

**Abschlussbericht zum Forschungsprojekt**  
**„Ressourceneffiziente Herstellung enantiomerenreiner**  
**Aminosäuren – Laborphase“**  
**(Az. 30388-31)**

**Antragsteller**

Prof. Dr. Markus Heinrich  
Professur für Pharmazeutische Chemie  
Department für Chemie und Pharmazie  
Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg  
Schuhstraße 19  
91052 Erlangen

Projektlaufzeit: Juli 2012 – Dezember 2014 (30 Monate)

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



Az	<b>30388</b>	Referat	<b>31</b>	Fördersumme	<b>73.060 Euro</b>
<b>Antragstitel</b>		<b>Ressourceneffiziente Herstellung enantiomerenreiner Aminosäuren – Laborphase</b>			
<b>Stichworte</b>		Abluft, Umweltchemikalien, Verfahren, chemisches Verfahren, Green Chemistry			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
<b>30 Monate</b>	<b>1.7.2012</b>	<b>31.12.2014</b>	<b>1</b>		
Zwischenberichte	1.7. 2013				
<b>Bewilligungsempfänger</b>		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 Bearbeiter Christina de Salas, Dagmar Hofmann	
<b>Kooperationspartner</b>		Firma Lufttechnik Bayreuth			
<b>Motivation</b>					
<p>In diesem Forschungsprojekt sollte die Abtrennung von Stickstoffmonoxid bzw. Stickstoffdioxid aus Abgasen mit der Synthese von hochwertigen Spezialchemikalien kombiniert werden. Bisher werden Stickoxide aus Abgasen im Rahmen der großtechnischen Entstickung hauptsächlich in einfachen Stickstoff umgewandelt. Die beiden gängigen Verfahren sind als SCR (Selektive katalytische Reduktion) und SNCR (Selektive nicht-katalytische Reduktion) bekannt. Pilotstudien existieren zudem zu BioDeNOx, einem Verfahren, das Stickstoffmonoxid zunächst mittels Bindung an Eisen(II)-EDTA-Komplexe aus dem Gasstrom entfernt. Das</p>					

derart gebundene NO wird in einem zweiten Schritt enzymatisch in Stickstoff umgewandelt wobei der Eisen-Komplex regeneriert wird.

Des Weiteren existieren einige wenige Prozesse, in denen aus Stickoxiden Basischemikalien wie Salpetersäure, anorganische Nitratsalze oder Nitroaromaten gewonnen werden können. Das Anwendungspotential der Radikale Stickstoffdioxid wie auch Stickstoffmonoxid, das aus der organischen Synthese bekannt ist, wird im Rahmen der Entstickung somit noch nicht genutzt.

Im Unterschied zu den bekannten Verfahren zur Entstickung sollten in diesem Forschungsprojekt deswegen gezielt chemische Reaktionen entwickelt werden, die es erlauben, niedrig konzentrierte Stickoxide aus sauerstoffhaltigen (abgasähnlichen) Gasströmen zu entfernen. Die Rahmenbedingungen stellen dabei eine wesentliche Herausforderung dar, da in der organischen Synthese bisher fast ausschließlich höher konzentrierte Stickoxide in Abwesenheit in von Sauerstoff eingesetzt wurden.

Grundsätzlich kann zur chemischen Verwertung von Stickoxiden einerseits die Eignung von Stickstoffmonoxid als stickstoffzentrierter Radikalabfänger genutzt werden, andererseits die hohe Reaktivität von Stickstoffdioxid, welche beispielsweise eine Addition des Radikals an diverse C-C-Doppelbindungen ermöglicht. Um die spätere Vermarktung der in der Entstickungsreaktion erhaltenen Produkte zu gewährleisten, standen hochwertige und wirtschaftlich bedeutende Gruppen chemischer Verbindungen wie Aminosäuren und Aminoalkohole im Vordergrund der Untersuchungen.

### **Zusammenfassung des Forschungsprojektes**

Innerhalb dieses Forschungsprojektes wurden drei unterschiedlich Prozesse studiert, mit denen eine Entstickung von Abgasen an die Synthese von Feinchemikalien gekoppelt werden kann. Die zu Projektbeginn favorisierte Methode der Oxim- und Aminosäuresynthese, in der Stickstoffmonoxid zunächst durch Bindung an Eisen(II)-DMSO-Komplexe aus dem Gasstrom entfernt wird, stellte sich nur für hohe NO-Konzentrationen im Gasstrom als geeignet heraus.

Im Zusammenhang mit der aus dem BioDeNOx-Prozess bekannten, effektiveren Entfernung von NO mittels Eisen(II)-EDTA-Komplexen konnten wir im Sinne eines „Proof of Principle“ zeigen, dass derartige gebundenes Stickstoffmonoxid über Reaktionen mit weniger reaktiven Benzylradikalen nutzbar gemacht werden kann.

Als aussichtsreichste Methode zur Abgasreinigung in Kombination mit chemischer Synthese stellt sich aktuell die Nitrohydroxylierung von Styrol in Ethylacetat dar. Dieses Verfahren eignet sich auch für kleine NO<sub>2</sub>-Konzentration im Gasstrom wobei in einer metallfreien Reaktion einfach weiterverwertbare Reaktionsprodukte erhalten werden. Die Anwendbarkeit der Methode konnte bereits in einem 10-Liter-Gaswäscher demonstriert werden.

Die Ergebnisse des Forschungsprojekts wurden bzw. werden wie folgt vorgestellt:

**Publikationen:**

**Fixation and recycling of nitrogen monoxide through carbonitrosation reactions**

C. de Salas, M. R. Heinrich, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2982-2987. (Open access)

**Oxidative nitration of styrenes for the recycling of low-concentrated nitrogen dioxide in air**

D. Hofmann, C. De Salas, M. R. Heinrich, *ChemSusChem* **2015**, angenommen.

**Capture and recycling of nitrogen monoxide through Fe<sup>II</sup>(EDTA)(NO) complexes**

C. de Salas, M. R. Heinrich, in Vorbereitung

**Posterpräsentationen:**

**Radical Carbonitrosation and Recycling of the Waste Gas Nitrogen Monoxide**

C. de Salas, M. R. Heinrich, *Gordon Research Conference: Green Chemistry*, Lucca, Italy, (21<sup>st</sup> - 27<sup>th</sup> July, **2012**)

**Radical Carbonitrosation and Recycling of the Waste Gas Nitrogen Monoxide**

C. de Salas, M. R. Heinrich, *2nd International Symposium on Green Chemistry Renewable carbon and Eco-Efficient Processes*, La Rochelle, France, (21<sup>st</sup> - 24<sup>th</sup> May, **2013**)

**Radical Carbonitrosation and Recycling of the Waste Gas Nitrogen Monoxide**

C. de Salas, M. R. Heinrich, *17th Annual Green Chemistry and Engineering Conference*, Maryland, USA, (18<sup>th</sup> - 20<sup>th</sup> June, **2013**)

**Oxidative Nitration of Styrenes with Nitrogen Oxides in Air to Combine Denitrification and Organic Synthesis**

D. Hofmann, C. de Salas, M. R. Heinrich, *3rd International Symposium on Green Chemistry*, La Rochelle, France, (3<sup>rd</sup> - 7<sup>th</sup> May, **2015**)

**Vorträge:**

**Recycling of the Waste Gas Nitrogen Monoxide through Radical Reactions**

C. de Salas, M. R. Heinrich, *GSMS Winterschool*, Kirchberg, Austria, (27<sup>th</sup> February, **2013**)

**Synthesis of pharmaceuticals combined with the denitrification of waste gases**

C. de Salas, M. R. Heinrich, *2nd International Symposium on Green Chemistry Renewable carbon and Eco-Efficient Processes*, La Rochelle, France, (21<sup>st</sup> - 24<sup>th</sup> May, **2013**)

## **Inhaltsverzeichnis**

Kurzfassung des Berichtes  
Einführung und Motivation  
Methodik, Vorgehensweise und Projektablauf  
Projektergebnisse  
Zusammenfassung des 1. Projektabschnitts  
Zusammenfassung des 2. Projektabschnitts  
Öffentlichkeitsarbeit, Veröffentlichungen und Vorträge  
Gesamtfazit zum Projekt  
Ausblick  
Literaturangaben

## **Abbildungsverzeichnis**

- Abbildung 1. BioDeNOx-Pilotanlage.
- Abbildung 2. Schematische Darstellung des BioDeNOx-Prozesses.
- Abbildung 3. Schematische Darstellung des auf Stickstoffmonoxid (NO) basierenden SynDeNOx-Prozesses.
- Abbildung 4. Schematische Darstellung eines auf Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) basierenden SynDeNOx-Prozesses.
- Abbildung 5. NO-Abtrennung mit Fe(II)-DMSO und Fe(II)-EDTA-Lösungen.
- Abbildung 6. Studien zur Sauerstoffempfindlichkeit von wässrigen Fe(II)-DMSO- und Fe(II)-EDTA-Lösungen.
- Abbildung 7. Synthese von Organocobalt-Komplexen und Umsetzung zu Oximen.
- Abbildung 8. Konkurrenz von Produktbildung und Oligomerisierung.
- Abbildung 9. Dynamisch-kinetische Racematspaltung von aromatischen Aminosäureestern nach Beller.
- Abbildung 10. Dynamische, kristallisationsinduzierte Racematspaltung nach Maryanoff.
- Abbildung 11. Synthese eines Aminosäurederivats mit quartärem Zentrum in  $\alpha$ -Position.
- Abbildung 12. Umwandlung der Oxime in Pyrrole.
- Abbildung 13. Bekannte Alkenfunktionalisierungen mit Stickstoffdioxid.
- Abbildung 14. Produkte der Nitrohydroxylierung und deren weitere Verwendung.
- Abbildung 15. Reproduzierbarkeit der Nitrohydroxylierung von Styrol mit Stickoxiden unter Luftsauerstoff (mit Standardabweichungen).
- Abbildung 16. Reaktionsmechanismen der Nitrohydroxylierung.
- Abbildung 17. 10-Liter-Gaswäscher der Firma Büchi.

Abbildung 18. Aus der Nitrohydroxylierungsreaktion gewonnenes Nitroketon **15** nach Kristallisation.

Abbildung 19. Reduktion der Nitrohydroxylierungsprodukte zu Aminoalkoholen und Arylalkylaminen.

### **Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1. Abhängigkeit der Oximsynthese von der NO-Konzentration des Gasstromes.

Tabelle 2. Substratbreite der Oximsynthese.

Tabelle 3. Reduktion von Oximen **3** zu Aminosäureestern **7**.

Tabelle 4. Nitrohydroxylierung mit NO<sub>2</sub> aus Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> unter Luftsauerstoff.

Tabelle 5. Optimierung der Reaktionsbedingungen der Nitrohydroxylierung.

Tabelle 6. Studien zur Substratbreite der Nitrohydroxylierung.

Tabelle 7. Nitrohydroxylierung von Styrol bei niedrigeren Konzentrationen der Stickoxide.

Tabelle 8. Ergebnisse der Versuche im 10-Liter-Gaswäscher.

### **Kurzfassung des Berichtes**

Innerhalb dieses Forschungsprojektes wurden drei unterschiedlich Prozesse studiert, mit denen eine Entstickung von Abgasen an die Synthese von Feinchemikalien gekoppelt werden kann. Die zu Projektbeginn favorisierte Methode der Oxim- und Aminosäuresynthese, in der Stickstoffmonoxid zunächst durch Bindung an Eisen(II)-DMSO-Komplexe aus dem Gasstrom entfernt wird, stellte sich nur für hohe NO-Konzentrationen (ab 10 Vol.-%) im Gasstrom als geeignet heraus.

