verwiesen.

Chlorphenole. Das *ortho*-Isomer der Chlorphenole erreicht in der mit elementarem Chlor dotierten Flamme **E** mit 32 ppm die höchste Maximalkonzentration von allen in dieser Arbeit untersuchten Flammen mit einem C/O-Verhältnis von 0.80. Das *m*- und das *p*-Isomer erreichen zusammen einen ähnlich hohen maximalen Konzentrationswert von etwa 27 ppm, so daß der Anteil der Chlorphenole an der Gesamt-Maximalkonzentration von chlorierten Phenolen und unchloriertem Phenol in der Flamme **E** fast vier Prozent beträgt (zum Vergleich: in den mit Chloralkanen dotierten Flammen **B**, **C** und **D** nur 0.5–1 %). – Die Konzentrationsprofile von *o*-Chlorphenol einerseits und *m*- und *p*-Chlorphenol andererseits zeigen in der Flamme **E** abermals einen unterschiedlichen Verlauf (siehe Abb. 6.11): Nach einem nahezu gleichförmigen steilen Anstieg bis zu einem relativ frühen gemeinsamen Maximum bei $h_{\max} = 4.5$ mm fallen beide Profile zwar auch zusammen wieder ab, das des *m*- und des *p*-Isomers jedoch nur langsam verglichen mit dem des *ortho*-Isomers. Letzteres kann so bei einem Brennerabstand von $h = 6.5$ mm bereits nicht mehr nachgewiesen werden, während die anderen beiden Isomere dort noch fast in ihrer maximalen Konzentration vorhanden sind.

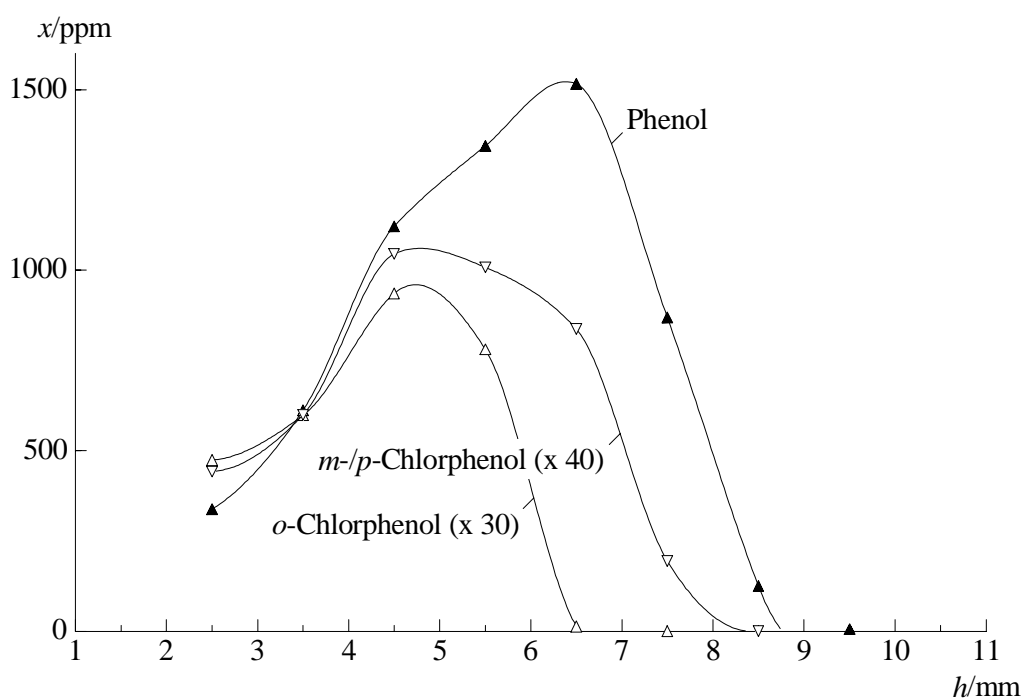


Abb. 6.11. Konzentrationsprofile von Phenol und den Chlorphenolen in der Flamme **E** (5 % Chlor).

Beide experimentelle Befunde, zum einen, daß das *ortho*-Chlorphenol allein in einer größeren Maximalkonzentration gebildet wird als die beiden anderen Isomere zusammen, und zum anderen, daß die Chlorphenole insgesamt in der Benzol/Chlor-Flamme **E** eine außergewöhnlich hohe Maximalkonzentration bei einem vergleichsweise geringen Brennerabstand erreichen, lassen sich leicht durch die logische Fortführung der Diskussion der Bildungsmechanismen der Chlorphenole in den Flammen **B**, **C** und **D** erklären (vgl. die Abschnitte 4.2, 4.3 und 5.3):

Das *ortho*- sowie in geringerem Maße auch das *para*-Isomer der Chlorphenole werden bei Brennerabständen von weniger als fünf Millimetern vorwiegend durch die radikalische Chlorierung des Phenols (Rkt. 4.1, Ar = HO-C₆H₄, vgl. Schema 4.4 [oben]) bzw. die Chlorierung des Phenoxyradikals (Schema 4.4 [unten], R-Cl = Cl-Cl) gebildet. Diese beiden Reaktionen verlaufen in der mit elementarem Chlor dotierten Flamme **E** angesichts der hohen Konzentrationen von freien Chlorradiikalen bzw. des hochreaktiven Chlordonors Cl₂ in der frühen Oxidationszone mit einer besonders hohen Geschwindigkeit und damit mit einer entsprechend großen Ausbeute an Chlorphenolen. An der Bildung des *meta*- und des *para*-Chlorphenols ist außerdem noch die Reaktion 6.2 (R = HO-C₆H₄) beteiligt – die Abstraktion eines Chloratoms vom Additiv durch das *m*- bzw. das *p*-Hydroxyphenylradikal.

Die in der Flamme **E** aufgebaute maximale Konzentration an Chlorbenzol ist im Gegensatz zur Chloroform-haltigen Flamme **D** offensichtlich zu klein, um bei Brennerabständen > 5 mm auf dem Wege der Oxidation des Chlorbenzols wie in der Flamme **D** erneut zur Bildung nachweisbarer Mengen von *o*-Chlorphenol beitragen zu können (vgl. S. 129). Angesichts dieses Befunds kann gleichzeitig auch die Bildung von *m*- und *p*-Chlorphenol in der Flamme **E** bei Brennerabständen > 5 mm ausschließlich der Chlorierung von Phenol durch Abstraktion eines Chloratoms vom Additiv durch das *m*- bzw. das *p*-Hydroxyphenylradikal (Rkt. 6.2, R = HO-C₆H₄) zugeschrieben werden (bezüglich einer detaillierteren Diskussion der Bildungsmechanismen der Chlorphenole vgl. die weitgehend analoge Situation im Fall der Benzol/*t*-Butylchlorid-Flamme **C**, Abschn. 4.3, S. 104 ff.)

Chlordihydroxybenzole. In der mit elementarem Chlor dotierten Flamme **E** können neben den Chlorphenolen auch mindestens zwei Isomere ihrer formal um ein Sauerstoffatom reicheren Derivate – der *Chlordihydroxybenzole* – detektiert werden. Bei diesen beiden zweifelsfrei identifizierten Isomeren handelt es sich zum einen um Chlor-1,4-dihydroxybenzol (Chlorhydrochinon) sowie zum anderen um 4-Chlor-1,3-dihydroxybenzol (4-Chlorresorcin). Sie erreichen ihre maximale Konzentration von insgesamt etwa 5 ppm bereits bei einem sehr geringen Brennerabstand von $h_{\max} = 4$ mm (Profil siehe Abb. 6.12).

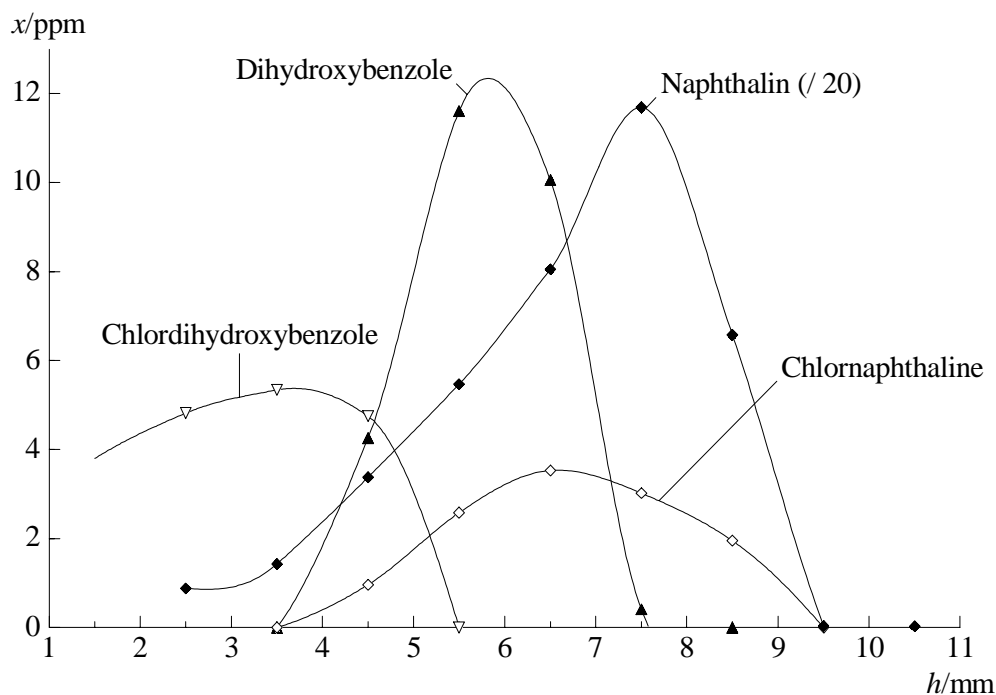
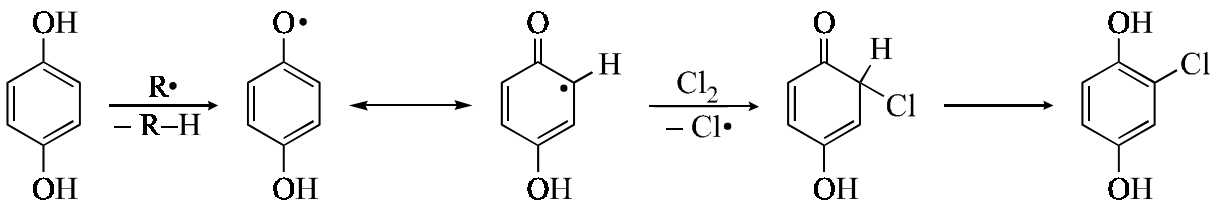


Abb. 6.12. *Konzentrationsprofile der Dihydroxybenzole und der Chlordihydroxybenzole sowie des Naphthalins und der Chlornaphthaline in der Flamme E (5 % Chlor).*

Die entsprechenden unchlorierten Dihydroxybenzole – Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon – können in allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flammen in einer durchschnittlichen Maximalkonzentration von etwa 10 ppm nachgewiesen werden (Summe der drei Isomere; Profil aus der Flamme *E* siehe ebenfalls in Abb. 6.12). Ihr Konzentrationsmaximum liegt dabei immer etwa einen halben Millimeter vor dem des Phenols.

Vergleicht man die Konzentrationsprofile der chlorierten und der unchlorierten Dihydroxybenzole in der Flamme *E* (Abb. 6.12), so fällt auf, daß die Maximalkonzentration der chlorierten Derivate untypischerweise fast die Hälfte des Wertes der unchlorierten Verbindungen erreicht. Außerdem liegt das Konzentrationsmaximum der Chlordihydroxybenzole etwa zwei Millimeter näher am Brenner als das der unchlorierten Dihydroxybenzole.

