

**Abschlussbericht zum Projekt Nr. 27389: Fixierung und chemische  
Nutzbarmachung des Verbrennungsgases Stickstoffmonoxid**

M.Sc. Cristina de Salas und Prof. Dr. Markus Heinrich

Pharmazeutische Chemie, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg

Schuhstraße 19, 91052 Erlangen

4. März 2011

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>27389</b>	Referat	<b>31</b>	Fördersumme	<b>16.400 Euro</b>
----	--------------	---------	-----------	-------------	--------------------

**Antragstitel** Fixierung und chemische Nutzbarmachung von Verbrennungsprodukten - Stickstoffmonoxid

**Stichworte** Abluft, Umweltchemikalien, Verfahren, chemisches Verfahren, Green Chemistry

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>9 Monate</b>	<b>1.12.2009</b>	<b>31.08.2010</b>	<b>1</b>

Abschlussbericht  
am 04.03.2011

**Bewilligungsempfänger** Friedrich-Alexander-Universität  
Erlangen-Nürnberg  
Department für Chemie und Pharmazie  
Schuhstr. 19

91052 Erlangen

Tel 0 91 31/85-2 41 15  
Fax 0 91 31/85-2 25 85

Projektleitung  
Prof. Dr. M. Heinrich

Bearbeiterin  
Christina de Salas

**Kooperationspartner** Firma Lufttechnik Bayreuth GmbH & Co. KG  
Markgrafenstraße 4  
95497 Goldkronach  
Tel.: +49 (0) 9273 500-0, Fax: +49 (0) 9273 500-111  
e-Mail: [info@ltb.de](mailto:info@ltb.de)

### **Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens**

Stickoxide (NO<sub>x</sub>) gehören zu jenen Luftschadstoffen, die in vielfältiger Weise in die Atmosphäre emittiert und großflächig in Ökosysteme eingetragen werden. Stickstoffverbindungen führen im Boden zur Versauerung und wirken in Gewässern eutrophierend. Das Projekt befasst sich mit einem Konzept zur Abscheidung von Stickoxiden aus Abluft und einer radikalchemischen Umsetzung des abgeschiedenen Stickstoffs.

Radikalchemische Synthesemethoden können schnelle und effiziente Zugänge zu vielseitig verwendbaren Produkten eröffnen. Die radikalische Einführung von Stickstoff gelingt dabei beispielsweise durch Aryldiazoniumsalze und Sulfonylazide. Methoden, die auf der Verwendung von Stickstoffmonoxid als Stickstoffäquivalent beruhen, wurden bisher nur wenig untersucht. In Vorarbeiten konnten wir zeigen, dass unter Verwendung von NO wertvolle Vorstufen für Spezialchemikalien und Pharmawirkstoffe zugänglich sind. Im laufenden Projekt soll nun untersucht werden, in welchem Ausmaß Abgase aus Industrieanlagen als NO-Quelle verwendbar sind. Auf diese Weise könnten Schadstoffe in einem Recyclingverfahren zur Synthese von Spezialchemikalien oder Arzneistoffen verwendet werden.

### **Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

Das Projekt umfasst drei Stufen, die getrennt untersucht und optimiert werden sollen.

1. Fixierung von NO aus einem simulierten Abgasstrom unter Verwendung eines Metallkomplexes.
2. Durchführung einer Radikalreaktion, in der das komplexgebundene NO in ein organisches Primärprodukt (Nitrosoverbindung oder Oxim) eingebaut wird.
3. Weitere Syntheseschritte, durch die das Primärprodukt in einen Pharmawirkstoff umgewandelt wird.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Zu 1. Die Fixierung von NO aus einem simulierten Abgasstrom gelang unter Verwendung einer Eisen(II)-sulfatlösung. Um eine quantitative Auswertung zu ermöglichen, wurden die Versuche jeweils mit 5 mmol NO durchgeführt. Das generierte NO wurde in verschiedenen Versuchsreihen einem Luft-, Stickstoff- und Argonstrom derart beigemischt, dass Gasgemische mit 1-5 Vol.% NO entstanden. Die Versuche mit Argon und Stickstoff als Trägergas dienten als Referenzen.

