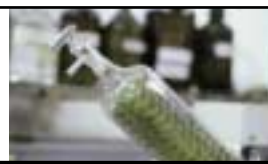


Integrierter Umweltschutz
in der nachhaltigen Chemie

auf den Schultern

alter **Meister**



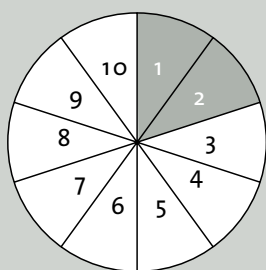
Neue

hochwertige Synthese

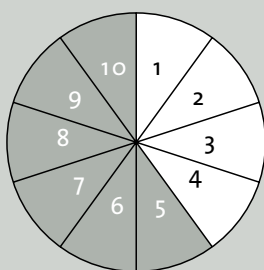
Umweltfreundliche, gewerbe-
toxikologisch unbedenkliche
Aldehydsynthese

Die Synthese aromatischer Aldehyde ist ein wichtiges Arbeitsfeld der chemischen und pharmazeutischen Industrie. Damit wird weltweit eine besonders hohe Wertschöpfung erzielt. In dem Forschungsvorhaben ist es gelungen, bei der Herstellung aromatischer Aldehyde auf toxische sowie cancerogene Einsatzstoffe zu verzichten und durch neue, umweltschonendere und einfach herzustellende Prozeßchemikalien zu ersetzen, die direkt mit Aromaten und Heteroaromaten reagieren. Durch diese Substitution setzt integrierter Umweltschutz bei der Produktentwicklung an.

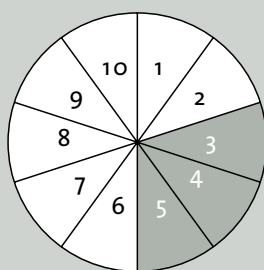
Anwendungsbreiten einzelner Aldehydsynthesen



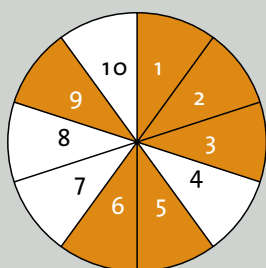
Gattermann-Koch-Synthese



Vilsmeier-Haack-Reaktion



Gattermann-Synthese



neue Methoden

zu formylierende Substrate

- | | |
|---|------------------------------|
| 1 unsubstituierte Aromaten | 6 tertiäre aromatische Amine |
| 2 Alkylaromaten | 7 Furanderivate |
| 3 höher kondensierte Aromaten
z. B. Anthracen | 8 Pyrazolderivate |
| 4 Phenole | 9 Thiophenderivate |
| 5 aromatische Äther
z. B. Anisol, Resorcinether etc. | 10 Pyrrolderivate |



Das Forschungsvorhaben setzt bei den Zwischenprodukten für die Synthese aromatischer Aldehyde an. Mit dem Ziel, umweltverträglichere Einsatzstoffe zu verwenden und keine umweltbelastenden Nebenprodukte zu erzeugen, leistet diese Forschung einen Beitrag zum produktionsintegrierten Umweltschutz.

Aromatische und heteroaromatische Aldehyde spielen in der chemischen und pharmazeutischen Industrie eine wichtige Rolle als reaktive Zwischenprodukte. So werden aus ihnen Pharmazeutika, Farbstoffe, Riechstoffe und Aromen sowie Pflanzenschutzmittel mit hoher Wertschöpfung hergestellt. Um diese **Aldehyde zu synthetisieren**, wird an einen aromatischen oder heteroaromatischen Kern die Formylgruppe (-CHO) durch ein Reagenz, das sogenannte Formylierungsmittel, gebunden.

Bereits um die Jahrhundertwende sind die Verfahren entwickelt worden, die bis heute für die Aldehydsynthese genutzt werden. Diese klassischen Verfahren wurden seither mehrfach überarbeitet und verbessert. Sie verkörpern somit die Erfahrungen und das Können mehrerer Generationen von Chemikern. Von Bedeutung sind hierbei drei Methoden zur Herstellung von Formylierungsmitteln: Die Gattermann-Koch-Synthese, bei der vermutlich Formylchlorid aus Kohlenmonoxid (CO) und Chlorwasserstoff (HCl) unter Kupferkatalyse und mit Hilfe von Aluminiumchlorid (AlCl₃) entsteht. Die Gattermann-Synthese, bei der aus Blausäure (HCN), Chlorwasserstoff (HCl) und Zinkchlorid (ZnCl₂) ein zur Aromatensubstitution befähigtes Iminiumsalz erzeugt wird. Und schließlich die Vilsmeier-Haack-Reaktion, bei der zur Aktivierung von Dimethylformamid Phosgen

oder Phosphoroxychlorid verwendet wird, um reaktive Iminiumsalze herzustellen.

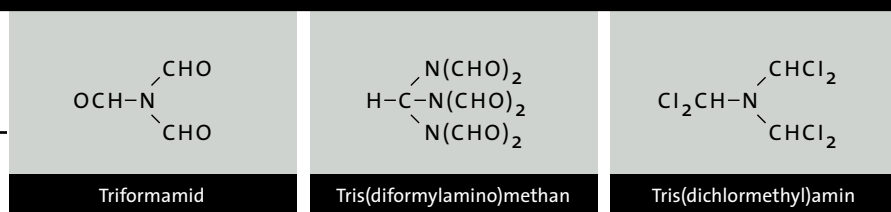
Die so gebildeten **Formylierungsmittel** reagieren in gewünschter Weise mit Aromaten zu Zwischenprodukten, die dann mit Wasser behandelt werden (Hydrolyse), wobei die Aldehyde entstehen, die anschließend aus dem Reaktionsgemisch gewonnen werden. Bei all diesen Verfahren kommen umweltbelastende Verbindungen zum Einsatz oder werden als Nebenprodukt erzeugt. Das Endprodukt selbst wird hingegen meist als wenig bedenklich eingeschätzt. Die Synthesen können daher zum Teil nur unter erheblichem Sicherheitsaufwand industriell durchgeführt werden.