Im Zusammenhang mit der aus dem BioDeNOx-Prozess bekannten, effektiveren Entfernung von NO mittels Eisen(II)-EDTA-Komplexen konnten wir im Sinne eines „Proof of Principle“ zeigen, dass derartig gebundenes Stickstoffmonoxid über Reaktionen mit weniger reaktiven Benzylradikalen nutzbar gemacht werden kann. Als Reaktionsprodukte werden ebenfalls Oxime erhalten.

Als aussichtsreichste Methode zur Abgasreinigung in Kombination mit chemischer Synthese stellt sich aktuell die Nitrohydroxylierung von Styrol in dem umweltfreundlichen Lösungsmittel Ethylacetat dar. Dieses Verfahren eignet sich auch für kleine NO<sub>2</sub>-Konzentration im Gasstrom wobei in einer metallfreien Reaktion einfach weiterverwertbare Reaktionsprodukte erhalten werden. Die Anwendbarkeit der Methode konnte bereits in einem 10-Liter-Gaswäscher demonstriert werden.

## Einführung und Motivation

Bisher wird toxisches Stickstoffmonoxid hauptsächlich durch selektive katalytische Reduktion (SCR)<sup>1</sup> oder selektive nicht-katalytische Reduktion (SNCR)<sup>2</sup> aus Abgasen entfernt und zu Stickstoff umgewandelt. Dies gilt vor allem für Kraftwerksabgase, bei denen Ammoniak als Reduktionsmittel in den Abgasstrom vor der SCR/SNCR-Anlage zugegeben wird. Die NO-Konzentration in Kraftwerksabgasen liegt typischerweise in der Größenordnung von 1000 ppm (0.1 Vol.-%).

Abgase mit deutlich höheren NO<sub>x</sub>-Konzentrationen (meist 1 bis 20 Vol.-%) fallen bei dem Einsatz von Salpetersäure in Galvanikprozessen, bei Beizprozessen, der Metallscheidung (Gold- und Edelmetalle) und beim nasschemischen Ätzen von Silizium-Wafern an. Nach den Angaben der DGE GmbH (Lutherstadt Wittenberg) entstehen z. B. in einem Galvanikbetrieb bei einem Beizbad von 24 m<sup>3</sup> Inhalt ein Abluftstrom von 500 m<sup>3</sup>/h mit einer NO<sub>x</sub>-Beladung von 1.000 bis 100.000 ppm (0.1 – 10 Vol.-%).<sup>3</sup>

Die erforderliche Abluftreinigung erfolgt meist durch Nasswäscher, die mit alkalischen Absorptionsmedien arbeiten, da der Einsatz einer SCR-Technik aufgrund der enormen Konzentrationsschwankungen problematisch ist. Oftmals kommt bei der Reinigung durch Wäsche Natronlauge zum Einsatz, was zu einer erheblichen Salzfracht für das Abwasser führt. Beim vermutlich derzeit besten Prozess der DGE GmbH wird NO mit Hilfe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu NO<sub>2</sub> bzw. letztlich zu Salpetersäure oder Nitratsalzen oxidiert. Damit kann eine Wertstoffrückgewinnung erfolgen, da die entstehende Salpetersäure wieder im Beizprozess etc. verwendbar ist.<sup>3</sup> Zudem existieren einige Verfahren, in denen aus Stickoxiden Basischemikalien wie anorganische Nitratsalze oder Nitroaromaten gewonnen werden können.<sup>4</sup>

Als Alternative zu alkalischen Absorptionslösungen wurden in Pilotprojekten auch wässrige Lösungen von Eisen(II)-komplexverbindungen untersucht. Ein Verfahren, das zudem einen biokatalytischen Regenerationsschritt einschließt, ist unter der Bezeichnung BioDeNO<sub>x</sub><sup>5,6</sup> bekannt (Abbildung 1).



Abbildung 1. BioDeNO<sub>x</sub>-Pilotanlage.

Die Abtrennung des nur gering wasserlöslichen Stickstoffmonoxids beruht dabei zunächst auf der bevorzugten Bildung stabiler Eisen(II)-EDTA-NO-Komplexe,<sup>7</sup> wobei die zugrundeliegende chemische Reaktion von Eisen(II)-ionen mit NO aus der analytischen Chemie als

„Braune Ringprobe“ bekannt ist.<sup>8</sup> Die bei der NO-Abtrennung entstehenden Eisen(II)-NO-Komplexe werden in einem zweiten Schritt unter Einsatz von Ethanol enzymatisch in die ursprünglichen (unbeladenen) Eisenkomplexe zurückgeführt (Abbildung 2).

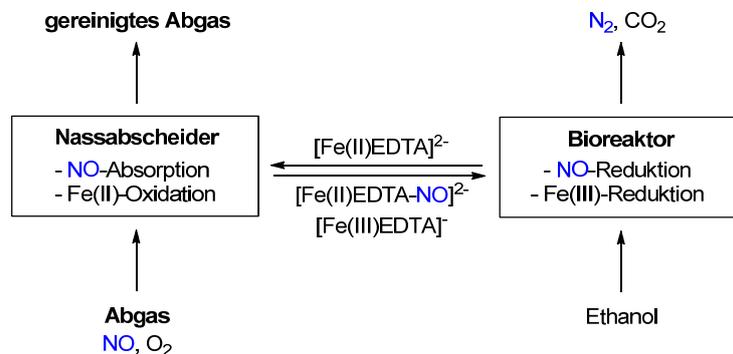


Abbildung 2. Schematische Darstellung des BioDeNOx-Prozesses (Weg des NO in blauer Farbe).

Bisher besteht ein Problem dieses Verfahrens allerdings darin, dass die verwendeten Enzyme verhältnismäßig schnell deaktiviert werden. Das Verfahren zeigt jedoch, dass eine Abtrennung von NO aus  $\text{NO}_x$ -Gasgemischen mittels eisen(II)-haltiger Waschlösungen grundsätzlich möglich ist.<sup>9</sup>

Ziel dieses Forschungsprojektes war es, die Abtrennung von Stickoxiden aus Abgasen erstmals mit der Synthese von hochwertigen Spezialchemikalien zu kombinieren. Dabei sollte entweder die Eigenschaft von Stickstoffmonoxid, als stickstoffzentrierter Radikalabfänger aufzutreten, oder die von Stickstoffdioxid, als reaktives, stickstoffzentriertes Radikal zu fungieren, zur C-N-Bindungsknüpfung ausgenutzt werden. Um die spätere Vermarktung der hergestellten Feinchemikalien zu gewährleisten, standen wirtschaftlich bedeutende Gruppen chemischer Verbindungen wie Aminosäuren und Aminoalkohole im Vordergrund der Untersuchungen.

### **Methodik, Vorgehensweise und Projektablauf**

Im ersten Abschnitt dieses Projektes sollen zur Absorption oder Abtrennung des Stickstoffmonoxids aus dem Abgas eisen(II)-haltige Waschlösungen zum Einsatz kommen. In Anlehnung an das bekannte BioDeNOx-Verfahren<sup>10</sup> zur Denitrifizierung ergibt sich somit ein Prozessablauf, der unter Einbeziehung der Synthesekomponente als SynDeNOx bezeichnet werden kann (Abbildung 3).

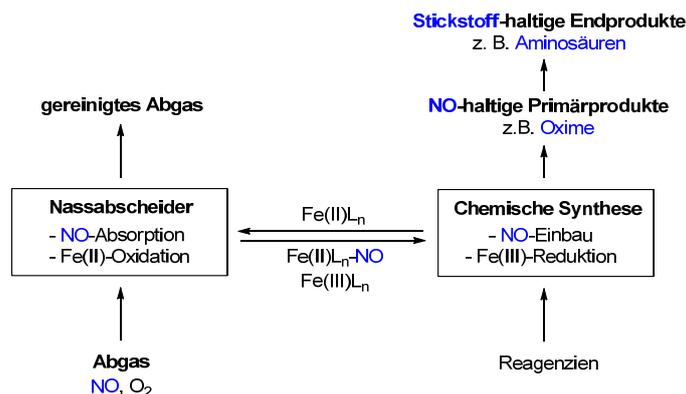


Abbildung 3. Schematische Darstellung des auf Stickstoffmonoxid (NO) basierenden SynDeNOx-Prozesses.

Da sich im ersten Jahr der Projektlaufzeit herausstellte, dass die NO-Absorption über eisen(II)-haltige Waschlösungen mit anschließender Oximsynthese<sup>11</sup> nur für Abgase mit NO-Gehalten von mindestens 10 Vol.-% gut geeignet ist,<sup>12</sup> verfolgten wir im zweiten Abschnitt eine alternative Strategie. Grundlage war hierbei die zunächst weitgehende Umwandlung der im Abgas enthaltenen Stickoxide in Stickstoffdioxid. Stickstoffdioxid stellt im Vergleich mit Stickstoffmonoxid ein wesentlich reaktiveres Radikal dar, das selbst Additionsreaktionen an Alkene eingeht, während Stickstoffmonoxid eher zum Abfang von bereits gebildeten Radikalen im Sinne einer radikalischen Kombinationsreaktion geeignet ist. Diese modifizierte SynDeNOx-Strategie ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt. Die als Primärprodukte erhaltenen Nitroalkohole und Nitroketone sollten dann durch Reduktion in vielseitig einsetzbare Aminoalkohole umgewandelt werden.

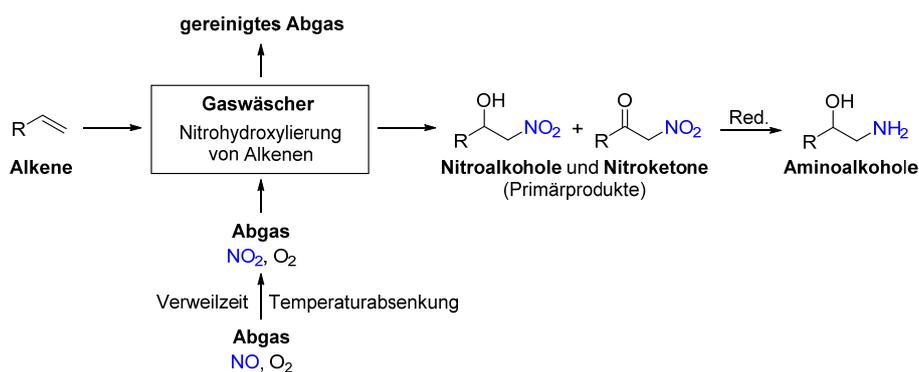


Abbildung 4. Schematische Darstellung eines auf Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) basierenden SynDeNOx-Prozesses.

Ein wichtiger Vorteil der Reaktionsführung über NO<sub>2</sub> ist, dass die Addition des Stickstoffdioxids an ein Alken irreversibel erfolgt, während die Abtrennung von NO über eine Komplexierung an Eisen(II)-ionen eine reversible Reaktion darstellt.<sup>7</sup> Mit niedrig konzentriertem Stickstoff-

monoxid im Gasstrom kann somit nur schwer eine ausreichende Beladung der Eisen(II)-Komplexe mit NO erreicht werden, da das Stickoxid durch den Gasstrom auch ständig wieder verdrängt wird. In unseren Studien war dies speziell der Fall, da aufgrund der chemischen Verwertungsreaktion (Oximsynthese) keine Fe(II)-EDTA-Komplexe verwendet werden konnten, die NO besonders stark binden.