Die Existenz eines effizienten Bildungsmechanismus für die chlorierten Dihydroxybenzole ausgehend von den Chlorphenolen kann hier eindeutig ausgeschlossen werden, da die Edukte (die Chlorphenole) in der Benzol/Chlorbenzol-Flamme *A*₂ im Vergleich zur Flamme *E* bei kleinen Brennerabständen in ähnlichen (*o*-Isomer) bzw. sogar in deutlich höheren Konzentrationen (*m*- und *p*-Isomer) vorliegen, wobei die Chlordihydroxybenzole in der Flamme *A*₂ aber nicht nachzuweisen sind.



Schema 6.2. *Bildungsmechanismus der Chlordihydroxybenzole am Beispiel des Chlorhydrochinons.*

Die Bildung der Chlordihydroxybenzole durch eine radikalische Substitution der entsprechenden Dihydroxybenzole mit Chloratomen ($\Delta_r H^\circ_{298} \approx 40 \text{ kJ mol}^{-1}$) kann im Vergleich zur analogen Chlorierung des Phenols nur von untergeordneter Bedeutung sein, da hier die Abstraktion von *zwei* relativ schwach gebundenen phenolischen Wasserstoffatomen ($\Delta_r H^\circ_{298} = -69 \text{ kJ mol}^{-1}$) in Konkurrenz zum Angriff des Chlorradikals an das aromatische System tritt. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die durch eine Wasserstoffabstraktion primär entstandenen Hydroxy-Phenoxyradikale analog wie das unsubstituierte Phenoxyradikal selbst (vgl. Schema 4.4, unten) ausgehend von den entsprechenden Hydroxy-Cyclohexadienonyl-Grenzstrukturen durch Abstraktion eines Chloratoms vom sehr reaktiven Chlordonor Cl₂ chloriert werden (siehe Schema 6.2 am Beispiel der Bildung des Chlorhydrochinons). Die dabei als Primärprodukte entstehenden Chlorhydroxycyclohexadienone stabilisieren sich rasch durch eine intramolekulare Wasserstoffverschiebung zu den nachgewiesenen, in *ortho*-Stellung zu einer der Hydroxylgruppen chlorierten Bisphenolen.

Das außergewöhnlich große Verhältnis der Maximalkonzentrationen der chlorierten zu den unchlorierten Dihydroxybenzolen in der Flamme *E* spricht zusätzlich dafür, daß die Bisphenole in der Flamme zumindest eines ihrer beiden phenolischen Wasserstoffatome rasch verlieren, woraufhin sie durch Chlormoleküle „abgefangen“ werden können. Die Hydroxy-Phenoxyradikale können aber nur in der kühlen frühen Oxidationszone effizient chloriert werden, solange sie noch eine hinreichend lange Lebensdauer bezüglich ihres Zerfalls bzw. einer erneuten Wasserstoffabstraktion aufweisen, und solange auch noch genügend unverbrauchtes elementares Chlor als reaktiver Chlordonator in der Flamme vorhanden ist. Damit wird auch das wesentlich frühere Konzentrationsmaximum der chlorierten Derivate leicht verständlich.

Chlorindene. Die chlorierten Indene, die im Rahmen dieser Arbeit bislang nur in der Benzol/Chloroform-Flamme *D* nachgewiesen werden konnten, treten in der mit elementarem Chlor dotierten Flamme *E* im Vergleich zur Flamme *D* in etwa der doppelten Maximalkonzentration von $x_{\max} \approx 3 \text{ ppm}$ auf, entsprechend einem Anteil von etwa 1.5 % an der Maximalkonzentration des unchlorierten Indens. Ihr Konzentrationsmaximum ($h_{\max} = 5 \text{ mm}$) ist in der Flamme *E* gemessen am unchlorierten Inden um zwei Millimeter näher zur Brenneroberfläche hin verschoben, bzw. um etwa 1.5 mm im Vergleich zu den chlorierten Indenen in der Flamme *D*.

Diese Beobachtungen unterstützen eindeutig den in Abschn. 5.3 (S. 131 ff.) für die Flamme **D** vorgeschlagenen Bildungsmechanismus, wonach die Chlorindene hauptsächlich durch radikalische Chlorierung des unchlorierten Aromaten entstehen (vorwiegend in 1-, 2- und 3-Position, vgl. Schema 5.3). Angesichts der deutlich früheren Freisetzung von hohen Konzentrationen an freien Chlornradikalen in der Flamme **E** ist es leicht verständlich, daß die Chlorindene in dieser Flamme sowohl eine frühere wie auch eine größere Maximalkonzentration als in der Flamme **D** erreichen.

Chlorierte PAH (Chlornaphthaline und -acenaphthylene). Ähnlich wie die zuvor besprochenen chlorierten Indene erreichen auch die Chlornaphthaline und die Chloracenaphthylene jeweils einen Anteil von etwa 1.5 % an der Maximalkonzentration des entsprechenden unchlorierten PAH. Die örtlichen Lagen der Profilmaxima der chlorierten und der zugehörigen unchlorierten Aromaten stimmen im Falle des Acenaphthylens genau überein (Profile nicht abgebildet), im Falle des Naphthalins ist das Profil der chlorierten Derivate gegenüber dem des unchlorierten Aromaten um etwa einen Millimeter zu kleineren Brennerabständen hin verschoben (siehe Abb. 6.12).

In den Benzol/Chlorbenzol-Flammen **A₁-A₃**, in denen die chlorierten PAH als direkte Folge- bzw. Wachstumsprodukte des eingesetzten Chlorbenzols entstehen, erreichen die Chlornaphthaline relativ hohe Maximalkonzentrationen, ebenso wie auch in der Chloroform-haltigen Flamme **D**, in der sie über einen zusätzlichen spezifischen Reaktionskanal gebildet werden können – die Reaktion des Dichlorcarbens mit Inden unter gleichzeitiger Chlorierung und Ringerweiterung (vgl. Schema 5.4). Demgegenüber ist die Maximalkonzentration der Chlornaphthaline in der mit elementarem Chlor dotierten Flamme **E** deutlich geringer – sie ist hier nur geringfügig größer als in den Alkylchlorid-haltigen Flammen **B** und **C** (zwecks eines möglichst aussagekräftigen Vergleichs sind hier jeweils nicht die Absolutkonzentrationen, sondern die „relativen“ Maximalkonzentrationen der Chlornaphthaline im Vergleich zu denen des unchlorierten Naphthalins zu betrachten).

Dieser Befund steht in einer Linie mit den Schlußfolgerungen bezüglich der Bildung der Chlornaphthaline in den mit Monochloralkanen dotierten Flammen **B** und **C**, wonach deren Ausbeute weitgehend unabhängig von der Struktur des eingesetzten chlorierten Additivs ist, wenn sie mehr oder weniger ausschließlich durch die radikalische Chlorierung des Naphthalins gebildet werden; solange also keine zusätzlichen effizienten Reaktionswege zu diesen Verbindungen führen (vgl. auch die entsprechenden Diskussionen für die Flammen **B** und **C**, S. 95 und S. 107). In der mit elementarem Chlor dotierten Flamme **E** existieren offensichtlich keine weiteren spezifischen Reaktionskanäle zu den Chlornaphthalinen: Die Chlormoleküle

werden in dieser Flamme zu schnell verbraucht, als daß sie auf die vergleichsweise späte Bildung der Chlornaphthaline noch spürbar Einfluß nehmen könnten – lediglich die höheren Chlorradikal-Konzentrationen in der Flamme *E* spiegeln sich noch schwach in dem im Vergleich zu den Flammen *B* und *C* um etwa den Faktor 1.5 größeren Konzentrationsanteil der Chlornaphthaline gegenüber dem unchlorierten Naphthalin wider.

Auch die Identität der Verhältnisse der Maximalkonzentrationen von den Chlornaphthalinen zu Naphthalin einerseits und von den Chloracenaphthylenen zu Acenaphthylen andererseits gibt einen zusätzlichen Hinweis auf die sowohl parallele wie auch unspezifische Bildung der chlorierten PAH in der Flamme *E* – vorwiegend durch eine radikalische Chlorierung der entsprechenden unchlorierten Polycyclen.

7 Zusammenfassende Diskussion

In diesem abschließenden Kapitel sollen die flammenchemischen Eigenschaften aller im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten chlorierten Additive sowie die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Bildung chlorierter Aromaten in den entsprechenden Flammen noch einmal kurz zusammenfassend und vergleichend diskutiert werden.

Summen-Konzentrationsprofile und Ausbeuten chlorierter Aromaten

In der Abbildung 7.1 sind für alle in dieser Arbeit untersuchten chlordotierten Benzolflammen mit einem C/O-Verhältnis von 0.80 die Summen-Konzentrationsprofile der in der jeweiligen Flamme gebildeten chlorierten Aromaten vergleichend gegenübergestellt. Für die Summenprofile der Benzol/Chlorbenzol-Flammen A_1 und A_2 ist zu beachten, daß auch sie nur die *in der Flamme entstehenden* Chloraromaten repräsentieren – ohne das als Additiv in die Flamme eingebrachte Chlorbenzol. Im Falle aller anderen Additive wird das Chlorbenzol wiederum als mit Abstand prominenteste chlorierte aromatische Verbindung in der Flamme gebildet, so daß die Summen-Konzentrationsprofile der Flammen $B-E$ im wesentlichen die Konzentrationsprofile des Chlorbenzols in der entsprechenden Flamme widerspiegeln. Somit ist der direkte Vergleich der Summen-Konzentrationsprofile der Flammen A_1 und A_2 einerseits mit denen der Flammen $B-E$ andererseits nur bedingt aussagekräftig, zumal die durch die einzelnen Profile repräsentierten chlorierten Aromaten auf teilweise sehr unterschiedlichen Reaktionswegen entstanden sind (s. u.)

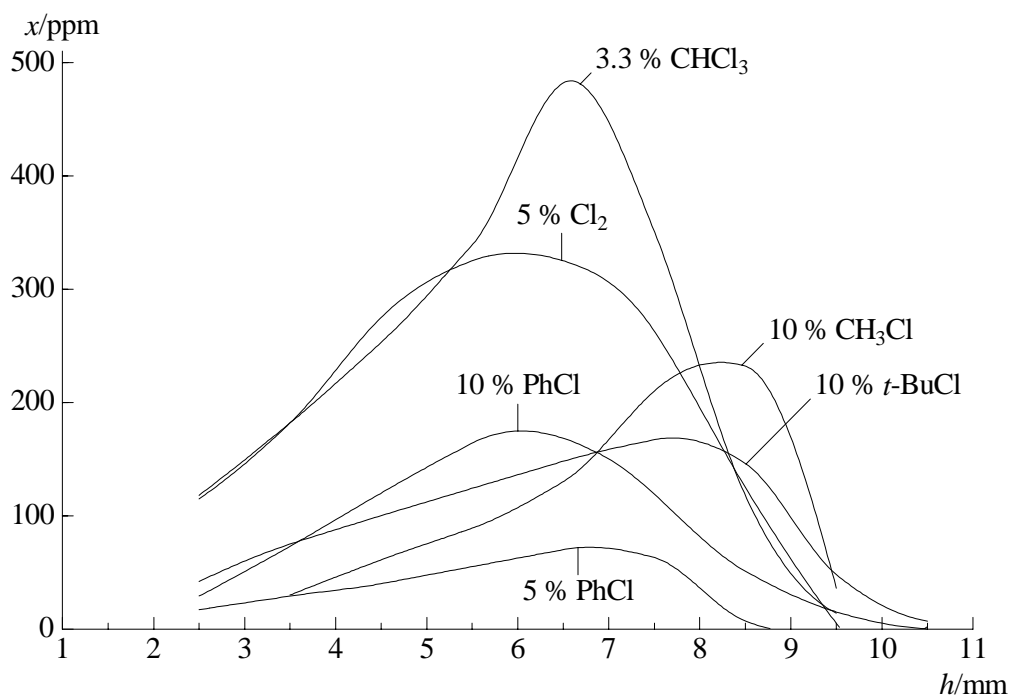
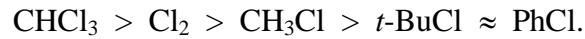
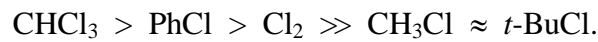


