

# Synthese von Zwischenprodukten durch rhodiumkatalysierte Hydroformylierung

Von Hardo Siegel und Walter Himmele<sup>[\*]</sup>

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Unter Hydroformylierung (Oxo-Reaktion) versteht man die Umsetzung von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Aldehyden. Rhodium als Katalysator ist dabei um drei bis vier Größenordnungen aktiver als das üblicherweise verwendete Cobalt. Mit speziellen Rhodiumverbindungen, z. B. Di- $\mu$ -chlorbis( $\eta$ -1,5-cyclooctadien)dirhodium  $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ , gelingen in Gegenwart chiraler Phosphane sogar asymmetrische Hydroformylierungen; für industrielle Anwendungen ist allerdings die Enantiomerenreinheit der Produkte (20–30%) noch nicht hoch genug.

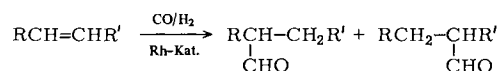
## 1. Einleitung

Die 1938 von Roelen erstmals mit Cobaltkatalysatoren durchgeführte Hydroformylierung oder Oxo-Reaktion hat sich zu einem großtechnisch ausgeübten Verfahren für die Herstellung von Aldehyden und Alkoholen aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff entwickelt<sup>[1]</sup>. Die Weltkapazität an Hydroformylierungs- und Folgeprodukten, allen voran *n*-Butanol und 2-Ethylhexanol, beträgt derzeit ca. 4,5 Mio t/a.

Auf dem Gebiet der homogenen Katalyse eröffneten sich in den letzten zehn Jahren neue Möglichkeiten, durch Anwendung gezielt aufgebauter Metallkomplexe mit den Methoden des Hochdrucks und der Katalyse höher veredelte Zwischenprodukte zu synthetisieren. Ein auch für den industriellen Bereich interessantes Beispiel ist die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung. Da Rhodium  $10^3$ - bis  $10^4$ -mal aktiver als Cobalt ist, können die Reaktionsparameter Druck und Temperatur breit variiert werden, so daß sich die Selektivität besser beeinflussen läßt. Ausgehend von Olefinen erhält man in meist hohen Ausbeuten Aldehyde, die sich nach bekannten, technisch ausgeübten Verfahren vielseitig umwandeln lassen, z. B. in Alkohole, Amine oder Säuren, und die außerdem bei C–C-Verknüpfungsreaktionen wie Kondensationen, Mannich-, Wittig- und Grignard-Reaktionen oder Ethinylierungen Verwendung finden.

## 2. Selektivität der Hydroformylierung mit Rhodiumkatalysatoren am Beispiel von Arylalkenen

Bei der katalytischen Hydroformylierung von Olefinen mit Rhodiumkomplexen kann die Formylgruppe grundsätzlich an jedem C-Atom der Doppelbindung eingebaut werden.



Wichtig für die Selektivität sind die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Substituenten R und R', die

Wahl der Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Druck, spezielle Komplexliganden sowie das Verhältnis Kohlenmonoxid zu Wasserstoff. Daneben können auch die bei jeder Hydroformylierung ablaufenden Nebenreaktionen wie Isomerisierung und Hydrierung die Selektivität beeinflussen.

Bei der Hydroformylierung mit Rhodiumkatalysatoren (100–700 bar, 70–150 °C, gegebenenfalls mit Komplexliganden am Rhodium (Molverhältnis <5:1) wird die Formylgruppe in der Regel am elektronenärmeren C-Atom eingebaut, wenn die elektronischen Eigenschaften der Substituenten an der Doppelbindung den Ausschlag geben. Überwiegen dagegen die sterischen Einflüsse, so tritt die Formylgruppe an demjenigen C-Atom der Doppelbindung ein, das durch die Substituenten sterisch am wenigsten abgeschirmt ist.

Besonders groß ist der Einfluß der Temperatur auf die Selektivität. Dies wird z. B. bei der Hydroformylierung von Eugenol (1) und Isoeugenol (2) deutlich<sup>[2]</sup> (Tabelle 1).



Tabelle 1. Eintritt der Formylgruppe in die Positionen a, b, c der Olefine (1) und (2) (in %).

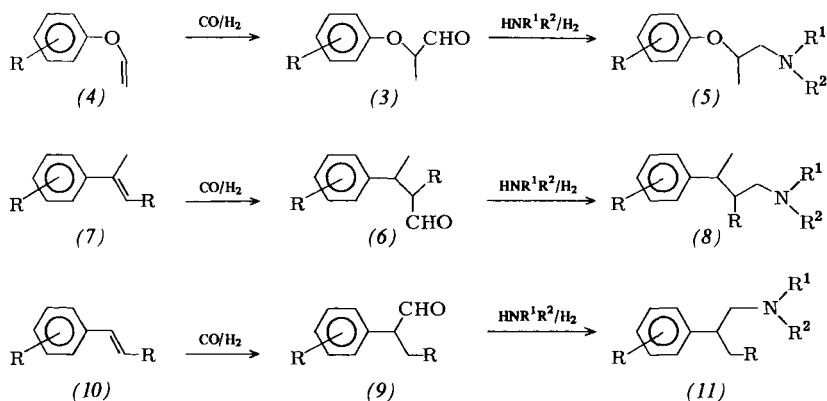
T [°C]	(1)			(2)		
	a	b	c	a	b	c
70	0	48	52	95	5	0
80	3	45	52	90	10	0
100	11	37	52	50	45	5
130	41	24	35	40	50	10

600 bar CO/H<sub>2</sub> = 1:1; 20 ppm Rh als  $[\text{RhCl}(\text{1,5-Cyclooctadien})]_2$ .