### **Projektergebnisse**

Im Folgenden werden die einzelnen Fragestellungen und die zugehörigen Versuchsreihen mit ihren Ergebnissen im Detail vorgestellt. Die Gliederung erfolgt dabei nach den beiden Projektabschnitten (Monate 1-12 und Monate 13-30)

#### **Fragestellungen und Forschungsziele im ersten Projektabschnitt (Monate 1-12)**

- a) Wie gut eignen sich wässrige Fe(II)-DMSO-Lösungen im Vergleich zu Fe(II)-EDTA-Lösungen zur Abtrennung von NO?
- b) Kann die Oximsynthese als Schlüsselschritt von SynDeNOx (und 1. Schritt der Aminosäuresynthese) auch mit niedriger konzentrierten NO-Strömen durchgeführt werden?
- c) Können die besser zur NO-Abtrennung geeigneten EDTA-Komplexe (vgl. BioDeNOx) auch in der Oximsynthese (Meerwein-Arylierung) eingesetzt werden?
- d) Lässt sich NO aus EDTA-Komplexen (vgl. BioDeNOx) in anderen Radikalreaktionen nutzbar machen?
- e) Welche Substratbreite besitzt die Oximsynthese?
- f) Kann die Strategie auch zur Synthese aliphatischer Oxime und Aminosäuren genutzt werden?
- g) Welche Nebenprodukte entstehen in der Oximsynthese?
- h) Wie gut gelingt das Recycling der DMSO-Lösung und der Eisensalze?
- i) Wie einfach ist die Umwandlung der Oxime in Aminosäuren?
- j) Lassen sich aus den racemischen Aminosäurederivaten über dynamisch-kinetische Racematspaltung enantiomerenangereicherte und enantiomerenreine Aminosäuren herstellen?

#### **Untersuchungen zur Abgasreinigung und Vergleich mit BioDeNOx (a)**

Zum Vergleich mit dem BioDeNOx-Verfahren wurde zunächst untersucht, welche Konzentration an Eisen(II)-ionen in wässrigem DMSO nötig ist, um eine ähnlich gute NO-Abtrennung wie bei BioDeNOx (25 nM Fe(II)-EDTA) zu erzielen. Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 4 zusammengefasst.

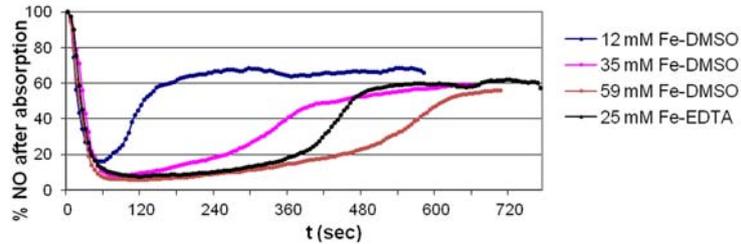


Abbildung 5. NO-Abtrennung mit Fe(II)-DMSO und Fe(II)-EDTA-Lösungen.

Aus den Kurvenverläufen (Abb. 5) wird deutlich, dass in Gegenwart von DMSO eine fast doppelt so hohe Eisen(II)-Konzentration notwendig ist, um einen zu Fe(II)-EDTA vergleichbaren Reinigungseffekt zu erzielen.

Da die Sauerstoffempfindlichkeit der für BioDeNOx verwendeten Eisen(II)-EDTA-Lösungen als einer der wesentlichen Nachteile dieses Verfahren gilt, wurde auch das Eisen(II)-DMSO-System hinsichtlich seiner Sauerstoffempfindlichkeit untersucht und mit BioDeNOx-System verglichen. Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 6 zusammengefasst.

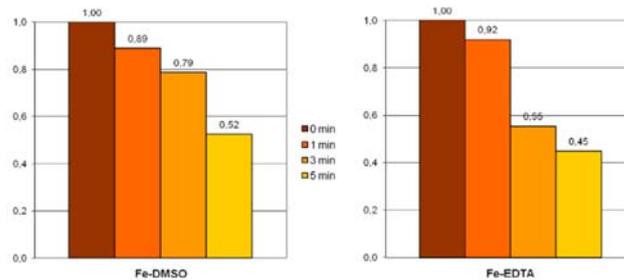


Abbildung 6. Studien zur Sauerstoffempfindlichkeit von wässrigen Fe(II)-DMSO- und Fe(II)-EDTA-Lösungen.

Die Diagramme in Abbildung 6 zeigen, welcher Grad der NO-Abtrennung noch erreicht werden kann, wenn die entsprechende Absorptionslösung zuvor für 0 (Referenz), 1, 3 oder 5 Minuten mit Luftsauerstoff behandelt wird. Als Fazit ergibt sich, dass Fe(II)-DMSO-Lösungen gegenüber Sauerstoff geringfügig weniger empfindlich als Fe(II)-EDTA-Lösungen sind.

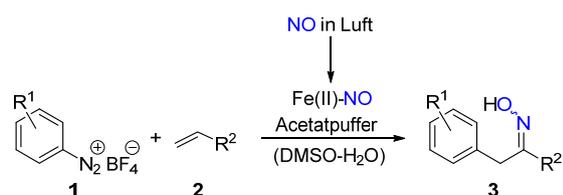
### Zur Oximsynthese notwendige Konzentration von NO (b)

Diese Untersuchungen wurden vor dem Hintergrund durchgeführt, dass ein Großteil des aktuell emittierten Stickstoffmonoxids in Gasströmen mit niedrigen NO-Gehalten von weniger als 1 Vol.-% anfällt. Abgase mit deutlich höheren NO<sub>x</sub>-Konzentrationen (bis 20 Vol.-%) entstehen bei dem Einsatz von Salpetersäure in Galvanikprozessen, bei Beizprozessen, der Metall-scheidung (Gold- und Edelmetalle) und beim nasschemischen Ätzen von Silizium-

Wafern.<sup>13</sup> Der Anteil der NO<sub>x</sub>-Emissionen aus diesen Prozessen beträgt allerdings nur 2% der Gesamtemissionen.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, dass die Oximsynthese nur im Zusammenhang mit höher NO-haltigen Abgasströmen sinnvoll eingesetzt werden kann. Zusätzlich anwesendes Schwefeldioxid verringert zwar die Ausbeute, lässt den Prozess aber noch ablaufen.<sup>5</sup>

Tabelle 1. Abhängigkeit der Oximsynthese von der NO-Konzentration des Gasstromes.



Eintrag	Vol% NO (in Luft)	Oxim (%)
1	100	70
2	100 (+ 2% SO <sub>2</sub> )	67
3	10	43
4	10 (+2% SO <sub>2</sub> )	31
5	5	14

Aufgrund dieser Ergebnisse, durch die die Einsetzbarkeit der Oximsynthese zum NO-Recycling doch deutlich eingeschränkt wird, haben wir uns dafür entschieden, im laufenden Projekt parallel nach weiteren Radikalreaktionen zur synthetischen NO-Verwertung zu suchen, die auch für geringer konzentrierte Abgasströme einsetzbar wären. Die Ergebnisse sind weiter unten im Bericht zum zweiten Projektabschnitt aufgeführt.

### Oximsynthese mit Fe(II)-EDTA-NO-Komplexen (c)

Durch wässrige Lösungen von Eisen(II)-EDTA-Komplexen lässt sich NO aus Abgasen etwas besser entfernen als mit wässrigen Eisen(II)-DMSO-Lösungen (siehe auch Abschnitt a, oben). Obwohl entsprechende Versuche im Vorfeld des Projektes nicht erfolgreich waren, haben wir die Kombinierbarkeit von Eisen(II)-EDTA-NO-Komplexen (vgl. BioDeNO<sub>x</sub>) mit der Oximsynthese nochmals mit mehreren Kontrollversuchen betrachtet.

Aus den Ergebnissen kann nun das Fazit gezogen werden, dass das Fe(II)-DMSO-System aufgrund seiner geringen Empfindlichkeit gegenüber Radikalreaktionen (v.a. Wasserstoffabstraktion durch Arylradikale) die insgesamt deutlich bessere Variante für die NO-Verwertung darstellt.

### Verwertung von NO aus EDTA-Komplexen (d)

Der Befund, dass Eisen(II)-EDTA-NO-Komplexe nicht als NO-Donoren in der über Arylradikale verlaufenden Oximsynthese eingesetzt werden können, bedeutet nicht zwangsläufig, dass alle Radikalreaktionen für eine NO-Verwertung aus derartigen Komplexen ungeeignet sein müssen. Würden im Reaktionsverlauf weniger reaktive Radikale als Intermediate auftreten, so könnte die Anwesenheit des Komplexliganden EDTA durchaus toleriert werden. Eine nach zahlreichen Versuchen gefundene radikalische Synthesemethode, die NO auch aus Fe(II)-EDTA-Komplexen verwerten kann, ist in Abbildung 7 gezeigt.<sup>14</sup> Dabei wurden Organocobaltkomplexe als Quellen für Benzylradikale eingesetzt. Die Gleichung (1) zeigt beispielhaft die Synthese eines Organocobaltkomplexes **4** ausgehend von Cobalt(II)-chlorid, Dimethylglyoxim (dmg), Pyridin und Benzylbromid.<sup>15</sup> Durch anschließende Umsetzung des Cobalt-Komplexes **4** mit dem Fe(II)-EDTA-NO-Komplex konnte Benzaldehydoxim (**5**) in guten Ausbeuten erhalten werden (2).

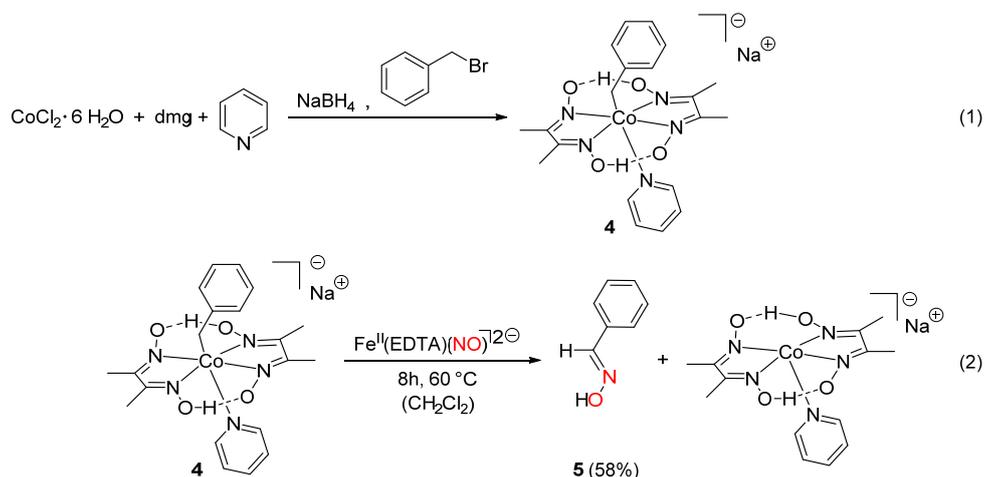


Abbildung 7. Synthese von Organocobalt-Komplexen und Umsetzung zu Oximen.

Es wurde somit deutlich, dass bei einem Reaktionsverlauf über weniger reaktive Radikale, wie Benzylradikale, auch eine Verwertung von NO aus Fe(II)-EDTA-NO-Komplexen möglich ist. Die Weiterentwicklung einer derartigen Recyclingmethode hätte den großen Vorteil, dass auf alle im Rahmen von BioDeNOx bereits gemachten Erfahrungen zur NO-Abtrennung zurückgegriffen werden könnte. Der enzymatische Reduktionsschritt würde dann durch eine Radikalreaktion mit wenig reaktiven Intermediaten ersetzt, wobei wiederum vielseitig einsetzbare Oxime als Zwischenprodukte entstünden. Die die in der Modellreaktion (Abb. 7) verwendeten Cobalt-Komplexe verstehen wir hierbei als „Proof of Concept“, da der Einsatz derartiger Metall-Komplexe die Gesamtstrategie sicher unnötig verteuern würden (siehe Ausblick).