Abb. 7.1. *Summen-Konzentrationsprofile der in der jeweiligen Flamme gebildeten chlorierten Aromaten aus den Flammen A_1 , A_2 , B , C , D und E .*

Ordnet man die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten chlorierten Additive anhand der aus Abb. 7.1 ersichtlichen maximalen Summenkonzentrationen der in den entsprechenden Benzolflammen gebildeten Chloraromaten in einer Reihe abnehmender Effizienz bezüglich der Bildung von chlorierten Aromaten an, so erhält man



Diese Abstufung ist aber nicht mit derjenigen identisch, die man ermittelt, wenn man die Breite des Produktspektrums der chlorierten Aromaten als entscheidendes Kriterium für deren Bildungstendenz anwendet. In diesem Fall ergibt sich vielmehr



Betrachtet man wiederum nur die Effizienz der einzelnen Additive bezüglich der Bildung von *sauerstoffhaltigen* chlorierten Aromaten in den jeweiligen Flammen (siehe den Profilvergleich für die Chlorphenole in Abb. 7.2), so erhält man eine nochmals andere Abstufung von

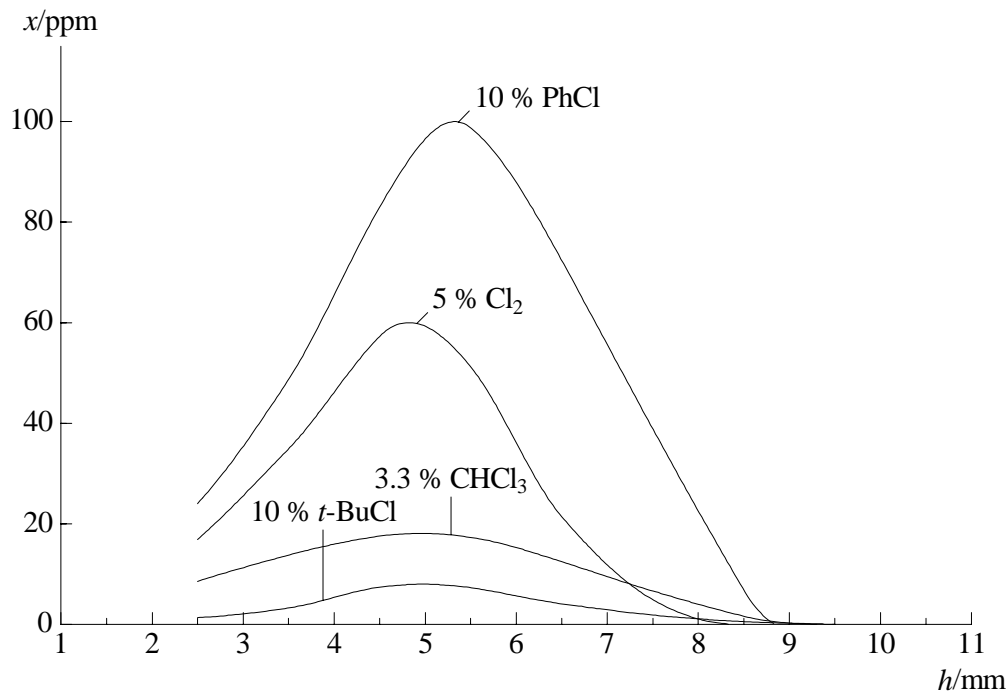
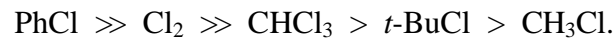


Abb. 7.2. Konzentrationsprofile der Chlorphenole in den Flammen A₂, C, D und E.

Am Beispiel dieser drei unterschiedlichen Reaktivitätsabstufungen soll verdeutlicht werden, daß es aufgrund der variierenden Abbaumechanismen der verschiedenen Additive einerseits sowie der Komplexität und der Vielfalt der mit den Verbrauchsreaktionen der Additive verknüpften Bildungsmechanismen chlorierter Aromaten andererseits nicht ohne weiteres möglich ist, die einzelnen Additive bezüglich ihrer Tendenz zur Bildung von (oxy)chlorierten Aromaten in Benzolflammen pauschal zu klassifizieren.

Berechnet man mit Hilfe der Summenkonzentrationen der in der Flamme gebildeten Chloraromaten (vgl. Abb. 7.1) den Anteil des in die Flamme eingebrachten Chlors, der schließlich in Form von chlorierten Aromaten wiedergefunden werden kann, so erhält man maximale Werte von etwa 1 % für die Flamme **C** (10 % *t*-Butylchlorid) bis hin zu 2.5–3 % im Falle der mit Chlorbenzol (10 %) bzw. mit Chloroform (3.3 %) dotierten Flammen **A₂** und **D**. Da die Abbauprofile der Additive Chlormethan und Chlor im Rahmen dieser Arbeit experimentell nicht bestimmbar sind, können hier für die Flammen **B** und **E** keine entsprechenden verlässlichen Werte angegeben werden; sie sind aber schätzungsweise ebenfalls im Bereich zwischen einem und drei Prozent anzusiedeln.

Die Ausbeuten an aromatischen Chlorverbindungen in den chlordotierten Benzolflammen sind mit maximal 3 % also in allen Fällen sehr gering. Hieran wird deutlich, daß die eingesetzten chlorierten Additive – weitgehend unabhängig von ihrer chemischen Natur – zu einem überwiegenden Anteil sehr effizient dehalogeniert werden, ohne dabei einen „Umweg“ über chlorierte aromatische Zwischenprodukte zu durchlaufen. Das Chlor wird vielmehr rasch in eine chemische Form überführt, die – von wenigen Ausnahmen abgesehen – nur noch eine sehr geringe Reaktivität bezüglich der Bildung chlorierter Aromaten aufweist, je nach Natur des Additivs ggf. zunächst in ein Chlroradikal und in jedem Fall letztendlich in Chlorwasserstoff (vgl. Abschn. 1.4).

Vergleich der Bildungsmechanismen chlorierter Aromaten

Benzol/Chlorbenzol-Flammen. Setzt man einer Benzolflamme das Chlor bereits aromatisch gebunden in Form von Chlorbenzol zu (Flammen **A₁** und **A₂**), so lassen sich eine Reihe verschiedener chlorierter Aromaten nachweisen, die allesamt als direkte Folgeprodukte (alkylierte Chlorbenzole, Chlorphenole, Monochlorbiphenyle) bzw. als Wachstumsprodukte (chlorierte polycyclische Aromaten) des eingesetzten Additivs aufzufassen sind, wobei das Chloratom im Verlauf der entsprechenden Bildungsreaktionen fest am aromatischen Ring verankert bleibt (vgl. S. 57 ff.) Das nachgewiesene breite Produktspektrum chlorierter Aromaten in den Flammen **A₁** und **A₂** spiegelt damit allein die hohe Stabilität der aromatischen C–Cl–Bindung wider. Als unmittelbare Folgeprodukte des Additivs erreichen alkyl-, aryl- und Sauerstoff-

substituierte Chlorbenzolderivate in der Flamme A_2 gemessen an den entsprechenden unchlorierten Aromaten eine um durchschnittlich eine Größenordnung höhere Konzentration als in den mit Alkylchloriden, Chloroform bzw. elementarem Chlor dotierten Flammen **B**–**E**.

Chlor-Übertragungsreaktionen vom Chlorbenzol zu anderen Arylradikalen sowie radikalische Substitutionen an Aromaten durch Chlorradikale haben hingegen in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen quantitativ gesehen keine Bedeutung: Als einzige chlorierte Aromaten, deren Bildung definitiv einer der beiden genannten Chlorierungsreaktionen zuzuschreiben ist, können die drei Isomere der Dichlorbenzole in nur sehr geringen Konzentrationen knapp oberhalb der analytischen Nachweisgrenze detektiert werden (vgl. S. 57 f.)

Die mit einer Bindungs-Dissoziationsenergie von knapp 400 kJ mol^{-1} sehr starke aromatische C-Cl-Bindung im Chlorbenzol ist letztendlich auch dafür verantwortlich, daß das Chlorbenzol als einziges der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Additive im Vergleich zum Hauptbrennstoff – dem unchlorierten Benzol – *langsamer* abgebaut wird, wodurch es sich mit fortschreitender Reaktionszeit gegenüber dem Benzol in der Flamme stetig anreichert (vgl. Abb. 3.1 und S. 37 ff.) Ebenfalls bedingt durch die feste Bindung des Chloratoms an den aromatischen Ring des Chlorbenzols wird das Chlorradikal in den Flammen A_1 und A_2 im Vergleich zu allen anderen chlordotierten Flammen dieser Arbeit erst sehr spät und in den niedrigsten Konzentrationen freigesetzt (vgl. S. 48).

Im Falle des Additivs Chlorbenzol hat die Herabsetzung des C/O-Verhältnisses des Brenngases von 0.80 auf 0.65 (Flamme A_3 , vgl. Abschn. 3.4, S. 79 ff.) keine signifikanten Veränderungen in den Bildungsmechanismen der chlorierten Aromaten zur Folge: Zwar sind z. T. erhebliche Differenzen in den Absolutkonzentrationen der gebildeten Chloraromaten im Vergleich zur Flamme A_2 zu verzeichnen; die jeweiligen relativen Konzentrationen gemessen an den entsprechenden unchlorierten Verbindungen bleiben jedoch praktisch konstant.

Benzol/Alkylchlorid-Flammen. Die Bildung der in den mit Chlormethan bzw. *t*-Butylchlorid dotierten Benzolflammen **B** und **C** nachgewiesenen Chloraromaten ist im Unterschied zu den Benzol/Chlorbenzol-Flammen auf eine Chlorierung der entsprechenden unchlorierten Aromaten zurückzuführen. Das Haupt-Chlorierungsprodukt Chlorbenzol, welches in beiden Flammen das Spektrum der gebildeten Chloraromaten mit einem Anteil von etwa 90 % eindeutig dominiert, entsteht vorwiegend durch die Abstraktion eines Chloratoms vom jeweiligen Additiv durch das Phenylradikal gemäß Rkt. 4.2. – Der im Vergleich zum Chlorbenzol nochmals geringere Umsatz des über das *t*-Butylchlorid in die Flamme **C** eingebrachten Chlors in chlorierte Aromaten (vgl. S. 165) ist vornehmlich darauf zurückzuführen, daß das aliphatische Additiv durch die energetisch günstige unimolekulare Eliminierung von Chlor-

wasserstoff (Rkt. 4.7) sehr rasch dehalogeniert werden kann, womit das Chlor direkt in seine bezüglich der Bildung von Chloraromaten unreaktivste Form überführt wird (vgl. S. 99 f.)

Da das *t*-Butylchlorid (vorrangig aufgrund der hohen Effizienz des Reaktionskanals 4.7) deutlich schneller abgebaut wird als das Chlormethan, steht es in der heißen Oxidationszone der Flamme **C** bei Brennerabständen > 7 mm nicht mehr in demselben Ausmaß wie das Chlormethan in der Flamme **B** als Chlorierungsreagenz im Sinne eines Chlordonators für angreifende aromatische Kohlenwasserstoffradikale (Rkt. 4.2) zur Verfügung (vgl. die Summenprofile in Abb. 7.1). Andererseits ist aber die C–Cl–Bindung des *t*-Butylchlorids etwas reaktiver als die des Chlormethans (insbesondere in ihrer „aktivierten“ Form als Chlorbutylradikal, vgl. S. 100 f.), so daß die Summenkonzentration der gebildeten chlorierten Aromaten in der frühen Oxidationszone der Flamme **C** ($h < 7$ mm) – solange noch hinreichend große Konzentrationen an unverbrauchtem Additiv als Chlordonor vorhanden sind – wiederum *größere* Werte erreicht als in der Benzol/Chlormethan–Flamme **B** (vgl. Abb. 7.1).