Es zeigte sich, dass mittels der Durchleitung durch die Eisen(II)-sulfatlösung der Großteil des NO aus den Gasmischungen entfernt werden konnte. Eine nachgeschaltete Indikatorreaktion zeigte kein verbleibendes NO. Im Fall der Verwendung von Argon als Trägergas kann das an Eisen(II)-ionen gebundene NO durch weiteres Spülen mit Argon wieder aus dem Komplex verdrängt bzw. freigesetzt werden. Mit Stickstoff und Luftsauerstoff gelingt dies auch, jedoch muss wesentlich länger gespült werden.

Wird NO zusammen mit Luftsauerstoff durch die Eisen(II)-lösung geleitet, so muss der pH-Wert der Lösung durch einen Puffer bei 5 gehalten werden. Höhere pH-Werte führen zu einer Oxidation des Eisen(II) zu Eisen(III), niedrigere pH-Werte ermöglichen (bedingt durch die Absorption von NO<sub>2</sub> und dessen Disproportionierung zu HNO<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub>) die Bildung von HNO und entsprechenden Folgeprodukten.

Zu 2. Schwieriger als die Fixierung des NO war dessen anschließende Nutzbarmachung. Durch die Radikalreaktion, in der unter Verwendung des komplexbundenen NO Oxime erhalten werden, konnten bisher 12% des zuvor generierten NO in das gewünschte Reaktionsprodukt überführt werden. Dabei zeigte sich ein erstaunlicher Unterschied zwischen den Trägergasen Luftsauerstoff, Stickstoff und Argon. Während in Gegenwart von Argon und Luftsauerstoff das Produkt erhalten wurde, konnten mit Stickstoff nur geringste Mengen isoliert werden. Da bekannt ist, dass NO unter Argon aus dem Komplex leichter freigesetzt wird, stellt sich die Frage, ob eine zu große Komplexstabilität für die mangelnde Rückgewinnung des NO aus dem Eisen(II)-komplex verantwortlich ist. In einem Kontrollversuch konnten wir zeigen, dass unter N<sub>2</sub> fixiertes NO unter Argon wieder nutzbar ist.

Zu 3. Aus der Verwertungsreaktion werden neben den Oximen, in denen das zuvor fixierte NO eingebaut ist, auch Azoverbindungen erhalten. Die Azoverbindungen entstehen dann, wenn in der Lösung kein „freies NO“ mehr zur Verfügung steht. Durch Reduktion können Oxime und Azoverbindungen in  $\beta$ -Arylamine werden. Diese gemeinsamen, einheitlichen Endprodukte sind Bausteine zahlreicher Pharmawirkstoffe. Mehrere Versuche zur Reduktion zeigten, dass diese mit Azoverbindungen leichter als mit den Oximen gelingt. Als günstigste Methode hat sich die katalytische Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel herausgestellt.

In einer weiteren Versuchsreihe haben wir die NO-Fixierung mit Catechol untersucht. In Gegenwart von Luftsauerstoff, d.h. unter gemeinsamer Anwesenheit von NO und NO<sub>2</sub> konnten ebenfalls gute Gasreinigungseffekte erzielt werden. Die Beobachtung, dass unter den zwei möglichen Reaktionsprodukten des Catechols nur das 4-Nitroisomer gebildet wird, legt einen radikalischen Mechanismus nahe. In diesem Fall konnten wir bis zu 35% des generierten NO im Produkt wiederfinden. Abhängig vom Reaktionsmechanismus kann dies sogar einer Verwertung von 70% der NO-Menge entsprechen.

### **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Die erhaltenen Ergebnisse wurden wegen einer Patentanmeldung, die nun erfolgt ist, bisher nicht öffentlich vorgestellt.