### Substratbreite der Oximsynthese ausgehend von Fe(II)-DMSO-NO-Komplexen (e)

Die Oximsynthese ausgehend von Fe(II)-DMSO-NO-Komplexen zeichnet sich durch eine große Substratbreite aus.<sup>12</sup> Die bisher hergestellten Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Für diese Untersuchungen wurde reines Stickstoffmonoxid zur Herstellung der Fe(II)-DMSO-NO-Komplexe verwendet. Wie oben gezeigt, benötigt die Synthesemethode Abgasströme mit einem NO-Gehalt von etwa 10% um die Oxime **3** in Ausbeuten von etwa 40-50% zugänglich zu machen.

Tabelle 2. Substratbreite der Oximsynthese.

$$\text{R}^1\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2^+\text{BF}_4^- + \text{CH}_2=\text{CH-R}^2 \xrightarrow[\text{(DMSO-H}_2\text{O)}]{\text{Fe(II)-NO, Acetatpuffer}} \text{R}^1\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-N(R}^2\text{)}$$

Eintrag	Aryldiazoniumsalz <b>1</b> : R <sup>1</sup> =	Alken <b>2</b> : R <sup>2</sup> =	Oxim <b>3</b> (%) ( <i>E</i> : <i>Z</i> )
1	<b>1a</b> : <i>p</i> -NO <sub>2</sub>	<b>2a</b> : Ph	<b>3a</b> : 60 (10:1)
2	<b>1b</b> : H	<b>2a</b> : Ph	<b>3b</b> : 50 ( <i>E</i> )
3	<b>1a</b> : <i>p</i> -NO <sub>2</sub>	<b>2b</b> : CN	<b>3c</b> : 78 (1:1)
4	<b>1c</b> : <i>p</i> -Cl	<b>2b</b> : CN	<b>3d</b> : 71 (1:1)
5	<b>1a</b> : <i>p</i> -NO <sub>2</sub>	<b>2c</b> : CO <sub>2</sub> Me	<b>3e</b> : 84 ( <i>E</i> )
6	<b>1d</b> : <i>p</i> -CN	<b>2c</b> : CO <sub>2</sub> Me	<b>3f</b> : 82 ( <i>E</i> )
7	<b>1c</b> : <i>p</i> -Cl	<b>2c</b> : CO <sub>2</sub> Me	<b>3g</b> : 70 ( <i>E</i> )
8	<b>1e</b> : <i>p</i> -OMe	<b>2c</b> : CO <sub>2</sub> Me	<b>3h</b> : 55 ( <i>E</i> )
9	<b>1f</b> : <i>p</i> -F	<b>2c</b> : CO <sub>2</sub> Me	<b>3i</b> : 62 ( <i>E</i> )
10	<b>1g</b> : <i>p</i> -Br	<b>2c</b> : CO <sub>2</sub> Me	<b>3j</b> : 69 ( <i>E</i> )
11	<b>1h</b> : <i>o</i> -Cl	<b>2c</b> : CO <sub>2</sub> Me	<b>3k</b> : 59 ( <i>E</i> )
12	<b>1i</b> : <i>o</i> -Br	<b>2c</b> : CO <sub>2</sub> Me	<b>3l</b> : 70 ( <i>E</i> )
13	<b>1j</b> : <i>o</i> -F	<b>2c</b> : CO <sub>2</sub> Me	<b>3m</b> : 59 ( <i>E</i> )
14	<b>1k</b> : 3,4-(OMe) <sub>2</sub>	<b>2c</b> : CO <sub>2</sub> Me	<b>3n</b> : 63 ( <i>E</i> )
15	<b>1l</b> : <i>o</i> -OMe	<b>2c</b> : CO <sub>2</sub> Me	<b>3o</b> : 79 ( <i>E</i> )
16	<b>1m</b> : <i>p</i> -CO <sub>2</sub> Me	<b>2c</b> : CO <sub>2</sub> Me	<b>3p</b> : 55 ( <i>E</i> )
17	<b>1n</b> : <i>o</i> -CO <sub>2</sub> Me	<b>2c</b> : CO <sub>2</sub> Me	<b>3q</b> : 68 ( <i>E</i> )
18	<b>1o</b> : <i>m</i> -OMe	<b>2c</b> : CO <sub>2</sub> Me	<b>3r</b> : 48 ( <i>E</i> )
19	<b>1c</b> : <i>p</i> -Cl	<b>2d</b> : CO <sub>2</sub> Et	<b>3s</b> : 61 ( <i>E</i> )
20	<b>1c</b> : <i>p</i> -Cl	<b>2e</b> : CO <sub>2</sub> tBu	<b>3t</b> : 60 ( <i>E</i> )
21	<b>1c</b> : <i>p</i> -Cl	<b>2f</b> : CO <sub>2</sub> H	Spuren
22	<b>1c</b> : <i>p</i> -Cl	<b>2g</b> : CONMe <sub>2</sub>	<b>3u</b> : 44 ( <i>E</i> )

Es kann festgehalten werden, dass viele unterschiedliche Substituenten am Aromaten toleriert werden. Neben Acrylsäureestern **2c-e** sind Styrol (**2a**) und Acrylnitril (**2b**) die bevorzugt einzusetzenden Alkene. Die breite Durchführbarkeit der Reaktion mit Acrylsäureestern ist besonders wertvoll, da aus den entsprechenden Oximen diverse ringsubstituierte aromatische Aminosäuren zugänglich sind (s. unten).

### Synthese aliphatischer Oxime und Aminosäuren (f)

Vor dem Hintergrund, dass die radikalische Oximsynthese nur mit Abgasströmen mit einem NO-Gehalt von mindestens 10 Vol.-% sinnvoll durchgeführt werden kann, wurde dieser Punkt des Forschungsprogramms zurückgestellt. Stattdessen haben wir mit der Entwicklung einer

alternativen Verwertungsreaktion begonnen, die auch mit niedrigeren NO-Gehalten im Gasstrom auskommt (Nitrohydroxylierung, siehe unten).

### Nebenprodukte der Oximsynthese (g)

Die wesentlichen Nebenprodukte der Oximsynthese sind die aus der H-Abstraktion des Arylradikals hervorgehenden Aromaten.<sup>16</sup> Beispielsweise entsteht in Reaktionen mit dem 4-Chlorphenyldiazoniumsalz auch Chlorbenzol. Wegen des meist geringen Siedepunktes dieser Nebenprodukte können sie allerdings leicht durch Destillation abgetrennt werden.

Schwieriger ist die Abtrennung von Oligomeren, die aus der mehrfachen Addition an das eingesetzte Alken hervorgehen. Derartige Verbindungen werden vor allem dann beobachtet, wenn mit niedrigen NO-Gehalten gearbeitet wird, da in diesen Fällen nicht genügend NO zur Produktbildung zur Verfügung steht. Das anfänglich gebildete Addukt **6** aus Arylradikal und Alken wird in diesem Fall nicht wie gewünscht von NO abgefangen, sondern es addiert an ein oder mehrere weitere Alkene, woraus sich schließlich die Oligomere ergeben (Abb. 8).

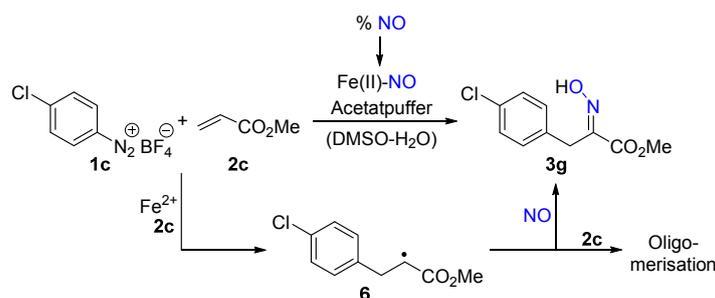


Abbildung 8. Konkurrenz von Produktbildung und Oligomerisierung.

Aufgrund des hohen Molekulargewichtes der Oligomere ist eine Abtrennung mittels Destillation unmöglich. Die aktuell am aussichtsreichsten erscheinende Variante besteht darin, aus dem Produktgemisch von Oxim und Oligomeren das Oxim zunächst reduktiv zum Aminosäureester umzusetzen, wobei die Oligomere weitgehend unverändert bleiben. Bedingt durch die Basizität der Aminosäureester können diese dann leicht durch wässrige Extraktion von den Oligomeren getrennt werden.

### Recycling der DMSO-Lösung und der Eisensalze (h)

Nach den bisherigen Versuchsvorschriften wurde die aus der Oximsynthese unmittelbar hervorgehende Reaktionslösung zunächst mit Wasser verdünnt, um eine Extraktion der Oxime mit organischen Lösungsmitteln wie Ethylacetat zu ermöglichen. Dieses Vorgehen hat hinsichtlich einer möglichen industriellen Anwendung allerdings zwei Nachteile. Erstens wird die wässrige eisen(II)-haltige DMSO-Lösung durch die Wasserzugabe weiter verdünnt, wodurch sie nicht mehr direkt für eine weitere Reaktion einsetzbar ist. Zweitens gelangt durch

die Extraktion mit Ethylacetat ein Teil des DMSO in die organische Phase, was eine direkte Reduktion der Oxime zu Aminosäureestern erschwert und einen aufwändigeren Destillations-schritt notwendig macht. Versuche zur Extraktion der Oxime mit unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Diethylether ließen aufgrund der doch beachtlichen Polarität der Produkte allerdings nicht immer eine vollständige Extraktion zu.

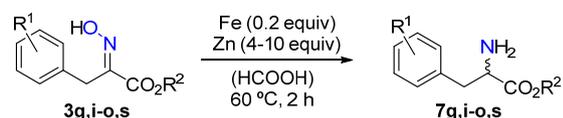
Betrachtet man die destillative Abtrennung eines durch Extraktion mit Ethylacetat gewonnenen Rohprodukts genauer, so kann das unumgesetzte Alken wegen seiner Flüchtigkeit sehr einfach wiedergewonnen werden. Die Entfernung des DMSO erfordert dagegen eine längere Destillation bei vergleichsweise niedrigen Drücken. Versuche zur Regenerierung der in der Wasserphase verbliebenen Eisen(III)-ionen haben wir wegen der im Verfahren notwendigen, hohen NO-Konzentration (siehe Punkt (b), oben) zurückgestellt.

Der aus den bisherigen Projektergebnissen gewonnene Eindruck, dass die Entstickungs-basierte Oximsynthese nur schwer wirtschaftlich umsetzbar sein wird, bestätigte sich auch in einer Diskussion der Ergebnisse mit Herrn Prof. Andreas Jess (Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth).

### Umwandlung der Oxime in Aminosäuren (i)

Die Umwandlung der Oxime **3** in Aminosäureester **7** wurde an mehreren Beispielreaktionen untersucht, deren Ergebnisse in Tabelle 3 zusammengefasst sind.

Tabelle 3. Reduktion von Oximen **3** zu Aminosäureestern **7**.