Das Chlorierungspotential beider Alkylchloride ist in den Benzolflammen **B** und **C** jedoch zu gering, als daß neben dem Chlorbenzol noch ein breites Spektrum weiterer chlorierter Aromaten nachgewiesen werden könnte: Außer dem Benzylchlorid, dem Chlormethylierungsprodukt des Hauptbrennstoffs, sind nur noch die Chlorphenole und die Chlornaphthaline in geringen Konzentrationen von weniger als 10 ppm bzw. 2.5 ppm detektierbar. Sowohl die Chlorphenole wie auch die Chlornaphthaline werden ebenfalls durch die Chlorierung der entsprechenden unchlorierten Aromaten gebildet – die Chlorphenole vornehmlich über eine radikalisch aktivierte Chlor–Abstraktion vom Additiv (Rkt. 4.2) sowie speziell im Fall des *o*-Isomers (vgl. Schema 4.4) auch durch eine aromatische Substitution mit Chlorradikalen (Rkt. 4.1), die Chlornaphthaline wiederum fast ausschließlich über den letzteren Weg.

Benzol/Chloroform–Flamme. Sowohl bezüglich der Ausbeute als auch hinsichtlich der Vielfalt der in der Flamme gebildeten chlorierten Aromaten ist das Chloroform (Flamme **D**) unter den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Additiven die mit Abstand reaktivste Organochlorverbindung (vgl. Abb. 7.1 und S. 164). Die Gesamt–Maximalkonzentration chlorierter Aromaten von über 500 ppm (davon entfallen etwa 80 % auf das Chlorbenzol) wird zudem – gemessen an den Flammen **B** und **C** – vergleichsweise früh bei einem Brennerabstand von 6.5 Millimetern erreicht. Diese Beobachtungen sind vorrangig auf die im Vergleich zum Chlorbenzol, zum Chlormethan und auch zum *t*-Butylchlorid deutlich höhere Reaktivität der (ersten) C–Cl–Bindung des Chloroforms zurückzuführen, wodurch die Chlorabstraktion vom Additiv durch ein Arylradikal (Rkt. 5.3) im Vergleich zu den genannten anderen Additiven energetisch deutlich begünstigt und damit maßgeblich beschleunigt wird (vgl. S. 109). Trotz seiner hohen Reaktivität gegenüber angreifenden Radikalen ist die Lebensdauer des Chloro-

forms in der Flamme andererseits aber auch noch groß genug, so daß es im Bereich der stark ansteigenden Konzentrationen an Arylradikalen ($h > 5$ mm) selbst noch in hinreichend großen Konzentrationen als effizienter Chlordonor vorhanden ist (vgl. S. 116 ff.)

Neben der leichten Abstrahierbarkeit von Chloratomen sind noch zwei weitere Faktoren für das vergleichsweise hohe Chlorierungspotential des Chloroforms in Benzolflammen mit verantwortlich: Zum einen können auch die nach der Abstraktion eines Chloratoms oder des Wasserstoffatoms als primäre Abbauprodukte des Additivs zurückbleibenden, relativ stabilen chlorierten Kohlenwasserstoffradikale Di- bzw. Trichlormethyl weiterhin (ggf. auch mehrfach) als Chlorierungsreagenzien fungieren, entweder direkt (als Chlordonor oder als angreifende Spezies) oder auch indirekt, z. B. über ein intermediär gebildetes, chloriertes aliphatisches Zwischenprodukt. Zum anderen eröffnet sich dem Chloroform mit der Eliminierung von Chlorwasserstoff (Rkt. 5.1) ein weiterer, zu den Abstraktionsreaktionen 5.3 und 5.4 in Konkurrenz stehender Verbrauchskanal (vgl. die ähnliche Reaktion 4.7 im Falle des *t*-Butylchlorids). Das hierbei als primäres Abbauprodukt entstehende, vergleichsweise stabile Dichlorcarben ist seinerseits ebenfalls an der Bildung diverser chlorierter Aromaten beteiligt (Chlorbenzol, Dichlorbenzol sowie chlorierte polycyclische Aromaten, vgl. Rkt. 5.7 und Schema 5.4 sowie S. 118 ff. und S. 135).

Bedingt durch die relativ effiziente Chlorierung von Aromaten durch das Additiv Chloroform können in der Flamme **D** neben dem Hauptprodukt Chlorbenzol eine ganze Reihe weiterer chlorierter Aromaten nachgewiesen werden, die hinsichtlich ihrer strukturellen Vielfalt die in der Benzol/Chlorbenzol-Flamme **A₂** nachgewiesenen Verbindungen zwar übertreffen, die aber gemessen an ihren unchlorierten Analoga deutlich geringere Konzentrationen erreichen als in der letzteren Flamme (vgl. Abb. 3.8/3.9 und 5.4/5.5).

Da das Chlorbenzol in der Flamme **D** bereits vergleichsweise früh in großen Konzentrationen entsteht, werden die meisten der übrigen nachgewiesenen monocyclischen Chloraromaten sowie auch die Chlorbiphenyle als Folgeprodukte des Chlorbenzols gebildet – über dieselben Reaktionspfade, die auch in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen beschritten werden (vgl. S. 123 ff.) Lediglich die Chlorphenole, die vergleichsweise früh in der Flamme entstehen, werden hauptsächlich durch die Chlorierung des unchlorierten Phenols gebildet – sowohl durch eine Chlor-Abstraktion vom Additiv (Rkt. 5.3) als auch durch eine radikalische Substitution mit Chloratomen gemäß Rkt. 4.1 (vgl. S. 128 ff. sowie Schema 4.4). Die in der Flamme **D** in vergleichsweise hohen Konzentrationen freigesetzten Chlorradikale (vgl. S. 112) sind auf dem Wege der radikalischen aromatischen Substitution 4.1 auch für die relativ hohen Ausbeuten an chlorierten kondensierten Aromaten in dieser Flamme entscheidend mitverantwortlich – neben den Ringerweiterungsreaktionen des Dichlorcarbens (vgl. S. 131 ff. sowie die Schemata 5.3 und 5.4).

Benzol/Chlor-Flamme. Im Vergleich zur Benzol/Chloroform-Flamme **D** ist die maximale Summenkonzentration aller in der mit elementarem Chlor dotierten Flamme **E** gebildeten Chloraromaten um etwa 20 % geringer. Zwar weist das elementare Chlor aufgrund der schwachen Interhalogenbindung ($D^{\circ}_{298} = 243 \text{ kJ mol}^{-1}$) gegenüber angreifenden Kohlenwasserstoffradikalen eine im Vergleich zum Chloroform nochmals erhöhte Reaktivität auf, so daß die zu Rkt. 5.3 analoge Chlor-Übertragungsreaktion 6.2 (R = Aryl) auch mit einer entsprechend größeren Ausbeute zu chlorierten Aromaten führen sollte. Andererseits konkurrieren natürlich auch die prominenteren und reaktiveren *kleinen* Flammenradikale mit den Kohlenwasserstoffradikalen um den Angriff an das Chlormolekül. Aufgrund der daraus resultierenden hohen Verbrauchsgeschwindigkeit des elementaren Chlors kann letzteres im Vergleich zum Chloroform nur bei geringeren Brennerabständen als Chlordonator für Arylradikale fungieren – hier aber mit einer besonders hohen Effizienz für die relativ unreaktiven Phenoxy- bzw. Hydroxyphenoxyradikale, womit die außergewöhnlich hohen Konzentrationen an Chlorphenolen und -bisphenolen in der Flamme **E** erklärt werden können (vgl. die Schemata 4.4 [unten] und 6.2).

Bedingt durch den raschen Abbau des elementaren Chlors ist die Bandbreite der nachweisbaren chlorierten Aromaten in der Benzol/Chlor-Flamme **E** aber deutlich kleiner als in der Chloroform-dotierten Flamme **D**. Zwar werden beim Abbau des Chlors – vorwiegend über die Reaktion 6.2 – frühzeitig große Mengen an Chlorradikalen als reaktive Spezies freigesetzt. Diese sind auf dem Wege der radikalischen Chlorierung 4.1 aber lediglich für die Bildung der nur in geringen Konzentrationen nachgewiesenen chlorierten kondensierten Aromaten (Chlorindene, -naphthaline und -acenaphthylene, vgl. S. 160 ff.) und zu einem gewissen Anteil auch für die Bildung der Chlorphenole (S. 157 f.) verantwortlich.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß chlorierte Aromaten in den mit Chloralkanen oder mit elementarem Chlor dotierten Benzolflammen **B–E** vorwiegend auf dem Wege von Chlor-Übertragungsreaktionen entstehen – hauptsächlich durch die direkte Abstraktion eines Chloratoms vom jeweiligen Additiv durch das entsprechende Arylradikal (Reaktionen 4.2, 5.3 und 6.2). Radikalische aromatische Substitutionen mit Chlorradikalen vom Typ der Reaktion 4.1 hingegen sind nur unter speziellen Bedingungen von Bedeutung. Dieser Reaktionskanal kann lediglich im Falle der Sauerstoff-substituierten Chloraromaten (Chlorphenole) bzw. der chlorierten kondensierten Aromaten zu einer im quantitativen Sinne bemerkenswerten Produktbildung führen. Im separat zu betrachtenden Fall der Verwendung von Chlorbenzol als Additiv (Flammen **A₁–A₃**) ist die Bildung fast aller in der Flamme nachgewiesenen chlorierten Aromaten auf direkte Folge- bzw. Wachstumsreaktionen des eingesetzten Chlorbenzols zurückzuführen; eine Übertragung von Chloratomen auf unchlorierte Kohlenwasserstoffe bzw. deren Radikale findet hier praktisch nicht statt.

Die Bildung von Chlorphenolen und verwandten Verbindungen in ihrer Funktion als potentielle Vorläufermoleküle für chlorierte Dibenzodioxine und -furane (vgl. Abschn. 1.1) verläuft in den untersuchten Benzolflammen nicht nach einheitlichen Mechanismen. Sie ist generell aber unter den folgenden zwei Voraussetzungen begünstigt: Zum einen, wenn chlorierte Aromaten bereits frühzeitig in bedeutenden Konzentrationen in der Flamme vorhanden sind (Flamme *A*₂), und zum anderen, wenn das Chlor entweder in einer sehr leicht abstrahierbaren Form oder auch als freies Chlorradikal – ebenfalls bereits bei geringen Reaktionszeiten – in hohen Konzentrationen in der Flamme vorliegt (Flammen *D* und *E*; vgl. auch Abb. 7.2).

Mehrfach chlorierte Aromaten wiederum können lediglich unter speziellen Bedingungen nachgewiesen werden: Entweder muß ein einfach chlorierter Aromat bereits als Edukt im Brenngas vorhanden sein (z. B. Chlorbenzol, Flamme *A*₂), oder aber es müssen wie im Fall des Chloroforms in der Flamme *D* zusätzliche, Additiv-spezifische Reaktionsmechanismen existieren, die unmittelbar – möglichst in nur einem Schritt – zu zweifach chlorierten Aromaten führen. Im allgemeinen Fall hingegen ist die Chlorierung von Aromaten in Benzolflammen als ein rein statistischer Vorgang aufzufassen, wobei der im Rahmen dieser Arbeit verwendete durchschnittliche Chlorgehalt des Brenngases zu gering ist, als daß mehrfach chlorierte Aromaten ausgehend von einem unchlorierten aromatischen Brennstoff in der Flamme in nachweisbaren Konzentrationen entstehen könnten.

Für alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten chlordotierten Flammen ist abschließend festzuhalten, daß die Bildung (oxy)chlorierter Aromaten nur in der frühen und mittleren Oxidationszone beobachtet werden kann. Am Ende der Oxidationszone sowie in der sich anschließenden Abgaszone – im Bereich der maximalen Temperatur der Flamme sowie auch der höchsten stationären Konzentrationswerte des Chlorradikals – ist in keiner der untersuchten Flammen eine (erneute) Bildung nachweisbarer Mengen chlorierter Aromaten mehr festzustellen.