### **Fazit**

NO kann aus NO-haltigen Gasgemischen entfernt werden, in dem das Gasgemisch durch eine eisen(II)-haltige Lösung geleitet wird. Das im Komplex gespeicherte NO lässt sich bisher in kleiner Menge durch eine Radikalreaktion nutzbar machen. Hier müssen Methoden gefunden werden, durch die das NO effektiver aus dem Komplex freigesetzt wird. Die Versuchsergebnisse legen nahe, dass die bisher verwendete Radikalreaktion nur bedingt geeignet ist, das komplexgebundene NO zu verwerten. Die aus der Radikalreaktion erhaltenen Produkte können durch katalytische Hydrierung in  $\beta$ -Arylamine überführt werden.

Deutlich bessere Ergebnisse zur NO-Fixierung und Verwertung ließen sich durch die Verwendung von Catechol erzielen. Neben einem guten Reinigungseffekt beobachteten wir auch eine signifikant bessere Verwertung des NO. Aus Catechol wird selektiv 4-Nitrocatechol erhalten. Ionische Nitrierungsreaktionen liefern dagegen nur ein Isomerengemisch.

## **Inhaltsverzeichnis**

### **1. Kurzfassung des Berichts**

### **2. Ergebnisse bisheriger Forschungsarbeiten**

#### **2.1. NO-Fixierung**

#### **2.2. NO-Verwertung: Oximsynthese**

#### **2.3. NO-Fixierung und Verwertung: Catecholnitrierung**

## **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1. Kombination von NO-Fixierung und Oximsynthese

Abbildung 2. NO-Aufnahme in wässrige Lösungen und Folgereaktionen

Abbildung 3. Der Einfluss von Luftsauerstoff: Aufnahme von NO und NO<sub>2</sub>

Abbildung 4. Modellreaktion zur Optimierung der Reaktionsbedingungen

Abbildung 5. Bestimmung der in der Reaktionslösung verfügbaren NO-Menge

Abbildung 6. Nitrierung von Catecholaminen **8a-c** unter physiologischen Bedingungen

Abbildung 7. Nitrierung von Catechol (**10**)

Abbildung 8. Vorschlag zum Reaktionsmechanismus der Nitrierung von Catechol

## 1. Kurzfassung des Berichts

NO kann aus NO-haltigen Gasgemischen dadurch entfernt werden, dass das Gasgemisch durch eine eisen(II)-haltige Lösung geleitet wird. Das im Eisenkomplex gespeicherte NO lässt sich bisher aber nur in kleiner Menge durch eine Radikalreaktion nutzbar machen. In diesem Zusammenhang müssen verbesserte Methoden gefunden werden, durch die das NO effektiver aus dem Eisen(II)-Komplex freigesetzt wird. Die Versuchsergebnisse legen nahe, dass die bisher verwendete Radikalreaktion (*Meerwein-Arylierung*) nur bedingt geeignet ist, das komplexgebundene NO zu verwerten. Die aus der Radikalreaktion erhaltenen Produkte konnten durch katalytische Hydrierung in  $\beta$ -Arylamine überführt werden.

Deutlich bessere Ergebnisse zur NO-Fixierung und Verwertung ließen sich durch die Verwendung von Catechol als NO-Abfänger erzielen. Neben einem guten Reinigungseffekt beobachteten wir auch eine signifikant bessere Verwertung des NO. Aus Catechol wird dabei selektiv 4-Nitrocatechol erhalten. Ionische Nitrierungsreaktionen würden dagegen nur ein Isomergemisch liefern. Aufgrund der einfachen Reaktionsbedingungen und des glatten Reaktionsverlaufs ist die Catecholnitrierung für eine industrielle Anwendung potentiell geeignet.