Eintrag	Oxim 3: R <sup>1</sup> =	R <sup>2</sup> =	Aminosäureester 7 (%)
1	3g: <i>p</i> -Cl	Me	7g: 96
2	3i: <i>p</i> -F	Me	7i: 75
3	3j: <i>p</i> -Br	Me	7j: 92
4	3k: <i>o</i> -Cl	Me	7k: 68
5	3l: <i>o</i> -Br	Me	7l: 95
6	3m: <i>o</i> -F	Me	7m: 93
7	3n: 3,4-(OMe) <sub>2</sub>	Me	7n: 67
8	3o: <i>o</i> -OMe	Me	7o: 68
9	3s: <i>p</i> -Cl	Et	7s: 89

Alternative Syntheserouten zu den in Tabelle 3 aufgeführten Aminosäureestern **7** sind wesentlich aufwändiger durchzuführen. Beispielsweise müssen geschützte Glycinderivate<sup>17</sup> oder Acetamidomalonate<sup>18</sup> mit meist schwer zugänglichen, ringsubstituierten Benzylhalogeniden alkyliert werden, oder Heck-artige Additionen von Arylhalogeniden an Acetamidoacrylate kommen zum Einsatz.<sup>19</sup> Die Heck-Reaktionen benötigen allerdings Palladiumkatalysatoren und tolerieren deswegen Chlor-, Brom und Iodsubstituenten am Aromaten oft



Im Rahmen unserer Untersuchungen konnten wir zunächst zeigen, dass bestimmte radikalische Alkylierungen von Ketoximen wahrscheinlich nur deshalb geringe Ausbeuten liefern, da der Additionsschritt des Radikals reversibel ist. Dies ist vor dem Hintergrund einer nachgeschalteten kinetischen Racematspaltung ein interessanter Befund, da auf diese Weise die unumgesetzte Aminosäure über eine radikalische Fragmentierung und eine erneute Addition racemisiert werden könnte. Die gewünschte Alkylierung gelang nach zahlreichen Versuchen unter unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen schließlich mit Trialkylzinkaten (Abb. 11).

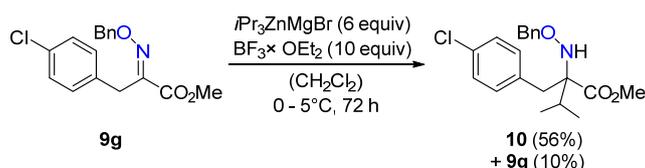


Abbildung 11. Synthese eines Aminosäurederivats mit quartärem Zentrum in  $\alpha$ -Position.

### Umwandlung der Oxime in Pyrrole

In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Dr. Jason Camp an der Universität Nottingham konnte zudem gezeigt werden, dass die aus der NO-Verwertung zugänglichen Oxime in einfacher Weise in hochsubstituierte Pyrrole **11** umgewandelt werden können, die für den Pharmabereich wertvolle Bausteine darstellen (Abb. 12).<sup>22</sup>

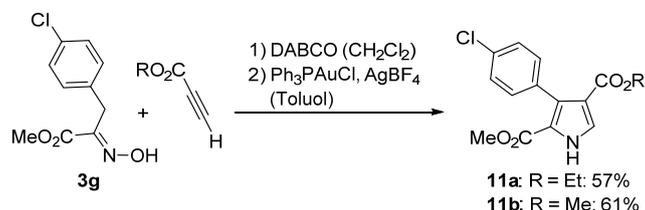


Abbildung 12. Umwandlung der Oxime in Pyrrole.

### Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse des 1. Projektabschnitts

- Die Oximsynthese (NO-Meerwein-Arylierung) unter Verwendung von Fe(II)-DMSO-NO-Komplexen besitzt eine große Substratbreite, jedoch sind NO-Gehalte im Gasstrom von mind. 10 Vol.-% zur Durchführung notwendig. Eine Anwendung wird sich deshalb auf industrielle Prozesse beschränken müssen, die Abgasströme mit entsprechend hohen NO-Gehalten generieren.
- Die Umwandlung der Oxime in Aminosäureester ist gut durchführbar.
- Aus den Oximen können zudem wertvolle Aminosäurederivate mit  $\alpha$ -quartären Zentren und Pyrrole gewonnen werden.

- In Modellreaktionen konnte erstmals gezeigt werden, dass NO auch aus Fe(II)-EDTA-NO-Komplexen nutzbar gemacht werden kann. Dies eröffnet vielfältige Möglichkeiten zur Abwandlung des bekannten BioDeNOx-Prozesses.
- Vorversuche zeigten, dass Gasströme mit niedrigen NO-Gehalten wirkungsvoll durch Nitrohydroxylierungsreaktionen gereinigt werden können. Diese alternative SynDeNOx-Strategie soll im 2. Projektabschnitt genauer betrachtet werden.

## **Einleitung und Motivation zum 2. Projektabschnitt (Monate 13-30)**

### **Verwertung von Abgasströmen mit niedrigem NO-Gehalt durch radikalische Nitrohydroxylierungsreaktionen**

Dieses neue Teilprojekt wurde vor dem Hintergrund begonnen, dass sich die NO-Meerwein-Arylierung zur Oximsynthese nur für relative große NO-Gehalte im Gasstrom als anwendbar erwiesen hatte (ca. 10 Vol.-% NO). Sollen dagegen kleine NO-Mengen nutzbar gemacht werden, so erschien es günstiger, diese durch längeren Kontakt mit dem im Gasstrom Sauerstoff zunächst in Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) umzuwandeln. Im Vergleich zu NO ist NO<sub>2</sub> ein deutlich reaktiveres Radikal, das leicht Additionsreaktionen an Alkene eingehen kann. Da aus dem Additionsschritt ein neues Alkylradikal hervorgeht, wird für eine erfolgreiche Synthese zudem ein weiterer Radikalabfänger benötigt. Diese Funktion müsste idealerweise von dem im Abgas vorhandenen Sauerstoff übernommen werden.

### **Bekannte Alkenfunktionalisierungen mit Stickstoffdioxid**

In Abbildung 13 sind bekannte Reaktionen zur Funktionalisierung von Alkenen zusammengefasst. Beispielsweise gelang Beller<sup>23</sup> die Nitrierung von Alkenen mit Stickstoffmonoxid in Gegenwart katalytischer Mengen von Sauerstoff (1). Studien von Suzuki<sup>24</sup> zeigten, dass die nachträgliche Behandlung eines unter Stickstoffdioxid erhaltenen, komplexen Produktgemisches mit Ozon hauptsächlich zur Bildung der isomeren Nitronitrate führt (2). Gibt man zum Reaktionsgemisch aus Distickstofftetroxid<sup>25,26</sup> und dem Alken zusätzlich Iod hinzu, so entstehen Nitroiodide als Primärprodukte, welche in Gegenwart von Basen in Nitroalkene umgewandelt werden können (3). Taniguchi<sup>27</sup> konnte zudem kürzlich zeigen, dass Nitroalkohole auch ausgehend von Alkylnitriten in Gegenwart von Sauerstoff zugänglich sind (4).

Alle bisher bekannten Alkenfunktionalisierungen mit Stickstoffdioxid haben jedoch gemeinsam, dass sie nicht unter Abgas-ähnlichen Bedingungen (d.h. mit kleinen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen) durchgeführt wurden.

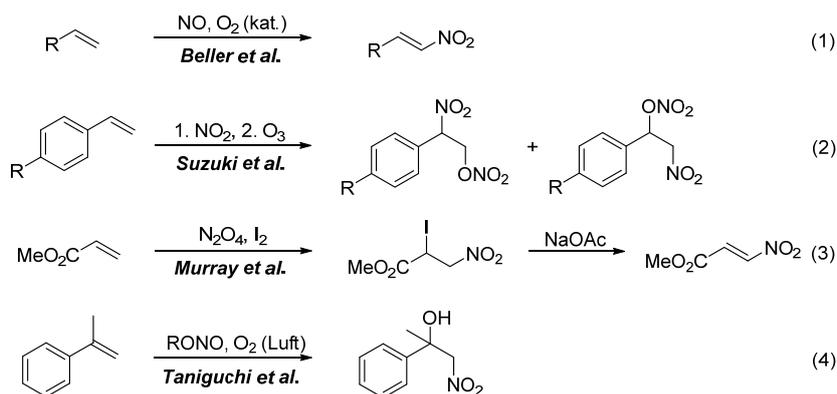


Abbildung 13. Bekannte Alkenfunktionalisierungen mit Stickstoffdioxid.

### Fragestellungen und Forschungsziele im zweiten Projektabschnitt (Monate 13-30)

- Evaluierung der radikalischen Nitrohydroxylierung als Reaktionsprinzip für einen SynDeNO<sub>x</sub>-Prozess
- Studien zur Produktverteilung bei hohen und niedrigen NO-Konzentrationen
- Variation der Reaktionsbedingungen und Apparaturen
- Übertragung der Nitrohydroxylierung in einen Modellreaktor (10-Liter-Maßstab),
- Versuche zur weiteren Umwandlung der Nitroalkohole und Nitroketone, z. B. in strukturell eng verwandte, pharmazeutisch bedeutende Derivate von Ephedrin

### Nitrohydroxylierung mit Stickstoffmonoxid in Luft in der Waschflasche

Erste Untersuchungen mit diesem einfachen Versuchsaufbau und verschiedenen Lösungsmitteln zeigten die gute Eignung von Ethylacetat als Solvens zur Nitrohydroxylierung von Styrol (**12**). Dies war vor allem vor dem Hintergrund erfreulich, dass Ethylacetat im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Dichlormethan oder Methanol auch unter Umweltgesichtspunkten positiv eingeordnet wird.<sup>28</sup>

Zudem ergaben Versuchsreihen mit verschiedenen NO-Konzentrationen, dass die Nitrohydroxylierung nicht nur mit geringen NO-Gehalten im Luftstrom (1 Vol.-% und geringer) durchgeführt werden kann, sondern dass dabei auch nur die gewünschten Reaktionsprodukte **13-15** erhalten werden. Die Produkte **13-15** sind deshalb interessant, da sie im Unterschied zum isomeren Nitronitrat **16** durch Reduktion in den vielseitig einsetzbaren Aminoalkohol **17** umwandelbar sind. Die Polymerisation von Styrol, die als Nebenreaktion ebenfalls denkbar ist, wurde in keinem der Experimente in nennenswertem Ausmaß beobachtet.

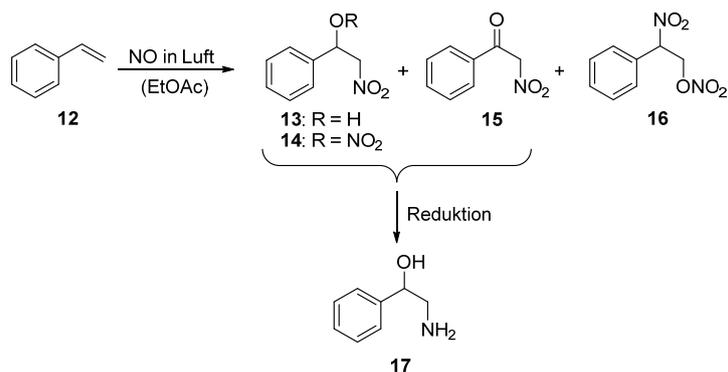


Abbildung 14. Produkte der Nitrohydroxylierung und deren weitere Verwendung.

Weitere Versuchsreihen bestätigten, dass die „Vorreaktionszeit“ von Stickstoffmonoxid mit Luft bei dieser Vorgehensweise eine zentrale Rolle spielt, da in dieser Reaktion das für die Alkenfunktionalisierung benötigte Stickstoffdioxid gebildet wird. Ein katalytischer Effekt der bei der Reaktion als Nebenprodukt gebildeten Salpetersäure konnte nicht beobachtet werden. Auch höhere Temperaturen des eingeleiteten Gasgemisches führten nur zu geringfügigen Abweichungen in der Produktverteilung.

Als generelle Schwäche dieses einfachen Versuchsaufbaus stellte sich jedoch die vergleichsweise kurze Kontaktzeit des Stickoxid-Luft-Gemisches mit der Styrol-haltigen Waschlösungen dar. In den Versuchen führte dies zu nur geringen Umsätzen des Styrols und ungenügender NO<sub>x</sub>-Absorption aus dem Gasstrom.

