

Wertschöpfung aus einem Abfallstoff: Methylierung von Aminen mit CO₂ und H₂**

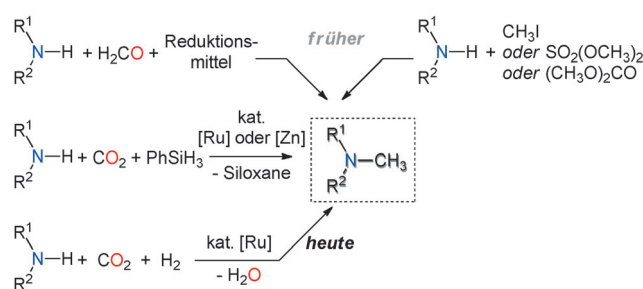
Anis Tlili, Xavier Frogneux, Enguerrand Blondiaux und Thibault Cantat*

Amine · Katalyse · CO₂ · Wasserstoff · Nachhaltige Chemie

Für die Verringerung der Treibhausgasemissionen ist die Umwandlung und Nutzung von CO₂ eine wünschenswerte Alternative zu dessen Speicherung, solange die Wertschöpfung die Energiekosten und wirtschaftlichen Kosten für das Abfangen von CO₂ ausgleichen kann. Die Umwandlung von CO₂ in Brennstoffe kann die Emission von anthropogenem CO₂ signifikant verringern. Allerdings können aktuelle Technologien bezüglich ihrer Kosten nicht mit fossilen Brennstoffen (Kohlenwasserstoffen, Kohle und Erdgas) konkurrieren. Vielmehr beschränkt sich die Nutzung von CO₂ heutzutage auf Anwendungen jenseits des Kraftstoffsektors, wie Konsumgüter (Lebensmittelkonservierungsstoffe, Getränke usw.), Enhanced Oil Recovery (EOR; svw. verbesserte Ölgewinnung) und Herstellung chemischer Produkte.^[1] Hierbei macht die Umwandlung von CO₂ zu Chemikalien etwa 70 % der 220 Megatonnen des jährlich genutzten CO₂ aus. Dieses Segment wird von einigen wenigen Prozessen, wie dem Bosch-Meiser-Prozess für die Produktion von Harnstoff aus CO₂ und Ammoniak, der Kolbe-Schmitt-Synthese von Salicylsäure (aus CO₂ und Phenol) und der Umwandlung von CO₂ in Carbonate, beherrscht.^[1] Interessanterweise führen diese Reaktionen zu einer Funktionalisierung von CO₂, ohne dabei den Oxidationszustand des Kohlenstoffs signifikant zu verringern. Die Reduktion von CO₂ mithilfe erneuerbarer, Kohlenstoff-freier Reduktionsmittel in Gegenwart gut verfügbarer, edelmetallfreier Katalysatoren bleibt eine Herausforderung für die Planung neuartiger Verwertungstechnologien. CO₂ ist ein vielversprechender Kohlenstofflieferant, da es kostengünstig, erneuerbar und ungiftig ist. Außerdem könnte die CO₂-Umwandlung zur Nachhaltigkeit in der chemischen Industrie beitragen. Dabei ist jedoch zu bedenken, dass eine Umwandlung von CO₂ in Chemikalien die CO₂-Emissionen nicht signifikant verringert – lediglich maximal 5 % der 30 Gigatonnen CO₂, die jährlich aufgrund menschlicher Aktivitäten freigesetzt werden, werden auf diese Weise

genutzt. Der wesentliche Vorteil der Umwandlung von CO₂ in Chemikalien ist die damit einhergehende Wertschöpfung, durch welche die Kosten für die Abscheidung und Transformation von CO₂ ausgeglichen werden können. Als Beispiel sei die Sechs-Elektronen-Reduktion von CO₂ zu Methanol genannt. Diese muss mit der petrochemischen Herstellung von MeOH konkurrieren, die dessen Marktwert auf 410 € pro Tonne festlegt. Demgegenüber übersteigt der Marktwert von Methylaminen, die Plattformchemikalien wie MeNH₂, Me₂NH, und Me₃N sind, einen Wert von 4000 € pro Tonne. Die Reduktion von CO₂ zu Methylaminen könnte daher tragfähige Technologien für die CO₂-Umwandlung liefern. Allerdings war diese Reaktion unbekannt ... bis 2013!