## 2. Ergebnisse bisheriger Forschungsarbeiten

Stickstoffmonoxid kann aus NO-Luft-Gemischen, wie sie in technischen Prozessen als Abgase entstehen, an Eisen(II)-ionen gebunden werden. Das NO-Luftgemisch wird dazu durch eine wässrige Eisen(II)-sulfatlösung ( $\text{pH} = 5$ ) geleitet, wobei die Bildung des  $\text{Fe}^{2+}$ -NO-Komplexes durch eine braune Färbung erkennbar wird. Das in der Lösung vorhandene und im Komplex gebundene NO kann in einem Folgeschritt mittels einer Radikalreaktion nutzbar gemacht werden. Mit kohlenstoffzentrierten Radikalen als Reaktionspartnern entstehen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen Oxime (Abbildung 1).

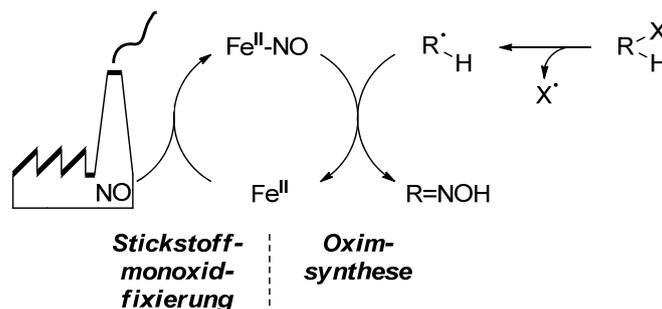


Abbildung 1. Kombination von NO-Fixierung und Oximsynthese

## 2.1. NO-Fixierung

Zur Untersuchung der NO-Fixierung wurde NO in verschiedenen Konzentrationen (1-20 Vol.%) durch wässrige Eisen(II)-sulfatlösungen (pH = 5, Acetat-Puffer) geleitet. Die schlechte Löslichkeit von NO in wässrigen Lösungen (max. 2 mmol/Liter) wird dabei durch eine schnelle Folgereaktion kompensiert, in der die Bildung des Eisen(II)-NO-Komplexes **1** erfolgt (Abbildung 2 oben).

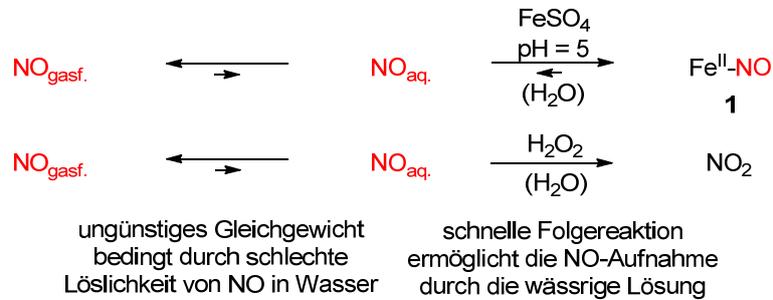


Abbildung 2. NO-Aufnahme in wässrige Lösungen und Folgereaktionen

Im Hinblick auf die technische Anwendung kann ein bestehendes Verfahren (Rauchgasreinigung der Fa. Wacker) als Vorbild dienen, in dem Wasserstoffperoxid als NO-Abfänger dient (Abbildung 2, unten). Ähnlich wie in unserem Verfahren wird dabei das gelöste Stickstoffmonoxid durch eine schnelle Weiterreaktion umgesetzt. Mit Wasserstoffperoxid wird dabei anstelle des Eisen(II)-NO-Komplexes **1** gut wasserlösliches NO<sub>2</sub> erhalten. Auf diese Weise gelingt trotz der schlechten Löslichkeit von NO in Wasser dessen nahezu quantitative Abscheidung.

In unseren bisherigen Versuchen haben wir NO als Gemisch mit den Schutzgasen Stickstoff oder Argon und mit Luft durch die Eisen(II)-sulfatlösung geleitet. In allen drei Fällen ist die Fixierung und spätere Nutzbarmachung möglich (siehe Abschnitt 2.2). Ein wesentlicher Unterschied zwischen Argon oder Stickstoff und Luft besteht allerdings darin, dass durch die Anwesenheit Luftsauerstoff aus reinem NO ein Gemisch von NO und NO<sub>2</sub> erhalten wird.