Um die mit diesen Synthesen verbundenen Risiken nachhaltig zu vermindern, wurde im Rahmen des Umweltforschungsprogrammes **in dem vom BMBF geförderten Vorhaben das anspruchsvolle Ziel verfolgt, gleichwertige Aldehydsynthesen zu entwickeln**, die aber im Gegensatz zu den etablierten Verfahren den Ansprüchen des integrierten Umweltschutzes genügen. Zu Beginn des Forschungsvorhaben war nicht sicher, ob entsprechende Synthesemethoden gefunden werden können. Nach nahezu dreijähriger Forschungsarbeit liegen jedoch interessante Ergebnisse vor: In Triformamid, Tris(diformylamino)methan und Tris(dichlormethyl)amin

Die **neuen Synthesen** verlaufen zwischen -20°C und $+20^{\circ}\text{C}$, sind sehr leistungsfähig und decken nahezu vollständig das Anwendungsspektrum der Vilsmeier-Haack-, der Gattermann- und der Gattermann-Koch-Reaktion ab. Die Ausbeuten liegen bei Erstversuchen zwischen 30 % und 60 %. Wie exemplarisch gezeigt wurde, lassen sich die Aldehydausbeuten durch Variation der Reaktionsbedingungen auf über 70 % steigern. Durch weitere Optimierungen der Reaktionsparameter könnten sich in der Praxis die bislang ermittelten Ausbeuten noch auf über 80 % erhöhen lassen. Ein weiterer positiver Aspekt ist die hohe Regioselektivität der Formylierungsmittel, das heißt, die Anbindung der Aldehydgruppe erfolgt an einer spezifischen Stelle des Aromaten.

Die für den Labormaßstab entwickelten Verfahren sollen in den Technikumsmaßstab übertragen werden, gegebenenfalls in Form einer katalytischen Variante. Vorteilhaft wäre es, ein Reagenz zu entwickeln, das auf Aromaten eine Formylgruppe überträgt, danach aber wieder leicht mit Hilfe eines einfachen Ameisensäurederivates im Sinne einer Kreislauf-führung regeneriert werden kann. Produktionsbedingte Salzfrachten könnten so noch weiter vermindert werden.

Die neuen Verfahren bieten zusammenfassend folgende Vorteile: Sie sind umweltfreundlich, da bedenkliche toxische Stoffe wie Phosgen, Phosphoroxchlorid oder Blausäure vermieden werden. Es entstehen zudem keine cancerogenen Nebenprodukte. Die Reaktionen sind somit ohne gekapselte Anlagen sowie drucklos durchführbar. Insgesamt werden damit Betriebsgenehmigungen für Neuanlagen einfacher zu erhalten sein.



Aufgrund der apparativ einfach durchführbaren Aldehydsynthesen sind mit diesen Verfahren auch kleine und mittlere Unternehmen in der Lage, eigenständig aromatische Aldehyde herzustellen. Aldehyde mit hohem Wertschöpfungspotential können außerdem in der Zukunft industriell in nur einer Anlage produziert werden.

sind stabile und lagerfähige Ameisensäurederivate gefunden worden, die eine direkte Aromatenformylierung ermöglichen.

Teilweise wurden diese Verbindungen bereits in der Literatur beschrieben. Allerdings sind die bekannten Syntheseverfahren aufwendig und problembehaftet, da sie mehrstufig sind und zur Herstellung der dabei benötigten Zwischenstufen toxische Reagenzien eingesetzt werden müssen. Deswegen wurden zur Synthese dieser Verbindungen neue, einfachere Verfahren ausgearbeitet, die es gestatten, die Formylierungsmittel auch im Labor in größerem Maßstab zu gewinnen. Daneben wurde eine einfache Synthese für das bislang unbekannte Tris(diformylamino)methan gefunden.

Fachhochschule Aalen
Fachbereich Chemie
Beethovenstr. 1
73430 Aalen
Prof. Dr. Kantlehner
Telefon +49 (0) 73 61 / 57 61 52
Telefax +49 (0) 73 61 / 57 62 50
internet www.fh-aalen.de

Herausgeber



Bundesministerium für
Bildung und Forschung
Referat 423 – integrierter Umweltschutz
in der Wirtschaft; Umwelttechnik
Heinemannstraße 2 · 53175 Bonn
Telefon +49 (0) 228 / 57 34 81
www.bmbf.de



Deutsches Zentrum für Luft- und
Raumfahrt e. V.
Projektträger Umweltforschung und
-technik des BMBF
Südstraße 125 · 53175 Bonn
Telefon +49 (0) 228 / 382 12 01
email: umwelttechnik@dlr.de
www.dlr.de/PT

Bezug

BMBF - Referat Öffentlichkeitsarbeit
Telefax +49 (0) 228 / 57 39 17
email: information@bmbf.bund400.de
www.bmbf.de

Redaktion

Prognos GmbH
Dovestraße 2 – 4 · 10587 Berlin

Gestaltung

Hayn/Willemeit Media GmbH
Mommсенstraße 47 · 10629 Berlin

Druck

Druckhaus Berlin-Mitte GmbH
Schützenstraße 18 · 10108 Berlin

Stand 4/99

gedruckt auf chlorfrei wiederaufbereitetem Papier
Fotos mit freundlicher Genehmigung der Unternehmen