### Nitrohydroxylierung mit Stickstoffmonoxid in Luft im Mikroreaktor

Erste Hinweise darauf, dass die auf Styrol basierende SynDeNO<sub>x</sub>-Methode durch eine Verlängerung Kontaktzeit des NO<sub>x</sub>-haltigen Gasstromes mit der Waschlösung verbessert werden kann, konnten durch Versuche in Mikroreaktoren gesammelt werden. Derartige Versuchsaapparaturen eignen sich zwar nur bedingt zur Umsetzung großer Stoffmengen in kurzen Reaktionszeiten, jedoch werden sie in der Prozesstechnik häufig zur Simulation kontinuierlicher Verfahren herangezogen.

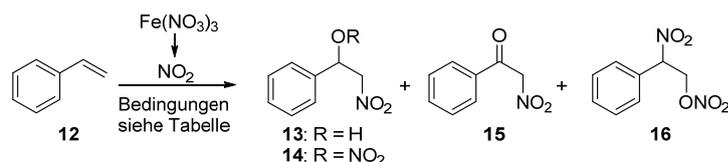
In den entsprechenden Versuchen mit Mikroreaktoren konnten nun bis zu 99% des im Gasstrom enthaltenen NO<sub>x</sub> entfernt werden. Da uns zu diesem Zeitpunkt im Projektverlauf der 10-Liter-Gaswäscher (s. unten) noch nicht zur Verfügung stand, untersuchten wir zwischenzeitlich noch eine weitere mögliche Variante des NO<sub>x</sub>-Recyclings.

### Verwertung von NO<sub>x</sub> über Nitratsalze als Zwischenprodukte

Grundlage für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen ist die bekannte Umwandlung von NO<sub>x</sub> aus Abgasen in anorganische Nitratsalze. Zudem wurde von Taniguchi<sup>29</sup> kürzlich eine Methode beschrieben, mittels der ausgehend von Eisen(III)-nitrat, Eisen(III)-chlorid und Styrol Nitrohalogenierungsprodukte erhalten werden können.

Vor diesem Hintergrund wollten wir untersuchen, ob Eisen(III)-nitrat in Gegenwart von Sauerstoff auch für die Nitrohydroxylierung von Styrol geeignet sein kann. Auf diese Weise könnte sich eine zweistufige Recyclingstrategie ergeben, in der NO<sub>x</sub> zunächst in Form eines Nitratsalzes gebunden wird, das dann in Nitrohydroxylierungsreaktionen einsetzbar ist. Ausgewählte Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4. Nitrohydroxylierung mit NO<sub>2</sub> aus Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> unter Luftsauerstoff.



Nr.	Bedingungen <sup>[a]</sup>	Ausbeute <b>13/14</b> (%)	Ausbeute <b>15</b> (%)	Ausbeute <b>16</b> (%)	Gesamt- ausbeute (%)
1	80°C	--/--	--	--	--
2	150°C, <sup>[b]</sup> ½ h	9/4	0	9	22
3	150°C, <sup>[b]</sup> 1 h	13/5	0	4	22
4	150°C, <sup>[b]</sup> 2 h	4/2	--	--	6
5	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3 Äq.), 150°C, <sup>[b]</sup> ¼ h	13/4	--	15	32
6	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (2 Äq.), 150°C, <sup>[b]</sup> ½ h	21/8	--	25	54

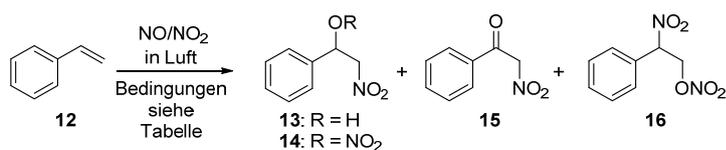
[a] Standardbedingungen: Styrol (**12**) (5.28 mmol, 1 Äquiv.), Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (6.34 mmol, 1.2 Äquiv.), CH<sub>3</sub>CN (26 mL), 1 h, unter Luftsauerstoff.  
[b] 1,2-Dichlorbenzol (5 mL) als Lsm.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass zur Nitrohydroxylierung von Styrol ausgehend von Eisen(III)-nitrat vergleichsweise hohe Temperaturen notwendig sind. Bei diesen Temperaturen wird allerdings bereits eine Zersetzung der Produkte beobachtet (Versuche 2-4). Zwar lässt sich die Gesamtausbeute bezüglich Styrol mit kürzeren Reaktionszeiten und größeren Mengen an Eisen(III)-nitrat steigern (Versuche 5 und 6), jedoch leidet darunter die Effizienz der Gesamtstrategie. Ein weiterer Nachteil der Methode ist der vergleichsweise hohe Anteil des Nitronitrats **16**, welches nicht in den gewünschten Aminoalkohol **17** umgewandelt werden kann (Abb. 14).

### Nitrohydroxylierung von Styrol im Rundkolben mit langer Kontaktzeit

Um bessere Einblicke in den Reaktionsverlauf der Nitrohydroxylierung bei längerer Kontaktzeit zu gewinnen, haben wir zwischenzeitlich weitere Versuchsreihen im Rundkolben durchgeführt. Speziell war dabei von Interesse, ob die gewünschten Produkte **13-15** auch bei Raumtemperatur empfindlich gegenüber den Reaktionsbedingungen sein könnten. In diesem Fall müssten lange Reaktionszeiten vermieden werden.

Tabelle 5. Optimierung der Reaktionsbedingungen der Nitrohydroxylierung.



Nr.	Bedingungen <sup>[a]</sup>	Ausbeute 13/14 (%)	Ausbeute 15 (%)	Ausbeute 16 (%)	Gesamt- ausbeute (%)
1	r.t., 4 h	21/12	2	23	58
2	r.t., ½ h	32/22	3	35	92
3	r.t., ¼ h	27/20	6	29	82
4	0°C, ½ h	25/14	5	27	71
5	r.t., trockenes EtOAc, ½ h	17/9	5	22	53

[a] Standardbedingungen: Styrol (1 mmol), NO (5 mmol, 112 mL), EtOAc (5 ml), Luft im 250 mL Rundkolben.

Die in Tabelle 5 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass längere Reaktionszeiten tatsächlich zu verminderten Ausbeuten führen (Versuche 1-3). Tiefere Temperaturen und die Verwendung von trockenem Ethylacetat führten zu keiner Verbesserung (Versuche 4 und 5). Da in vielen Publikationen über Alkenfunktionalisierungen mit Stickstoffdioxid auf die mäßige Reproduzierbarkeit der Versuche hingewiesen wird, haben wir den besten Versuch aus Tabelle 5 (Versuch Nr. 2) achtmal wiederholt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 15 zusammengefasst.

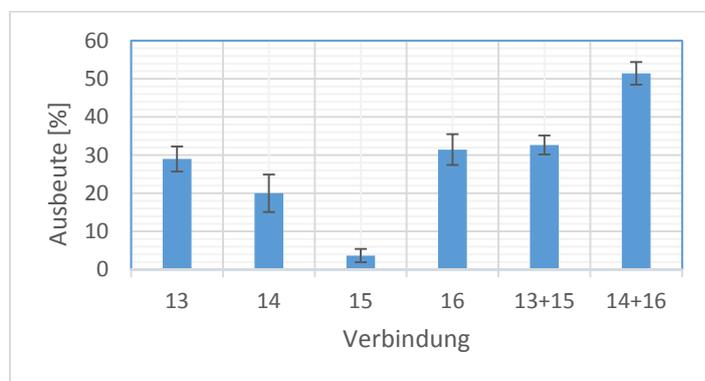
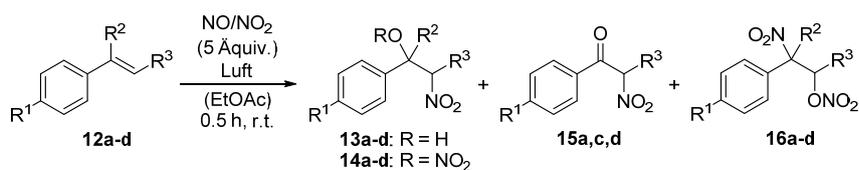


Abbildung 15. Reproduzierbarkeit der Nitrohydroxylierung von Styrol mit Stickoxiden unter Luftsauerstoff (mit Standardabweichungen).

Dabei wurde deutlich, dass die Ausbeuten alle Produkte **13-16** gewissen Schwankungen unterworfen sind. Interessanterweise zeigen die kombinierten Ausbeuten von **13** und **15**, sowie die von **14** und **16**, aber deutlich geringere Standardabweichungen. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Bildung dieser Produkte über den Reaktionsmechanismus aneinander gekoppelt ist (s. unten).

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen (Tabelle 5, Nr. 2) wurden zudem Versuche mit substituierten Styrolen durchgeführt (Tabelle 6).

Tabelle 6. Studien zur Substratbreite der Nitrohydroxylierung.



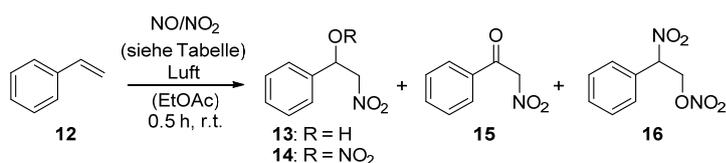
Nr.	Styrol <b>12,12a-d</b>	Ausbeute <b>13/14</b> (%)	Ausbeute <b>15</b> (%)	Ausbeute <b>16</b> (%)	Gesamt- ausbeute (%)	Ausbeute <b>13-15</b> (%)
1		32/22	3	35	92	57
2		25/18	3	21	67	46
3		48/15	--	37	100	63
4		11/8 <i>syn</i> 13/11 <i>anti</i>	2	13 <i>syn</i> 13 <i>anti</i>	71	45
5		8/10 <i>syn</i> 10/11 <i>anti</i>	--	10 <i>syn</i> 12 <i>anti</i>	61	39

[a] Reaktionsbedingungen: Styrol **1,1a-1d** (1 mmol), NO (5 mmol), EtOAc (5 ml), RT, ½ h, 250 mL Rundkolben.

Die besten Ausbeuten konnten hierbei mit  $\alpha$ -Methylstyrol (**12b**) erhalten werden. Etwas niedrigere Ausbeuten wurden mit den  $\beta$ -substituierten Styrolen **12c** und **12d** erzielt, was mit dem radikalischen Reaktionsmechanismus insgesamt aber in Übereinstimmung ist.

Um zukünftig eine breite Anwendung der Nitrohydroxylierung in Recyclingprozessen für Stickoxide zu ermöglichen, muss die Durchführbarkeit der Reaktion bei niedrigen NO-Konzentrationen zwingend gegeben sein. Ausgehend von den Standardbedingungen der zuvor beschriebenen Reaktionen im Rundkolben wurden deshalb die NO<sub>x</sub>-Konzentration schrittweise von 37 Vol.-% auf 0.75 Vol.-% in Luft verringert. Die in Tabelle 7 zusammengefassten Ergebnisse zeigen dabei einen erfreulichen Trend, welcher darin besteht, dass das unerwünschte Nitrohydroxylierungsprodukt **16** bei niedrigen Konzentrationen nicht oder kaum mehr gebildet wird. Zudem konnten mit diesem einfachen Versuchsaufbau bereits vergleichsweise gute Werte für die NO<sub>x</sub>-Rückgewinnung realisiert werden.

Tabelle 7. Nitrohydroxylierung von Styrol bei niedrigeren Konzentrationen der Stickoxide.