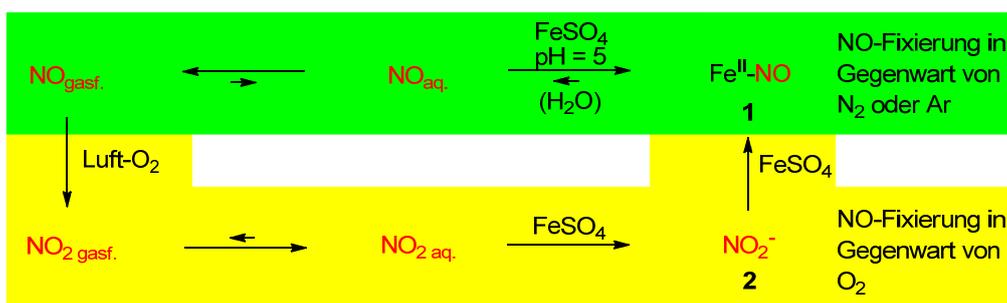


Abbildung 3. Der Einfluss von Luftsauerstoff: Aufnahme von NO und NO<sub>2</sub>

Während bei der Verwendung von Argon oder Stickstoff als Trägergas allein die Fixierung von NO maßgeblich ist (Abbildung 3, grüner Bereich), existiert im Fall von Luftsauerstoff ein zusätzlicher Reaktionsweg (Abbildung 3, gelber Bereich). Das aus NO und O<sub>2</sub> noch in der Gasphase gebildete NO<sub>2</sub> wird durch Wasser gut absorbiert und durch Eisen(II)-ionen sofort weiter zu Nitrit (**2**) reduziert. Aus Nitrit kann mittels eines weiteren Reduktionsschrittes

ebenfalls der Eisen(II)-NO-Komplex **1** erhalten werden, der für die Verwertungsreaktion nutzbar ist. Die Anwesenheit von Luftsauerstoff führt bei pH = 5 nicht zur Oxidation von Eisen(II)- zu Eisen(III)-ionen. Nachteilig am alternativen, gelb hinterlegten Reaktionsweg ist allerdings, dass für die Rückreduktion von NO<sub>2</sub> zwei Äquivalente an Eisen(II)-ionen notwendig sind, die dann in ihrer oxidierten Form (Fe(III)) nicht mehr für die NO-Fixierung zur Verfügung stehen.

Die Effektivität der NO-Fixierung und der damit potentiell einhergehenden Abgasreinigung haben wir zunächst durch eine einfache, nachgeschaltete Indikatorreaktion untersucht. Diese beruhte ebenfalls auf der Bildung farbiger Eisen(II)-NO-Komplexe. Aus den Beobachtungen lässt sich ableiten, dass bereits mit einfachen Versuchsaufbauten eine weitgehende Fixierung des NO erreicht werden kann. Ähnliche Rückschlüsse lassen unsere Versuche mit mehreren, hintereinander geschalteten Waschflaschen zu. Während bei Beginn der NO-Einleitung eine sofortige Komplexbildung (Braunfärbung durch Fe(II)-NO) in der ersten Flasche zu erkennen war, begann dieser Prozess in der zweiten Flasche erst nach mehreren Minuten. Aus diesen Versuchen lässt sich eine ungefähre Speicherkapazität der Fe(II)-Lösung ableiten. Verbesserungen ergaben sich im Verlauf der Projektes durch die Anfertigung besser geeigneter Waschflaschen und dem Einsatz von Füllmaterialien wie Rashigringen unterschiedlicher Formen.

Ein Messgerät (Fa. Testo) zur genauen quantitativen Erfassung der NO-Konzentration vor und nach der Durchleitung durch die Fixierungslösung stand uns erst gegen Ende der ursprünglich geplanten Projektlaufzeit von 6 Monaten zur Verfügung. Wir haben deshalb eine kostenneutrale Verlängerung um 3 Monate beantragt, um Versuche mit diesem Messgerät noch durchführen zu können. Diese sind im Abschnitt 1.3 beschrieben.