## 3. Zwischenprodukte für Wirkstoffsynthesen

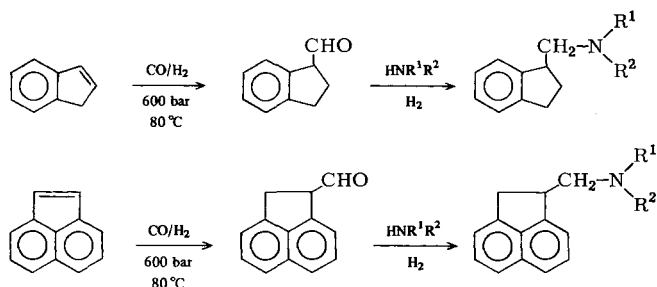
Einige Stoffklassen, die als Zwischenprodukte für die Synthese pharmakologisch wirksamer Amine interessieren, sind durch Hydroformylierung mit Rhodiumkatalysatoren besonders leicht zugänglich<sup>[3,4]</sup>. So dienen 2-Aryloxypropanale (3) aus Arylvinylothern (4) zur Synthese von Aryloxypropylaminen (5); 3-Arylbutanale (6) aus 2-Arylalkenen (7) werden für die Herstellung von 3-Arylbutylaminen (8) verwendet, und 2-Arylpropanale (9) aus 1-Arylalkenen (10) sind zur Synthese von  $\beta$ -Phenylpropylaminen (11) geeignet.

[\*] Dr. H. Siegel, Dr. W. Himmele  
Hauptlaboratorium der BASF Aktiengesellschaft  
D-6700 Ludwigshafen



Zur Erzielung einer hohen Selektivität bei der Hydroformylierung arbeitet man in allen Fällen bei 600–700 bar CO/H<sub>2</sub> und <100 °C mit Rhodiumkonzentrationen im ppm-Bereich.

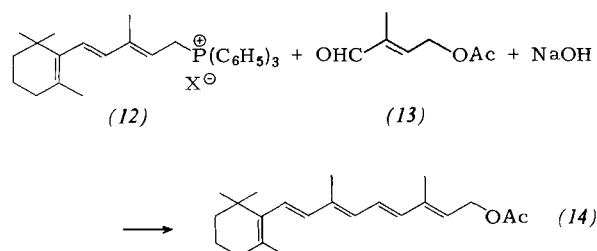
Modifizierte  $\beta$ -Phenylethylamine mit interessanten blutdruckenkenden Eigenschaften erhält man mit Rhodiumkatalysatoren durch Hydroformylierung von Inden<sup>[5]</sup> oder Acenaphthylen<sup>[6]</sup> und anschließende Umsetzung der Aldehyde mit Aminen<sup>[7,8]</sup>.



## 4. Zwischenprodukte für die Vitamin- und Terpenchemie

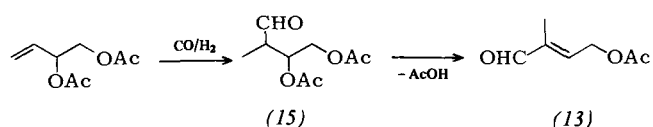
### 4.1. Ungesättigte Aldehyde aus 2-Alkenylacetaten

Bei der in der BASF ausgeübten technischen Vitamin-A-Synthese wird in einer Wittig-Reaktion das Ylid eines C<sub>15</sub>-Phosphoniumsalzes mit einem C<sub>5</sub>-Aldehyd umgesetzt<sup>[9]</sup>. Als C<sub>15</sub>-Stück dient ein aus Vinyl- $\beta$ -jonol<sup>[10]</sup> und Triphenylphosphan in Gegenwart einer Säure hergestelltes Phosphoniumsalz<sup>[11]</sup> (12), als C<sub>5</sub>-Stück *trans*-(3-Formyl-2-butenyl)acetat (13). Die Synthese führt in Gegenwart einer Base direkt zum Vitamin-A-Acetat (14).



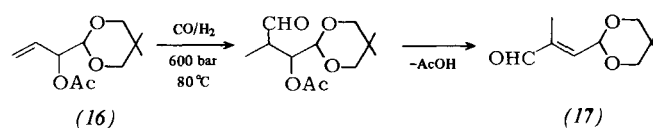
Der ungesättigte Aldehyd (13) läßt sich über eine Hydroformylierung von 1-Vinylethylendiacetat in Gegenwart von Rhodiumkatalysatoren herstellen.

