

Marco Eissen

**Bewertung der Umweltverträglichkeit
organisch-chemischer Synthesen**



**Bibliotheks- und Informationssystem der Universität Oldenburg
2001**

Verlag / Druck / Bibliotheks- und Informationssystem
Vertrieb: der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
 (BIS) – Verlag –
 Postfach 25 41, 26015 Oldenburg
 Tel.: 0441/798 2261, Telefax: 0441/798 4040
 e-mail: verlag@bis.uni-oldenburg.de

ISBN 3-8142-0800-5

für Arzum

Vorwort

Die Agenda 21, das von mehr als 170 Staaten verabschiedete Arbeitsprogramm für das 21. Jahrhundert, fordert in Kapitel 4 „Kriterien und Verfahren zur Prüfung der Umweltverträglichkeit und des Ressourcenverbrauchs während des gesamten Produktzyklus und des Produktionsprozesses“ zu erarbeiten. Dazu wurden in den letzten Jahren einige Ansätze erarbeitet, die sich aber alle auf etablierte Produkte und Prozesse beziehen. Ein einfaches Verfahren, das im Forschungs- und Ausbildungslabor, sowohl an der Hochschule, als auch in der Industrie, auf der Laborbank benutzt werden kann, ist nicht vorhanden. Herr Eissen hat sich dieser Herausforderung gestellt und hat in seiner Dissertation ein Konzept zur Bewertung der Umweltverträglichkeit organisch-chemischer Synthesen und auch das Werkzeug zur praktischen Durchführung entwickelt.

In der Einleitung stellt er - ausgehend von den Grundsätzen der Konferenz von Rio und der Agenda 21 - ausführlich Ansätze zur Bewertung von Prozessen und Produkten dar und stellt diese in den Zusammenhang der aktuellen Diskussion um „Green Chemistry“. Im ausführlichen Ergebnisteil stellt er das entwickelte Bewertungskonzept unter Nutzung der dazu entwickelten Software „Environmental Assessment Tool for Organic Syntheses“ an einem konkreten Beispiel vor. Er betrachtet vier unterschiedliche Synthesen von p-Methoxyacetophenon, eine klassische Friedel-Crafts Acylierung. Dabei führt er die Indices Massenindex S^{-1} , Umweltfaktor E, Umweltindex (Input) EI_{in} und Umweltindex (Output) EI_{out} ein, die er zur Bewertung von chemischen Synthesen im Hinblick auf Ressourcenverbrauch und Umweltverträglichkeit benutzt.

Zunächst betrachtet er aber die üblichen dem Chemiker vertrauten und von ihm benutzten Kennzahlen, Ausbeuten und Selektivitäten, die eindeutig die klassische Friedel-Crafts-Acylierung als die beste Reaktionsvariante ausweisen. Die massenbezogenen Indices S^{-1} und E, die nicht nur die Reaktanden, sondern auch die Massen der Lösungsmittel, Katalysatoren, Hilfsstoffe für Reaktion und Aufarbeitung berücksichtigen, zeigen jedoch deutlich, dass diese Reaktionsvariante in Bezug auf Ressourcenbedarf und Abfallmenge wesentlich schlechter als Varianten mit geringerer Ausbeute sind. Die Untersuchung zeigt weiter, dass die sog. Atomselektivität, von B. Trost Anfang der neunziger Jahre eingeführt und seither gern benutzt, nichts zum Vergleich der Syntheseverarianten beiträgt.

Weiter entwickelt M. Eissen eine Methode, die unterschiedlichen Umweltqualitäten der Stoffe vergleichend zu quantifizieren und damit S^{-1} bzw. E zu gewichten. Damit gewinnt er die Umweltindices für den Input und den Output der Synthese. Die graphische Darstellung der Umweltindices zeigt deutlich, dass die Unterschiede der verschiedenen Reaktionsvarianten beträchtlich sind, so dass die Entscheidung für die am wenigsten die Umwelt belastende Synthese leicht getroffen werden kann. Natürlich sind nicht nur einstufige Reaktionen, sondern auch beliebige Synthesesequenzen mit der Methode und dem Programm „EATOS“ zu analysieren.

Nach der beispielhaften Einführung von Konzept und Werkzeug werden im Ergebnisteil weiter die verschiedenen Wichtungskategorien, die benutzt werden können, erläutert und wie daraus die Substanz spezifischen Belastungsfaktoren Q_{input} und Q_{output} gebildet werden. Im Detail kann man sich hier sicherlich trefflich streiten, das Wesentliche aber ist, dass das System völlig transparent ist. Jeder einzelne Schritt ist nachvollziehbar. Variationen der Wichtungen und Wichtungskategorien sind möglich.

Herr Eissen war nicht damit zufrieden, dieses wichtige Konzept samt Werkzeug zu entwickeln, er wollte es auch in der Praxis überprüfen, indem er Reaktionen, die in der Literatur unter dem Gesichtspunkt „Green Chemistry“ beschrieben sind, nacharbeitete, teilweise weiterentwickelte und vor allem mit Standardreaktionen im Hinblick auf ihre Umweltverträglichkeit verglich. Dabei hat er insbesondere Nafion H als feste Säure vielfach eingesetzt und dabei auch interessante neue Reaktionsvarianten beobachtet und beschrieben.

Bemerkenswert ist der „neue Blick“, der durch Anwendung von EATOS auf eine chemische Synthese möglich wird. Die ganze Vielfalt der Möglichkeiten wird sich erst bei vielfacher Nutzung in ihrem Reichtum erschließen können.

Der experimentelle Teil enthält neben den Daten der durchgeführten Synthesen eine detaillierte Aufstellung der Berechnungsgrundlagen des Programms EATOS, so dass auch hier vollständige Transparenz herrscht. Schließlich ist im Anhang I auf 65 Seiten die Bedienungsanleitung für EATOS gegeben. Einfacher ist es aber, sich vor den Rechner zu setzen und direkt mit dem Programm zu arbeiten, das frei im Internet zugänglich ist.

Mit dieser Arbeit wurde ein wichtiges Konzept entwickelt, das auf einem integrierten und transparenten Kennzahlssystem beruht und dem Chemiker hilft, unterschiedliche Synthesen und Synthesesequenzen zum selben Produkt miteinander im Hinblick auf Ressourcenverbrauch und Umweltbelastung zu vergleichen und Schwachstellen in Synthese und Synthesesequenzen identifizieren. Das Konzept ist sehr einfach und Computer gestützt anzuwenden. Es ist zu hoffen, dass das Programm EATOS vielfach genutzt und in der Praxis geprüft und hoffentlich ein wichtiges Werkzeug in jedem chemischen Labor werden wird.

Jürgen O. Metzger

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. Jürgen O. Metzger möchte ich mich herzlichst für die interessante Themenstellung mit all ihren facettenreichen Aspekten bedanken. Seine stete Diskussionsbereitschaft und sein Engagement für dieses Thema trugen fruchtbar zum erfolgreichen Abschluß dieser Arbeit bei. Förderer meiner wissenschaftlichen Ausbildung war auch Herr Prof. Dr. Walter Jansen, der viel Vertrauen in mich gesetzt hat und dem ich zu großem Dank verpflichtet bin.

Herrn Prof. Dr. Köll danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich bedanke mich bei den Mitarbeitern der Zentralen Analytik der Universität Oldenburg, Frau Marlis Rundshagen, Herrn Dieter Neemeyer und Herrn Dipl.-Ing. Karl-Heinz Plate für die Durchführung NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Arbeiten. Herrn Burghard Stigge danke ich für die Anfertigung der Elementaranalysen und Frau Bettina Behrens für die atomabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen.

Bei meinen Kolleginnen und Kollegen aus dem Bereich Organische Chemie und besonders aus dem Arbeitskreis, Dr. Ursula Biermann, Dr. Ahlke Hayen, Sandra Fürmeier, Jessica Reimer, Christine Ohmstede, Dr. Jens Griep-Raming, Matthias Lemmler, Kai Schoon, Torsten Bruhn und Sven Meyer, möchte ich mich für das freundliche Arbeitsklima bedanken, das vor allem von den gemeinsamen universitätsexternen Aktivitäten profitierte. Durch unsere Mixed-Trainingsstunden mit anschließender Sitzung im Glashaus sind wir zwar alle keine Fußball-Techniker geworden, aber zusammen mit den anderen Organikern hat es für die jährliche Meisterschaft ja immerhin dreimal in Folge gereicht. An dieser Stelle sei deswegen an die anderen Bereiche der Chemie für ihr gutes Mitspielen noch einmal Dank gerichtet.

Ein wichtiger Freund aus dem Kollegenkreis war Andreas Willecke, bei dem ich mich wegen der vielen gemeinsamen Unternehmungen und Gespräche während meiner Arbeit besonders bedanken möchte.

Ganz herzlich möchte ich mich auch bei Karl-Heinz Pennemann und Radoslaw Masur bedanken, die wertvolle Programmieraufgaben erledigt haben sowie Stefan Dirks, der einige präparative Arbeiten zu den Chalkonsynthesen durchgeführt hat und Sebastian Schmitt, der sich im Rahmen des Jugend forscht Wettbewerbs mit der Synthese von Malachitgrün beschäftigt hat. Herrn Prof. Dr. Heinz-Georg Quebbemann danke ich für das Korrekturlesen des mathematischen Beweises und für die dem Kapitel 6.2.3.1 zugrundeliegende Idee. Ich danke Achim Diehlmann für das Korrekturlesen vom ersten Teil des Kapitels 2.2.2.

Bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. und der Universitäts-Gesellschaft Oldenburg e.V. möchte ich mich für die Reisestipendien bedanken.

Mein besonderer Dank gilt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, die mich über einen Zeitraum von drei Jahren nicht nur finanziell mit einem Stipendium förderte, sondern mich durch Herrn Dr. Jan-Peter Lay und Herrn Dr. Matthias Kleinke auch persönlich begleitete. Durch den jährlichen einwöchigen 'Zwangsurlaub' in Form eines Stipendiatenseminars konnte ich viele Kollegen (Biologen, Juristen, Geologen usw.) aus dem Stipendiatenprogramm und deren Arbeiten kennenlernen. Begriffe wie 'Homogenisieren' von Insektenpopulationen und Bilder vom 'Ernten' von Bäumen oder die Erste Hilfe beim Verkehrsunfall mit Baumschaden, bei dem der Baum, aber nicht das Unfallopfer das Mitleid meines Kollegen erregte, werden wohl immer in meiner Erinnerung bleiben. Die Stiftung ermöglichte mir auch die Teilnahme an der im Sommer stattfindenden Nobelpreisträgertagung* in Lindau und an der festlichen Verleihung des Deutschen Umweltpreises durch die Stiftung. Dies alles ließ mich spüren, Stipendiat der Bundesstiftung zu sein und nicht bloß durch die finanziellen Zuwendungen mit ihr in Verbindung zu stehen.

Zum Schluß möchte ich mich bei meinen Freunden für ihre Unterstützung bedanken – vor allem bei Henning Leiner. Mein größtes Dankeschön gilt meiner Familie, die mir während meines Studiums und dieser Arbeit den nötigen Rückhalt gegeben hat.

Im Verlauf dieser Arbeit bereits erstellte Veröffentlichungen:

M. Eissen, J.O. Metzger, E. Schmidt, U. Schneidewind, 10 Jahre nach Rio: Konzepte zum Beitrag der Chemie zu einer nachhaltigen Entwicklung, *Angew. Chem.* **2002**, eingereichtes Manuskript angenommen.

M. Eissen, J.O. Metzger, Tagung Umwelt- und ressourcenschonende Synthesen und Prozesse in Oldenburg, *Chemkon* **2001**, *1*, 36–37.

Umwelt- und ressourcenschonende Synthesen und Prozesse, 2. gemeinsame Tagung der Liebig-Vereinigung für Organische Chemie und der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker, 04.-06.09.2000, (Hrsg.: M. Eissen, J.O. Metzger), Oldenburg, **2000**.

J.O. Metzger, M. Eissen, U. Schneidewind, Nachhaltig zukunftsverträgliche Entwicklung - was kann die Chemie leisten? *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **2000**, 928–931.

Konzepte zum Beitrag der Chemie zu einer nachhaltig zukunftsverträglichen Entwicklung, Symposium: 21. - 23.02.2000 (Hrsg.: M. Eissen, J.O. Metzger), BIS-Verlag, Oldenburg, **2000**, ISBN 3-8142-0709-2.

* M. Eissen, 48. Tagung der Nobelpreisträger in Lindau (Bodensee), *Chemkon* **1999**, *1*, 31.