Methylamin-Grundchemikalien werden momentan aus NH₃/CH₃OH-Gasgemischen an dehydratisierend wirkenden Heterogenkatalysatoren hergestellt.^[2] Die Herstellung von Feinchemikalien über Methylierungsreaktionen nutzt Formaldehyd und ein Reduktionsmittel zur Bildung von N-CH₃-Einheiten. Im Labor werden für solche Reaktionen bevorzugt problematische Alkylierungsmittel wie Methyljodid, Dimethylsulfat und Dimethylcarbonat (Schema 1) eingesetzt.^[2] Die



Schema 1. Strategien für die Methylierung von N-H-Bindungen.

Verwendung von CO₂ zur Methylierung von N-H-Bindungen erfordert ein mildes Reduktionsmittel und einen effizienten Katalysator, der die Reduktion von CO₂ vermittelt und die Bildung einer C-N-Bindung ermöglicht. Dieses Hindernis wurde Anfang 2013 überwunden, als zwei Forschergruppen unabhängig voneinander über zwei katalytische Systeme zur Umwandlung von CO₂ in Methylamine in Gegenwart von Aminen und Hydrosilanen (PhSiH₃) berichteten. So wies eine diskrete Koordinationsverbindung aus einem heterocyclischen Carben und Zink eine gute katalytische Aktivität für

[*] Dr. A. Tlili, X. Frogneux, E. Blondiaux, Dr. T. Cantat
CEA, IRAMIS, SIS2M, CNRS UMR 3299
91191 Gif-sur-Yvette (France)
E-Mail: thibault.cantat@cea.fr
Homepage: <http://iramis.cea.fr/Pisp/thibault.cantat/index.html>

[**] Diese Arbeit wurde finanziell vom CEA, dem CNRS, der ADEME, dem CHARMMAT Laboratory of Excellence und dem Europäischen Forschungsrat (ERC) unter der Fördernummer 336467 gefördert. T.C. dankt dem Fondation Louis D. – Institut de France für die großzügige Unterstützung.

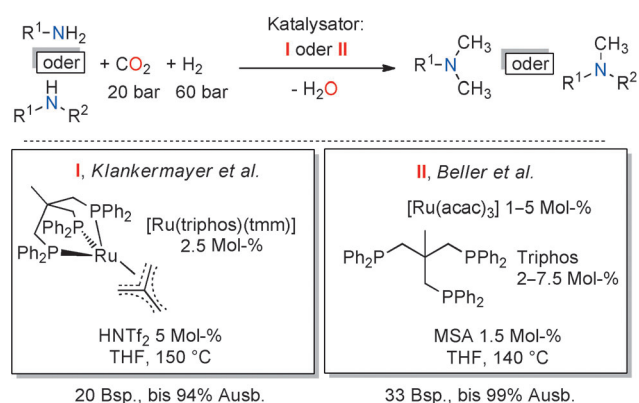
die Bildung von Methylaminen aus aliphatischen wie auch aromatischen Aminen und CO_2 auf.^[3] Kurz danach entwickelte die Arbeitsgruppe um Beller ein Ru/Phosphin-System zur Methylierung zahlreicher Aniline und aliphatischer Amine; diese Methylierung wurde jedoch bei einem hohen CO_2 -Druck (30 bar) durchgeführt.^[4] Diese Synthesemethoden hängen allerdings von der Verfügbarkeit der Hydrosilane ab; zudem erfordert die Bildung von Siloxan Nebenprodukten eine zusätzliche Aufarbeitungsstufe, um das Methylaminprodukt zu isolieren.

Wasserstoff ist ein wünschenswertes Reduktionsmittel für die Nutzung von CO_2 im Großmaßstab, da es ein mildes Reduktionspotential aufweist; außerdem entsteht H_2O als umweltfreundliches Nebenprodukt. Darüber hinaus können aktuelle Versuche zur (Photo-)Elektroreduktion von Wasser in nächster Zukunft kostengünstige und Kohlenstoff-freie Quellen für H_2 liefern. In diesem Zusammenhang berichteten Klankermayer, Leitner et al.^[6] sowie die Arbeitsgruppe um Beller^[5] jüngst über einen Durchbruch bei der Methylierung von Aminen mithilfe von CO_2 und H_2 . Aufbauend auf früheren mechanistischen und experimentellen Untersuchungen^[7] demonstrierten Klankermayer et al. die effiziente Umwandlung von CO_2 in N,N' -Dimethylanilin unter Verwendung eines optimierten Ruthenium(II)-Komplexes mit einem Triphosphin-Liganden (Triphos) in Gegenwart von H_2 und N -Methylanilin. Demgegenüber generierten Beller et al. einen aktiven $[\text{Ru}(\text{triphos})]$ -Katalysator in situ aus $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ und Triphos. Bei beiden Katalysatoren ist die Nutzung katalytischer Mengen an Säuren (MSA = Methansulfonsäure oder HNTf_2 = Trifluormethansulfonimid) für die Bildung aktiver Ru-H-Spezies entscheidend.^[7] Beide Methoden erfordern ähnliche Drücke (H_2/CO_2 60:20 bar) und Temperaturen (140–150 °C). Zudem resultieren beide Synthesemethoden in einer Mono- oder Dimethylierung von primären bzw. sekundären Anilinen in sehr guten bis exzellenten Ausbeuten (Schema 2). In der Tat weisen beide Ka-