Nr.	Bedingungen <sup>[a]</sup>	Ausbeute <b>13/14</b> (%)	Ausbeute <b>15</b> (%)	Ausbeute <b>16</b> (%)	Gesamt- ausbeute (%)	NO <sub>x</sub> Rückgewin- nung (%)	NO <sub>x</sub> Vol.-% in Luft
1	NO (5 eq.)	32/22	3	35	92	-	37
2	NO (4 eq.)	30/16	4	29	79	-	30
3	NO (3 eq.)	28/15	5	27	75	-	22
4	NO (2 eq.)	19/17	11	19	66	-	15
5	NO (1 eq.)	13/15	10	10	48	68	7.5
6	NO (0.5 eq.)	6.3/6.3	15	1.7	29 (58) <sup>[b]</sup>	75	3.7
7	NO (0.1 eq.)	0.8/1.9	1.4	--	4.1 (41) <sup>[b]</sup>	59	0.75

[a] Reaktionsbedingungen: Styrol (**1**) (1 mmol), NO (siehe Tabelle), EtOAc (5 ml), RT, ½ h, 250 mL Rundkolben. [b] Ausbeute bzgl. NO unter Annahme einer einfachen Addition des NO<sub>2</sub> Radikals an Styrol.

Aus den zuvor beschriebenen Versuchsreihen konnten einige Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen gezogen werden (Abb. 16). Wird die Nitrohydroxylierung bei hohen Konzentrationen durchgeführt, so erfolgt die Funktionalisierung auch über das Dimer Distickstofftetroxid,<sup>25,26</sup> und es werden nach Oxidation mit Sauerstoff die beiden isomeren Nitronitrate **14** und **16** gebildet. Bei niedrigen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen ist dagegen Stickstoffdioxid das entscheidende reaktive Intermediat, welches mit Styrol schnell und selektiv zum Benzylradikal **18** reagiert. Folgereaktionen unter Beteiligung von Sauerstoff führen dann zum Nitroalkohol **13** sowie zum Nitroketon **15**. Da bei niedrigen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen auch die Bildung des Nitronitrats **14** beobachtet wird, muss die Umwandlung von **13** oder Hydroperoxid **19** unter den gewählten Reaktionsbedingungen möglich sein. Wir nehmen an, dass daran die als Nebenprodukt gebildete Salpetersäure beteiligt ist.

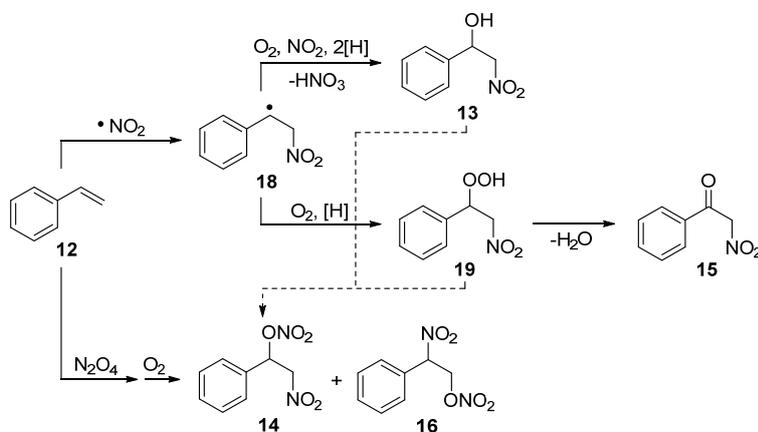


Abbildung 16. Reaktionsmechanismen der Nitrohydroxylierung.

### Nitrohydroxylierung im 10-Liter-Gaswäscher

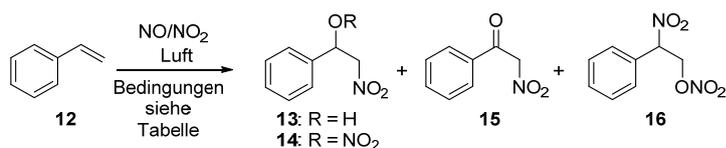
Die abschließenden Versuche zur Nitrohydroxylierung wurden in einem 10-Liter-Gaswäscher der Firma Büchi durchgeführt, der für Gasströme von 2.5 bis 7.5 Liter/Minute ausgelegt ist (Abbildung 17). Basierend auf den Vorversuchen kam eine aus Styrol und Ethylacetat bestehende Waschlösung zum Einsatz. Sie wurde über eine ca. 80 cm lange, mit Rashig-Ringen befüllte Kolonne gepumpt, durch die im Gegenstrom das NO<sub>x</sub>-haltige Gas strömte. Als Standardbedingungen wurde eine Waschlösung aus 11.5 Milliliter (100 mmol) Styrol in 4.0 Liter Ethylacetat gewählt.

Um dem zu reinigenden Luftstrom gezielt und in genau kontrollierbarer Menge Stickstoffdioxid hinzuzufügen, wurde eine anorganische Herstellungsmethode ausgehend von Kupferpulver und Salpetersäure angewandt.<sup>30</sup> Die Ergebnisse einer ersten Versuchsreihe sind in Tabelle 8 zusammengefasst.



Abbildung 17. 10-Liter-Gaswäscher der Firma Büchi.

Tabelle 8. Ergebnisse der Versuche im 10-Liter-Gaswäscher.



Nr.	NO <sub>2</sub> (mmol) <sup>[a]</sup>	Ausbeute <b>13/14</b> (%)	Ausbeute <b>15</b> (%)	Ausbeute <b>16</b> (%)	Gesamtausbeute (%)	HNO <sub>3</sub> (mmol) <sup>[b]</sup>	NO <sub>x</sub> Abfang (%)
1	50	11/2	16	--	29 (von max. 50%)	11	84
2	100	15/4	27	--	46	33	83
3	200	29/12	43	--	84	94	95

[a] Reaktionsbedingungen: Styrol (100 mmol, 11.5 mL), EtOAc (4.0 l), Einleitungszeit des NO<sub>x</sub>: 22.4 min, Gasstrom: 5 Liter Luft/Min. [b] Bestimmung mittels Titration der durch Extraktion gewonnenen Wasserphase.

In allen Versuchen konnte ein Großteil der im Abgas enthaltenen Stickoxide entfernt werden (83-95%). Hierbei wurde neben dem an Styrol gebundenen NO<sub>2</sub> auch die im Ethylacetat gelöste Salpetersäure berücksichtigt. Die Betrachtung der Produktverteilung zeigt, dass nur die gewünschten Reaktionsprodukte **13-15** entstehen. Zudem wurde keine Polymerisation des Styrols beobachtet. Erstaunlicherweise nimmt die NO<sub>x</sub>-Aufnahmefähigkeit des Gaswäschers bei hohen NO<sub>x</sub>-Mengen sogar zu. In Versuch 3 (Tabelle 8) wurde der Reaktor beispielsweise mit der doppelten NO<sub>2</sub>-Menge bezüglich des enthaltenen Styrols belastet, wobei eine hohe NO<sub>x</sub>-Abfangrate von 95% erzielt werden konnte. Eine mögliche Erklärung für diesen Trend könnte ein positiver Effekt sein, der auf der im Reaktionsverlauf entstehenden Salpetersäure beruht.

Eine erste Besprechung der Ergebnisse mit Herrn Dr. Schrickler (Firma Lufttechnik Bayreuth) bestätigte den vielversprechenden Charakter dieser neuen Entstickungsmethode.

In weiteren Versuchen konnte gezeigt werden, dass die Abtrennung der Reaktionsprodukte **13-15** leicht durch die gemeinsame destillative Entfernung des unumgesetzten Styrols und des Ethylacetats möglich ist. Da unser Styrol-basiertes NO<sub>x</sub>-Recyclingverfahren bevorzugt bei Raumtemperatur durchgeführt wird, Industrie- oder Kraftwerksabgase in der Realität aber meist mit höheren Temperaturen anfallen, wäre es beispielsweise denkbar, die für die Destillation notwendige Energie aus der Kühlung des Abgases zu gewinnen.

Die Restmenge des im destillativ abgetrennten Ethylacetat enthaltenen Styrols konnte nach Aufstellung einer Kalibriergeraden mittels UV-Spektroskopie bestimmt werden. Die Waschlösung lässt sich somit nach Destillation, Extraktion mit Wasser (zur Entfernung von Salpetersäure) und nach Ergänzung des Styrols ohne weitere Verfahrensschritte wiederverwenden.

Eine weitere Trennung der Reaktionsprodukte **13-15** gelang durch Kristallisation. Auf diese Weise kann das Nitroketon **15** einfach und im Gramm-Maßstab (Abb. 18) vom Nitroalkohol **13** und vom Nitronitrat **14** abgetrennt werden.<sup>31</sup>



Abbildung 18. Aus der Nitrohydroxylierungsreaktion gewonnenes Nitroketon **15** nach Kristallisation.

### Versuche zur weiteren Umsetzung der Nitrohydroxylierungsprodukte

Versuche zur weiteren Umsetzung der Nitrohydroxylierungsprodukte haben wir bereits mit Produktgemischen durchgeführt, wie sie aus der Synthese im Rundkolben (Tabelle 5, Nr. 2) erhältlich waren. Hierbei zeigte sich, dass Gemische des Nitroalkohols **13** und Nitronitrats **14** mittels Hydrierung in guten Ausbeuten in den Aminoalkohol **17** umgewandelt werden können (Abb. 19). Das unerwünschte, isomere Nitronitrat **16** wird im Unterschied dazu erst nach Eliminierung von Salpetersäure zum Amin **20** reduziert. Diese Beobachtungen bestätigten sich in Versuchen mit den Nitrohydroxylierungsprodukten **13c**, **14c** und **16c**, die ausgehend von  $\beta$ -Methylstyrol (**12c**) erhalten worden waren (Tabelle 6).

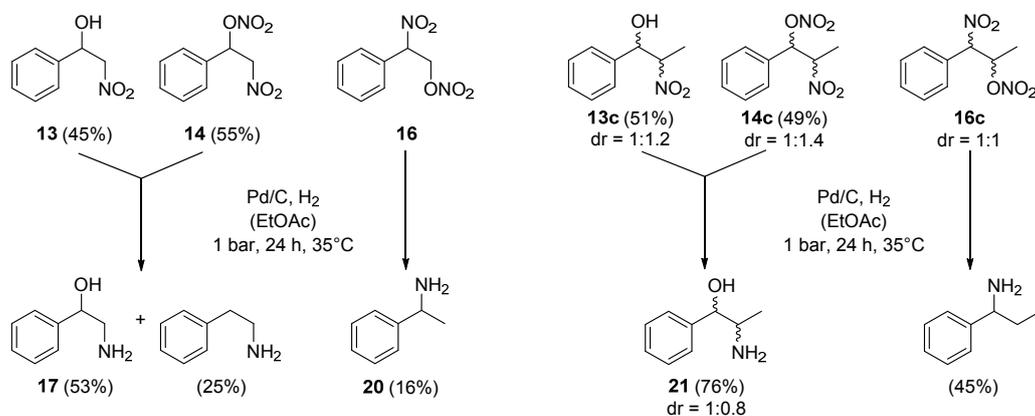


Abbildung 19. Reduktion der Nitrohydroxylierungsprodukte zu Aminoalkoholen und Arylalkylaminen.

Die Aminoalkohole (*R*)- und (*S*)-**17** stellen nach Trennung der Enantiomere<sup>32</sup> wertvolle Chemikalien dar, für die Preise von 52 bis 510 €/Gramm angegeben werden.<sup>33</sup> Der Aminoalkohol **21** beinhaltet (*1R,2S*)-Norephedrin (71.50 € / 10 g), (*1S,2R*)-Norephedrin (121.50 € / 10 g), (*1S,2S*)-Norpseudoephedrin (130 € / 5 mg) und (*1R,2R*)-Norpseudoephedrin (95.90 € / 500 mg).<sup>27</sup>

## **Zusammenfassung des 2. Projektabschnitts**

Im 2. Projektabschnitt konnte mit der Nitrohydroxylierung eine SynDeNO<sub>x</sub>-Methode gefunden werden, die nun auch für geringere NO<sub>x</sub>-Mengen im Gasstrom geeignet ist. Wesentliche Vorteile sind, dass keine Polymerisation von Styrol beobachtet wird und dass bei geringen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen nur drei Nitrohydroxylierungsprodukte gebildet werden, die zudem zu kommerziell verwertbaren Aminoalkoholen umgesetzt werden können. Des Weiteren ist die Rückführung der aus Styrol und umweltfreundlichem Ethylacetat bestehenden Reaktionslösung in den Prozess problemlos möglich.