Hoher Druck und tiefe Temperatur begünstigen die Bildung des verzweigten Aldehyds (15). Bei 80 °C und 600 bar CO/H<sub>2</sub> erreicht man Selektivitäten bis ca. 80%. Aus (15)



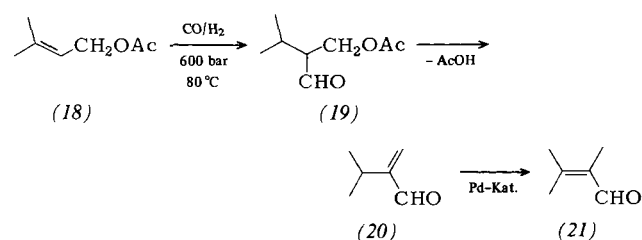
wird die zur Formylgruppe  $\beta$ -ständige Acetoxygruppe leicht als Essigsäure zu reinem *trans*-(13) eliminiert<sup>[12,13]</sup>. Diese Synthese  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde durch Hydroformylierung von 2-Alkenylacetaten mit anschließender Eliminierung von Essigsäure läßt sich auch zur Herstellung weiterer für die Terpenchemie interessanter Zwischenprodukte verwenden.

Auf dem gleichen Weg erhält man aus dem Acetal (16) *trans*-2-Methyl-3-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)acrylaldehyd (17), ein wichtiges Zwischenprodukt zur Synthese von Carotinoiden<sup>[14]</sup>.



Durch Umsetzung von (17) mit dem Ylid des C<sub>15</sub>-Phosphoniumsalzes (12) und anschließende Hydrolyse ist auf einfache Weise Retinal (Vitamin-A-Aldehyd) zugänglich.

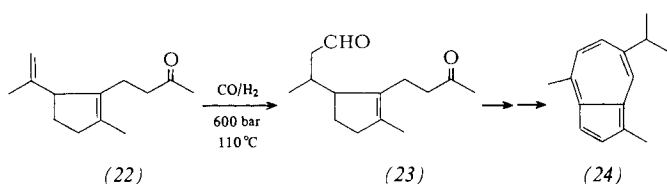
Die Hydroformylierung des 3-Methyl-2-butenylacetats (18) führt in hohen Ausbeuten zu 2-Formyl-3-methyl-butylacetat (19), die Eliminierung von Essigsäure aus (19) zu  $\alpha$ -Isopropylacrylaldehyd (20). Dieser wird mit Palladiumkatalysatoren zu Trimethylacrylaldehyd (21), einem wichtigen Zwischenprodukt zur Synthese von Ionen, isomerisiert<sup>[15]</sup>.



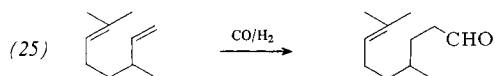
## 4.2. Ungesättigte Aldehyde durch Hydroformylierung nicht konjugierter Diolefine

Eine weitere Möglichkeit der Synthese ungesättigter Aldehyde besteht in der selektiven Hydroformylierung nicht konjugierter Diolefine. Entscheidend für die unterschiedliche Hydroformylierbarkeit der Doppelbindungen sind hier meist sterische Faktoren.

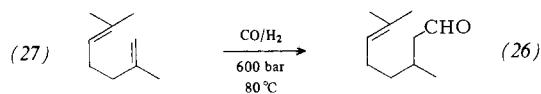
Das aus Linalool zugängliche Keton (22)<sup>[16]</sup> wird selektiv an der Isopropenylgruppe hydroformyliert. Über einen intramolekularen Ringschluß des Ketoaldehyds (23) und weitere Folgestufen erhält man Guajazulen (24)<sup>[17]</sup>.



In Citronellen (25) tritt die Formylgruppe (600 bar, 70 °C, Rhodiumkatalysatoren) infolge der sterischen Hinderung durch die beiden Methylgruppen praktisch nur endständig ein<sup>[18]</sup>.

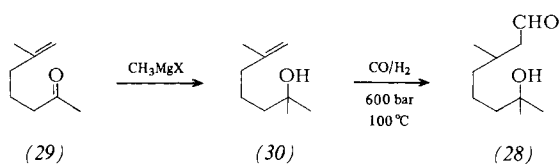


Ähnlich verläuft die Synthese des technisch wichtigen Citronellals (26) aus 2,6-Dimethyl-1,5-heptadien (27)<sup>[19]</sup>.



## 4.3. Synthese von Hydroxycitronellal

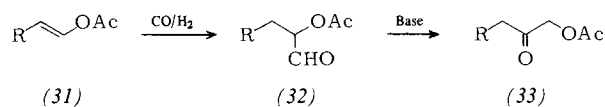
Ein technisches Verfahren zur Herstellung des Riechstoffs Hydroxycitronellal (28) besteht in der Hydroformylierung des über eine Grignard-Reaktion aus 6-Methyl-6-hepten-2-on (29) zugänglichen 2,6-Dimethyl-6-hepten-2-ols (30)<sup>[20]</sup>.



## 5. Zwischenprodukte für Heterocyclensynthesen

### 5.1. Furancarbonsäurederivate aus 1-Alkenylacetaten

Bei der Hydroformylierung von 1-Alkenylacetaten (31), die durch Bildung der Enolacetate aus den entsprechenden Aldehyden leicht zugänglich sind, tritt bei 600 bar und ca. 110 °C die Formylgruppe mit einer Selektivität >90% in  $\alpha$ -Stellung zur Acetoxygruppe ein (32).