Formylierung der N-H-Bindung und anschließend eine Reduktion des intermediären Formamids.^[3] Ru^{II} -Phosphin-Komplexe sind bewährte, effiziente Katalysatoren der Hydrierung von CO_2 zu Methanol,^[8a] der Formylierung von Aminen mit CO_2 und H_2 ^[8b] sowie der Hydrierung von Amiden.^[8c–e] Jetzt können sie auch dazu verwendet werden, die Bildung von Methylaminen aus CO_2/H_2 /Amin-Mischungen zu fördern.

Bezüglich des Mechanismus folgten beide Forschergruppen, dass eine sequenzielle Formylierung und Reduktion eines Amids die günstigste Route für die Methylierung sei, da die Bildung intermediärer Formamide klar nachgewiesen werden konnte. Beide Arbeitsgruppen erforschten die Bandbreite, das Potenzial und die Grenzen dieser Umwandlungsreaktion. Aliphatische Amine scheinen am unreaktivsten zu sein, vermutlich weil die Reduktion des entsprechenden intermediären Formamids in Abwesenheit eines aromatischen Substituenten schwieriger ist. Allerdings fand die Arbeitsgruppe um Beller heraus, dass der Austausch des Säureadditivs gegen LiCl sowie eine zunehmende Katalysatorbelastung zu einer quantitativen Dimethylierung von aliphatischen primären Aminen wie Benzylamin führen. Gleichzeitig machten sich Klankermayer et al. die Aktivität des Katalysators $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})/\text{HNTf}_2]$ (tmm = Trimethylenmethan) bei der Hydrierung von Amiden für die sequenzielle Hydrierung und N -Methylierung von Acetaniliden als Zugang zu asymmetrischen Methyl-/Alkylanilinen zunutze. Die Chemo Selektivität dieser Reaktion wurde untersucht, und die Monomethylierung dieser Diamine weist eine vielversprechende Selektivität auf. Ungeachtet der reduktiven Bedingungen toleriert die Methylierung primärer Aniline z.B. Ether- und Esterfunktionen, Hydroxygruppen und Kohlenstoff-Halogen-Einheiten. Während die Gruppe um Klankermayer und Leitner beobachtete, dass Indol während der Methylierung eine Hydrierung der C=C-Bindung eingeht, ermöglicht das System von Beller et al. eine Methylierung von Nortriptylin, ohne dabei das dreifach substituierte Olefin anzugreifen. Die letztgenannte Methylierung wurde für die Synthese von ^{13}C -markiertem Amitriptylin aus $^{13}\text{CO}_2$ verwendet. Die Anwendung dieser bahnbrechenden Technik zur Herstellung von Methylamin-Plattformchemikalien wie MeNH_2 und Me_2NH könnte von einem Heterogenkatalysator profitieren. Überraschenderweise berichtete die Arbeitsgruppe um Shi jüngst über einen CuAlO_x -Katalysator, der die Methylierung von Aminen mit CO_2 und H_2 ermöglicht (wenn auch mit hohen Katalysatorbelastungen). So werden primäre und sekundäre, aliphatische und aromatische Amine sowie Nitrile und Nitroarene bei erhöhten Temperaturen (bis zu 170 °C) und Drücken (H_2/CO_2 60–70:30 bar) in Methylamine umgewandelt.^[9]