Literatur

- 1 K. Ballschmiter, R. Bacher, *Dioxine – Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane*, VCH, Weinheim, **1996** und dort zitierte Literatur.
- 2 W. M. Shaub, W. Tsang, *Environ. Sci. Technol.* **1983**, *17*, 721–730.
- 3 (a) H.–H. Grotheer, R. Louw, *Proc. Combust. Inst.* **1996**, *26*, 2405–2411.
(b) R. Louw, H.–H. Grotheer, M. J. Kanters, I. Wiater, *Organohalogen Compd.* **1996**, *27*, 26–29. (c) J. G. P. Born, R. Louw, P. Mulder, *Chemosphere* **1989**, *19*, 401–406.
- 4 P. M. Sommeling, P. Mulder, R. Louw, *Chemosphere* **1994**, *29*, 2015–2018.
- 5 (a) J. G. P. Born, H. W. A. van der Wart, P. Mulder, R. Louw, *Recl. Trav. Chim. Pays–Bas* **1993**, *112*, 262–270. (b) P. M. Sommeling, P. Mulder, R. Louw, D. V. Avila, J. Luszyk, K. U. Ingold, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8361–8364.
- 6 (a) P. Mulder, R. Louw, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 1541–1550.
(b) P. Mulder, R. Louw, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 1135–1141.
- 7 (a) J. R. Pedersen, *Chemosphere* **1991**, *22*, 929–937.
(b) J. R. Pedersen, B. Källman, *Chemosphere* **1991**, *22*, 67–76.
(c) G. Eklund, J. R. Pedersen, B. Strömberg, *Chemosphere* **1987**, *16*, 161–166.
- 8 (a) J. A. Mulholland, U. Akki, Y. Yang, *Proc. Int. Conf. Incineration Therm. Treat. Technol.* **1996**, 439–444. (b) R. D. Kern, K. Xie, H. Chen, *Combust. Sci. Tech.* **1992**, *85*, 77–86. (c) V. S. Rao, G. B. Skinner, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2442–2448.
(d) V. S. Rao, G. B. Skinner, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5990–5995. (e) E. K. Fields, S. Meyerson, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3388–3389. (f) C. F. Cullis, J. E. Manton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1958**, *54*, 381–389.
- 9 E. R. Ritter, J. W. Bozzelli, A. M. Dean, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2493–2504.
- 10 (a) J. A. Manion, R. Louw, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4127–4134. (b) J. A. Manion, R. Louw, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 551–557. (c) J. A. Manion, J. H. M. Dijks, P. Mulder, R. Louw, *Recl. Trav. Chim. Pays–Bas* **1988**, *107*, 434–439.
(d) R. Louw, J. H. M. Dijks, P. Mulder, *Recl. Trav. Chim. Pays–Bas* **1984**, *103*, 271–275. (e) R. Louw, J. W. Rothuizen, R. C. C. Wegman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1973**, 1635–1640.
- 11 J. P. Cui, Y. Z. He, W. Tsang, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 724–727.
- 12 D. A. Tirey, P. H. Taylor, J. Kasner, B. Dellinger, *Combust. Sci. Tech.* **1990**, *74*, 137–157 und dort zitierte Literatur.

- 13 K.–H. Homann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2572–2590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2434–2451.
- 14 (a) M. Hausmann, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1993**.
(b) M. Hausmann, K.–H. Homann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 853–862.
- 15 M. Hausmann, K.–H. Homann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 651–667.
- 16 (a) J. Griesheimer, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1997**.
(b) J. Griesheimer, K.–H. Homann, *Proc. Combust. Inst.* **1998**, *27*, 1753–1759.
- 17 (a) M. Bachmann, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1997**.
(b) P. Weilmünster, A. Keller, K.–H. Homann, *Combust. Flame* **1999**, *116*, 62–83.
(c) M. Bachmann, W. Wiese, K.–H. Homann, *Proc. Combust. Inst.* **1996**, *26*, 2259–2267.
- 18 (a) A. B. Fialkov, J. Dennebaum, K.–H. Homann, *Proc. Combust. Inst.*, im Druck.
(b) A. B. Fialkov, J. Dennebaum, K.–H. Homann, *Combust. Flame*, zur Veröffentlichung eingereicht. (c) J. Dennebaum, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, in Vorbereitung. (d) A. B. Fialkov, K.–H. Homann, *Combust. Flame*, in Vorbereitung.
- 19 (a) A. Keller, R. Kovacs, K.–H. Homann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1667–1675. (b) J. Ahrens, A. Keller, R. Kovacs, K.–H. Homann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 1823–1839. (c) A. Keller, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1997**.
- 20 (a) W. Wiese, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1995**.
(b) M. Bachmann, W. Wiese, K.–H. Homann, *Proc. Combust. Inst.* **1994**, *25*, 635–643.
- 21 T. Canic, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- 22 (a) M. Hausmann, P. Hebgen, K.–H. Homann, *Proc. Combust. Inst.* **1992**, *24*, 793–801. (b) P. Hebgen, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Darmstadt, **1991**.
- 23 J. D. Bittner, J. B. Howard, *Proc. Combust. Inst.* **1981**, *18*, 1105–1116.
- 24 R. P. Lindstedt, G. Skevis, *Combust. Flame* **1994**, *99*, 551–561 und dort zitierte Literatur.
- 25 (a) P. Frank, J. Herzler, T. Just, C. Wahl, *Proc. Combust. Inst.* **1994**, *25*, 833–840.
(b) C. Venkat, K. Brezinsky, I. Glassman, *Proc. Combust. Inst.* **1982**, *19*, 143–152.
- 26 M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner jr., S. E. Stein, *Proc. Combust. Inst.* **1985**, *20*, 887–901.
- 27 M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner jr., S. E. Stein, *Proc. Combust. Inst.* **1988**, *21*, 1067–1076.
- 28 J. T. McKinnon, J. B. Howard, *Combust. Sci. Tech.* **1990**, *74*, 175–197 und dort zitierte Literatur.

- 29 (a) M. Frenklach, *Combust. Sci. Tech.* **1990**, *74*, 283–296 und dort zitierte Literatur.
(b) M. Frenklach, J. P. Hsu, D. L. Miller, R. A. Matula, *Combust. Flame* **1986**, *64*, 141–155.
- 30 S. B. Karra, S. M. Senkan, *Ind. Eng. Chem.* **1988**, *27*, 1163–1168.
- 31 C. K. Westbrook, *Proc. Combust. Inst.* **1982**, *19*, 127–141.
- 32 *Landolt–Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, 6. Aufl., Band II, Teil 2a, Springer, Berlin, **1960**, S. 93.
- 33 (a) *t*-BuCl: K. E. Howlett, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1409–1412. (b) PhCl: H. Kalali, F. Kohler, P. Svejda, *J. Chem. Eng. Data* **1992**, *37*, 133–136. I. Nagata, *J. Chem. Thermodyn.* **1984**, *16*, 955–958. A. R. Martin, B. Collie, *J. Chem. Soc.* **1932**, 2658–2665. (c) PhCH₂Cl: J. O. Halford, E. B. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1873–1878. (d) CHCl₃: H. Röck, W. Schröder, *Z. Phys. Chem.* **1956**, *9*, 277–284.
- 34 A. B. Fialkov, *persönliche Mitteilung*, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- 35 K. G. Kambanis, Y. G. Lazarou, P. Papagiannakopoulos, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4905–4908.
- 36 National Bureau of Standards, *NBS Library Compilation*, Finnigan Corporation, San Jose, California, **1984**.
- 37 Y. Masaki, K. Sakuma, K. Kaji, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 1171–1175.
- 38 K. Hartke, M. H. Jung, H. Zerbe, T. Kämpchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1268–1280.
- 39 R. D. Schuetz, L. Ciporin, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 206–208.
- 40 F. P. Tully, A. R. Ravishankara, R. L. Thompson, J. M. Nicovich, R. C. Shah, N. M. Kreutter, P. H. Wine, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2262–2269.
- 41 H. I. Leidreiter, H. G. Wagner, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **1989**, *165*, 1–7.
- 42 E. N. Fuller, P. D. Schettler, J. C. Giddings, *Ind. Eng. Chem.* **1966**, *58*, 19–27 und dort zitierte Literatur.
- 43 (a) B. Higgins, M. Thomson, D. Lucas, C. Koshland, R. Sawyer, *6th International Congress on Toxic Combustion Byproducts, Abstract Book*, Karlsruhe, **1999**, S. 182 f.
(b) B. Higgins, *Dissertation*, University of California, Berkeley, California, **1995**.
- 44 (a) W. H. Mueller, P. E. Butler, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2642–2647.
(b) E. Schneider, *Chem. Ber.* **1951**, *84*, 911–916. (c) H. Brintzinger, K. Pfannstiel, H. Koddebusch, K.–E. Kling, *Chem. Ber.* **1950**, *83*, 87–90.
- 45 siehe z. B. *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, Band H 1 und die entsprechenden Ergänzungswerke.
- 46 N. R. Zack, J. M. Shreeve, *J. Fluor. Chem.* **1975**, *5*, 153–162.
- 47 (a) siehe z. B. W. Tsang, J. A. Walker, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3156–3161 oder H. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1210–1215.

- (b) siehe z. B. M. J. Castaldi, S. M. Senkan, *Combust. Flame* **1996**, *104*, 41 – 50 oder M. Kassem, S. M. Senkan, *Combust. Flame* **1991**, *83*, 365 – 374.
- 48 P. Hebgen, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1996**.
- 49 (a) G. H. Williams, *Homolytic Aromatic Substitution*, Pergamon Press, Oxford, **1960**, S. 106. (b) *ibid.*, siehe S. 67 ff., S. 106 f. u. a. (c) *ibid.*, S. 101, 105. (d) *ibid.*, S. 101 ff. (e) T. H. Lowry, K. Schueller Richardson, *Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1980**, S. 553. (f) *ibid.*, S. 557.
- 50 (a) J. A. Cole, J. D. Bittner, J. P. Longwell, J. B. Howard, *Combust. Flame* **1984**, *56*, 51 – 70. (b) K. Guthier, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1997**.
- 51 R. Breslow, J. M. Hoffman, jr., C. Perchonock, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *38*, 3723 – 3726.
- 52 R. D. Smith, A. L. Johnson, *Combust. Flame* **1983**, *51*, 1 – 22.
- 53 G. Rouzet, D. Schwartz, R. Gadiou, L. Delfosse, *Joint Meeting of the British, German, and French Sections of the Combustion Institute, Book of Abstracts*, Nancy, **1999**, S. 239 ff.
- 54 A. Fahr, S. E. Stein, *Proc. Combust. Inst.* **1989**, *22*, 1023 – 1029.
- 55 R. Louw, J. W. Rothuizen, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *39*, 3807 – 3812.
- 56 C. F. Melius, M. E. Colvin, N. M. Marinov, W. J. Pitz, S. M. Senkan, *Proc. Combust. Inst.* **1996**, *26*, 685 – 692.
- 57 (a) R. Kovacs, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1996**.
(b) W. Morgeneyer, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1968**.
- 58 M. A. Brooks, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5444 – 5449.
- 59 E. C. M. Chen, K. Albyn, L. Dussack, W. E. Wentworth, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6827 – 6832.
- 60 (a) K. P. Lim, J. V. Michael, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3919 – 3928.
(b) A. A. Westenberg, N. de Haas, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 3321 – 3325.
- 61 siehe auch die Lehrbücher der Organischen Chemie.
- 62 Y. Z. He, W. G. Mallard, W. Tsang, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2196 – 2201.
- 63 A. Lifshitz, A. Bar-Nun, A. Burcat, A. Ofir, R. D. Levine, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 791 – 798.
- 64 (a) P. H. Taylor, B. Dellinger, D. A. Tirey, *Int. J. Chem. Kin.* **1991**, *23*, 1051 – 1074.
(b) P. H. Taylor, B. Dellinger, *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 438 – 447.
- 65 K. P. Schug, H. G. Wagner, F. Zabel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 167 – 175.
- 66 W.-J. Lee, B. Cicek, S. M. Senkan, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 949 – 960.
- 67 T. Yano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 1272 – 1277 und dort zitierte Literatur.