INHALTSVERZEICHNIS

1	ZUSAMMENFASSUNG	1
2	EINLEITUNG	3
2.1	BEITRAG DER CHEMIE ZU EINER NACHHALTIGEN ENTWICKLUNG	3
2.1.1	<i>Beitrag der naturwissenschaftlichen Ausbildung</i>	8
2.2	BEWERTUNG VON PROZESSEN UND PRODUKTEN	10
2.2.1	<i>Bewertung von Prozessen</i>	10
2.2.2	<i>Bewertung von Produkten</i>	17
3	PROBLEMSTELLUNG	27
4	ERGEBNISSE	29
4.1	BEWERTUNG VON CHEMISCHEN SYNTHESSEN HINSICHTLICH IHRER UMWELTVERTRÄGLICHKEIT	29
4.1.1	<i>Indikatoren und Indizes der Software EATOS</i>	29
4.1.2	<i>Einsatz von Kennzahlen als Indikatoren in der Syntheseplanung</i>	31
4.1.3	<i>Wichtungskategorien</i>	44
4.1.4	<i>Atomselektivität von Synthesesequenzen</i>	60
4.2	UMWELTVERTRÄGLICHE SYNTHESSEN	64
4.2.1	<i>Heterogene Katalyse in organischen Synthesen</i>	64
4.2.2	<i>Lösungsmittelfreie organische Synthesen</i>	76
4.2.3	<i>Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid</i>	80
4.2.4	<i>Vermeidung von toxischen Nebenprodukten</i>	84
5	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	89
6	EXPERIMENTELLER TEIL	103
6.1	ALLGEMEINES	103
6.1.1	<i>Analytische Verfahren und Geräte</i>	103
6.1.2	<i>Annahmen zu den mit EATOS bestimmten Kennzahlen</i>	104
6.1.3	<i>Literaturquellen für toxikologische Daten</i>	105
6.2	COMPUTERPROGRAMM EATOS	107
6.2.1	<i>Bedienungsanleitung</i>	107
6.2.2	<i>Berechnungsgrundlage in EATOS</i>	107
6.2.3	<i>Atomselektivität von Synthesesequenzen: Beweis der Formel</i>	131
6.3	SYNTHESSEN	138
6.3.1	<i>Benzil</i>	138
6.3.2	<i>Adipinsäure</i>	138
6.3.3	<i>Acetophenon</i>	139
6.3.4	<i>γ-Decalacton</i>	139
6.3.5	<i>9-(5-Oxo-tetrahydrofuran-2-yl)-nonansäuremethylester</i>	140

6.3.6	<i>1-Morpholin-1-phenylethen</i>	140
6.3.7	<i>2-Oxo-1-(3-Oxobutyl)cyclohexancarbonsäureethylester</i>	140
6.3.8	<i>2-Oxo-1-(3-Oxobutyl)cyclopentancarbonsäureethylester</i>	142
6.3.9	<i>4-Acetyl-1,3-diphenylhexan-1,5-dion</i>	142
6.3.10	<i>6-Acetyl-3,5-diaryl-3-cyclohexen-1-on</i>	143
6.3.11	<i>p-Methoxyacetophenon</i>	143
6.3.12	<i>6-Methyl-2-oxo-4-p-tolyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-5-carbonsäureethylester</i>	143
6.3.13	<i>6-Methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimidin-5-carbonsäureethylester</i>	144
6.3.14	<i>Aldol-Kondensationsprodukte</i>	145
6.3.15	<i>Dimethylbenzophenon</i>	150
6.3.16	<i>Leukomalachitgrün</i>	150
6.3.17	<i>Fluorescein</i>	151
6.3.18	<i>3-(2,4-Dimethyl-phenyl)-3-phenyl-3H-isobenzofuran-1-on</i>	151
6.3.19	<i>3-(3,4-Dimethyl-phenyl)-3-phenyl-3H-isobenzofuran-1-on</i>	152
6.3.20	<i>Benzoylchlorid</i>	153
6.3.21	<i>N-(4-Nitrophenyl)benzamid</i>	153
7	ANHANG I BEDIENUNGSANLEITUNG FÜR EATOS	155
7.1	VORAUSSETZUNG FÜR DEN BETRIEB / INSTALLATION DER SOFTWARE.....	155
7.1.1	<i>Voraussetzung für den Betrieb</i>	155
7.1.2	<i>Installation der Software</i>	155
7.2	KURZANLEITUNG FÜR EATOS	159
7.3	STARTEN VON EATOS	160
7.3.1	<i>Starten</i>	160
7.3.2	<i>Neues EATOS Projekt</i>	160
7.3.3	<i>Projekt löschen</i>	161
7.4	EINGABE VON SYNTHESEDATEN	162
7.4.1	<i>Neue Synthese (Teil I)</i>	162
7.4.2	<i>Stöchiometrische Reaktionsgleichung</i>	163
7.4.3	<i>Neue Synthese (Teil II)</i>	164
7.4.4	<i>Austauschen von Synthesen</i>	181
7.4.5	<i>Projekt, Substanzliste, Programm</i>	182
7.5	WICHTUNG	183
7.5.1	<i>Wichtungskategorie Ressourceninanspruchnahme</i>	185
7.5.2	<i>Wichtungskategorie Arbeitsschutz</i>	187
7.5.3	<i>Wichtungskategorie Humantoxizität (akut)</i>	191
7.5.4	<i>Wichtungskategorie chronische Toxizität</i>	193
7.5.5	<i>Wichtungskategorie Ökotoxikologie</i>	193
7.5.6	<i>Wichtungskategorie Ozonbildung</i>	195

7.5.7	<i>Wichtungskategorie Luftverschmutzung</i>	195
7.5.8	<i>Wichtungskategorie Akkumulation</i>	196
7.5.9	<i>Wichtungskategorie Abbaubarkeit</i>	197
7.5.10	<i>Wichtungskategorie Treibhauseffekt</i>	198
7.5.11	<i>Wichtungskategorie Ozonabbau</i>	199
7.5.12	<i>Wichtungskategorie Eutrophierung</i>	200
7.5.13	<i>Wichtungskategorie Versauerung</i>	200
7.6	ANGABE DER LITERATURQUELLE UND / ODER VERSUCHSBESCHREIBUNG	202
7.7	SUBSTANZLISTE	203
7.8	IMPORTIEREN UND EXPORTIEREN	204
7.8.1	<i>Exportieren von Substanzen in die Substanzliste</i>	204
7.8.2	<i>Importieren von Substanzen aus der Substanzliste und von Produkten</i>	205
7.8.3	<i>Synthesesequenzen</i>	206
7.9	DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE	209
7.9.1	<i>Wichtung der Wichtung</i>	213
7.10	FEHLERMELDUNGEN	214
8	ANHANG II ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	215
9	LITERATURVERZEICHNIS	219

1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig ein Konzept für Forschung und Ausbildung entwickelt, mit dem mit Blick auf Ressourcennutzung und Umweltverträglichkeit Synthesen bereits im Labor einfach und schnell miteinander verglichen werden können und eine Schwachstellenanalyse durchgeführt werden kann. Das Konzept fußt auf einem integrierten Kennzahlssystem, das anwenderfreundlich in einem Computerprogramm eingebunden ist und mit dem u.a. in die Synthese eingehende Substanzen (Rohstoffe: Edukte, Lösungsmittel, Katalysatoren, Hilfsstoffe) und austretende Substanzen (Abfall: alle Stoffe, die nicht Produkt sind) bezogen auf eine Produkteinheit quantifiziert werden. Mit dem Massenindex S^{-1} [kg Rohstoffe / kg Produkt] und dem Umweltfaktor E [kg Abfall / kg Produkt] lassen sich damit Synthesen hinsichtlich Materialumsatz und Abfall miteinander vergleichen und ressourceneffektivere Synthesen identifizieren. Der Verbundgedanke, beispielsweise Lösungsmittel, verwertbare Koppel- oder Nebenprodukte zu nutzen, kann in diesem Konzept berücksichtigt werden.

Um die Umweltverträglichkeit der Substanzen abzuschätzen, können diese in den Massen-bezogenen Indikatoren Massenindex S^{-1} und Umweltfaktor E hinsichtlich verschiedener Effektkategorien mit ihren qualitativen substanzspezifischen Eigenschaften markiert werden, die quantitativ in die Umweltindizes EI_in und EI_out [PEI / kg Produkt] eingebunden und dargestellt werden können (PEI = Potential environmental impact). Diese Vorgehensweise erlaubt eine Objektivierung, die, wie das Beispiel zweier miteinander verglichenen Synthesen von Anisol zeigte, im Gegensatz zur Verfolgung einzelner qualitativer Kriterien, die sich aus Prinzipien der Green Chemistry ableiten lassen, einen ganzheitlichen Anspruch erfüllt.

Dieses Konzept läßt sich auch auf komplexe Synthesesequenzen anwenden.

Zur Demonstration des Einsatzes und Nutzens dieses Konzepts wurde es u.a. beispielhaft auf vier Synthesen von *p*-Methoxyacetophenon angewandt, die hinsichtlich Ressourcennutzung und Umweltverträglichkeit beurteilt wurden. Die bisher für die Beurteilung der Effektivität einer Synthese herangezogenen Kennzahlen Ausbeute und Selektivität bieten, wie in diesem Beispiel demonstriert wurde, nicht die ideale Entscheidungsgrundlage für die Auswahl von Synthesevarianten. Darüber hinaus wurden eine Reihe weiterer, potentiell umweltverträgliche Synthesen der konventionellen Durchführung vergleichend gegenübergestellt. Eigene präparative Untersuchungen konzentrierten sich auf den Einsatz heterogener Katalysatoren in der organischen Synthese. Unter anderem wurde gezeigt, daß sich die Festkörpersäure Nafion H im Vergleich zu üblichen Darstellungsweisen ressourcenschonend und allgemein für die Aldol-Kondensation zur Herstellung von Chalkon-Derivaten einsetzen läßt.

Es wurde eine Formel entwickelt, mit der schrittweise die Berechnung der Atomselektivität von Synthesesequenzen vorgenommen werden kann, die in dem Computerprogramm automatisiert durchgeführt wird.

2 Einleitung

2.1 Beitrag der Chemie zu einer nachhaltigen Entwicklung

Grundsatz 1 der „Rio Declaration on Environment and Development“ der Konferenz für Umwelt und Entwicklung der Vereinten Nationen in Rio de Janeiro im Juni 1992 lautet: *„Die Menschen stehen im Mittelpunkt der Bemühungen um eine nachhaltige Entwicklung. Sie haben das Recht auf ein gesundes und produktives Leben im Einklang mit der Natur.“*^[1] Die Weltbevölkerung wird von gegenwärtig 6 Milliarden –davon 1.2 Milliarden in den industrialisierten Ländern- auf 8 bis 11 Milliarden im Jahr 2050 steigen; der National Research Council der USA betrachtet als wahrscheinlichsten Wert eine Bevölkerungszahl von 9 Milliarden.^[2] Das Wachstum wird nahezu ausschließlich in den heutigen Entwicklungsländern Afrikas, Asiens und Lateinamerikas stattfinden, so daß das Verhältnis der Bevölkerung in den Entwicklungsländern zu der der Industrieländer von heute 4:1 auf 7:1 steigen wird. Der Lebensstandard in den Entwicklungsländern muß - zumindest hinsichtlich der Erfüllung von Grundbedürfnissen - wachsen und sich immer mehr dem der Industrieländer, der nicht sinken soll, anpassen, wenn der 3. Grundsatz der Rio-Deklaration einer nachhaltigen Entwicklung erfüllt werden soll: *„Das Recht auf Entwicklung muß so erfüllt werden, daß den Entwicklungs- und Umweltbedürfnissen heutiger und künftiger Generationen in gerechter Weise entsprochen wird.“* oder in den häufig zitierten Worten des Brundtland-Berichts *„einer Entwicklung, die den Bedürfnissen der heutigen Generation entspricht, ohne die Möglichkeiten künftiger Generationen zu gefährden, ihre eigenen Bedürfnisse zu befriedigen und ihren Lebensstil zu wählen.“*^[3] Neben dem Bedarf an Nahrungsmitteln wird auch der an sonstigen Gütern gewaltig ansteigen. Der Bedarf an Gütern wird sich mehr als verdoppeln und bei einer zunehmenden Angleichung des Lebensstandards bald um den Faktor vier und mehr anwachsen. Ressourcen müssen sehr viel effizienter als heute genutzt werden, d.h. mit der gleichen oder sogar einer geringeren Quantität an Ressourcen muß ein Vielfaches an Gütern produziert werden. Es müssen also ganz praktisch die Maßnahmen verstärkt werden, den Ressourcenverbrauch pro Nutzungseinheit beträchtlich zu senken. Dabei wird eine Senkung um den Faktor vier nicht genügen, da die vorhandenen fossilen Ressourcen immer schwerer zugänglich sein werden.^[4, 5] So ist davon auszugehen, daß die Erdölproduktion noch in diesem Jahrzehnt, spätestens aber 2015-2020 ihr Maximum überschritten haben und dann langsam abfallen wird.^[6] Die Steigerung der Effizienz der Ressourcennutzung verweist auf den 8. Grundsatz der Rio-Deklaration: *„Um eine nachhaltige Entwicklung und eine bessere Lebensqualität für alle Menschen zu erlangen, sollten die Staaten nicht nachhaltige Produktions- und Verbrauchsstrukturen abbauen und beseitigen und eine geeignete Bevölkerungspolitik fördern.“*, wobei als weitere wichtige Konsequenz auch der Schutz der Umwelt berücksichtigt werden muß, der in Grundsatz 4 angesprochen wird: *„Eine nachhaltige*

