Untersuchungen zur Verbesserung der Selektivität und Umweltfreundlichkeit organischer Elektrosynthesen

11621 N

Für die Herstellung interessanter technischer Zwischenprodukte (Diole, Carbonsäuren, g-Lactone) wurden elektrochemische Verfahren entwickelt, deren Reaktionsbedingungen vereinfacht sind und deren Umweltfreundlichkeit verbessert ist.

Für die kathodische Hydrodimerisierung von aromatischen Aldehyden gelang es, das bisher verwendete toxische Quecksilber als Kathodenmaterial durch ungiftigen und preiswerten Graphit zu ersetzen. Gleichzeitig wurden Bedingungen gefunden, um in einer ungeteilten Zelle stromkontrolliert zu elektrolysieren und eine Kapillarspaltzelle anzuwenden. Damit wurden die Voraussetzungen für eine Maßstabsvergrößerung in den technischen Bereich erarbeitet und das Verfahren kann auch erstmals in der Technik realisiert werden, nachdem das toxische Quecksilber durch ungiftigen Graphit ersetzt ist. Das Verfahren wurde anschließend exemplarisch auf aromatische Ketone und aliphatische Aldehyde ausgedehnt. Dabei wurden vergleichbare Ausbeuten und Selektivitäten wie an einer Quecksilber-Kathode erreicht.

Alternativ zur Ozonolyse wurde eine elektrochemische Methode zur Spaltung von Alkenen zu Carbonsäuren entwickelt, um Defizite der Ozonolyse (aufwendige Sicherheitsmaßnahmen, hohe Energiekosten) zu vermeiden. Die anodische Spaltung wurde mit dem Doppelmediator, Natriumperjodat/Rutheniumtrichlorid für repräsentative Alkene und Cycloalkene (z. B. 1-Decen, Ölsäuremethylester, Cyclododecen) erreicht. Das für die Umsetzung in einem Zweiphasensystem nötige toxische Cosolvens Tetrachlorkohlenstoff konnte durch eine mittels Beschallung erzielte intensive Emulgierung bzw. durch Immobilisierung von Alken und Carbonsäure in einem Festbett aus Kieselgur vermieden werden. Damit wird es in einem ex cell-Verfahren möglich, die vorgenannten Alkene in guten Ausbeuten und hoher Selektivität zu Carbonsäuren zu spalten. Das Verfahren kann auf dieser Grundlage an andere Alkene angepaßt und im Maßstab vergrößert werden.

Kohlenhydrate sind nachwachsende Rohstoffe mit einer hohen Synthesevorleistung durch die Natur. Für weitere Umwandlungen der empfindlichen Zucker sind schonende und selektive Methoden erforderlich. Dies gilt etwa für die Oxidation der primären Hydroxygruppe in Gegenwart mehrerer sekundärer Hydroxygruppen zu Tensiden. Sie finden als Gelier- und Säuerungsmittel oder als Komponenten von Tensiden Verwendung. Eine günstige Methode für diese Umwandlung ist die anodische Oxidation mit TEMPO (Tetramethylpiperidinyloxy-Radikal) als Mediator. Aufbauend auf früheren Untersuchungen wurde der Anwen-dungsbereich der Methode erweitert und eine Reihe neuer Monosaccharid-Glykoside selektiv und in befriedigenden bis guten Ausbeuten zu den entsprechenden Zuckercarbonsäuren oxidiert. Ferner konnten Glykoside der Disaccharide: Maltose, Lactose und Cellobiose in guten Ausbeuten zu den Dicarbonsäuren oxidiert werden. Nach eingehender Optimierung gelang auch die selektive Oxidation der nicht glykosidierten Maltose.

Aus Acrylsäurederivaten und Ketonen bzw. Aldehyden konnten g-Lactone durch reduktive Hydrodimerisierung an einer Graphit-Kathode erzeugt werden. Dadurch kann auf den Einsatz der toxischen Quecksilber- und Bleikathoden verzichtet werden.

Mit den oben beschriebenen Verfahren können höherpreisige chemische Zwischenprodukte umweltgerecht, selektiv und ökonomisch dargestellt werden. Die einfache Reaktionsführung, die Möglichkeit der Maßstabsvergrößerung, der Einsatz von petrochemischen und nachwachsenden Rohstoffen als Ausgangsverbindungen und eine hohe Produktdiversität machen die Methoden besonders für Anwendungen in kleinen und mittleren Unternehmen interessant.

Bearbeitet wurde das Forschungsthema von 08/98 bis 12/01 an der **Universität Münster, Organisch-Chemisches Institut** (Corrensstraße 40, 48149 Münster, Tel.: 02 51 / 8 33 32 31) unter Leitung von Prof. Dr. H. J. Schäfer (Leiter der Forschungsstelle Prof. Dr. H. J. Schäfer).

-->TIB

Gefördert durch:

Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben Nr. 11621 N der Forschungsvereinigung DECHEMA, Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.