- 68 M.-C. Su, K. P. Lim, J. V. Michael, J. Hranisavljevic, Y. M. Xun, A. Fontijn, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8411–8418.
- 69 (a) S. Searles jr., R. E. Wann, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *33*, 2899–2902.
(b) L. Field, C. H. Banks, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2774–2779.
- 70 W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, **1964**, S. 163 ff.
- 71 K.-H. Homann, D. I. MacLean, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 945–951.
- 72 (a) E. V. Dehmlov, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 175–179.
(b) M. B. d'Amore, R. G. Bergman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 461–462.
(c) A. P. ter Borg, A. F. Bickel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1961**, *80*, 1217–1222.
- 73 R. E. Busby, M. Iqbal, R. J. Langston, J. Parrick, C. J. G. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1293–1294.
- 74 (a) B. Stowasser, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Darmstadt, **1982**.
(b) J. Krebs, A. Weber, M. Neuenschwander, *Chimia* **1981**, *35*, 55–57.
(c) C. Moberg, M. Nilsson, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *49*, 243–248.
- 75 V. A. Mironov, E. V. Sobolev, A. N. Elizarova, *Tetrahedron* **1963**, *19*, 1939–1958.
- 76 MS des 2-Chlorindens: W. E. Billups, J. D. Buynak, D. Butler, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4636–4641.
- 77 R. A. Carabetta, H. B. Palmer, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 1333–1338; *ibid.*, *47*, 2202.
- 78 W. Dorrepaal, R. Louw, *Int. J. Chem. Kin.* **1978**, *10*, 249–275.
- 79 K. Hartke, H.-U. Gleim, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 716–729.
- 80 (a) K. Hartke, H.-G. Zerbe, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **1982**, *315*, 406–415.
(b) *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Vol. II: *Alicyclic Compounds*, Part A, 2nd Supplement to the 2nd Ed., M. Sainsbury, Ed., Elsevier, Amsterdam, **1992**, S. 283 ff.
- 81 (a) E. Kühle, *The Chemistry of the Sulfinic Acids*, Georg Thieme, Stuttgart, **1973**, S. 77 ff., S. 116 ff. (b) E. E. Reid, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, Vol. I, Chemical Publishing Co., New York, **1958**, S. 284 ff. (c) E. G. Miller, D. R. Rayner, H. T. Thomas, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4861–4868.
- 82 (a) *o*-(Methylthio)phenol: A. O. Pedersen, G. Schroll, S.-O. Lawesson, W. A. Laurie, R. I. Reed, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 4449–4471. (b) *p*-(Methylthio)phenol: *SPECINFO Database*, Chemical Concepts GmbH, Weinheim, **1995**, Spektren Nr. LMCN-39423-087 und LMCM-19748-866.
- 83 (a) Massenspektren von 1-Methoxy-2-methylthiobenzol und 1-Methoxy-4-methylthiobenzol siehe Lit.³⁶ sowie J. H. Bowie, S.-O. Lawesson, J. Ø. Madson, G. Schroll, D. H. Williams, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 951–956. (b) Spektrum von 3-Methyl-4-(methylthio)phenol siehe Lit.³⁶ sowie *SPECINFO Database*, Chemical Concepts GmbH, Weinheim, **1995**, Spektrum Nr. LMCN-11779-585.

- 84 (a) J. P. Marino, K. E. Pfitzner, R. A. Olofson, *Tetrahedron* **1971**, 27, 4181–4194.
 (b) H. L. Holland, F. M. Brown, B. G. Larsen, *Tetrahedron Asymmetry* **1995**, 6, 1561–1567.

Thermodynamische Daten (Standard-Bildungsenthalpien und Bindungs-Dissoziationsenergien) sind – soweit nicht anders vermerkt – der nachfolgenden Literatur entnommen:

- (a) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, D. R. Lide, H. P. R. Frederikse, Eds., 75th Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, **1994**.
 (b) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17/1, American Institute of Physics, New York, **1988**.
 (c) J. B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds*, Vol. I, TRC Data Series, Thermodynamics Research Center, College Station, Texas, **1994**.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

A	Fläche [m^2]
A_i	Kalibrierungskonstante (GC/MS) der Substanz i
A_1, A_2, A_3	Benzol/Chlorbenzol-Flammen (vgl. Tab. 2.1)
Abb.	Abbildung
Abschn.	Abschnitt
Ar	Arylrest
Ar•	Arylradikal
B_i	Kalibrierungskonstante (GC/MS) der Substanz i
B	Benzol/Chlormethan-Flamme (vgl. Tab. 2.1)
c_i	Konzentration der Substanz i in der flüssigen Flammenprobe [mol L^{-1}]
c^+	Standardkonzentration (1 mol L^{-1})
C	Benzol/ <i>t</i> -Butylchlorid-Flamme (vgl. Tab. 2.1)
C/Cl	C/Cl-Verhältnis im Brenngas der betreffenden Flamme
C/H, C/O,	
Cl/C, Cl/H	vgl. C/Cl
d	Durchmesser [m]

D	Benzol/Chloroform–Flamme (vgl. Tab. 2.1)
D°_{298}	Bindungs–Dissoziationsenergie [kJ mol^{-1}]
DD	Dibenzodioxin
DMDS	Dimethyldisulfid
E	Benzol/Chlor–Flamme (vgl. Tab. 2.1)
E_{kin}	kinetische Energie der Elektronen [eV]
f	Umrechnungsfaktor für die GC/MS–Integration (vgl. S. 34)
(g)	gasförmiger Zustand
GC	Gaschromatograph
GC/MS	Kopplung von Gaschromatograph und Massenspektrometer
Gl.	Gleichung
h	Brennerabstand, d. h. Abstand von Sondenspitze zu Brenneroberfläche [mm]
h_{max}	Brennerabstand, bei dem die Maximalkonzentration einer Substanz erreicht wird [mm]
$\Delta_r H^{\circ}_{298}$	Standard–Reaktionsenthalpie [kJ mol^{-1}], für alle Reaktionsteilnehmer im gasförmigen Zustand berechnet
H/C, H/Cl, (H + Cl)/C	vgl. C/Cl
i	Laufzahl (als Index)
(rel.) Int.	relative Intensität [%]
j	Laufzahl (als Index)
k	Kondensationsausbeute in der Kühlfalle [%]
k_1	Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung [s^{-1}]
k_2	Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]
K_p	Gleichgewichtskonstante ($p = \text{const.}$)
(l)	flüssiger Zustand
LD ₅₀	letale Dosis (akute Toxizität, in 50 % aller Fälle zum Tode führend) [μg Substanz pro kg Körpergewicht]
m	molekulare Masse [u]
m/z	Verhältnis von molekularer Masse zu Ladungszahl des Ions [u]
M	molare Masse [g mol^{-1}]
M^+	Molekülion bzw. Molekülpeak
MS	Massenspektrometer bzw. Massenspektrum
n_i	Stoffmenge der Substanz i [mol]
N_A	Avogadro–Konstante [mol^{-1}]
\dot{N}_{ges}	Gesamt–Teilchenstrom durch die Sonde [s^{-1}]

\dot{N}_i	Teilchenstrom der Substanz i durch die Sonde [s^{-1}]
p	Druck [Pa]
PAH	<i>polycyclic aromatic hydrocarbons</i> , polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCDD	polychlorierte Dibenzodioxine
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
PCP	Pentachlorphenol
Ph	Phenylrest
PTV	<i>programmed temperature vaporizer</i> (vgl. S. 28)
PVC	Polyvinylchlorid
PXDD	polyhalogenierte Dibenzodioxine
PXDF	polyhalogenierte Dibenzofurane
R	Kohlenwasserstoffrest oder allgemeiner Platzhalter für chemische Fragmente
R•	Radikal
R	chlorfreie Referenzflamme (vgl. Tab. 2.1)
REMPI	<i>resonance enhanced multi-photon ionization</i>
Rkt.	Reaktion
s.	siehe
S.	Seite
S_i	Signal- bzw. Peakfläche der Substanz i im Chromatogramm
t	Zeit [s]
t_R	gaschromatographische Retentionszeit [s]
t_S	Sammelzeit [s]
t -Bu	<i>tert.</i> -Butylrest
T	thermodynamische Temperatur [K]
TCDD	Tetrachlordibenzodioxin
v_u	Anströmgeschwindigkeit des unverbrannten Gasgemischs [$cm\ s^{-1}$]
V	Volumen [m^3]
x	Molenbruch („Konzentration“) in der Flamme [% oder ppm]
x_0	Molenbruch im unverbrannten Gasgemisch [% oder ppm]
x_i	Molenbruch der Substanz i in der Flamme [% oder ppm]
x_{max}	maximaler Molenbruch bzw. Maximalkonzentration in der Flamme [ppm]
ν	Temperatur [$^{\circ}C$]
ϕ	Brennstoff-(Äquivalenz-)verhältnis

Anhang

In der nachstehenden Tabelle sind die analytischen Daten aller Verbindungen zusammengefaßt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit in Flammenproben nachgewiesen bzw. quantifiziert wurden. Wie bereits in Abschn. 2.3.2 erläutert, wurde dabei nur ein relativ kleiner Teil aller detektierbaren *unchlorierten* Verbindungen erfaßt. Die Tabelle enthält daneben auch eine Reihe von (vorwiegend chlorierten) Substanzen, die zwar als Referenzverbindungen für die GC/MS-Analyse verwendet wurden, die aber in keiner der untersuchten Flammenproben nachgewiesen werden konnten.

Anmerkungen

Neben dem Namen der Verbindung, den Atomanzahlen der beteiligten Elemente, der molaren Masse M und der Retentionszeit t_R ist in der mit **Identif.** überschriebenen Spalte für jede Verbindung die Methode angegeben, mit der die Substanz identifiziert bzw. einer Strukturformel zugeordnet wurde.

Hierbei bedeuten:

- ref Identifikation mit Hilfe einer kommerziell erhältlichen Referenzverbindung.
- syn Identifikation mit Hilfe einer synthetisierten Referenzverbindung, vgl. Abschn. 2.5.2.
- lit Identifikation anhand der GC/MS-Daten von Griesheimer^{16a} und Canic²¹.
- iso Identifikation eines Substitutionsisomers durch Analogiebetrachtung zu den übrigen Isomeren bzw. durch Ausschlußprinzip, z. B. verbleibendes drittes Isomer von *o-/m-/p*-disubstituierten Benzolen.
- hyp Hypothetische bzw. wahrscheinlichste Struktur (vgl. Diskussion im Text).

In der Spalte **Anm.** bedeuten:

- n. n. In keiner der untersuchten Flammen nachweisbar.
- [1] Sehr reaktive bzw. thermisch instabile Verbindung, in Flammenproben daher nicht direkt nachweisbar (vgl. S. 45).
- [2] Trichlormethylmethylsulfid ist als Verunreinigung in der käuflichen Referenzverbindung Dichlormethylmethylsulfid enthalten.

- [3] Durch Überlagerung des Signals mit dem des Dimethyldisulfids nicht nachweisbar.
- [4] Angegebene Konzentrationen bestimmt bei $h = 7.5$ mm (keine Maximalwerte, vgl. S. 45 ff.)
- [5] Durch Überlagerung des Signals mit dem des Radikalfängers prinzipiell nicht quantifizierbar. Die Maximalkonzentration des Toluols in der Flamme A_1 wurde in einem separaten Sammelexperiment bestimmt, bei dem Chlorbenzol anstelle von DMDS als Lösungsmittel eingesetzt wurde. Die *kursiv* angegebenen Werte für die übrigen Flammen sind anhand der Konzentrationsänderungen strukturverwandter alkylsubstituierter Benzole (Styrol, Ethinylbenzol) abgeschätzt worden.
- [6] Angegebene Konzentrationen bestimmt bei $h = 2.5$ mm, danach fallend [keine Maximalwerte, vgl. S. 145 ff. (C_6H_5O) bzw. S. 149 ff. (C_7H_7O)].
- [7] *p*-Tolylmethylsulfid stand als Referenzverbindung zur Verfügung; es eluiert gleichzeitig mit dem *m*-Isomer⁴⁸.
- [8] 2-Chlornaphthalin ist als Verunreinigung in der käuflichen Referenzverbindung 1-Chlornaphthalin enthalten.