Entwicklung erfordert, daß der Umweltschutz Bestandteil des Entwicklungsprozesses ist und nicht von diesem getrennt betrachtet werden darf.“

Die Prinzipien der Konferenz von Rio sind in der Agenda 21, dem von mehr als 170 Staaten verabschiedeten Arbeitsprogramm für das 21. Jahrhundert,^[7] konkretisiert. Darin „werden die dringlichsten Fragen von heute angesprochen, während gleichzeitig versucht wird, die Welt auf die Herausforderungen des nächsten Jahrhunderts vorzubereiten.“ (Agenda 21, Kap. 1.3) Im Zentrum stehen die „Erhaltung und Bewirtschaftung der Ressourcen für die Entwicklung“ (Agenda 21, Teil II). Dazu müssen die Wissenschaften einen wesentlichen Beitrag liefern. „Die Wissenschaft muß sich permanent mit Möglichkeiten einer schonenderen Ressourcennutzung befassen [...] Die Wissenschaft wird somit zunehmend als wesentliches Element der Suche nach gangbaren Wegen hin zu einer nachhaltigen Entwicklung verstanden“ (Agenda 21, Kap.35.2). „Dazu bedarf es der Zusammenführung natur-, wirtschafts- und sozialwissenschaftlicher Erkenntnisse“. (Agenda 21, Kap.35.11c) Das bedeutet nichts anderes, als die Aufforderung an die Wissenschaftler, ihre Forschungsthemen in der Grundlagenforschung und anwendungsbezogenen Forschung aus dem gewaltigen Katalog der ungelösten Probleme, die in der Agenda 21 genannt sind, zu entwickeln. Dies gilt natürlich auch – noch unzureichend erkannt und wahrgenommen – für die Chemie. Der Beitrag der Chemie zur Umsetzung des Leitbilds „Sustainable development“ kann nur in einem breiten interdisziplinären Ansatz erfaßt werden. Auf einem Symposium in Oldenburg, dessen Ergebnis publiziert wurde, kamen Vertreter von Grundlagenforschung, Wirtschaft und Politik zu Wort.^[8]

Wesentliche Aspekte der Rio-Deklaration^[1] und der Agenda 21^[7] wurden in den vergangenen zehn Jahren zunehmend in Angriff genommen. Die Enquete-Kommission „Schutz des Menschen und der Umwelt“ des Deutschen Bundestags hat die „Perspektiven für einen nachhaltigen Umgang mit Stoff- und Materialströmen“^[9] und die Umsetzung des Leitbilds Nachhaltigkeit in die gesellschaftliche Realität des 21. Jahrhunderts untersucht und festgestellt: „Zentrales Ziel des Nachhaltigkeitsanliegens ist die Sicherstellung und Verbesserung ökologischer, ökonomischer und sozialer Leistungsfähigkeiten“.^[10] Es wurden fünf grundlegende Regeln für die ökologische und jeweils vier Regeln für die ökonomische und soziale Dimension der Nachhaltigkeit zur Diskussion gestellt. Die Chemikaliensicherheit wurde durch internationale Vereinbarungen beträchtlich gesteigert,^[11] wozu die weltweite freiwillige Responsible-Care-Initiative der chemischen Industrie wesentlich beiträgt.^[12] Die chemischen Industrien Europas, Japans und der USA haben sich in ihren Zukunftsprogrammen explizit zu dem Beitrag der Chemie zu einer nachhaltigen Entwicklung bekannt.^[13, 14] Allerdings scheint die Beteiligung der chemischen Industrie geringer als erwartet zu sein.^[14a]

Die Prinzipien des produktions- und produktintegrierten Umweltschutzes werden zunehmend von vielen Unternehmen akzeptiert und umgesetzt.^[15, 16] Grundkonzepte zum umweltorientierten Design chemischer Produkte und Prozesse wurden entwickelt.^[17]

Ein Aspekt dabei ist „Green Chemistry“, die als Orientierung für die Grundlagenforschung in der Chemie vorgeschlagen wurde.^[18a]

Aus welchen Kontext heraus ist Green Chemistry entstanden und was ist unter ihr zu verstehen?

Am Anfang eines wachsenden Umweltbewußtseins standen die Installation von End-of-pipe-Technologien, damit Abfallströme nicht mehr unaufbereitet in die Umwelt entlassen wurden. Bei der Planung der Prozeßtechnik stand der Sicherheitsaspekt für die Beschäftigten und die Bedarfsdeckung der Bevölkerung im Mittelpunkt. Der Produktions- und produktintegrierte Umweltschutz^[19], der vorsorgend Umweltschutzvorkehrungen einbindet und dem Aspekt der Produktverantwortung zunehmend Rechnung trägt, ist aus diesem Prozeß erwachsen, so daß sich heute die meisten chemischen Betriebe der Responsible-Care Initiative verpflichtet haben. Die chemische Industrie verpflichtet sich in Form von „Umweltleitlinien“, die veröffentlicht wurden^[20c], zur Reduzierung der durch die industrielle Tätigkeit entstehenden Umweltbelastungen auf ein verträgliches Maß: *„Danach sind chemische Prozesse für einen möglichst geringen Anfall von Reststoffen auszulegen; für den Betrieb dieser Prozesse müssen Einrichtungen vorhanden sein, durch die Reststoffe verwertet oder schadlos entsorgt werden können. Diese Leitlinien lassen sich durch den „produktionsintegrierten Umweltschutz“ ausfüllen.“*^[20a] Das Ziel des produktionsintegrierten Umweltschutzes besteht darin, zunächst möglichst Reststoffe in der Prozeßführung zu vermeiden oder diese einer Verwertung zuzuführen, falls nur eine Verminderung erzielt werden kann. Kann ein Einsatz als Wertstoff im Produktionsverbund nicht in anderen Prozessen oder zur Energieerzeugung erfolgen, soll die Entsorgung umweltgerecht gestaltet werden, d.h. Abgase, Abfall und Abwasser werden entsprechend behandelt. Im Vergleich zum nachgeschalteten (additiven) Umweltschutz resultiert aus dem produktionsintegrierten Umweltschutz ein sparsamer Umgang mit Rohstoffen und Energien, wobei sich also auch vom wirtschaftlichen Gesichtspunkt betrachtet, Impulse für innovative Prozeßoptimierungen erwarten lassen. Reststoffvermeidung bzw. -verminderung kann erreicht werden durch:

- *„Verbesserung der chemischen Prozesse mit Hilfe neuer Synthesewege,*
- *Optimierung von Prozeßschritten,*
- *optimale Reaktionsführung,*
- *Einsatz verbesserter Katalysatoren,*
- *anlagen- und regeltechnische Prozeßoptimierung,*
- *Recycling von Hilfsstoffen (Waschwässer, Inertgase, Lösemittel, Katalysatoren).“*^[20b]

Es bestehen also vielfältige Möglichkeiten, Chemie umweltverträglicher zu gestalten. Dabei sind bekannte Synthesewege bzw. -verfahren ebenso in Betracht zu ziehen wie

die aktuelle Forschung, deren grundlegender Gedanke sein sollte: „*Is the chemistry I am doing the most benign that I can make it?*“^[21a]

Denn die chemische Industrie bemüht sich, ‚grünere‘ Alternativen zu gegenwärtigen Prozessen und Produkten zu finden, diese zu entwickeln und vor allem auch umzusetzen.^{[22][15]} Die Enquete-Kommission „Schutz des Menschen und der Umwelt“ des Deutschen Bundestages zeichnet ein positives Bild der Entwicklung: „*Die chemische Industrie spielt heute eine maßgebliche Rolle beim Gesamtbeitrag der deutschen Industrie zu Umweltverbesserungen. Bereits in der Vergangenheit sind Investitionen ... in umweltverträglichere Verfahren und Produkte getätigt und dadurch Schadstoffemissionen vermieden bzw. vermindert worden. Das Vorsorgeprinzip konnte mittels verschiedener Melde- und Bewertungsmaßnahmen, an denen sich die Chemieindustrie sehr aktiv beteiligt hat, weiterentwickelt werden.*“^[9c] Einen kurzen historischen Abriss, wie die Chemie „grün“ wurde, geben E. Weise, H. Friege, K.O. Henseling und I.C. Meerkamp.^[23]

Mit dem Begriff Green Chemistry wird vor allem Paul T. Anastas in Verbindung gebracht, der ihn besonders prägte. Er und John C. Warner definieren: „*Green Chemistry is the utilization of a set of principles that reduces or eliminates the use or generation of hazardous substances in the design, manufacture and application of chemical products.*“^[18a] Unter Green Chemistry ist also die Anwendung bestimmter Prinzipien zur Verringerung oder Vermeidung der Verwendung oder Erzeugung gefährlicher Substanzen bei der Entwicklung, Produktion und Anwendung chemischer Produkte zu verstehen, weshalb sie sich durch ihren *vorsorgenden* Charakter besonders auszeichnet. Das Risiko, das von Chemikalien ausgeht, ist eine Funktion von Gefahr und Exposition: Risiko = f(Gefahr, Exposition)^[18b]

Beim Umgang und bei der Kontrolle des Risikos durch Industrie und Gesetzgebung liegt der Fokus im wesentlichen auf der Verminderung der Exposition. Daraus ergeben sich folgende Nachteile^[18b]:

- Es wird der Kompromiß eingegangen, daß das statistische Risiko stets einen, wenn auch kleinen Anteil an Leidtragenden bedeutet, den es im Ausdruck beinhaltet.
- Betriebliche Schutzmaßnahmen wenden Gefahren von den Arbeitnehmern ab – nicht aber von Unbeteiligten, die freigesetzten Stoffen ausgesetzt werden.
- Schutzmaßnahmen und Sicherheitsvorkehrungen können versagen, so daß Betroffene der stoffinhärenten Gefahr ausgesetzt werden.

Green Chemistry hingegen bedeutet eine Verlagerung des Optimierungsansatzes zum anderen Risikoparameter der Risikofunktion: Die Gefahr! Durch Verminderung der Gefahr werden die zuvor aufgeführten Nachteile eines expositionszentrierten Risikomanagements umgangen. Das Ersetzen toxischer Substanzen durch weniger gefährliche steigert nicht nur die Betriebssicherheit, sondern schont auch die Umwelt und schützt die Menschen, die in ihr leben. Viel zitiert wurden die folgenden zwölf Prinzipien, die als Leitplanken bei einem produktions- und produktintegrierten Ansatz dienen können:

- "1. It is better to prevent waste than to treat or clean up waste after it is formed.*
- 2. Synthetic methods should be designed to maximize the incorporation of all materials used in the process into the final product.*
- 3. Wherever practicable, synthetic methodologies should be designed to use and generate substances that possess little or no toxicity to human health and the environment.*
- 4. Chemical products should be designed to preserve efficacy of function while reducing toxicity.*
- 5. The use of auxiliary substances (e.g. solvents, separation agents, etc.) should be made unnecessary wherever possible and, innocuous when used.*
- 6. Energy requirements should be recognized for their environment and economic impacts and should be minimized. Synthetic methods should be conducted at ambient temperature and pressure*
- 7. A raw material of feedstock should be renewable rather than depleting wherever technically and economically practicable.*
- 8. Unnecessary derivatization (blocking group, protection/deprotection, temporary modification of physical chemical processes) should be avoided whenever possible*
- 9. Catalytic reagents (as selective as possible) are superior to stoichiometric reagents.*
- 10. Chemical products should be designed so that at the end of their function they do not persist in the environment and break down into innocuous degradation products*
- 11. Analytical methodologies need to be further developed to allow for real-time, in-process monitoring and control prior to the formation of hazardous substances.*
- 12. Substances and the form of a substance used in a chemical process should be chosen so as to minimize the potential for chemical accidents, including releases, explosions, and fires.*^[18c]

Diese Prinzipien reflektieren wichtige Gesichtspunkte, aber sind alle qualitativer Natur. Sie müssen handhabbar gemacht werden, um sich dem Wender'schen Ideal einer Synthese annähern zu können. *"An ideal [...] synthesis is generally regarded as one in which the target molecule (natural or designed) is prepared from readily available, inexpensive starting materials in one simple, safe, environmentally acceptable, and resource-effective operation that proceeds quickly and in quantitative yield.*"^[24]

Wenn alle Optimierungsbestrebungen um Selektivität, Energieeffizienz, einfach abtrennbare, saubere Produkte, geringere Emissionen usw. als Ganzes betrachtet werden, wird deutlich, daß sich hinter der Zielperspektive nichts anderes als ein Zero-Waste Ansatz verbirgt. Aus drei Gründen ist der aus der Produktion stammende Abfall besonders wichtig für Chemieunternehmen. Erstens tragen die Abfallbehandlungskosten bedeutend zu den Gesamtproduktionskosten bei. Zweitens wird seitens der Öffentlichkeit immer mehr von Chemieunternehmen erwartet, die Abfallströme und Emissionen

so weit wie möglich zu vermindern. Drittens bedeutet die Produktion von Abfall stets einen unproduktiven Kostenaufwand auf der Inputseite. Folglich hat die Auswahl an Substraten, Lösungsmittel, Hilfsstoffen usw. in den frühen Phasen der Entwicklung entscheidenden Einfluß auf das ökologische und damit auch ökonomische^[25] Resultat des technisch umgesetzten Prozesses. *"As a chemist puts pencil to paper to design a new chemical synthesis, he or she is making intrinsic decisions: decisions about whether hazardous substances will be used, whether hazardous materials will have to be handled by workers, whether hazardous wastes or by-products will require special disposal, and the like. All of these decisions are inherent in the synthetic process. The goal of green chemistry, or benign chemistry, is to design synthetic methodologies that reduce or eliminate the use or generation of toxic feedstocks, by-products, solvents, and all other associated products. A synthetic chemist who develops a 'green chemistry' synthesis is likely to produce a more cost-effective product when all direct and indirect costs are accounted for."*^[18d]