Unsere bisherigen Versuche haben auch gezeigt, dass die durch Einleitung von NO oder NO/NO<sub>2</sub> erhaltenen Lösungen des Eisen(II)-NO-Komplexes über längere Zeit (mehrere Stunden) in verschlossenen Gefäßen haltbar sind. Die Komplexlösung kann damit als NO-Speicher dienen.

## **2.2. NO-Verwertung: Oximsynthese**

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen der NO-Fixierung und der Oximsynthese verwenden wir eine im Arbeitskreis entwickelte Variante der *Meerwein*-Arylierung, wobei aus dem Eisen(II)-NO-Komplex **1**, dem Diazoniumsalz **3** und Allylacetat (**4**) das Oxim **5** entsteht (Abbildung 4).<sup>1</sup> Der Eisen(II)-NO-Komplex **1** wird dabei in Form der Lösungen eingesetzt, die zuvor mittels Einleitung von NO oder NO/NO<sub>2</sub> erhalten wurden (siehe Abschnitt 2.1.).

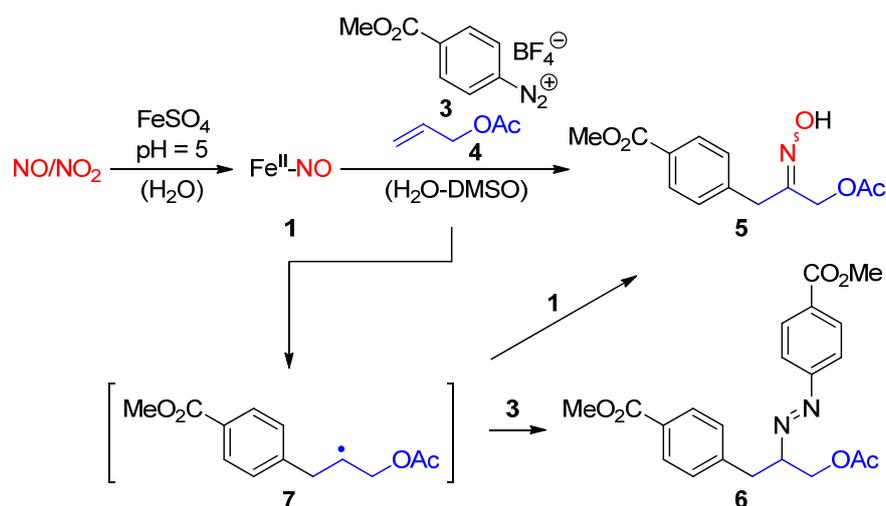


Abbildung 4. Modellreaktion zur Optimierung der Reaktionsbedingungen

Wird der Reaktionsmischung mehr Diazoniumsalz **3** zugesetzt als NO aus dem Eisen(II)-NO-Komplex **1** verfügbar ist, so entsteht als Nebenprodukt die Azoverbindung **6**. In diesem Fall tritt nicht mehr NO bzw. der Eisen(II)-NO-Komplex **1** als Abfänger des Radikals **7** auf sondern das Diazoniumsalz **3**. Durch Zugabe steigender Mengen von **3** bei gleichzeitiger Betrachtung des Produktverhältnisses von **5** und **6** kann die in der Reaktionslösung verfügbare NO-Menge bestimmt werden (Abbildung 5).