Die letzten acht Spalten geben die Maximalkonzentrationen x_{\max} der jeweiligen Substanzen in den Flammen **R**, A_1 , A_2 , A_3 , **B**, **C**, **D** und **E** an. Im Falle von Abfangverbindungen von Radikalen oder deren Folgeprodukten bezieht sich die Konzentrationsangabe auf das zugehörige ursprüngliche Flammenradikal.

Ein Pluszeichen (+) bedeutet, daß die betreffende Verbindung zwar nachgewiesen werden konnte, deren Maximalkonzentration aber nicht explizit bestimmt wurde. Ein leeres Kästchen hingegen gibt an, daß die betreffende Substanz in der jeweiligen Flamme nicht nachzuweisen war. Mit **Add.** sind chlorierte Verbindungen gekennzeichnet, die in der betreffenden Flamme als Additiv verwendet wurden.

Zahlen in Klammern bezeichnen den Brennerabstand h_{\max} , bei dem die betreffende Substanz die angegebene Maximalkonzentration x_{\max} erreicht.

Verbindung (geordnet nach steigenden Atomanzahlen von C, H, O, Cl und S)	C	H	O	Cl	S	M/ g mol ⁻¹	t _R / s	Identif.	Anm.	x _{max} / ppm			(h _{max} / mm)			
										R	A ₁	A ₂	A ₃	B	C	D
Chloroform (Trichlormethan)	1	1		3		118	53	ref							Add.	
Methansulfenylchlorid	1	3		1	1	82	41	ref	n. n.[1]							
Tetrachlorethen	2			4		164	170	ref							1.0 (5.5)	
Trichlormethylmethylsulfid	2	3		3	1	164	311	ref	[2]						4.1 (6.5)	
Dichlormethylmethylsulfid	2	4		2	1	130	231	ref							33.8 (6.5)	
Chlormethylmethylsulfid	2	5		1	1	96	109	ref	n. n.[3]							
Dimethyldisulfid	2	6			2	94	97	ref		+	+	+	+	+	+	+
1-Chlor-2-methylthioethan	3	7		1	1	110	217	hyp								+
Chlor(methylthio)propanal A	4	7	1	1	1	138	485	hyp								+
Chlor(methylthio)propanal B	4	7	1	1	1	138	539	hyp								+
<i>t</i> -Butylchlorid (2-Chlor-2-methylpropan)	4	9		1		92	42	ref							Add.	
Chlor(methylthio)propan A	4	9		1	1	124	272	hyp								+
Chlor(methylthio)propan B	4	9		1	1	124	281	hyp								+
Cyclopentadien	5	6				66	35	ref		3350 (5.5)	2420 (7.5)	4740 (6.5)	+ 2840 (7)	879 (6.5)	5650 (6.5)	1430 (6.5)
Chlor(methylthio)-1-butan	5	7		1	1	134	444	hyp								+
Chlorbutyl-SCH ₃ A	5	11		1	1	138	329	hyp							97.9 (4.5)	
Chlorbutyl-SCH ₃ B	5	11		1	1	138	356	hyp							9.6 (4.5)	
<i>t</i> -Butylmethylsulfid	5	12			1	104	85	ref	n. n.							
1,2,4-Trichlorbenzol	6	3		3		180	754	ref	n. n.							
6,6-Dichlorfulven	6	4		2		146	395	hyp							0.79 (6)	
<i>m</i> -Dichlorbenzol	6	4		2		146	451	ref				0.36				
<i>p</i> -Dichlorbenzol	6	4		2		146	470	ref				0.03				

Verbindung (geordnet nach steigenden Atomanzahlen von C, H, O, Cl und S)	C	H	O	Cl	S	M/ g mol ⁻¹	t _R / s	Identif.	Anm.	x _{max} / ppm			(h _{max} / mm)				
										R	A ₁	A ₂	A ₃	B	C	D	E
<i>o</i> -Dichlorbenzol	6	4		2		146	495	ref			0.04				1.2		
Summe Dichlorbenzole	6	4		2		146					0.43 (7.5)				1.2 (6.5)		
Chlorbenzol	6	5		1		112	211	ref		Add.	Add.	Add.	227 (8.5)	159 (8)	406 (6.5)	248 (7)	
6-Chlorfulven	6	5		1		112	224	hyp							11.1 (5.5)		
<i>o</i> -Chlorphenol	6	5	1	1		128	419	ref		8.2 (6)	26.5 (5.5)	39.1 (4)		3.7 (4.5)	9.7 (4.5)	32.0 (4.5)	
<i>m</i> -/ <i>p</i> -Chlorphenol	6	5	1	1		128	806	ref		24.7 (6)	73.7 (5.5)	104 (4)	5.5 (7)	4.4 (6)	9.4 (6.5)	26.5 (4.5)	
Summe Chlorphenole	6	5	1	1		128				32.9	100	143	5.5	8.1	19.1	58.5	
Chlor-1,4-dihydroxybenzol	6	5	2	1		144	1048	ref								+	
4-Chlor-1,3-dihydroxybenzol	6	5	2	1		144	1051	ref								+	
Summe Chlordihydroxybenzole	6	5	2	1		144										5.4 (3.5)	
Benzol	6	6				78	56	ref		+	+	+	+	+	+	+	
Phenol	6	6	1			94	415	lit		1190 (6)	761 (6)	921 (5.5)	1410 (4)	1410 (6)	1170 (6)	1600 (6)	1520 (6.5)
Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol)	6	6	2			110	812	iso		+	+	+	+	+	+	+	
Hydrochinon (1,4-Dihydroxybenzol)	6	6	2			110	956	ref		+	+	+	+	+	+	+	
Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol)	6	6	2			110	968	ref		+	+	+	+	+	+	+	
Summe Dihydroxybenzole	6	6	2			110				7.2 (5.5)	+	+	+	+	+	+	12.3 (6)
Cyclopentadienylmethylsulfid	6	8			1	112	385	lit							4.5 (7.5)		
Chlor(methylthio)cyclopenten A	6	9		1	1	148	600	syn		+	+	+	+	+	+	+	
Chlor(methylthio)cyclopenten B	6	9		1	1	148	613	syn		+	+	+	+	+	+	+	
Chlor(methylthio)cyclopenten C	6	9		1	1	148	685	syn		+	+	+	+	+	+	+	
Chlor(methylthio)cyclopenten D	6	9		1	1	148	712	syn		+	+	+	+	+	+	+	

Verbindung (geordnet nach steigenden Atomanzahlen von C, H, O, Cl und S)	C	H	O	Cl	S	M/ g mol ⁻¹	t _R / s	Identif.	Anm.	x _{max} / ppm			(h _{max} / mm)				
										R	A ₁	A ₂	A ₃	B	C	D	E
Summe C ₆ H ₉ ClS	6	9		1	1	148			[4]		42.1	72.1	+	99.9	143	183	+
2-Chlorbenzaldehyd	7	5	1	1		140	660	ref	n. n.								
3-Chlorbenzaldehyd	7	5	1	1		140	679	ref	n. n.								
Benzaldehyd	7	6	1			106	388	lit		22.7 (7.5)	17.7 (7.5)	+	+	+	+	+	+
<i>o</i> -Chlortoluol	7	7		1		126	355	ref			3.1	6.5	9.7			1.8	
<i>m</i> -Chlortoluol	7	7		1		126	362	ref			6.1	11.5	13.9			1.8	
<i>p</i> -Chlortoluol	7	7		1		126	369	ref			1.9	4.1	10.7			0.83	
Summe Chlortoluole	7	7		1		126					11.1 (7)	22.1 (7)	34.3 (4)			4.4 (6.5)	
Benzylchlorid (Chlormethylbenzol)	7	7		1		126	466	ref			2.1 (6)	6.9 (5.5)	10.4 (3.5)	8.2 (6)	11.2 (6.5)	16.5 (5.5)	53.7 (5)
<i>m</i> -Chlorphenylmethylsulfid	7	7		1	1	158	916	syn				0.46	1.4				
<i>p</i> -Chlorphenylmethylsulfid	7	7		1	1	158	923	syn				0.09	0.6				
<i>o</i> -Chlorphenylmethylsulfid	7	7		1	1	158	963	iso				0.34	1.0				
Summe Chlorphenylmethylsulfide	7	7		1	1	158						0.89 (8)	3.0 (5.5)				
2-Chlor-6-methylphenol	7	7	1	1		142	567	ref				+					
4-Chlor-2-methylphenol	7	7	1	1		142	932	ref				+					
4-Chlor-3-methylphenol	7	7	1	1		142	970	ref				+					
Summe C ₇ H ₇ OCl	7	7	1	1		142						1.0 (5)					
Toluol	7	8				92	133	ref	[5]	165	160 (7.5)	140	130	+	+	370	290
Phenylmethylsulfid	7	8			1	124	594	lit		92.9 (8.5)	81.2 (8.5)	123 (8.5)	143 (6)	220 (8.5)	181 (8.5)	172 (8)	170 (8.5)
Benzylalkohol (Phenylmethanol)	7	8	1			108	522	ref		0.69 (5.5)	+	+	+	+	+	+	+
<i>o</i> -Kresol (2-Methylphenol)	7	8	1			108	552	lit		35.2	15.6	25.7	+	+	+	+	+

Verbindung (geordnet nach steigenden Atomanzahlen von C, H, O, Cl und S)	C	H	O	Cl	S	M/ g mol ⁻¹	t _R / s	Identif.	Anm.	x _{max} / ppm			(h _{max} / mm)				
										R	A ₁	A ₂	A ₃	B	C	D	E
<i>m</i> -/ <i>p</i> -Kresol (3-/4-Methylphenol)	7	8	1			108	595	lit		24.5	10.1	15.2	+	+	+	+	+
Summe Kresole	7	8	1			108				59.7 (6)	25.7 (5.5)	40.9 (5.5)	+	+	+	+	+
C ₆ H ₅ O-SCH ₃ A	7	8	1		1	140	730	hyp	[6]								19.6
C ₆ H ₅ O-SCH ₃ B	7	8	1		1	140	1150	hyp	[6]								62.0
Chlorbis(methylthio)cyclopenten A	7	11		1	2	194	1388	hyp									+
Chlorbis(methylthio)cyclopenten B	7	11		1	2	194	1448	hyp									+
Chlorbis(methylthio)cyclopenten C	7	11		1	2	194	1509	hyp									+
Chlorbis(methylthio)cyclopenten D	7	11		1	2	194	1753	hyp									+
Dichlorbis(methylthio)cyclopentan A	7	12		2	2	230	1391	hyp									+
Dichlorbis(methylthio)cyclopentan B	7	12		2	2	230	1466	hyp									+
Dichlorbis(methylthio)cyclopentan C	7	12		2	2	230	1629	hyp									+
Dichlorbis(methylthio)cyclopentan D	7	12		2	2	230	1639	hyp									+
Octatetrain	8	2				98	402	lit		27.6 (8.5)	36.0 (9)	77.3 (9.5)	24.1 (6.5)	+	+	115 (9)	74.9 (9)
<i>m</i> -Chlor(ethinyl)benzol	8	5		1		136	510	iso			12.6	23.3	18.8			5.6	
<i>p</i> -Chlor(ethinyl)benzol	8	5		1		136	517	ref			6.5	13.5	10.3			2.8	
<i>o</i> -Chlor(ethinyl)benzol	8	5		1		136	556	ref			8.5	16.1	12.3			3.8	
Summe Chlor(ethinyl)benzole	8	5		1		136					27.6 (7.5)	52.9 (7.5)	41.4 (5.5)			12.2 (7.5)	
Ethinylbenzol (Phenylacetylen)	8	6				102	247	lit		449 (7.5)	495 (7.5)	426 (8)	291 (5.5)	964 (8)	1050 (8)	1080 (7.5)	930 (7.5)
Benzofuran	8	6	1			118	434	lit		11.1 (6)	8.2 (6.5)	8.2 (6)	10.6 (4)	+	+	24.5 (6.5)	23.1 (6.5)
<i>o</i> -Chlorstyrol	8	7		1		138	551	iso			+	1.1	+				
<i>m</i> -Chlorstyrol	8	7		1		138	561	ref			+	2.1	+			1.8	1.7
<i>p</i> -Chlorstyrol	8	7		1		138	573	ref			+	0.65	+				
Summe Chlorstyrole	8	7		1		138					1.5 (6)	3.6 (7)	3.5 (4)			1.8 (5.5)	1.7 (5.5)