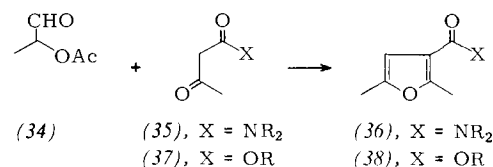


In Gegenwart von schwachen Basen entstehen hieraus nach Art einer Lobry-de-Bruyn-van-Ekenstein-Umlagerung leicht Ketoacetate (33)<sup>[21]</sup>.

Durch Hydroformylierung von Vinylacetat erhält man in hohen Ausbeuten 2-Formylethylacetat (34). Dieser Ester, wie auch andere 2-Formylalkylacetate, sind wichtige Zwischenprodukte für eine neue Einstufensynthese von Furancarbonsäurederivaten.

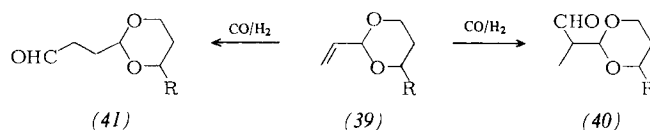
Durch Umsetzung mit Acetessigsäureamiden (35) können 2,5-Dimethyl-3-furancarbonsäureamide (36), mit Acetessigester (37) die entsprechenden Ester (38) in hohen Ausbeuten hergestellt werden<sup>[22,23]</sup>.

Furancarbonsäurederivate haben große technische Bedeutung bei der Saatgutbeizung<sup>[24]</sup> und im Holzschutz<sup>[25]</sup>.



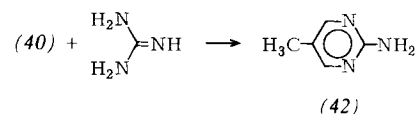
### 5.2. Pyrimidine über Methylmalonaldehyd-monoacetale

Die Hydroformylierung von cyclischen Acetalen des Acrylaldehyds (39) führt je nach den Bedingungen zu Methylmalonaldehyd- (40) oder Succinaldehyd-monoacetalen (41).



Bei 600 bar  $\text{CO}/\text{H}_2$  und 80 °C und ohne Zusatz von Komplexbildnern erhält man (41) und (40) im Verhältnis 25:75<sup>[26]</sup>. Bei 20 bar  $\text{CO}/\text{H}_2$ , 140 °C und einem Zusatz der mehr als 50fachen Menge an Triphenylphosphan bezogen auf Rhodium entstehen 70% (41) und 30% (40). (41) wird als mögliches Zwischenprodukt für die Synthese von 1,4-Butandiol<sup>[27]</sup> diskutiert.

Aus Methylmalonaldehyd-monoacetal (40) kann man mit Guanidin leicht das als Ausgangsstoff für Sulfonamide verwendete 5-Methyl-2-pyrimidinylamin (42) herstellen.



## 6. Asymmetrische Hydroformylierung mit chiralen Rhodiumkomplexen

Horner wies als erster darauf hin, daß durch optisch aktive Phosphane als Liganden mit den von Wilkinson et al.<sup>[28]</sup> gefundenen hydrieraktiven Rhodiumkomplexen eine asym-

metrische Wasserstoffübertragung möglich sein sollte<sup>[29]</sup>. Nachdem Knowles und Sabacky<sup>[30]</sup> sowie Horner et al.<sup>[31]</sup> dies unabhängig voneinander bestätigen konnten, wurde diese neuartige Synthese bei der Firma Monsanto technisch angewendet. Knowles et al. entwickelten ein Verfahren zur Herstellung von L-Dopa durch asymmetrische Hydrierung einer entsprechend substituierten  $\alpha$ -(*N*-Acylamino)zimtsäure<sup>[32]</sup>.

Setzt man hydrieraktive Rhodiumkomplexe unter Verwendung von (*S*)-(+)-Methyl(phenyl)-*n*-propylphosphan (*S*)-(44)<sup>[33]</sup> in Gegenwart von Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit Styrol (43) um, so erhält man optisch aktives (*R*)-(-)-Phenylpropanal (*R*)-(45)<sup>[34]</sup>.

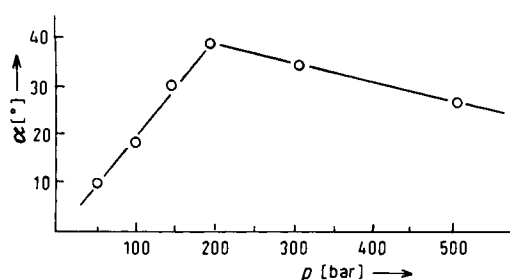
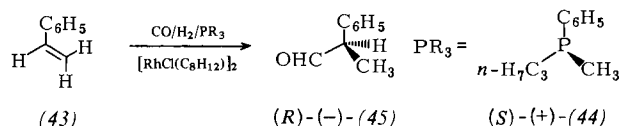
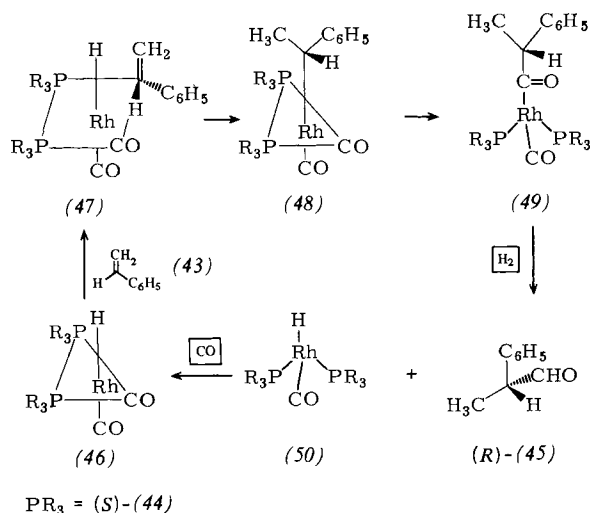