Green Chemistry kann also einen Beitrag dazu leisten, einen win-win-Status zu erzielen: vorsorgende Umweltschutzmaßnahmen führen in Unternehmen zu Einsparungen. Aus diesem Grund ist eine frühzeitige Bewertung von Alternativen von besonderer Bedeutung. *„Several methods at different levels may be necessary for the evaluation. For ordinary chemists and chemical engineers involved in R & D, an easily applicable method is desirable.“*^[26]

2.1.1 Beitrag der naturwissenschaftlichen Ausbildung

Die Wissenschaften haben eine soziale Verantwortung^[27] für die Gesellschaft und erfüllen eine bedeutende Funktion bei der Umsetzung der Agenda 21.^[28] Wissensbegründete,^[29] richtungweisende Impulse gehen von ihnen aus und müssen nach einer Chancen/Risiko-Abwägung in einem kommunikativen Diskurs von der Gesellschaft aufgenommen werden. Dazu ist es erforderlich, daß insbesondere Entscheidungsträger in der Wirtschaft und Politik gemeinsam mit den Wissenschaften die Herausforderungen der globalen Veränderungen und Abhängigkeiten verantwortungsvoll annehmen. Die Qualität der interdisziplinären Schnittstellen und damit der Erfolg der Umsetzung hängen jedoch u.a. von Kenntnis und Verständnis der Sachlage ab, die Grundlage für das Verantwortungsbewußtsein sind. Welches Bild die Realität von dieser Zusammenarbeit bisweilen zeichnet, demonstrierte erst kürzlich der gegenwärtig amtierende Präsident der USA, G.W. Bush. Er lehnte das Kyoto-Protokoll mit dessen Klimaschutzziele und -vereinbarungen ab und erst danach, ein paar Wochen später am 11.05.2001 ließ er von der Nationalen Akademie der Wissenschaften (Washington), die bereits seit ihrer Gründung 1863 zur Beratung der Regierung in wissenschaftlichen und technischen Fragen verpflichtet ist, per Fax eine wissenschaftliche Stellungnahme zum Klimawandel anfordern.^[30] Eine Dissertation mit empirischen Untersuchungen in Deutschland und in den USA zum Thema Politikberatung in der Wissensgesellschaft gleichnamigen Titels befindet sich kurz vor der Fertigstellung.^[31]

Voraussetzung für die Akzeptanz wissenschaftlicher Ergebnisse und die Umsetzung von Schlußfolgerungen ist eine ausreichende naturwissenschaftliche Allgemeinbildung. Doch die Naturwissenschaft führt in der Schulausbildung ein Schattendasein. Nicht nur Naturwissenschaftler weisen hierauf eindringlich hin^[32], sondern auch die Frankfurter Allgemeine Zeitung titulierte auf der ersten Seite mit *'Betrogene Naturwissenschaften'*^[33] und plädiert für mehr Unterrichtszeit für Chemie und Physik. Aufgrund unzureichender chemisch-naturwissenschaftlicher Ausbildung wird es nämlich *'Diesen vielen jungen Menschen [...] nur schwerlich möglich sein, naturwissenschaftliche Zusammenhänge zu erfassen und zu bewerten oder Argumente in der öffentlichen Diskussion sowie im beruflichen Umfeld abzuwägen.'*^[32d] Kinder zeichneten 1983 ein düsteres Bild der Chemie^[34] und auch 14 Jahre später lautete die pessimistische Antwort von 63% von befragten Jugendlichen auf die Frage, welche Ereignisse in Zukunft eintreten werden, daß *'Technik und Chemie' die Umwelt zerstören werden*^[35], obwohl die *'Verbesserung unserer Lebensbedingungen [...] ganz wesentlich auf die Leistungen der Chemie als Wissenschaft und Industrie zurückzuführen'* ist.^[32d] Und auch zukünftig wird die Chemie einen bedeutenden Anteil an einer nachhaltigen Entwicklung haben: *"Chemistry has an important role to play in achieving a sustainable civilization on Earth. The present economy remains utterly dependent on a massive inward flow of natural resources that includes vast amounts of nonrenewables.[...] It has become an imperative that chemists lead in developing the technological dimension of a sustainable civilization."*^[36] Die Grundlagen müssen in der Chemieausbildung geschaffen werden.^[37]

In einer neueren Untersuchung klingt Optimismus an, das Image der Chemie verbessern zu können.^[38] Dies ist auch notwendig, um die Wahrnehmung der gesellschaftlichen Funktion der Wissenschaft sowohl in den Unternehmen als auch in der Gesellschaft^[39] zu verbessern. Insbesondere für die Wissenschaft Chemie gilt es deshalb, ihre gesellschaftliche Bedeutung mehr nach außen zu kommunizieren^[40], um der Öffentlichkeit auch Ängste zu nehmen, wobei Öffentlichkeitsarbeit bereits in der Schule beginnen sollte.^[41] In Deutschland wurde deshalb zur Würdigung der wissenschaftlichen Forschung in der Öffentlichkeit die sogenannte PUSH-Initiative (Public Understanding of the Sciences and Humanities) durch eine von der Industrie gegründete Organisation ins Leben gerufen^[42], die von den wichtigsten deutschen wissenschaftlichen Organisationen unterstützt wird. Die PUSH-Initiative fördert Wissenschaftler, die den Dialog - möglichst von Anglizismen befreit^[43] - mit der Öffentlichkeit suchen. Basis für die Anerkennung der Bedeutung der Wissenschaft für politische Entscheidungen^[44] und auch für ein privates und unternehmerisches *'Engagement für eine menschenwürdige Umwelt'*^[32d] sind grundlegende Wissensinhalte, die bereits in der Schule vermittelt werden müssen, um Urteilsfähigkeit, Wertebewußtsein und Handlungskompetenz – Grundlagen für eine nachhaltige Entwicklung – zu schaffen.^[32]

2.2 Bewertung von Prozessen und Produkten

2.2.1 Bewertung von Prozessen

In der chemischen Industrie steht der chemische Prozeß im Zentrum der ökonomischen und ökologischen Betrachtung. Seine Effizienz bestimmt wesentlich die Kosten und die Wettbewerbsposition des Produktes. Die Reduktion der Bildung von Kuppel- und Nebenprodukten und des Verlustes von eingesetzten Ressourcen durch Emissionen oder Deponierung von Abfallstoffen ist also schon allein ein ökonomisches Anliegen der Industrie.

Rohstoffkosten können nach Ansicht von G.E. Keller, II und P.F. Bryan im wesentlichen durch vier Grundstrategien minimiert werden.

- Entwicklung eines neuen Reaktionsweges zum Produkt mit anderen, billigeren Rohstoffen
- Verbesserung der chemischen Effizienz durch Verwendung besserer Katalysatoren, eines besseren Reaktors oder Veränderung der Reaktionsbedingungen
- Steigerung der Recyclingeffizienz der Rohstoffe und Intermediate
- Verbesserung der Gewinnung des Produkts und/oder besserer Absatz der Kuppel- und Nebenprodukte

Deshalb sagen sie voraus, daß sich die Entwicklung von Prozeßanlagen in einem weltweit zunehmenden Wettbewerb in den nächsten 20 Jahren nach sieben Schlüsselthemen ausrichten wird. ^[45]

- Minderung der Rohstoffkosten
- Minderung langfristiger Kapitalanlagen
- Minderung des Energieverbrauchs
- Erhöhte Prozeßflexibilität und Minimierung der Lagerbestände
- Noch größere Gewichtung der Prozeßsicherheit
- Erhöhte Beachtung der Qualität
- Bessere Umweltperformance

Zur Kontrolle der Effizienz von Prozessen werden heute in der Industrie zahlreiche Kenn-/Meßzahlen verwendet, die in Form von Rohstoffverbrauch und Umweltbelastung kategorisiert werden können (Tabelle 1).

Tabelle 1 Environmental Performance Metrics in Chemical Manufacturing and for Chemical Products^[46a]

Manufacturing	Product Use
<i>Resource Related</i>	
Material intensity <ul style="list-style-type: none"> • Percent first-pass yield • Percent ultimate yield • Percent process uptime • Percent <i>atomic efficiency</i> • Percent <i>postconsumer waste used</i> • Material efficiency (unit consumptions, including water/pound of product) 	Material intensity ^a <ul style="list-style-type: none"> • <i>Value per pound</i> • <i>Pounds replaced</i> • <i>Resources saved</i>
Energy intensity <ul style="list-style-type: none"> • BTUs/pound • Total energy use • <i>Minimum "practical" energy use</i> 	Energy intensity ^a <ul style="list-style-type: none"> • <i>Value/BTU used</i> • <i>Energy saved by use</i>
Packaging <ul style="list-style-type: none"> • Total pounds • Pounds/pounds of product 	Renewable <ul style="list-style-type: none"> • <i>Percent of product</i> • <i>Recyclable</i>
<i>Environmental-Burden Related</i>	
Environmental incidents <ul style="list-style-type: none"> • Frequency • Severity • Practical worst-case scenario 	Packaging <ul style="list-style-type: none"> • <i>Recyclable</i> • <i>Biodegradable</i>
Toxic dispersion <ul style="list-style-type: none"> • Airborne toxics • Carcinogens • Volatile organics • Particulates • Acid gases • "Hazardous" wastes • Aquatic toxicity/oxygen demand • Listed hazardous air (and water) pollutants • TRI chemicals (EPCRA Title III Section 313) • 33/50 chemicals • • • etc.	Toxic dispersion <ul style="list-style-type: none"> • Global warming • Ozone depletion • <i>Persistence</i> • <i>Bioaccumulative</i> • <i>Hormone mimics</i> • • • etc.

continued

Tabelle 1 *Continued*

Manufacturing	Product Use
Product stewardship <ul style="list-style-type: none"> • Responsible Care • Environmental audits 	Product stewardship <ul style="list-style-type: none"> • Responsible Care
Illnesses and injuries <ul style="list-style-type: none"> • Illness frequency • Injury frequency • <i>Employee "wellness"</i> 	Product stewardship <ul style="list-style-type: none"> • Use warnings • User training
Hazardous materials handling <ul style="list-style-type: none"> • Worker training 	

^aMost product-use-related material and energy intensity metrics deal with the product itself (e.g., value or energy use per pound). These metrics fail to capture the savings in energy or materials that may accrue from the use of the product. The latter frequently far outweighs the product's own materials or energy intensity. For example, plastics that reduce energy and material consumption by enabling lightweighting of cars through substitution for metals have an energy and material profile of their own, which at a large-systems level may be minuscule when compared with their environmental benefits.

NOTE: Italics indicate terms for which there are no agreed-upon definitions. Potential metrics in these areas will depend on developing common definitions and agreement on their scientific underpinnings.

Nach wie vor stellt die Ausbeute eine bedeutende sich auf die Effizienz des Prozesses beziehende Kennzahl dar.^[46b] Die Ausbeute signalisiert die Notwendigkeit einer etwaigen Problemidentifizierung und gibt Anlaß zu einer Überprüfung der Anlage, der Verfahrensführung oder anderer inkrementeller Aspekte (z.B. Katalysator, Prozeßschritte oder Trennverfahren).^[46c]

Andere gegenwärtig in der chemischen Industrie für Prozesse verwendete Maße sind z.B. Gesamtgewichte von Emissionen, die durch einen Vergleich mit früheren Werten eine kontinuierliche Verbesserung aufzeigen können, aber unterschiedliche Produktionsniveaus an verschiedenen Anlagen nicht berücksichtigen. Geeigneter^[46c] ist daher die Bezugnahme der Emissionen auf das Produkt, das Normierungsgrundlage auch für andere Kennzahlen ist: z.B. TOC (Total Organic Carbon) [kg] / Produkt [kg], BOD (Biological Oxygen Demand) [kg] / Produkt [kg], Nebenprodukte [kg] / Produkt [kg], Verpackungsmaterial [kg] / Produkt [kg], Rohstoffe [kg] / Produkt [kg] oder Wasser [kg] / Produkt [kg].^[46d] Eine damit vergleichbare Kennzahl ist das von 3M erstmalig publizierte Abfallverhältnis $\text{Abfall [kg] / (Produkt + Nebenprodukt + Abfall) [kg]}$, also $\text{Abfall [kg] / Gesamt-Output [kg]}$.^[46e] Statt die Materialeffizienz über das Abfallverhältnis zu definieren, wird aufgrund der nicht einvernehmlichen Definition von Abfall auch das Materialeffizienzverhältnis, d.h. $\text{verkauftes Produkt / gesamter Materialerwerb}$, betrachtet. Bezogen auf die beteiligten Massen wird dieses Verhältnis von A. Steinbach als Bilanzausbeute BA bezeichnet^[47] und mit der theoretischen Bilanzaus-

beute BA_t ins Verhältnis gesetzt, um einen Ausdruck für die Verfahrenseffizienz zu bekommen.