Die Anwendbarkeit der Methode konnte schließlich in einem 10-Liter-Gaswäscher demonstriert werden, wobei bereits ohne weitere Optimierung der Bedingungen eine gute NO<sub>x</sub>-Abfangrate erzielt werden konnte.

## **Öffentlichkeitsarbeit, Veröffentlichungen und Vorträge**

### **Publikationen:**

#### **Fixation and recycling of nitrogen monoxide through carbonitrosation reactions**

C. de Salas, M. R. Heinrich, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2982-2987. (Open access)

#### **Oxidative nitration of styrenes for the recycling of low-concentrated nitrogen dioxide in air**

D. Hofmann, C. De Salas, M. R. Heinrich, *ChemSusChem* **2015**, angenommen.

#### **Capture and recycling of nitrogen monoxide through Fe<sup>II</sup>(EDTA)(NO) complexes**

C. de Salas, M. R. Heinrich, in Vorbereitung

### **Posterpräsentationen:**

#### **Radical Carbonitrosation and Recycling of the Waste Gas Nitrogen Monoxide**

C. de Salas, M. R. Heinrich, *Gordon Research Conference: Green Chemistry*, Lucca, Italy, (21<sup>st</sup> - 27<sup>th</sup> July, **2012**)

#### **Radical Carbonitrosation and Recycling of the Waste Gas Nitrogen Monoxide**

C. de Salas, M. R. Heinrich, *2nd International Symposium on Green Chemistry Renewable carbon and Eco-Efficient Processes*, La Rochelle, France, (21<sup>st</sup> - 24<sup>th</sup> May, **2013**)

#### **Radical Carbonitrosation and Recycling of the Waste Gas Nitrogen Monoxide**

C. de Salas, M. R. Heinrich, *17th Annual Green Chemistry and Engineering Conference*, Maryland, USA, (18<sup>th</sup> - 20<sup>th</sup> June, **2013**)

### **Vorträge:**

#### **Recycling of the Waste Gas Nitrogen Monoxide through Radical Reactions**

C. de Salas, M. R. Heinrich, *GSMS Winterschool*, Kirchberg, Austria, (27<sup>th</sup> February, **2013**)

### **Synthesis of pharmaceuticals combined with the denitrification of waste gases**

C. de Salas, M. R. Heinrich, *2nd International Symposium on Green Chemistry Renewable carbon and Eco-Efficient Processes*, La Rochelle, France, (21<sup>st</sup> - 24<sup>th</sup> May, **2013**)

### **Oxidative Nitration of Styrenes with Nitrogen Oxides in Air to Combine Denitrification and Organic Synthesis**

D. Hofmann, C. de Salas, M. R. Heinrich, *3rd International Symposium on Green Chemistry*, La Rochelle, France, (3<sup>rd</sup> - 7<sup>th</sup> May, **2015**)

### **Auszeichnung und Preise für Frau Cristina de Salas:**

Reisestipendium der GDCh zur Gordon Research Conference: Green Chemistry **2012**.

Kenneth G. Hancock Student Memorial Award **2013** der American Chemical Society.

### **Gesamtfazit zum Projekt**

Innerhalb dieses Forschungsprojektes wurden drei unterschiedlich Prozesse studiert, mit denen eine Entstickung von Abgasen an die Synthese von Feinchemikalien gekoppelt werden kann. Die zu Projektbeginn favorisierte Methode der Oxim- und Aminosäuresynthese, in der Stickstoffmonoxid zunächst durch Bindung an Eisen(II)-DMSO-Komplexe aus dem Gasstrom entfernt wird, stellte sich nur für hohe NO-Konzentrationen im Gasstrom als geeignet heraus. Im Zusammenhang mit der aus dem BioDeNOx-Prozess bekannten, effektiveren Entfernung von NO mittels Eisen(II)-EDTA-Komplexen konnten wir im Sinne eines „Proof of Principle“ zeigen, dass derartig gebundenes Stickstoffmonoxid über Reaktionen mit weniger reaktiven Benzylradikale nutzbar gemacht werden kann.

Als aussichtsreichste Methode zur Abgasreinigung in Kombination mit chemischer Synthese stellt sich aktuell die Nitrohydroxylierung von Styrol in Ethylacetat dar. Dieses Verfahren eignet sich auch für kleine NO<sub>2</sub>-Konzentration im Gasstrom wobei in einer metallfreien Reaktion einfach weiterverwertbare Reaktionsprodukte erhalten werden. Die Anwendbarkeit der Methode konnte bereits in einem 10-Liter-Gaswäscher demonstriert werden.

### **Ausblick**

Der Fokus der aktuell laufenden Forschungsarbeiten liegt auf der Optimierung der Nitrohydroxylierungsreaktion im 10-Liter-Reaktor. Wichtige Fragestellungen sind dabei die Flüchtigkeit des Lösungsmittels Ethylacetat, das gegebenenfalls durch ebenfalls umweltfreundliches Butylacetat ersetzt werden könnte, und die Leistungsfähigkeit des Verfahrens im Zusammenhang mit realen Abgasen. Hierzu wollen wir den Reaktor zur Entstickung von Abgasen nutzen, die wir in einem tatsächlichen Verbrennungsprozess generieren.

Ziel der Arbeiten ist die Publikation der Ergebnisse in einer Zeitschrift für chemische Verfahrenstechnik, um die Methode damit Wissenschaftlern aus der Industrie vorzustellen.

In die weitere Entwicklung der Entstickungsmethode sollen zudem Herr Prof. Andreas Jess (Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth), Herr Prof. Wolfgang Arlt (Verfahrenstechnik, Universität Erlangen-Nürnberg) sowie Herr Dr. Bernd Schrickler (Firma Lufttechnik Bayreuth, LTB) beratend einbezogen werden.

### Literaturangaben

1. Y. Hu, K. Griffiths, P. R. Norton, *Surf. Sci.* **2009**, 603, 1740-1750.
2. M. T. Javed, N. Irfan, B. M. Gibbs, *J. Environmental Management* **2007**, 83, 251-289.
3. Siehe Homepage: [www.dge-wittenberg.com](http://www.dge-wittenberg.com).
4. a) B. Somnath, *Chem. Eng. Commun.* **2007**, 194, 1374–1395; b) J. B. Joshi, *Chem. Eng. Commun.* **1985**, 33, 1–92; c) J. A. Patwardhan, J. B. Joshi, J. B. *AIChE J.* **2003**, 49, 2728–2748.
5. C. J. Buisman, H. Dijkman, P. L. Verbaak, A. J. Den Hartog, *Process for purifying flue gas containing nitrogen oxides*, US Patent US5891408, **1999**.
6. a) J. F. Demmink, I. C. F. van Gils, A. A. C. M. Beenackers, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 4914-4927; b) F. Gambardella, J. G. M. Winkelman, H. J. Heeres, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61, 6880-6891.
7. a) T. Schnepfenseieper, S. Finkler, A. Czap, R. van Eldik, M. Heus, P. Nieuwenhuizen, C. Wreesmann, W. Abma, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 49, 1-501; b) T. Schnepfenseieper, A. Wanat, G. Stochel, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2565-2573; c) J. Maigut, R. Meier, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6314-6321.
8. A. Wanat, T. Schnepfenseieper, G. Stochel, R. van Eldik, E. Bill, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4-10.
9. In der BioDeNO<sub>x</sub>-Pilotanlage wurden aus Abgasströmen mit 100-150 ppm NO<sub>x</sub>-Gehalt 90 bis 99% des NO<sub>x</sub> entfernt: R. Kumaraswamy, U. van Dongen, J. G. Kuenen, W. Abma, M. C. M. van Loosdrecht, G. Muyzer, *Appl. Environ. Microbiol.* **2005**, 71, 6345-6352.
10. a) N. Li, Y. Zhang, Y. Li, M. Chen, X. Dong, J. Zhou, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2013**, 88, 311–316; b) P. van der Maas, I. Manconi, B. Klapwijk, P. Lens, *Biotechnol. Bioeng.* **2008**, 100, 1099–1107; c) P. van der Maas, P. van den Brink, S. Utomo, B. Klapwijk, P. Lens, *Biotechnol. Bioeng.* **2006**, 94, 575–584; d) P. van der Maas, L. Harmsen, S. Weelink, B. Klapwijk, P. Lens, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2004**, 79, 835–840.
11. C. de Salas, O. Blank, M. R. Heinrich, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 9306–9310.
12. C. de Salas, M. R. Heinrich, *Green Chem.* **2014**, 16, 2982-2987.

13. M. Yasuda, N. Tsugita, K. Ito, S. Yamauchi, W. R. Glomm, I. Tsuji, H. Asano, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 1840–1846.
14. C. de Salas, M. R. Heinrich, in Vorbereitung.
15. T. Okamoto, S. Oka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 289.
16. C. Galli, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 765–792.
17. Y.-N. Zhang, W. Zhang, D. Hong, L. Shi, Q. Shen, J.-Y. Li, J. Li, L.-H. Hu, *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 8697–8705
18. E. Specker, J. Boettcher, A. Heine, C. A. Sottriffer, H. Lilie, A. Schoop, G. Müller, N. Griebenow, G. Klebe, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 6607–6619
19. B. G. Szczepankiewicz, G. Liu, P. J. Hajduk, C. Abad-Zapatero, Z. Pei, Z. Xin, T. H. Lubben, J. M. Trevillyan, M. A. Stashko, S. J. Ballaron, H. Liang, F. Huang, C. W. Hutchins, S. W. Fesik, M. R. Jirousek, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4087–4096
20. a) D. A. Schichl, S. Enthaler, W. Holla, T. Riermeier, U. Kragl, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3506–3512; b) M. J. Hateley, D. A. Schichl, C. Fischer, M. Beller, *Synlett* **2001**, 25–28.
21. C. A. Maryanoff, L. Scott, R. D. Shah and F. J. Villani Jr. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3247–3250.
22. S. Ngwerume, J. E. Camp, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6271–6274.
23. I. Jovel, S. Prateeptongkum, R. Jackstell, N. Vogl, C. Weckbecker, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2493–2497.
24. H. Suzuki, T. Mori, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6498–6502.
25. J. E. McMurray, J. H. Musser, I. Fleming, J. Furtunak, C. Nubling, *Org. Synth.* **1988**, *Collect. Vol. 6*, 799.
26. a) S. Goldstein, G. Czapski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12078–12084; b) P. Gray, A. D. Yoffe, *Chem. Rev.* **1995**, *55*, 1069–1154; c) C. C. Addison, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 21–39.
27. T. Taniguchi, A. Yajima, H. Ishibashi, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2643–2647.
28. D. Prat, O. Pardigon, H.-W. Flemming, S. Letestu, V. Ducandas, P. Isnard, E. Guntrum, T. Senac, S. Ruisseau, P. Cruciani, P. Hosek, *Org. Proc. Res. Dev.* **2013**, *17*, 1517–1525.
29. T. Taniguchi, T. Fujii, H. Ishibashi, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8126–8132
30. Holleman-Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, **1995**.
31. M. Takamoto, H. Kurouchi, Y. Otani, T. Ohwada, *Synthesis* **2009**, 4129–4136.
32. V. Prelog, S. Mutak, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2274–2278.
33. Entnommen aus den Chemikalienkatalogen von Sigma-Aldrich und AlfaAesar.