Abb. 1. Abhängigkeit der optischen Induktion von Reaktionsdruck bei der Hydroformylierung von Styrol (43) zu (*R*)-(–)-2-Phenylpropanal (*R*)-(45) mit Di- $\mu$ -chloro-bis( $\eta$ -1,5-cyclooctadien)dirhodium und (*S*)-(+)-Methyl(phenyl)-*n*-propylphosphan (*S*)-(44).

Wie Abbildung 1 zeigt, findet bei 500 bar CO/H<sub>2</sub> noch eine merkliche enantioselektive Synthese statt – ein Beweis, daß Kohlenmonoxid auch bei hohem Druck das chirale Phosphan nicht vollständig aus dem Carbonylrhodiumkomplex verdrängen kann. Zur Festlegung der absoluten Konfiguration wurde (–)-2-Phenylpropanal (45) nach mehreren Methoden zu 2-Phenylpropionsäure oxidiert. Diese hatte jeweils *R*-Konfiguration; demnach ist (45) ebenfalls *R*-konfiguriert. Zur Erklärung dieser enantioselektiven Synthese eignet sich der von Wilkinson et al.<sup>[35]</sup> vorgeschlagene Mechanismus der Hydroformylierung von Olefinen mit HRhCO(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder HRh(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



Der chirale Katalysator (46) kann ähnlich wie ein Enzym zwischen den enantiotopen Seiten des prochiralen Olefins unterscheiden. Im Falle von (*S*)-(+)-(44) als Ligand PR<sub>3</sub> des koordinativ ungesättigten Komplexes (46) lagert sich Styrol (43) bevorzugt mit der Seite an, die nicht durch die Phenylgruppe abgeschildert ist. Dabei bildet sich ein Rh- $\pi$ -Komplex (47), der dann rasch in einen Komplex (48) mit Rh-Alkyl-Bindung übergeht. Damit ist die absolute Konfiguration des 2-Phenylpropanals festgelegt, da der CO-Einschub (48)→(49) *cis*-ständig erfolgt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist die Spaltung des Acylrhodium-Komplexes (49) durch Wasserstoff. Es entstehen (*R*)-(–)-(45) und der tetraedrische Hydridokomplex (50), der nach CO-Aufnahme zu (46) erneut Styrol anlagern kann.

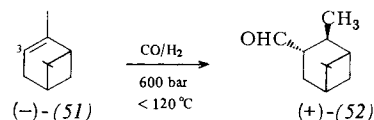
Wenn in der Reaktionsfolge (46)→(50) eine der beiden chiralen Phosphangruppen durch eine Carbonylgruppe ersetzt wird, erhält man das gleiche Ergebnis.

Mit (*S*)-Phosphanen entsteht der (*R*)-Aldehyd. Dabei fällt auf, daß die Anordnung der Gruppen im chiralen 2-Phenylpropanal (45) gewissermaßen ein Abbild der Gruppen im chiralen Phosphan ist. Mit (*S*)-(+)-(44) bzw. der entsprechenden Isopropylverbindung als Komplexliganden beträgt die Enantiomerenreinheit der Produkte ca. 20 bzw. ca. 30%.

Die asymmetrische Hydroformylierung prochiraler Olefine hat noch keine industrielle Anwendung gefunden. Ein Grund hierfür ist die bisher bei den geprüften Substraten auch von anderen Autoren<sup>[36–39]</sup> gefundene zu geringe Enantiomerenreinheit der Produkte. Daher eröffnet diese Methode derzeit keinen gangbaren Weg zur Herstellung von optisch aktiven Zwischenprodukten, die zur Racematspaltung oder für asymmetrische Synthesen verwendet werden könnten.

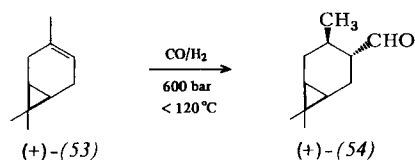
## 7. Optisch aktive Zwischenprodukte durch Hydroformylierung ungesättigter chiraler Naturstoffe

Das aus der Seestrandkiefer (*Pinus Pinaster* Sol.) in großen Mengen verfügbare (–)- $\alpha$ -Pinen (51) wird mit Rhodiumkatalysatoren in einer diastereoselektiven Synthese zu (+)-3-Pinancarbaldehyd (52) hydroformyliert<sup>[45]</sup>. Aus dem (+)- $\alpha$ -Pinen der Aleppokiefer (*Pinus Pinaster* Mill.) erhält man (–)-3-Pinancarbaldehyd<sup>[40]</sup>.