Auf Basis der stöchiometrischen Reaktionsgleichung stellt die der Trost'schen 'atom economy'^[48] und der Sheldon'schen 'atom selectivity'^[49] entsprechenden theoretischen Bilanzausbeute BA_t das Verhältnis Molmasse Zielprodukt / Σ Molmasse Substrate dar. Das Verhältnis von BA zu BA_t , also von Praxis zu Theorie, ist die spezifische Bilanzausbeute sp.BA. Die spezifische Bilanzausbeute (sp.BA) ist also ein Maß für den Optimierungsgrad eines Verfahrens und gibt die Annäherung des Ist-Wertes der materialwirtschaftlichen Produktivität BA an seine theoretische Obergrenze BA_t an. Eine Auflistung weiterer Kennzahlen findet sich in der Literatur.^[50]

M. Glauser^[51] von Hoffmann-La Roche Ltd. bestimmt Umweltzahlen, sogen. REIFs (Roche Environmental Impact Figures), die sich aus verschiedenen Abfallkompartimenten zusammensetzen. Je größer Gesamt-REIF, desto größer die Umweltbelastung. Durch Recyclierung von Phosphorsäure, beispielsweise bei der Herstellung von Hustensirup, konnte der Abfall von 18,9 kg auf 3,2 kg pro kg Produkt gesenkt werden. Clariant International Ltd.^[52] konnte bei der Herstellung von 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol durch Umstellung auf eine kontinuierliche Extraktion, im Gegensatz zum alten Batch-Prozeß, verkaufbar reine Schwefelsäure erhalten, die Menge Abfall pro Kilogramm Produkt somit reduzieren und auf eine kostenintensive Entsorgung verzichten.

Zwischen den Kennzahlen herrscht z.T. eine Abhängigkeit, die berücksichtigt werden muß, um eine effektivere Minimierung der Umweltbelastungen zu erzielen. E.N. Pistikopoulos et al.^[53a] zeigten in einer Fallstudie, daß die Minimierung der Outputemissionen von z.B. Dichlorethan im Abwasser bei dessen Herstellung für die Vinylchlorid Monomerproduktion beim untersuchten Stand der Technik jedenfalls nicht den optimalen Weg darstellt, weil eine Reduzierung des Austrags über das Abwasser unter einen bestimmten Grenzwert die *Zunahme* der globalen Umwelteinwirkungen bewirkt. Es gibt ein optimales Maß bei der Verminderung der Umweltverschmutzung, die sowohl die Umwelt als auch die Kosten im Auge behält (optimal degree of pollution abatement, ODP^[53d]). Möglicherweise ist daraus zu schlußfolgern, daß in entsprechenden Fällen zur Verbesserung des Technologiefaktors^[54] neue Technologien entwickelt werden müssen, um beiden Zielvorstellungen in ausreichendem Maße gerecht zu werden. Ein weiteres zu einer Verbesserung führendes Beispiel einer ganzheitlichen Betrachtung ist die Umstellung der Produktion der 7-Aminocephalosporansäure von ein chemisches auf ein enzymatisches Verfahren bei Hoechst. Zwar erhöht sich die Abwasserbelastung auf das 17-fache, der Abfall wurde jedoch auf 1% der vorherigen Menge, also um den Faktor 100, reduziert.^[55]

Doch nicht nur die Quantität des Abfalls ist entscheidend. Chemikalien unterscheiden sich in ihrer Qualität, die Mensch und Umwelt mehr oder weniger belastet.

Die Novartis Pharma AG z.B. klassifiziert Chemikalien in 'Kritische' und 'Unakzeptable' und nimmt eine entsprechende Handlungsmaxime vor.^[56] Bevor eine Maßstabsvergrößerung des Produktionsprozesses bei 'kritischen' Chemikalien (z.B. halogenierte

Lösungsmittel, Natriumcyanborhydrid, Chrom(VI)oxid oder tertiäre Amine) erfolgen kann, müssen aus Gründen der Sicherheit, Ökologie oder Technik spezielle Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, während bei 'unakzeptablen' Chemikalien (z.B. Substanzen mit einem Flammpunkt $< 200^{\circ}\text{C}$, Ethandithiol, Persäuren, Stickstoffwasserstoffsäure) diese zunächst ausgeschlossen werden müssen.

Diese Qualitäten sollten auch in Metriken berücksichtigt werden. Emissionen bezogene Metriken sollten eine Klassifizierung von Umwelt- und Gesundheitsrisiken ermöglichen. Das würde ein Wichtungssystem erfordern, das die Effekte einer Reihe von Faktoren, wie persistente bioakkumulative Toxizität, Ozonabbau, Erderwärmung, Versauerung, Gesundheitsbeeinträchtigungen, Ozonbildung, Sauerstoffbedarf in aquatischen Systemen und Toxizität für aquatische Systeme einbezieht. Gegenwärtige regulierungsbezogene Kennzahlen betrachten Emissionen allerdings gleichwertig, ohne Unterschiede im Gefahrenpotential in Betracht zu ziehen.^[46f] Um diesem Problem zu begegnen, entwickeln Imperial Chemical Industry (ICI) daher Metriken, die auf der Wichtung von Chemikalien basieren, indem die emittierten Substanzmengen mit einem Belastungsfaktor multipliziert werden.^[46g] Sheldon bezeichnet einen solchen Belastungsfaktor kurz mit 'Q' (unfriendliness quotient), der allerdings für die Wichtung des Abfalls vorgesehen ist.^[49] Für die Gestaltung von Belastungsfaktoren Q, um einen Umweltindex *EQ* (environmental quotient) oder auch *EI*^[57] (environmental index) aus dem Abfall oder den Emissionen zu bilden, werden von M. Herrchen et al.^[58], K. Hungerbühler et al.^[57], H. Cabezas et al.^[59] und A.A. Linninger et al.^[60] Vorschläge gemacht. G. Koller vergleicht einfache Massen- und Umweltindizes mit einer komplexen EHS^[57c] (Environmental Health & Safety) Bewertung.^[61]

Solche Belastungsfaktoren sind insbesondere für Emissionen bestehender Prozesse vorgesehen.^{[46g][58]} Ein bedeutender Ansatz besteht daher darin, bereits während des Prozedesigns, in dem Fehlerkorrekturkosten noch klein sind, quantitative Methoden in die Beurteilung mit einzubeziehen.^[57] Änderungen können dadurch in den frühen Phasen der Entwicklung unproblematischer vorgenommen und Prozedentwürfe rechtzeitig optimiert werden.

Auf welche Weise wird denn nun ein Belastungsfaktor Q bestimmt? M. Herrchen et al. klassifizieren für Chemikalien fünf Eigenschaftskombinationen aus Toxizität (LC_{50} -, LD_{50} -Werte), Abbaubarkeit und Akkumulation ($\log \text{Pow}$) und ordnen diesen Wirkpotentialklassen Wirkpotentialfaktoren (\cong spezifischer Belastungsfaktor Q) (0, 1, 10, 100, 1000) zu, mit denen die emittierte Stofffracht (\cong Umweltfaktor E) unter Erhalt von Wirkfrachtpotentialen (\cong Umweltindex EQ bzw. EI) multipliziert wird. E. Heinzle et al. führen - hiermit vergleichbar - eine ABC-Klassifizierung durch^[57a,b], um Synthesen oder Prozesse in einer frühen Entwicklungsphase bereits hinsichtlich der Auswirkungen auf die Umwelt zu untersuchen. Die A-Komponenten beinhalten eine hohe Problemrelevanz und werden mit dem Wert 4 belegt; und die C-Komponenten mit einer kleinen Problemrelevanz werden durch den Wert 1 repräsentiert. Dazwischen liegende Problemkomponenten werden der Klasse B (1.3) zugeordnet. Die Einteilung in A, B

oder C in ABC-Analysen kann nach freiem Ermessen erfolgen^[66a] und richtet sich in^[57a] nach der Luftverschmutzung (LRV-Wert, Luftreinhalteverordnung), der Wasserverschmutzung (WGK-Wert, Wassergefährdungsklasse) und nach speziellen Problemen bei der Entsorgung. Die drei für jede Substanz jeweils ermittelten Werte werden multipliziert, so daß Q einen Bereich von 1 - 64 umfaßt.

Basierend auf der Methode der Universität Tennessee^[62] werden die Stoffströme in einem Abfallminimierungsalgorithmus (WAR (Waste Reduction) algorithm) (Cabezas et al.^[59]) mit einem Belastungsfaktor gewichtet, der aus einer Kombination von Effekten gebildet wird: (Humantoxizität + Ökotoxizität) · Aufnahmepotential. Diese drei Kategorien setzen sich jeweils aus mehreren Wirkkategorien zusammen. Der humantoxische Effekt ergibt sich additiv aus den Gefahrenwerten (Hazard Value HV) $HV_{\text{oralLD50}} + HV_{\text{inhalationLC50}} + HV_{\text{carcinogenicity}} + HV_{\text{other}}$; der Umwelteffekt analog aus $HV_{\text{oralLD50}} + HV_{\text{fishLC50}} + HV_{\text{fishNOEL}}$ und das Aufnahmepotential (Persistenz und Bioakkumulation) aus $HV_{\text{BOD}} + HV_{\text{hydrolysis}} + HV_{\text{BCF}}$. Die Wirkkategorien können untereinander mit substanzunabhängigen Faktoren gewichtet werden, wenn die Bedeutung einzelner Kategorien proportional über- und anderer Kategorien unterbewertet werden sollen. Diese 'Wichtung der Wichtung' kann abhängig von Ort, Kultur und Zeit variieren – für einen Vergleich von Optionen ist der absolute Wert jedoch nicht entscheidend^[59b]. Bezüglich der Bildung eines Umweltnachhaltigkeitsindex (Environmental Sustainability Index, ESI) wird zumindest angeregt, die Debatte über die Wichtung verschiedener Komponenten der Nachhaltigkeit öffentlich zu führen^[63].

Doch soviel Einigkeit über die Tatsache besteht, daß Schadstoffe nicht alle die gleiche Bedeutung besitzen, herrscht Uneinigkeit über die Methode, mit der der Umwelteinfluß der Schadstoffe bestimmt werden kann.^[59e] Festzuhalten ist, daß in vielen Methoden stillschweigend Annahmen getroffen werden. 1) Umwelteinflußbewertungen sind Schätzungen von *möglichen* Gefahren, die in der Realität nicht zwanghaft den Modellergebnissen entsprechen müssen. 2) Vor dem Hintergrund der Abhängigkeit von Datenqualität und -unsicherheit ist der wirkliche Einfluß schwierig auf eine genaue Weise zu bestimmen. Beispielsweise in Hinsicht auf aquatische Toxizität zeigen G. Koller et al.^[64] in einer detaillierten Untersuchung von 27 Chemikalien mit hohem Produktionsvolumen die mitunter schlechte Datenqualität (Dokumentation der Parameter) in Datenbanken und die große Spanne der Werte, die sich je nach Organismus und Einwirkungsdauer für ein und dieselbe Chemikalie in mehreren Größenordnungen bewegen können. Diese Problematik ist ebenfalls bei der Entwicklung des WAR (waste reduction) -Algorithmus (s.u.) festgestellt worden.^[59e] G. Koller et al. fordern daher, toxikologische Daten stets kritisch zu hinterfragen und die Daten von verschiedenen Organismen und Einwirkzeiträumen (akut/chronisch) einzubeziehen. Außerdem existieren Probleme hinsichtlich der mitunter uneinheitlichen Datenqualität und -vollständigkeit.