Verbindung (geordnet nach steigenden Atomanzahlen von C, H, O, Cl und S)	C	H	O	Cl	S	$M /$ g mol^{-1}	$t_R /$ s	Identif.	Anm.	x_{\max} / ppm				(h_{\max} / mm)			
										R	A_1	A_2	A_3	B	C	D	E
Styrol (Vinylbenzol)	8	8				104	266	lit		65.6 (6.5)	61.2 (7)	53.0 (7)	42.8 (5)	+	+	132 (6.5)	97.4 (7)
Benzylmethylsulfid	8	10			1	138	736	ref		+	0.69 (5.5)	1.8 (5.5)	1.9 (4)	1.4 (7.5)	1.8 (6)	2.6 (5.5)	3.0 (6)
<i>m</i> -/ <i>p</i> -Tolylmethylsulfid	8	10			1	138	778	ref	[7]			0.91 (9)		1.4 (8.5)	0.76 (9)	1.1 (8)	0.95 (8.5)
$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}-\text{SCH}_3$ A	8	10	1		1	154	892	hyp	[6]								2.8
$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}-\text{SCH}_3$ B	8	10	1		1	154	924	hyp	[6]								5.6
$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}-\text{SCH}_3$ C	8	10	1		1	154	1039	hyp		0.72 (5.5)	0.49 (5.5)	2.3 (5.5)	1.8 (3.5)	3.7 (6)	3.9 (4.5)	3.6 (5.5)	5.0 (5.5)
$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}-\text{SCH}_3$ D	8	10	1		1	154	1285	hyp		+	+	1.0 (5.5)	0.57 (3.5)	2.5 (7.5)	3.9 (4.5)	1.7 (6)	3.7 (5.5)
Chlorinden A	9	7		1		150	813	hyp								+	+
Chlorinden B	9	7		1		150	833	hyp								+	+
Chlorinden C	9	7		1		150	855	hyp								+	+
Chlorinden D	9	7		1		150	873	hyp								+	+
Summe Chlorindene	9	7		1		150										1.7 (6.5)	3.0 (5)
Inden	9	8				116	517	lit		117 (7.5)	99.7 (7.5)	96.0 (7.5)	75.2 (5.5)	+	+	208 (7)	191 (7.5)
<i>m</i> -/ <i>p</i> -Ethinylphenylmethylsulfid	9	8			1	148	968	lit		+	+	+		+	+	+	+
<i>o</i> -Ethinylphenylmethylsulfid	9	8			1	148	999	lit		+	+	+		+	+	+	+
Summe Ethinylphenylmethylsulfide	9	8			1	148				0.84 (8.5)	0.35 (8.5)	1.1 (8.5)		2.9 (8.5)	2.4 (8.5)	1.4 (8)	1.2 (8.5)
Chlor(methylthio)styrol A	9	9		1	1	184	1116	hyp									+
Chlor(methylthio)styrol B	9	9		1	1	184	1257	hyp									+
Chlor(methylthio)ethylbenzol A	9	11		1	1	186	1179	hyp									+
Chlor(methylthio)ethylbenzol B	9	11		1	1	186	1196	hyp									+
<i>m</i> -Chlorphenylbutadiin	10	5		1		160	1034	hyp			+	2.5	+				

Verbindung (geordnet nach steigenden Atomanzahlen von C, H, O, Cl und S)	C	H	O	Cl	S	M/ g mol ⁻¹	t _R / s	Identif.	Anm.	x _{max} / ppm			(h _{max} / mm)				
										R	A ₁	A ₂	A ₃	B	C	D	E
<i>p</i> -Chlorphenylbutadiin	10	5		1		160	1049	hyp			+	1.1	+				
<i>o</i> -Chlorphenylbutadiin	10	5		1		160	1056	hyp			+	2.0	+				
Summe Chlorphenylbutadiine	10	5		1		160					2.8 (7.5)	5.6 (7.5)	2.8 (5.5)				
Phenylbutadiin (Butadiinylbenzol)	10	6				126	758	lit		32.1 (7.5)	24.3 (7.5)	29.2 (8.5)	16.0 (5.5)	+	+	+	+
1-/2-Chlornaphthalin	10	7		1		162	1095	ref	[8]		2.2 (7.5)	4.9 (7.5)	4.8 (5.5)	2.7 (8.5)	2.4 (8)	9.3 (7)	3.6 (6.5)
Naphthalin	10	8				128	772	lit		119 (7.5)	89.5 (7.5)	86.8 (7.5)	58.2 (5.5)	265 (7.5)	209 (8)	278 (7)	233 (7.5)
1-Indenylmethylsulfid	10	10			1	162	1043	lit		1.8 (8.5)	0.44 (8.5)	1.5 (8.5)	2.7 (6)	2.8 (8.5)	2.3 (8.5)	3.9 (7.5)	2.0 (8.5)
Chlor(methylthio)indan A	10	11		1	1	198	1332	hyp									+
Chlor(methylthio)indan B	10	11		1	1	198	1340	hyp									+
1-(Chlormethyl)naphthalin	11	9		1		176	1377	ref								+	+
2-(Chlormethyl)naphthalin	11	9		1		176	1386	iso								+	+
Summe (Chlormethyl)naphthaline	11	9		1		176										1.2 (6)	4.4 (5)
2-Methylnaphthalin	11	10				142	961	lit		+	+	+	+	+	+	+	+
1-Methylnaphthalin	11	10				142	987	lit		+	+	+	+	+	+	+	+
Summe Methylnaphthaline	11	10				142				+	+	+	+	+	+	50.7 (7)	48.8 (7.5)
1-Naphthylmethylsulfid	11	10			1	174	1461	lit		0.54	0.21	0.73	0.28	2.1	1.2	1.2	1.1
2-Naphthylmethylsulfid	11	10			1	174	1498	lit		0.61	0.37	0.95	0.56	2.4	1.4	1.6	1.5
Summe Naphthylmethylsulfide	11	10			1	174				1.2 (8)	0.58 (8)	1.7 (8.5)	0.84 (6.5)	4.5 (8.5)	2.6 (8.5)	2.8 (7.5)	2.6 (8.5)
Chloracenaphthylen A	12	7		1		186	1479	hyp				+				+	+
Chloracenaphthylen B	12	7		1		186	1488	hyp				+				+	+
Chloracenaphthylen C	12	7		1		186	1496	hyp				+				+	+

Verbindung (geordnet nach steigenden Atomanzahlen von C, H, O, Cl und S)	C	H	O	Cl	S	$M /$ g mol^{-1}	$t_R /$ s	Identif.	Anm.	x_{\max} / ppm			(h_{\max} / mm)				
										R	A_1	A_2	A_3	B	C	D	E
Chloracenaphthylen D	12	7		1		186	1528	hyp				+				+	+
Summe Chloracenaphthylene	12	7		1		186					0.68 (8.5)					1.5 (7.5)	1.5 (8.5)
Acenaphthylen	12	8				152	1211	lit		41.6 (8)	30.4 (7.5)	39.6 (9)	+	105 (8)	70.0 (8.5)	84.7 (7.5)	84.8 (8.5)
4,4'-Dichlorbiphenyl	12	8		2		222	1697	ref	n. n.								
<i>o</i> -Chlorbiphenyl	12	9		1		188	1282	ref			1.4	3.0	2.3			0.57	
<i>m</i> -Chlorbiphenyl	12	9		1		188	1393	iso			3.5	7.0	5.3			1.1	
<i>p</i> -Chlorbiphenyl	12	9		1		188	1407	ref			1.6	3.5	2.8			0.57	
Summe Chlorbiphenyle	12	9		1		188					6.5 (7.5)	13.5 (7.5)	10.4 (5)			2.2 (6.5)	
Biphenyl	12	10				154	1102	lit		41.0 (7.5)	33.5 (7.5)	33.5 (7.5)	27.5 (5.5)	+	+	91.5 (7)	89.6 (7.5)
Acenaphthylenylmethylsulfid A	13	10			1	198	1855	lit		+	+	+		+	+	+	+
Acenaphthylenylmethylsulfid B	13	10			1	198	1885	lit		+	+	+		+	+	+	+
Summe Acenaphthylenylmethylsulfide	13	10			1	198				0.63 (8.5)	0.30 (8.5)	0.96 (9)		2.1 (8.5)	0.95 (9)	1.1 (8.5)	1.2 (8.5)
4-(Chlormethyl)biphenyl	13	11		1		202	1679	ref	n. n.								
Chlorphenanthren(e)	14	9		1		212	1889	hyp								1.1 (7)	
9-Chloranthracen	14	9		1		212	1958	ref	n. n.								
Phenanthren	14	10				178	1686	lit		8.6 (7.5)	6.8 (7.5)	6.5 (7.5)	+	+	+	14.3 (7.5)	14.1 (7.5)
Fluoranthren	16	10				202	2033	lit		3.1 (8)	2.4 (7.5)	2.9 (8.5)	+	+	+	5.4 (7.5)	5.0 (8)
Pyren	16	10				202	2094	lit		5.0 (8.5)	3.7 (8)	5.7 (9)	+	10.9 (8.5)	8.2 (9)	7.1 (8)	8.4 (8.5)
Benzo[ghi]fluoranthren	18	10				226	2392	lit		2.0 (8.5)	1.5 (8)	2.3 (9)	+	+	+	2.8 (8)	3.6 (8.5)

Verbindung (geordnet nach steigenden Atomanzahlen von C, H, O, Cl und S)	C	H	O	Cl	S	$M /$ g mol^{-1}	$t_R /$ s	Identif.	Anm.	x_{\max} / ppm			(h_{\max} / mm)				
										R	A_1	A_2	A_3	B	C	D	E
Cyclopenta[cd]pyren	18	10				226	2450	lit		2.5 (8.5)	4.1 (8.5)	6.1 (9)	+	9.6 (8.5)	7.6 (9)	6.4 (8)	5.9 (8.5)
<i>diverse</i>	20	12				252		lit		0.76 (8.5)	0.43 (8)	0.88 (8.5)		+	+	+	+
<i>diverse</i>	22	12				276		lit		1.2 (8.5)	0.14 (8.5)	0.85 (9)		+	+	+	+

Lebenslauf

Name: Jens Burfeindt
Geburtsdatum: 13.08.1970
Geburtsort: Ulm/Donau
Familienstand: ledig

Schulbildung: 08/1976 – 07/1980 Rehbergschule Roßdorf (Grundschule)
08/1980 – 06/1982 Justin–Wagner–Schule Roßdorf (Förderstufe)
08/1982 – 05/1989 Viktoriaschule Darmstadt (Gymnasium)
Abschluß: Abitur

Grundwehrdienst: 06/1989 – 08/1990 5./FArtBtl 21 in Schwalmstadt–Treysa

Studium: 10/1990 – 09/1996 Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt

Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie
in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Mayr
Thema: „*Kinetik der Reaktionen von Silyleno-
ethern mit Carbenium–Ionen*“
Abschluß: Diplom–Ingenieur

Berufstätigkeit: seit 12/1996 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Physikalische Chemie der Technischen Hochschule (Technischen Universität) Darmstadt in
der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K.–H. Homann

Jens Burfeindt

28. April 2000

Auf der Schmelz 47

64380 Roßdorf

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.