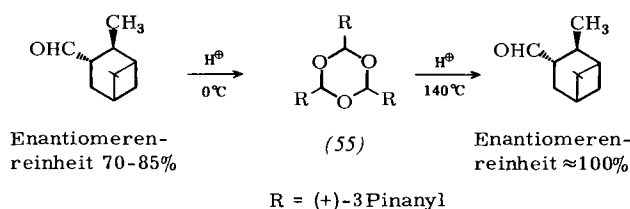


Die Bildung der Reaktionsprodukte läßt sich dadurch erklären, daß der intermediäre Alkylrhodiumkomplex der sterischen Hinderung durch die Isopropylidenbrücke und die Methylgruppe so weit wie möglich ausweicht. Am wenigsten gehindert ist die äquatoriale Position am C-Atom 3 des  $\alpha$ -Pinsens (51). Die *cis*-Addition von CO und H<sub>2</sub> bewirkt dann, daß Methyl- und Formylgruppe im 3-Pinancarbaldehyd (52) ebenfalls äquatoriale Positionen einnehmen. Die Selektivitäten betragen je nach Reaktionsbedingungen bis zu 85%. Die wichtigsten Nebenprodukte sind isomere Aldehyde, die sich von dem durch Isomerisierung der Doppelbindung während der Reaktion gebildeten  $\beta$ -Pinen ableiten. Bei der analogen Hydroformylierung von (+)-3-Caren (+)-(53) verläuft die Reaktion infolge der vergleichsweise geringen sterischen

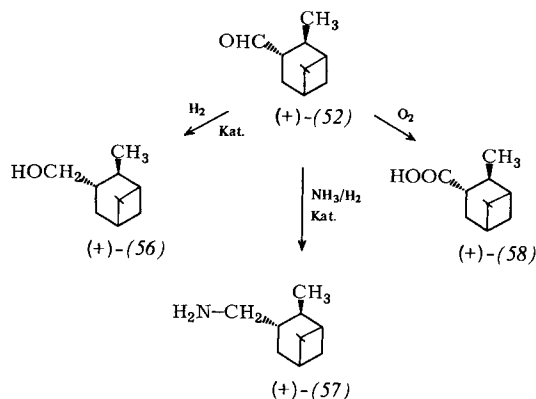
Hinderung durch die Isopropylidenbrücke nur mit einer Selektivität von 60–65% zum (+)-2-Carancarbaldehyd (+)-(54)<sup>[41]</sup>.



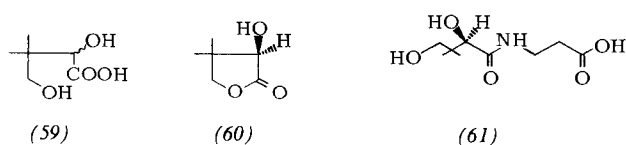
Die Enantiomerenreinheit des (-)- oder (+)-3-Pinancarbaldehyds (52) entspricht derjenigen des jeweils verwendeten  $\alpha$ -Pinens (70–85%). Enantiomerenreine 3-Pinancarbaldehyde erhält man durch säurekatalysierte Trimerisierung in Gegenwart von Lösungsmitteln<sup>[42]</sup>; dabei trimerisiert bevorzugt nur ein Enantiomer zur kristallinen Verbindung (55). Diese wird isoliert und in Gegenwart von Säuren wieder zu 3-Pinancarbaldehyd gespalten.



Die optisch aktiven Pinancarbaldehyde sind sehr beständig gegen Racemisierung. Sie lassen sich mit den in der Technik gebräuchlichen Methoden unter Erhaltung der Konfiguration hydrieren, aminierend hydrieren oder oxidieren.



(+)-3-Pinanylmethanol (56), (+)-3-(Pinanylmethyl)amin (57) sowie (+)-3-Pinancarbonsäure (58) sind konfigurationsstabile optisch aktive Zwischenprodukte, die für Racematspaltungen und asymmetrische Synthesen verwendet werden können. Beispielsweise bildet das Amin (+)-(-)57 mit DL-Pantonsäure (59) sehr leicht trennbare diastereomere Salze.



Man erhält so D-(-)-Pantolacton (60), eine Vorstufe für D-Pantothensäure (61), in 90% Ausbeute mit sehr hoher Enantiomerenreinheit<sup>[43,44]</sup>.

## 8. Ausblick

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung spezieller Olefine zur Herstellung von Aldehyden ist eine vielversprechende Methode für unkonventionelle Lösungen von Syntheseproblemen im Bereich der industriellen Hochveredelungschemie. Die Möglichkeiten dieser Methode reichen von einfachen aliphatischen Aldehyden bis zu chiralen Verbindungen. Ein Nachteil ist allerdings, daß nicht alle erforderlichen Ausgangssolefine im technischen Maßstab zur Verfügung stehen und daß bei höheren Katalysatorkonzentrationen das teure und nicht unbegrenzt vorhandene Rhodium recycelt werden muß. Ungeachtet dieser Probleme sind aber auch in Zukunft noch weitere neue Synthesen mit Zwischenprodukten aus der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung zu erwarten.