Ein anderer Ansatz besteht darin, mittels Division der Emissionen (kg Schadstoff/h) durch den Standardgrenzwert (kg Schadstoff/kg Luft) die kritische Luftmasse (Critical

Air Mass, CTAM) und analog ebenfalls die kritische Wassermasse zu bestimmen (Methodology for environmental impact minimization, MEIM^[53a,b,c]) – ein grenzwertorientiertes Konzept. G. Koller et al. verfolgen in ihrer neuen differenzierteren Bewertungsmethode für die Bewertung der Umweltaspekte den gleichen Ansatz unter Verwendung von Emissionsgrenzwerten.^[57c] Grenzwerte^[65, 66d], auf die in solchen grenzwertorientierten Konzepten^[53, 57c; 85c] zurückgegriffen wird, sollten allerdings ebenso wie toxikologische Daten nicht unreflektiert verwendet werden, weil sie von Auffassungen, gesetzten Maßstäben und Handlungsmaximen geprägt sind. Der Begriff 'Grenzwert' ist ein Konstrukt und nicht ausschließlich eine naturwissenschaftliche Realität.^[65b]

Computerprogramme wie z.B. das BTC-System^[47], Batch Design Kit^[60] von Hyprotech^[60d], BATCH PLUS von Aspentech^[67], EnviroCAD^[68], ECOSYS werden verwendet, um produktionsintegriert^{[69][15][17]} Verfahrensverbesserungen zu erzielen. Beispielsweise ist eine erfolgreiche Vorhersage für die Verfahrensumstellung von 4,4'-Dinitro-2,2'-stilbendisulfonsäuredinatriumsalz von einer NaOCl-Oxidation auf eine Luftsauerstoffoxidation in flüssigem Ammoniak bei Ciba Specialty Chemicals mit dem eigens entwickelten Computerprogramm ECOSYS gelungen.^[70] Dieses Programm greift auf mit ASPEN[®] ermittelte Daten über die Materialflüsse und den Energiebedarf zurück. Einen Überblick über die Anwendung der LCA-Methode zur Prozessoptimierung^[71] vermitteln Azapagic und Clift^[72]. Ein kostenloses, einfaches Massenbilanzierungsprogramm bietet die amerikanische Umweltbehörde EPA auf ihrer Internetseite an.^[73] Allerdings ist das in dieser Software enthaltene "Synthetic Methodology Assessment für Reduction Techniques" Modul, das für die Bestimmung des jährlichen Abfallaufkommens von Prozessen vorgesehen ist, von nur begrenztem Nutzen und bietet wenig Bearbeitungs- und Darstellungsmöglichkeiten.

Kohlendioxidemissionen werden in Massenäquivalente pro Jahr angegeben und werden zunehmend auf die Produkteinheit oder Prozeßeinheit normiert, um die Energieeffizienz^{[74][75a][76]} bewerten zu können. Die von Abfällen (z.B. verbrauchte Lösungsmittel) rückgeführte Energie wird in der Regel in die Kalkulationen einbezogen und entsprechende Kontrollmechanismen und Technologien werden vor dem Hintergrund des Kyoto Protokolls für eine verbesserte Nutzung der Energie entwickelt. Einen Überblick über den Energiebedarf der Produktion der wichtigsten Basischemikalien und eine Abschätzung der theoretischen Einsparungspotentials in der US-Wirtschaft gibt das U.S. Department of Energy.^[77] Die Chemie liefert wichtige Beiträge zu einer effizienteren Bereitstellung der Energie^[78a] und ist Wegbereiter einer innovativen Energietechnik.^[78b]

2.2.2 Bewertung von Produkten

Ausgangspunkt des Leitbildes Sustainable Development ist der spätestens im Brundtland-Bericht von 1987 formulierte Anspruch, die Bedürfnisse einer wachsenden Zahl von Menschen nicht nur heute, sondern auch in der Zukunft befriedigen zu können. Ausgangspunkt dieser Zielsetzung sind die Produkte und Dienstleistungen, über die die Bedürfnisbefriedigung erfolgt. Ihre Nutzung hat aber eine weltweite anthropogene Umweltbelastung (WU) (engl. WD ^[79a], Total world wide environmental damages) zur Folge: $WU = \text{Bevölkerung} \cdot \text{Umweltschaden/Person}$. Durch Aufschlüsselung dieses Ausdrucks werden die Ansatzpunkte einer ökologischen Gesamtbetrachtung offengelegt, die Grundlage für Ökobilanzbetrachtungen ist.

$$WU = \text{Bevölkerung} \cdot \frac{\text{nachgefragter Nutzen}}{\text{Person}} \cdot \frac{\text{Konsum}}{\text{nachgefragter Nutzen}} \cdot \frac{\text{Durchsatz}}{\text{Konsum}} \cdot \frac{\text{Umweltauswirkung}}{\text{Durchsatz}} \cdot \frac{\text{Umweltschaden}}{\text{Umweltauswirkung}}$$

Unter Einbezug der Ergebnisse einer Ökobilanz ist die Bevölkerungszahl nicht Ansatzpunkt zur Verbesserung (1. Faktor), obwohl sie gleichwohl für den Einbezug von beispielsweise Emissionen in Form von Einwohnergleichwerten eine Rolle spielt.

Ökobilanzen stellen auch nicht die Nachfrage nach einem Nutzen in Frage (2. Faktor). Sie liefern Informationen, um drei Aspekte verbessern zu können ^[79]: Bereitstellung des Nutzens bei möglichst geringem Konsum (3. Faktor) (z.B. durch lange Lebensdauer ^[80] von Produkten), Herstellung der Produkte bei einem möglichst geringen Energie- und Materialdurchsatz (4. Faktor), möglichst geringe Umweltauswirkungen pro Materialfluß (5. Faktor) (z.B. durch Einsatz emissionsarmer Technologien oder Verwendung ökologisch unbedenklicher und risikoarmer Substanzen). Ökobilanzen dienen dazu, durch eine möglichst quantitative Darstellung dieser potentiellen Umweltauswirkungen eine objektive Grundlage für Entscheidungen ^{[81a] [82b]} zu schaffen und die Umweltrelevanz von Produkten durch Verringerung der von ihnen ausgehenden Umweltbelastungen zu verbessern. ^[83a] Ökobilanzen gleichen jedoch nicht Prozesse, Produkte oder Konsumstile mit dem Leitbild einer nachhaltigen Entwicklung ab. ^[79]

Eine Ökobilanz eines Produktes wird ‘von der Wiege bis zur Bahre‘ vorgenommen, also von Rohstoffgewinnung bis zur Entsorgung oder Rückführung in den Kreislauf, weshalb der englische Ausdruck hierfür auch Life Cycle Assessments (LCA) lautet. Zunächst werden Ziel und Untersuchungsrahmen festgelegt. Eine Ökobilanz besteht aus den Teilen Festlegung des Untersuchungsziels und Untersuchungsrahmens, Sachbilanz, Wirkungsabschätzung und Auswertung. ^[84b] Die Vorgehensweise ist in der ISO EN DIN 14040ff im Jahr 1997 festgelegt worden. ^[84c] Hinsichtlich des letzten Faktors von WU muß betont werden, daß nicht tatsächliche Auswirkungen in der Umwelt bewertet werden, sondern daß lediglich eine potentielle Verbindung zwischen Produkt- oder Prozesslebenszyklus mit den umweltrelevanten Einflüssen besteht. ^[85i] Bekannte Anwendungen von Ökobilanzen sind die Gegenüberstellung von Getränkeverpackungen oder energetische Nutzung von Altpapier versus Wiederverwendung oder die Ökobilanz von Biodiesel. Dow Chemical Company und der Pharmahersteller Rohm and Haas haben ihre eigenen LCA-Systeme entwickelt. ^[83b]

Ein Ökobilanzbeispiel: Führende Tensid- und Waschmittelhersteller haben nach Abgrenzung des Untersuchungsrahmens die Produktion von Fettalkoholsulfat auf Basis nachwachsender Rohstoffe mit der petrochemischen Herstellung in einer Ökobilanz hinsichtlich des Energieverbrauchs, der Luftemissionen, Abwasserbelastungen und des Festabfalls verglichen.^[86] Dabei wurde festgestellt, daß Ressourcenverbrauch, Energieverbrauch, Energieprofil und Luftemissionen bei dem auf Palmöl basierenden Tensid deutlich günstiger als bei dem Tensid mit fossiler Herkunft sind. Lediglich die Kategorie Festabfall weist ein vergleichbares Ergebnis aus. Die große Stärke einer Ökobilanz liegt in der umfassenden Betrachtungsweise, wenn der Untersuchungsrahmen entsprechend weit abgesteckt wurde. Dadurch, daß beispielsweise Prozeßvorketten einbezogen werden, können zu kurz gegriffene vorschnelle Schlußfolgerungen vermieden werden, die nur auf vordergründigen Sachverhalten fußen. Die ganzheitliche Schwachstellenanalyse macht die Effizienz einer Ökobilanz aus.

Neben der Produktoptimierung und dem Vergleich von Produkten ist die Vergabe von Umweltzeichen, die einen Werbeeffect für Produkte besitzen, ein weiterer wichtiger Grund für die Durchführung von Ökobilanzen.^{[83c] [84e]} Wenn aber ein Vergleich keine in allen Wirkkategorien eindeutige Aussage zugunsten einer bestimmten Option liefert, besteht ein Komplexitätsproblem^[83d], bei dem eine LCA nicht assistieren kann.^[82b] Darüber hinaus kann eine Ökobilanz an Aussagekraft einbüßen, wenn Unsicherheiten in Bezug auf die Datengrundlage der Sachbilanz bestehen. Vor dem Hintergrund, daß sich eine komplette Lebenszyklusanalyse, wie sie bislang durchgeführt wird, mitunter von einer Bewertung rein energetischer Aspekte kaum unterscheidet, die aus der Energiebereitstellung stammenden Emissionen den umweltrelevanten Einfluß von emittierten Chemikalien also bei weitem dominiert, muß deren Verbleib in der Umwelt separat diskutiert und bewertet werden. Mittels einer entsprechenden Untersuchung von Textilchemikalien zeigten Scheringer et al.^[87] auf, daß nach dieser Untersuchung die Auswirkungen der Produktchemikalien in der Umwelt nicht ausreichend mit LCIA (life-cycle impact assessment)^[88] dargestellt werden können, woran auch eine Methode wie USES-LCA^[89] (Uniform System for the Evaluation of Substances) nichts ändern kann. Stellt man also die Effektorientierung einer Lebenszyklusbetrachtung mit dem Vorsorgeprinzip^[90] einer umweltverträglichen Chemie gegenüber, zeigt sich also ein gewisses Ausmaß an Inkompatibilität. Dies zwingt dazu, außer den energetischen Betrachtungen neben anderen Problemfeldern stets die konkrete Chemie im Auge zu behalten, um mit Blick auf die Ökotoxikologie^[91] an der Quelle bereits Maßnahmen einzuleiten.^[92] Life Cycle Assessment ist ein Werkzeug von vielen und kann nicht alleine ein Produkt beurteilen.^[93]

Die Liste von betrachteten Wirkungs-Kategorien wird durch den Kenntnis- und Rezeptionsstand über umweltschädliche Effekte limitiert, der sich über mehrere Jahre durchaus ändern kann. Insbesondere irreversible Veränderungen, von denen (gegenwärtig) keine Gefahren für die Umwelt ausgehen, sollten deshalb mit Blick auf das Vorsorgeprinzip^[90] trotzdem verhindert werden, d.h. bzgl. Chemikalien das Persistenzkriterium gelten.^[85d] *"History has shown so far that there is no way to foresee which*

substances will become susceptible to ecological scrutiny. From CFCs over ozone to carbon dioxide there is a long list of substances which were not considered detrimental to the environment just years ago and which now require close monitoring or are phased out altogether."^[94]

Jede Ökobilanz sollte einen kleinen Beitrag zu einer nachhaltigen Entwicklung leisten.^[85b] Schlußfolgerungen aus der Ökobilanz sollten in Frage gestellt werden, wenn verschiedene Interessen und wissenschaftliche Standpunkte eine Rolle spielen. Die Kontrollierbarkeit von Ökobilanzen ist für eine kritische Überprüfung der Ergebnisse von großer Bedeutung, denn Zweifel würden sich auch auf darauf aufbauende Ökobilanzen übertragen. LCA's werden vor allem von größeren Firmen angewendet.^[81b] Auf kleine und mittelgroße Firmen wurde ein Handbuch zugeschnitten.^[95] Für eine ausschließlich firmeninterne Produktentwicklung ist der Eco-indicator 98 vorgesehen.^[82c] Der Einbezug ökologischer Anforderungen im Zielsetzungsprozeß der Produktplanung und -entwicklung in den frühesten Phasen bestimmt die Öko-Effektivität.^[96] Wird im Pflichtenheft des Produktinnovationsprozesses beispielsweise die Notwendigkeit der Recyclierfähigkeit eines Produktes betont, um knappe Ressourcen zu schonen, aufwendige Rohstoffgewinnung und Deponierung zu vermeiden, so müssen die Materialien des Produktes nach Verwendung für den erneuten Einsatz einfach voneinander getrennt werden können. Im Falle der Verwendung von Polymeren^[97] heißt das zum Beispiel, daß erneut Granulat oder Monomere möglichst rein rückgewonnen werden sollten. Aber nicht nur die Materialwahl^[98], sondern auch Konstruktion und Gestaltung, technologische Einsparmöglichkeiten, Transport, Verpackung und Langlebigkeit sind in der Entwicklungsphase Ansatzpunkte bei der Optimierung der Umweltwirkung von Produkten.^[84d]

Die ganzheitliche Beurteilung von Produkten 'von der Wiege bis zur Bahre', unabhängig von Ort und Zeitpunkt der aus ihnen resultierenden Auswirkungen auf die Umwelt, ist eine Folge aus der Tatsache, daß eine Problemverlagerung in andere Stufen des Produktlebenszyklusses vermieden werden soll und daß der Konsum von Produkten die treibende Kraft der Wirtschaft darstellt. Immer deutlicher wird daher auch die Bedeutung der Kunden für die erfolgreiche Markteinführung von ökologischen Produkten. In der neuen Umweltstrategie 'integrierte Produktpolitik' verknüpft das ökologische Produktdesign die Produktions- und die Konsumsphäre. Eine konsequente Ausrichtung auf den Kundennutzen wird mit der Öko-Effizienz-Analyse bei der BASF verfolgt. Darin werden die Dimensionen Ökonomie und Ökologie miteinander verknüpft und gemeinsam abgebildet.^[99]

Neben der Ökobilanzierung etabliert sich das aus der Umweltberichterstattung hervorgehende^[100] ökologische Rechnungswesen, das benötigt wird, um nicht nur die Wertschöpfung, sondern auch die ebenso entscheidungsrelevante Schadschöpfung unternehmerischer Leistungen bestimmen zu können.^[66]

In einer Ökobilanz^[85] und in anderen Bewertungssystemen werden verschiedene Effektkategorien für eine Bewertung der Umweltwirkungen herangezogen. Eine Reihe dieser

Effektkategorien werden im folgenden vorgestellt. Kategorien bezüglich lokaler Aspekte wie Lärm- und Geruchsbelastigung werden ebenso wie bei der Vorgehensweise der Imperial Chemical Industries^[46g] nicht berücksichtigt.