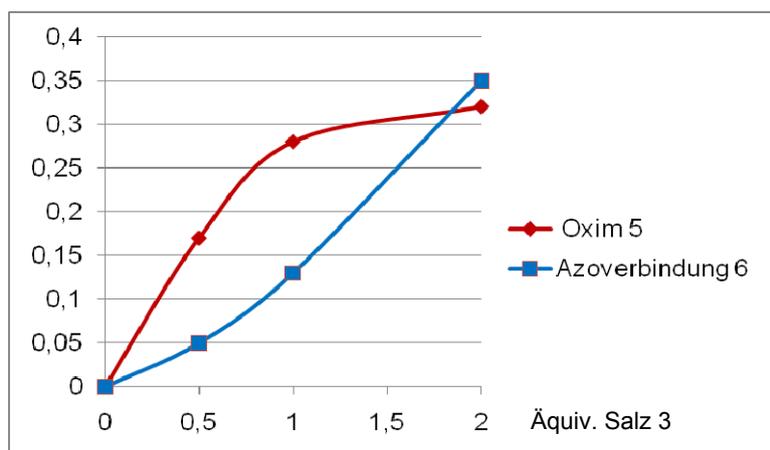


Abbildung 5. Bestimmung der in der Reaktionslösung verfügbaren NO-Menge

Aus der in Abbildung 5 dargestellten Versuchsreihe (zuvor Einleitung von NO/Luft) ergab sich bei Zugabe steigender Mengen des Diazoniumsalzes **3** (0.5, 1.0 und 2.0 Äquivalente) eine maximal in der Lösung verfügbare NO-Menge von 0.35 mmol (aus ca. 100 ml Volumen der Reaktionslösung). An diesem Wert zeigt sich, dass der Eisen(III)-komplex an der NO-Verwertung beteiligt sein muss, da aus der Löslichkeit von NO (ohne Hilfsstoffe) maximal 0.2 mmol Produkt aus einem Reaktionsvolumen von 100 ml zu erwarten wären.

In den meisten unserer Versuche haben wir mit einer definierten NO-Menge von 5 mmol gearbeitet, die chemisch aus salpetriger Säure und Iod hergestellt wurde. Die genaue Kenntnis der eingesetzten NO-Menge erlaubte die spätere Quantifizierung der Verwertungsreaktion. Aufgrund der Indikatorreaktionen und der Beobachtungen in



3-Nitrocatechol (**12**), das bei einem ionischen Reaktionsverlauf ebenfalls hätte entstehen müssen,<sup>5</sup> konnten wir in unseren Reaktionen nicht als Produkt detektieren (Abbildung 7).

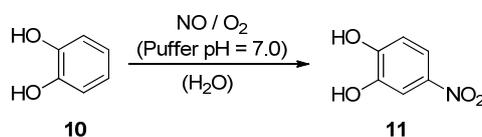


Abbildung 7. Nitrierung von Catechol (**10**)

Die Untersuchung unterschiedlichster Reaktionsbedingungen ergab, dass die Nitrierung von Catechol mit NO bei pH = 7 und in Gegenwart von Sauerstoff besonders günstig verläuft. Bereits unter sehr einfachen Bedingungen konnten wir dabei bis zu 35% des eingeleiteten NO an Catechol binden und **11** als Produkt in entsprechender Menge isolieren. Bezüglich der NO-Verwertung ist die Catecholnitrierung der zuvor untersuchten Oximsynthese deshalb überlegen. Aus unserer Sicht erscheint besonders die Beobachtung interessant, dass bereits mit einer geringen Menge von Catechol (3 mmol) über 30% des NO aus einem Gasstrom mit einem Gesamt-NO-Gehalt von 5 mmol gebunden werden können. Abhängig vom vorliegenden Reaktionsmechanismus (siehe unten) könnte dies sogar einer NO<sub>x</sub>-Abfangeffizienz von 60% entsprechen.

Aufgrund der alleinigen Bildung von 4-Nitrocatechol (**11**) gehen wir davon aus, dass die Reaktion nach einem nicht-ionischen Radikalmechanismus verläuft. Der Schlüsselschritt wäre damit nicht (wie in der Literatur<sup>4</sup> für die Umsetzung in Abbildung 6 angenommen) der elektrophile Angriff eines Nitryl- oder Nitrosylkations auf das elektronenreiche Catechol, sondern möglicherweise die radikalische Rekombination eines mesomeriestabilisierten Phenoxyradikals **12** mit NO oder NO<sub>2</sub> (Abbildung 8).