Die in diesem Highlight beschriebenen Katalysatoren wurden für die erste Umwandlung von CO_2 zu Methylaminen mit H_2 verwendet. Diese Arbeiten legen zweifellos den Grundstein für neue Versuche zur Erhöhung der Aktivität, Stabilität und Selektivität solcher Katalysatoren sowie zur Übertragung dieser Methode auf industrielle Anlagen. Insbesondere eine Toleranz gegenüber Verbindungen mit reduzierbaren funktionellen Gruppen, z.B. Carbonsäurederivaten, Aldehyden und Ketonen, wäre wünschenswert. Auch



Schema 2. Methylierung von Aminen mit CO_2 und H_2 .

talysatorsysteme beachtliche Ähnlichkeiten auf, die wahrscheinlich von ihrer Konzeption herrühren. Gewiss erfordert die Methylierung eines Amins mit CO_2 einen Katalysator, der in der Lage ist, sowohl die Sechs-Elektron-Reduktion des CO_2 als auch die Bildung einer C-N-Bindung zu fördern. Ein gangbarer Weg für diese Reaktionsabfolge umfasst zuerst die

wenn es eine schwierige Aufgabe ist, könnte eine Erweiterung dieser Strategie auf die selektive Methylierung von Ammoniak einen nachhaltigen Weg zu basischen Methylaminen in der Industrie ebnet.

Eingegangen am 28. November 2013
Online veröffentlicht am 12. Februar 2014

- [1] a) M. Aresta, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; b) K. Huang, C. L. Sun, Z. J. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2435; c) T. Sakakura, J. C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365.
- [2] a) M. F. Ali, B. M. ElAli, J. G. Speight, *Handbook of Industrial Chemistry – Organic Chemicals*, McGraw-Hill, New York, **2005**; b) H.-J. Arpe, S. Hawkins, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [3] O. Jacquet, X. Frogneux, C. D. N. Gomes, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2127.
- [4] Y. Li, X. Fang, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9747; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9568.
- [5] Y. Li, I. Sorribes, T. Yan, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12156.
- [6] K. Beydoun, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9733; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9554.
- [7] a) F. M. A. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt, W. Marquardt, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5510; b) F. M. Geilen, B. Engendahl, M. Holscher, J. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14349.
- [8] a) S. Wesselbaum, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7499; b) P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8851; c) A. A. Núñez Magro, G. R. Estham, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2007**, 3154; d) D. L. Dodds, J. Coetzee, J. Klankermayer, S. Brosinski, W. Leitner, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2007**, 3154; published addition (November 2011); e) J. Coetzee, D. L. Dodds, J. Klankermayer, S. Brosinski, W. Leitner, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11039.
- [9] X. Cui, X. Dai, Y. Zhang, Y. Deng, F. Shi, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 649.



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Zur Förderung der Wirtschaftskemie gründete Prof. Dr. Erhard Meyer-Galow, GDCh-Präsident 1998/1999 und u.a. Gründer der „Vereinigung für Chemie und Wirtschaft (VCW)“ in der GDCh, die Meyer-Galow-Stiftung für Wirtschaftskemie, angesiedelt bei der GDCh, deren Zweck es ist, den

Meyer-Galow-Preis für Wirtschaftskemie

zu verleihen. Der in diesem Jahr zum dritten Mal ausgeschrieben und mit 10.000 Euro dotierte Preis wird an eine gereifte Persönlichkeit vergeben, die im deutschen Sprachraum alleine oder im Team eine aktuelle Innovation der Chemie – es kann sich um ein Produkt oder um einen Prozess handeln – erfolgreich in den Markt eingeführt hat. Die zur Innovation gebrachte Erfindung muss nicht von ihr selbst stammen. Der Gesichtspunkt der Nachhaltigkeit sollte weitgehend berücksichtigt und ein besonderer notwendiger Wert für die Gesellschaft gegeben sein.

Der Stiftungsrat ruft zu Nominierungen von geeigneten Kandidaten und Kandidatinnen auf. Eigenbewerbungen sind nicht erlaubt. Die **Nominierungsfrist endet am 1. Juli 2014**. Die Nominierungsunterlagen schicken Sie bitte an den **Sekretär des Stiftungsrates, Prof. Dr. Thomas Beisswenger, thomas.beisswenger@aol.com**.

Die Ausschreibungsunterlagen finden Sie unter **www.gdch.de/mg-stiftung**

Kontakt

Barbara Köhler
Gesellschaft
Deutscher Chemiker e.V.
Preise und Auszeichnungen
Postfach 90 04 40
60444 Frankfurt a.M.

Telefon +49 (0)69 7917-323
Fax +49 (0)69 7917-1323
E-Mail: b.koehler@gdch.de