Ressourceninanspruchnahme

Außer den durch die Rohstoffgewinnung bedingten Landschaftsveränderungen bewirken die bei der industriellen Produktion entstehenden Emissionen eine Umweltbelastung, die einen möglichst geringes Ausmaß annehmen sollte.

Insbesondere vor dem Hintergrund abnehmender Rohstoffreserven und einer wachsenden Weltbevölkerung, die zu einem überwiegenden Teil noch weit von einem westlichen Lebensstandard entfernt ist und steigende Bedürfnisse entwickelt, werden die sozialen Aspekte und Aufgaben deutlich, derer sich die Industrie wird annehmen müssen. Daher ist neben der Begrenzung des Eintrags umweltbelastender Stoffe in die Natur eine drastische Zunahme der Rohstoffproduktivität dringend erforderlich. Eine nachhaltige Entwicklung erfordert demnach einen Paradigmenwechsel vom Stoffeintrag in die Natur über 'Clean-up Technology'^[101a] zur 'Clean Technology'^[101b] und vom Rohstoffabbau über Life Cycle Assessment zum integrierten Materialmanagement.^[101c] In der kaufmännischen Praxis bedeutet dieser Paradigmenwechsel eine Verlagerung vom Verkauf von Produkten über Leasing hin zur Bereitstellung von Dienstleistungen. Mit Blick in die Zukunft machen die sozialen Veränderungen eine *Dematerialisierung* der Stoffwirtschaft notwendig.

Eine saubere Produktion durch Reduktion der Abfallerzeugung bereits am Ursprung, der Ressourcengewinnung und -inanspruchnahme, bewirkt nicht nur eine Verbesserung hinsichtlich der Umweltbelastungen, sondern vor allem eine Kostenreduktion^{[25][47][102]} wegen des dominanten Rohstoffpostens insbesondere bei Bulkchemikalien:

Tabelle 2 Typische Kostenauflösung für die chemische Produktion^[103]

	% des Produktverkaufspreises von Produktvolumina von	
	< 5 Mio. kg/a	> 50 Mio. kg/a
Rohstoffe	5 - 20	40 - 70
Kapitalkosten, inkl. return on investment und Abschreibung	5 - 30	25 - 50
Arbeitskosten und Kosten der Periode	10 - 50	< 10
Energie	5 - 30	< 10
Instandhaltung, etc.	10 - 30	< 10

Die Verminderung des Rohstoffbedarfs reduziert aber nicht nur die negativen Auswirkungen der Ressourcengewinnung und des -transports. Der Verzicht auf organische Lösungsmittel macht beispielsweise eine kostenintensive Wiedergewinnungsanlage sowie die hierfür erforderlichen Energieaufwendungen überflüssig. Weiterhin können dann keine flüchtigen organischen Verbindungen mehr emittieren, die zur gesundheitsgefährdenden Ozonbildung in der Troposphäre beitragen. Häufig wird angenommen, daß bei Reaktionen, bei denen dies möglich ist, Wasser als alternatives umweltfreundliches

Lösungsmittel eingesetzt werden könne. Dies ist sicherlich oft zutreffend, aber die Durchführung von Reaktionen in Wasser ist nicht besonders vorteilhaft, wenn Edukte und oder (Koppel-/Neben-)Produkte nicht ungefährlich sind oder nicht gründlich entfernt werden können.^[101b] Kommt ein Verfahren gänzlich ohne Waschwässer aus, so wird nicht nur die in vielen Gebieten auf der Erde knappe Ressource Wasser^{[104][105][75d][106]} geschont, sondern auch Emissionen vermindert, die stets an die gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte ausgerichtet sind und damit latent zu einer kontinuierlichen Umweltbelastung beitragen, gelangen von vornherein nicht mehr in das Kompartiment Wasser.^[55a] *"An extremely important aspect of process design for overall waste minimization is water reuse and wastewater minimization."*^[45] Hierzu wird eine Monographie von J.G. Mann und Y.A. Liu zitiert.^[107]

Damit die Ressourceninanspruchnahme Eingang in das Blickfeld einer ganzheitlichen umweltrelevanten Betrachtungsweise findet, sollte die Geschichte der verwendeten Stoffe hinsichtlich Material- und Produktionsaufwand inklusive sicherheits- und umwelttechnischer Erfordernisse beleuchtet werden. Meist sind jedoch nähere Informationen hierüber nicht verfügbar oder gar nicht vorhanden. K. Hungerbühler et al.^[57a,b] schlagen vor, für organische Substanzen die Anzahl der zu ihrer Herstellung erforderlichen Syntheseschritte, die toxikologischen Aspekte der dabei verwendeten Chemikalien und die Ressourcenreichweite, d.h. für organische Verbindungen im wesentlichen eine Ressourcendifferenzierung fossil/erneuerbar für eine ABC-Klassifizierung zu verwenden. Bei dieser Art der Bewertung des Inputs einer chemischen Synthese existieren folgende Probleme: 1) Die Anzahl der Syntheseschritte ist meist nicht eindeutig bestimmbar. 2) Die Recherche der Synthesesequenz inklusive etwaiger Toxizität beteiligter Stoffe ist aufwendig. 3) Die qualitative Ressourcendifferenzierung fossil/erneuerbar sagt nichts über den Grad einer Umweltbelastung aus und sollte daher vorzugsweise qualitativ vor dem Hintergrund begrenzter Ressourcen^[108] diskutiert werden. Wissenschaftliche Maßstäbe existieren für den Ressourcenabbau wegen der unzureichenden Meßbarkeit der mit ihm verbundenen Einflüssen auf die Natur nicht, weshalb Kennzahlen im hohen Maße subjektiven Werturteilen unterliegen und in Diskussion stehen.^[109]

Arbeitsschutz

Von den in einer Synthese bzw. in einem Verfahren eingesetzten Stoffen geht eine spezifische substanzinhärente Gefahr aus. Akut toxische oder krebserregende oder brennbare Stoffe stellen eine Gefahr für den Menschen und der Umwelt dar und erfordern entsprechende Sicherheitsschutzmaßnahmen, um die Risiken^[110] zu minimieren. Auf diese Gefahren machen die R-Sätze der Substanzen aufmerksam und auf Sicherheitsmaßnahmen weisen die jeweiligen S-Sätze hin. Stoffe können daher hinsichtlich des Risikos, das von ihnen ausgeht, durch die R-Sätze bewertet werden. Diese Bewertung ist von Bedeutung, weil ein wesentlicher Aspekt des Green Chemistry Gedankens in der Verlagerung von der Expositionsminimierung in der Funktion Risiko = f(Gefahr, Exposition)) hin zur Reduktion der Gefahr besteht (vgl. Kap. 2.1, S. 3f) und durch Betrachtung der R-Sätze Berücksichtigung finden kann.

Humantoxizität

Die Freisetzung toxischer Chemikalien aus Produktionsanlagen in die Umwelt erfolgt in der Regel unter Einhaltung gesetzlicher Bestimmungen, die auf der einen Seite eine bedeutende Schutzfunktion für die Umwelt wahrnehmen, aber auch auf der anderen Seite eine latente, kontinuierliche Minimalbelastung der Umwelt gesetzlich legitimieren. Zwar müssen Stoffe mit Blick auf ihre auch essentiellen Eigenschaften^[111] stets differenziert betrachtet werden, aber Emissionen in die Luft, in das Abwasser und in den Boden sollten aufgrund der Gefahr der Anreicherung^[112] so gering wie möglich ausfallen. Toxizität wird in akute (Giftigkeit bei einmaligem bzw. kurzfristigem zeitlich eng begrenztem Kontakt mit einem Giftstoff), subakute (bei wiederholter meist 28 bzw. 90 Tage dauernder Belastung) und chronische Toxizität (bei Belastung über einen längeren bis zu mehreren Jahren betragenden Zeitraum) unterschieden.^[113]

Die zur Abschätzung der Toxizität beim Menschen herangezogenen Toxizitätsdaten wie LD₅₀- bzw. LC₅₀-Werte stammen aus Tierversuchen; meist mit Ratten, Kaninchen und Mäusen. Wichtig ist deshalb der Hinweis, daß an Zellen und Organen anderer Spezies gewonnene Erkenntnisse nicht direkt auf den Menschen übertragbar sind, sondern nur Anhaltspunkte für Toxizität bzw. Nicht-Toxizität liefern, wie kürzlich die Untersuchungen des potentiellen Krebsmittels Trial (tumor-necrosis factor-related apoptosis-inducing ligand), das Leberzellen der Versuchstiere verschonte, aber menschliche abtötete, wieder einmal bestätigte.^[114]

Das Gefahrenpotential eines Stoffes wird außer durch dessen akuten toxischen Wirkungen vor allem durch seine chronische Toxizität bestimmt, die sich bei Belastung über einen längeren Zeitraum entwickeln kann. Kumulative Effekte können auftreten, wenn Stoffe sich im Laufe der Zeit im Organismus anreichern, weil die Ausscheidung geringer ist als die Aufnahme, der Organismus den Stoff also akkumuliert. Wirken mehrere Umweltfaktoren auf den Organismus ein, dann können Kombinationswirkungen^[115] beobachtet werden, die möglicherweise sogar einen Synergismus zeigen, indem eine Faktorenkombination größer als die Summe der Einzelwirkungen ist.

Ökotoxikologie

'Ökotoxikologie' befaßt sich mit der Einwirkung von Stoffen auf die Umwelt. Im Zentrum des Interesses stehen vor allem Chemikalien anthropogenen Ursprungs. Chemikalien werden nicht nur zweckbezogen in die Umwelt eingetragen (z.B. Pflanzenschutzmittel), sondern auch unbeabsichtigt durch Emissionen^[116] bei Produktionsprozessen. Ökologisch bedeutsame Parameter sind Dispersionstendenz, Persistenz, die aus Abbauvorgängen hervorgehenden Umwandlungsprodukte, Kombinationswirkungen mit anderen Stoffen und toxikologische Wirkungen.^{[117a][91a]} Hinsichtlich ökotoxikologischer Untersuchungsverfahren haben sich zur Bewertung herangezogene Größen wie LD₅₀, LC₁₀, LC₅₀ und NOEL etabliert^[113], obwohl kürzlich eine detaillierte Untersuchung von 27 Chemikalien mit hohem Produktionsvolumen ergeben hat, daß in Hinsicht auf aquatische Toxizität eine mitunter schlechte Datenqualität (Dokumentation der Parameter) in Datenbanken besteht und daß sich je nach Organismus und Einwirkungsdauer

für ein und dieselbe Chemikalie die Spanne der Werte in mehreren Größenordnungen bewegen kann.^[64] Daher sollten einheitliche Datensätze verwendet werden, die gut dokumentiert sind. Für die Risikobewertung sind die Datenqualität und der repräsentative Charakter der Proben von größter Bedeutung.^[118] Die Berücksichtigung biologischer Aspekte, z.B. Wirkmechanismen von Stoffen in Organismen, sollte in der umweltchemischen Forschung eingebunden werden, um ökotoxikologische Effekte besser verstehen zu können.^[119] Die Stoffe, die intensiver untersucht wurden, sind in Abhängigkeit ihrer Wassergefährdung in Wassergefährdungsklassen (WGK) eingeteilt (nicht wassergefährdend; 1, 2 oder 3).^[120]

Akkumulation

Die Anreicherung von Chemikalien in bestimmten Umweltkompartimenten bezeichnet man als Akkumulation. Bei der Bioakkumulation^[121] werden nicht absolute Konzentrationen betrachtet, sondern das Verhältnis der Konzentration im Organismus zu der seiner Umgebung. Die Akkumulation^[79b] von Substanzen im Organismus hängt von der Umgebungskonzentration, dem Grad der internen Aufnahme und der passiven (Diffusionsprozesse) oder aktiven (enzymatische Detoxifikation) Ausscheidung ab. Für in der Nahrungskette höher stehende Organismen besteht die Gefahr der Anreicherung schädlicher Substanzen (ökologische Magnifikation). Ein Ausdruck für das Verhältnis der Konzentration einer Substanz im Organismus zu der in Wasser wird als Biokonzentrationsfaktor (BCF, Bioconcentration Factor) bezeichnet. BCFs unterscheiden sich von Organismus zu Organismus, weshalb BCFs möglichst stets von einem Organismus betrachtet werden sollten. Andere Tiere werden durch Fische besser repräsentiert als durch Plankton, so daß für Chemikalienbewertungen BCFs von Fischen geeigneter sind.^[122] In vielen Fällen ist die tatsächliche, durch experimentelle Untersuchungen ermittelte Bioakkumulation nicht bekannt. Deswegen wird der Anreicherungsprozeß einer Substanz durch deren Lösungsverhalten in Wasser und Fett bzw. Oktanol simuliert und schätzt daraus das Bioakkumulationspotential mit dem Schlüsselparameter logPow (oder logKow) ab.^[121a] Die Korrelation von BCF und Pow wird von Mackay^[123] wie folgt dargestellt: $BCF = 0,048 \cdot Pow$ oder $\log BCF = \log Pow - 1,32$. Andere Korrelationsgleichungen findet man aufgelistet in der Literatur.^[121] Gute Korrelationen liegen im logPow-Bereich von 2 - 6.