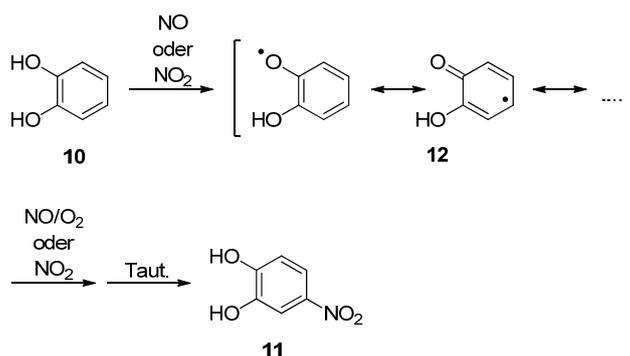


Abbildung 8. Vorschlag zum Reaktionsmechanismus der Nitrierung von Catechol

Da in Gegenwart von Sauerstoff die Bildung von **11** wesentlich begünstigt ist, könnte an der H-Abstraktion (Teilschritt: **10** → **12**) oder an der Rekombination (Teilschritt: **12** → **11**) auch NO<sub>2</sub> beteiligt sein. Die Bildung des Nitrocatechols **11** aus dem Phenoxyradikal wird dadurch gefördert, dass im Rekombinationsschritt eine polare C-N-Bindung gebildet wird, während aus der Rekombination von **12** mit NO oder NO<sub>2</sub> über das phenolische Sauerstoffatom ein wesentlich instabileres Nitrit oder Nitrat hervorgehen würde.<sup>6</sup> Für die Reinigung NO-haltiger

Rauchgasgemische wäre ein Reaktionsverlauf nach dem beschriebenen Mechanismus deswegen besonders geeignet, da mit einem Äquivalent Catechol zwei NO<sub>x</sub>-Teilchen entfernt würden. Die hohe Effektivität der NO<sub>x</sub>-Abgasreinigung mit Catechol konnten wir auch mit Hilfe des Messgerätes der Firma Testo bestätigen. Aus einem simulierten Abgasstrom konnte NO nach Durchleitung durch ein Catechollösung nur noch in geringen Mengen nachgewiesen werden.

Nach unseren bisherigen Versuchen stellt die Catechol-basierte Entfernung von NO<sub>x</sub> aus Abgasen ein vielversprechendes Konzept dar, dass neben der Abgasreinigung eine gleichzeitige Wertschöpfung durch die Synthese von Spezialchemikalien ermöglichen könnte. Die wichtigsten Schlussfolgerungen und Perspektiven, die sich aus unseren bisherigen Versuchen ergeben haben, sind im Folgenden stichpunktartig zusammengefasst.

- Die Abgasreinigung mit wässrigen Catechollösungen ermöglicht schon mit kleinen Catecholumengen die effektive Entfernung von NO.
- In der Entgiftungsreaktion wird aus NO und Catechol selektiv 4-Nitrocatechol gebildet. Die Reaktion ist somit aus präparativer Sicht günstig, da keine Isomerentrennung oder Reinigung erforderlich wird.
- Catechol ist eine günstige Chemikalie.
- Die Abtrennung überschüssigen Catechols von 4-Nitrocatechol sollte aufgrund der deutlich unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Verbindungen gut realisierbar sein. Catechol könnte in einem kontinuierlichen Prozess somit ohne Nachteile in größerem Überschuss eingesetzt werden.
- Die optischen Eigenschaften von Catechol von 4-Nitrocatechol können eine einfache Verfolgung des Reaktionsverlaufs mittels UV-Spektroskopie ermöglichen.

#### Literaturangaben:

1. Review zu *Meerwein*-Arylierungen: M. R. Heinrich, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 820.
2. J. Maigut, R. Meier, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6314.
3. P. Golding, J. L. Powell, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 813.
4. M.-L. de la Bretèche, C. Servy, M. Lenfant, C. Ducrocq, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7231.
5. M. Thompson, P. Zeegers, *Tetrahedron*, **1990**, *46*, 2661.
6. A. A. Zavitsas, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9022.