*Wir danken allen Kollegen und Mitarbeitern für die gute Zusammenarbeit und Mithilfe, Dr. Hohenschutz, Dr. Pape und Prof. Dr. Reif für die freundliche Unterstützung des Arbeitsgebiets.*

Eingegangen am 4. Dezember 1979 [A 310]

- [1] J. Falbe: Carbon Monoxide in Organic Synthesis. Springer, Berlin 1970.
- [2] W. Himmele, H. Siegel, DOS 2235466 (1972), BASF; Chem. Abstr. 81, 3593 (1974); W. Himmele, H. Siegel, W. Aquila, DOS 2219168 (1972), BASF; Chem. Abstr. 80, 14740 (1974).
- [3] W. Himmele, H. Siegel, W. Aquila, H. Fröhlich, DOS 2301940 (1973), BASF; Chem. Abstr. 81, 120222 (1974).
- [4] W. Aquila, W. Hoffmann, W. Himmele, H. Siegel, DOS 2340812 (1973), BASF; Chem. Abstr. 82, 170377 (1975).
- [5] W. Himmele, W. Aquila, DBP 2053736 (1970), BASF; Chem. Abstr. 77, 34198 (1972).
- [6] W. Himmele, W. Aquila, DBP 2064279 (1970), BASF; Chem. Abstr. 77, 114126 (1972).
- [7] W. Himmele, W. Aquila, H. Siegel, A. Amann, H. Giertz, DOS 2137276 (1971), BASF; Chem. Abstr. 78, 111003 (1973).
- [8] W. Himmele, W. Aquila, H. Siegel, A. Amann, H. Giertz, DOS 2157454 (1971), BASF; Chem. Abstr. 81, 37429 (1974).
- [9] H. Pommer, W. Sarnecki, DBP 1059900 (1957), BASF; Chem. Abstr. 55, 14511 (1961).
- [10] H. Paschedach, M. Seefelder, DBP 1081883 (1958), BASF; Chem. Abstr. 56, 10000 (1962).
- [11] W. Sarnecki, H. Pommer, DBP 1060386 (1957), BASF; Chem. Abstr. 55, 4577 (1961).
- [12] W. Himmele, W. Aquila, DOS 1945479 (1969), BASF; Chem. Abstr. 74, 111589 (1971).
- [13] W. Himmele, W. Aquila, DOS 1941632 (1969), BASF; Chem. Abstr. 75, 23258 (1971).
- [14] L. Schuster, J. Paust, H. Siegel, DOS 2513999 (1976), BASF; Chem. Abstr. 86, 71885 (1977).
- [15] W. Rebařka, H. Siegel, unveröffentlicht.
- [16] M. Seefelder, J. Speck, DBP 1082237 (1960), BASF; Chem. Abstr. 55, 27217 (1961).
- [17] W. Hoffmann, H. Siegel, Tetrahedron Lett. 1975, 533.
- [18] W. Hoffmann, H. Siegel, unveröffentlicht.
- [19] W. Aquila, W. Himmele, W. Hoffmann, DOS 2050677 (1970), BASF; Chem. Abstr. 77, 19184 (1972).
- [20] W. Himmele, W. Hoffmann, H. Paschedach, W. Aquila, DOS 1964962 (1969), BASF; Chem. Abstr. 75, 63130 (1971).
- [21] W. Aquila, H. Siegel, unveröffentlicht.
- [22] H.-R. Merkle, H. Siegel, DOS 2227547 (1972), BASF; Chem. Abstr. 80, 70681 (1974).
- [23] H.-R. Merkle, H. Siegel, DOS 2207098 (1972), BASF; Chem. Abstr. 79, 146374 (1973).
- [24] H. Distler, R. Widder, E. Pommer, DOS 2019535 (1970), BASF; Chem. Abstr. 76, 46068 (1972).
- [25] B. Zehe, F. Linhart, E. H. Pommer, DBP 2455082 (1974), BASF; Chem. Abstr. 85, 142972 (1976).

- [26] W. Himmele, W. Aquila, DOS 2111116 (1971), BASF; Chem. Abstr. 77, 152153 (1972).
- [27] R. Kummer, US-Pat. 4017550 (1977), BASF; Chem. Abstr. 83, 178295 (1975).
- [28] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1966, 1711.
- [29] L. Horner, H. Büthe, H. Siegel, Tetrahedron Lett. 1968, 4023.
- [30] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, Chem. Commun. 1968, 1945.
- [31] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, Angew. Chem. 80, 1034 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 942 (1968).
- [32] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, Chemtech. 1972, 590.
- [33] L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, H. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, Tetrahedron Lett. 1961, 161.
- [34] W. Himmele, H. Siegel, W. Aquila, F. J. Müller, DBP 2132314 (1971), BASF; Chem. Abstr. 78, 97328 (1973).
- [35] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1968, 3133.
- [36] C. Botteghi, G. Consiglio, P. Pino, Chimia 26, 141 (1972).
- [37] C. Salomon, G. Consiglio, C. Botteghi, P. Pino, Chimia 27, 245 (1973).
- [38] M. Tanaka, Y. Watanabe, T. Mitsudo, K. Yamamoto, Y. Takegami, Chem. Lett. 1972, 483.
- [39] I. Ogata, Y. Ikeda, Chem. Lett. 1972, 487.
- [40] W. Himmele, H. Siegel, S. Pfohl, J. Paust, W. Hoffmann, K. v. Fraunberg, DOS 2404306 (1974), BASF; Chem. Abstr. 84, 59781 (1976).
- [41] W. Himmele, H. Siegel, unveröffentlicht.
- [42] W. Himmele, H. Siegel, DOS 2452804 (1974), BASF; Chem. Abstr. 85, 78229 (1976).
- [43] S. Pfohl, J. Paust, H. Siegel, W. Himmele, W. Hoffmann, K. v. Fraunberg, DOS 2404305 (1974), BASF; Chem. Abstr. 83, 205780 (1975).
- [44] W. Hoffmann, W. Himmele, J. Paust, K. v. Fraunberg, H. Siegel, S. Pfohl, DOS 2453283 (1974), BASF; Chem. Abstr. 84, 121637 (1976).
- [45] W. Himmele, H. Siegel, Tetrahedron Lett. 1976, 907.

## Entwicklungen bei anorganischen Pigmenten<sup>[\*\*]</sup>

Von Knut Bittler und Werner Ostertag<sup>[\*]</sup>

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Die spezifischen Eigenschaften anorganischer Pigmente resultieren aus dem Zusammenspiel von Festkörpereigenschaften, Teilchengröße und Teilchenform. Für die Verwendung der Pigmente sind aber auch Vorgänge an ihren Grenzflächen von Bedeutung. Nach einer kurzen Besprechung der Pigmentklassen werden zwei ausgewählte Beispiele – die transparenten Buntpigmente und die Magnetpigmente – behandelt. Dabei stehen industrielle Entwicklungen und Probleme im Vordergrund.

### 1. Einleitung

Anorganische Farbpigmente sind schon sehr lange bekannt. Davon zeugen prähistorische Höhlenzeichnungen, z. B. von Pech-Merle in Südfrankreich.

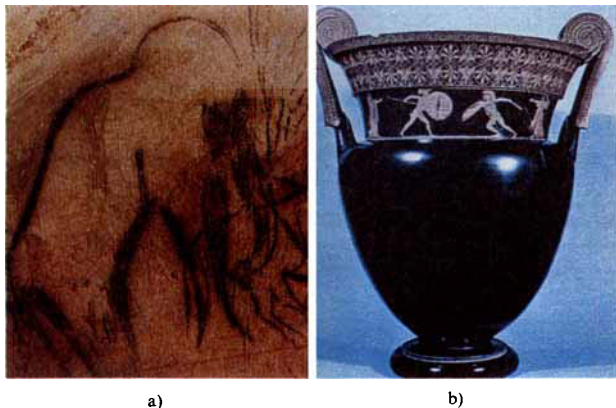


Abb. 1. a) Ausschnitt der Höhlenzeichnungen von Pech-Merle (Frankreich). b) Altgriechische Vase aus dem 5. Jahrhundert vor Christus.

Abbildung 1a gibt einen Ausschnitt dieser Höhlenzeichnungen wieder, die vor etwa 17000 Jahren entstanden sein dürften. Man erkennt ein Mammut. Ein anderes Beispiel für die Verwendung anorganischer Farbpigmente sind kunstvolle antike Töpferwaren wie die in Abbildung 1b gezeigte alt-

griechische Vase, die aus dem 5. Jahrhundert vor Christus stammt.

Außer für künstlerische Zwecke gewannen die anorganischen Pigmente bald auch Bedeutung als Handelsware und in dieser Hinsicht haben sie in der Folgezeit nichts von ihrer Attraktivität eingebüßt. Sie bilden heute mit einem Weltumsatz von rund 10 Milliarden DM einen bedeutenden Wirtschaftsfaktor.

Die Anfänge der Pigmentindustrie gehen in das 18. Jahrhundert zurück, als Farbpigmente wie Berliner Blau,  $\text{Fe}[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]_3$ , Kobaltblau,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , Scheeles Grün,  $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , und Chromgelb,  $\text{PbCrO}_4$ , entdeckt und im größeren Maßstab hergestellt wurden. Der eigentliche wirtschaftliche Aufschwung kam aber erst in unserem Jahrhundert u. a. durch modernere Produktionsmöglichkeiten und verfeinerte wissenschaftliche Untersuchungsmethoden zustande. Außerdem wurden neue Anwendungsgebiete erschlossen.

Heute unterscheidet man Farbpigmente, Magnetpigmente, Rostschutzpigmente und Füllstoffe.

Pigmente sind kleine Feststoffpartikel, meistens im Größenbereich von  $0.1\text{--}1\ \mu\text{m}^{[*]}$ , mit sehr unterschiedlicher Gestalt. Sie sind weiter gekennzeichnet durch enge Teilchengrößenverteilung und eine Reihe von Stabilitätskriterien. Dazu zählen thermische Beständigkeit, Unlöslichkeit in Lösungs- und Bindemitteln, Wetterechtheit und Beständigkeit gegen ultraviolette Strahlen.

Die speziellen Eigenschaften eines Pigments, die für seine Verwendung als Farb-, Magnet- oder Rostschutzpigment sowie als Füllstoff ausschlaggebend sind, resultieren im we-

[\*] Dr. K. Bittler, Dr. W. Ostertag  
BASF AG, Hauptlaboratorium  
D-6700 Ludwigshafen

[\*\*] Nach einem Plenarvortrag auf der GDCh-Hauptversammlung in Berlin am 12. September 1979.

[\*] Der Größenbereich ist nicht genau abgegrenzt; man kennt neben Pigmenten mit  $0.01\ \mu\text{m}$  Teilchengröße auch solche mit  $10\ \mu\text{m}$  Teilchengröße.