Abbaubarkeit

Die abiotische (Sauerstoff, Licht, chemisch) und die biotische (Organismen und ihre Enzyme) Umwandlung von Chemikalien führt zu Abbauprodukten, die im Falle von biotischen Prozessen auch Metabolite genannt werden. Die Beständigkeit organischer Chemikalien in der Umwelt, die sogenannte Persistenz, wird von deren Abbaubarkeit bestimmt, die idealerweise zu einer vollständigen Mineralisierung, d.h. Abbau zu Kohlendioxid, Wasser, etc., also zu einem Entfernen aus der Umwelt führt. Der Begriff Persistenz wurde erstmalig für die Chlorkohlenwasserstoffe benutzt^{[117b][91b]}, die als Pestizide eingesetzt werden und ein Gefahrenpotential für den Menschen darstellen.^[124] Anhand von Strukturmerkmalen kann die relative Persistenz von organischen Chemika-

lien abgeschätzt werden. So sind ungesättigte Verbindungen weniger persistent als gesättigte, Alkane weniger als Aromaten, und Halogensubstituenten erhöhen die Persistenz mehr als Alkylreste. Die Dauer des Vorkommens von Chemikalien in der Umwelt hat großen Einfluß auf die Dispersionstendenz. Das Phänomen, daß persistente organische Schadstoffe wie DDT usw., sogenannte POPs (Persistent Organic Pollutants), in den Polregionen der Erde gefunden werden, die dort wegen der klimatischen Bedingungen wesentlich schlechter abgebaut werden, wird als 'Globale Destillation' bezeichnet. Zum Thema Persistenz und Reichweite von Umweltchemikalien siehe gleichnamige Monographie von M. Scheringer.^[125] Begünstigt durch die Dispersionstendenz erfolgt meist ein Austausch der Substanzen zwischen den verschiedenen Kompartimenten, so daß eine Entscheidung hinsichtlich einer bevorzugten Weise des Abbaus oft schwerfällt.

Ozonbildung

Troposphärisches Ozon, das sich in Gegenwart von Licht aus dem Zusammenspiel von flüchtigen Kohlenwasserstoffen^[126b] und Stickoxiden^[126a] beide anthropogenen und natürlichen^{[127][128][129]} Ursprungs bildet^[130b], schädigt nicht nur (Ernte)Pflanzen^[131] sondern beeinträchtigt auch die menschliche Gesundheit. Das Ozonbildungspotential von Substanzen wird im Verhältnis zu dem Ozonbildungspotential von Ethen betrachtet und der prozentuale Anteil mit POCP (photochemical ozone creation potential) bezeichnet. Die Bestimmung von POCP-Werten erfolgt mit unterschiedlichen Methoden; R.G. Derwent et al. haben zu einer Reihe von Substanzen (Alkane, Aromaten, Carbonylverbindungen, halogenierte Kohlenwasserstoffe, usw.) POCP-Werte ermittelt.^[132] So weisen beispielsweise Alkene (Ausnahme Styrol) und aromatische Verbindungen im Vergleich zu Alkanen vergleichsweise hohe Ozonbildungspotentiale auf - hauptsächlich im Bereich von 77 bis 132 gegenüber maximal 77.8 bei 2-Methylpentan. Für Ester wurden nur Werte unter 51.1 ermittelt. Herausragend hinsichtlich seines nur sehr schwachen Ozonbildungspotentials verhält sich z.B. Essigsäuremethylester (POCP = 4.6).

Ozonabbau

Der Ozonabbau in der Stratosphäre^{[130b][126c][133]} ist vor allem auf die anthropogene Freisetzung^{[134][135][136]} von Fluorchlorkohlenwasserstoffen zurückzuführen, die im wesentlichen aus den hergestellten Produkten stammen, die in z.B. als Treibmittel in Feuerlöschern oder in der Kältetechnik Anwendung finden, und weniger aus einem chemischen Prozeß. Der ODP-Wert (Ozone depletion potential) ist die Wirkkategorie für den Ozonabbau.

Treibhauseffekt

Treibhauswirksame Gase tragen zur Erwärmung der Erde und zum Klimawandel^[137] bei. Den größten Anteil am Treibhauseffekt^[138a] haben die natürlichen Treibhausgase Kohlendioxid und Wasserdampf. Mit Blick auf die bisweilen hitzige Kontroverse über den Beitrag des anthropogenen^[139a] Kohlendioxidausstoßes zum Treibhauseffekt, der nicht wie vermutet durch den Kohlenstoffspeicher Wald abgemildert wird^[139b,c], sei an dieser Stelle lediglich angeführt, daß ein CO₂-Anstieg auch andere negative Aspekte mit

gravierenden Auswirkungen, beispielsweise die verminderte Kalkbildung bei den am Anfang der Nahrungskette stehenden Algen^[140], zur Folge hat.

Aber auch Methan und andere Spurengase^[141] wie Stickoxide und fluoridierte Kohlenwasserstoffe mit u.a. anthropogener Herkunft sind ihrerseits treibhauswirksam. Das globale Erderwärmungspotential (Global warming potential, GWP) wird in Kohlendioxid-äquivalenten ausgedrückt; $\text{GWP}_{\text{CO}_2} := 1$. Beispielsweise wird Lachgas ein GWP von 14 zugeordnet. Einen ausführlichen Überblick über den aktuellen Stand der Diskussion zum Treibhauseffekt gibt das IPCC.^{[142][143]}

Acidifizierung

Saurer Regen^{[144][130d][138c]} (pH-Wert < 5.6), der eine im Vergleich zum natürlichen Zustand erhöhte Azidität des Niederschlags begrifflich kennzeichnet^[138b], resultiert aus der Bildung von Säure in der Atmosphäre, die durch Schwefel- und Stickstoffoxidemissionen verursacht wird. Schäden an der Vegetation (z.B. Waldschäden) und korrosionsbedingt an Bauwerken sind die Folge.

Luftverschmutzung

In der Umweltschutzgesetzgebung der Schweiz ist u.a. die Luftreinhalteverordnung (LRV) verankert, um die Emissionen in die Luft^[130c] zu begrenzen. In Art. 4 LRV und Anh. 1 Ziffer 71 LRV sind in Kategorien unterteilte Grenzwerte für den Massenstrom [g/h] organischer und anorganischer Emissionen festgelegt und die dort verwendeten Kategorien 1 bis 4 wurden in der Literatur^[57a,b] als Kennzahl für die Luftverschmutzung in die Beurteilung einbezogen.

Eutrophierung

Der Eintrag von meist anorganischen (meist Stickstoff- oder Phosphor-) Verbindungen in die Umwelt durch Industrieabwässer oder gasförmige Emissionen von z.B. Stickoxiden kann zu einer Störung des biologischen Gleichgewichts führen, in deren Folge die Eutrophierung^[145] von Gewässern voranschreitet. Der Phosphateintrag ins Oberflächenwasser der Bundesrepublik Deutschland betrug 1985 etwa $80 \cdot 10^3$ t/a (1978: $105 \cdot 10^3$ t/a), an dem industrielles Abwasser einen Anteil von 13% hatte.^[146a]

3 Problemstellung

Die Agenda 21 fordert, „*Kriterien und Verfahren zur Prüfung der Umweltverträglichkeit und des Ressourcenverbrauchs während des gesamten Produktzyklus und des Produktionsprozesses*“ zu erarbeiten (Agenda 21, Kapitel 4.20).

Gegenwärtig existiert kein Konzept, Ressourcenverbrauch und Umweltverträglichkeit in die Planung von Synthesen und die Auswahl von Synthesen und Synthesesequenzen bereits im Forschungs- und Ausbildungslabor einzubeziehen.

Ein solches Konzept soll entwickelt werden.

Dieses Konzept soll auf einem integrierten und transparenten Kennzahlssystem beruhen und sowohl ökologische als auch ökonomische Schwachstellen von Synthesen und Synthesesequenzen identifizieren helfen, insbesondere soll es den Vergleich von unterschiedlichen Synthesen zum selben Produkt erlauben. Wesentliche Anforderung, die dieses Konzept erfüllen muß, ist die Einfachheit der Anwendung. Ergebnisse sollen schnell erhalten und übersichtlich dargestellt werden. Deshalb ist auch die Entwicklung einer Computer gestützten Umsetzung des Konzepts notwendig. An Beispielen von 'umweltverträglichen' Synthesen soll dieses Kennzahlssystem angewandt und der Vergleich mit Standardsynthesen gezogen werden.

4 Ergebnisse

4.1 Bewertung von chemischen Synthesen hinsichtlich ihrer Umweltverträglichkeit

4.1.1 Indikatoren und Indizes der Software EATOS

In dieser Arbeit wurde das Computerprogramm EATOS (Environmental Assessment Tool for Organic Syntheses) entwickelt. Es dient der Bewertung der Umweltverträglichkeit von organisch-chemischen Synthesen. Zu diesem Zweck beinhaltet es sowohl einige in der Einleitung (Kap. 2.2.1, S. 10) erläuterte als auch in dieser Arbeit entwickelte Kennzahlen, mit denen Materialflüsse bestimmt und qualitative Aspekte wie Humantoxizität u.v.a.m. objektiviert werden können. Folgende Kennzahlen können in der graphischen Ergebniswiedergabe abgerufen werden:

$$\text{Atomselektivität AS} = \frac{\text{Molgewicht Produkt [g/mol]}}{\sum \text{Molgewicht Edukte [g/mol]}}$$

$$\text{Selektivität S} = \frac{\text{Produkt [kg]}}{\sum \text{Substrate [kg]}}$$

$$\text{Massenindex S}^{-1} = \frac{\sum \text{Rohstoffe [kg]}}{\text{Produkt [kg]}}$$

$$\text{Umweltfaktor E} = \frac{\sum \text{Abfall [kg]}}{\text{Produkt [kg]}}$$

$$\text{Umweltindex (Input) EI}_{\text{in}} = \frac{\sum \text{Rohstoffe [kg]}}{\text{Produkt [kg]}} \cdot Q_{\text{input}} [\text{PEI/kg}]$$

$$\text{Umweltindex (Output) EI}_{\text{out}} = \frac{\sum \text{Abfall [kg]}}{\text{Produkt [kg]}} \cdot Q_{\text{output}} [\text{PEI/kg}]$$

(PEI = Potential environmental impact)^[vgl. 59c]

mit $Q_{\text{input}} = \sum_{i=1}^p k_i \cdot Q_i \mid \sum_{i=1}^p k_i = 1$, $Q_i \in \{Q_{\text{Ressourceninanspruchnahme}}; Q_{\text{Arbeitsschutz}}\}$, $1 \leq i \leq 2$;

$1 \leq Q_i \leq 10$; $0 \leq k_i \leq 1$

und $Q_{\text{output}} = \sum_{j=1}^q k_j \cdot Q_j \mid \sum_{j=1}^q k_j = 1$, $Q_j \in \{Q_{\text{Humantoxizität (akut)}}; Q_{\text{Chronische Toxizität}};$

$Q_{\text{Ökotoxikologie}}; Q_{\text{Ozonbildung}}; Q_{\text{Luftverschmutzung}}; Q_{\text{Akkumulation}}; Q_{\text{Abbaubarkeit}}; Q_{\text{Treibhauseffekt}};$
 $Q_{\text{Ozonabbau}}; Q_{\text{Eutrophierung}}; Q_{\text{Versauerung}}\}$, $1 \leq j \leq 11$; $1 \leq Q_j \leq 10$; $0 \leq k_j \leq 1$

Der Belastungsfaktor Q erstreckt sich über eine endliche Skala, so daß Substanzen in Bezug auf jede Effektkategorie normiert und in Substanzklassen 1 bis 10 eingeteilt werden. Auf diese Weise wird die potentielle Umweltbelastung von Substanzen in Relation zur Substanzklasse 1 mit dem Belastungsfaktor 1 betrachtet, die weitgehend unproblematische Substanzen beinhaltet. Damit ist der Belastungsfaktor Q zwar keine exakte Größe, aber erlaubt eine relative Betrachtung der potentiellen Umweltbelastung der Substanzen untereinander und ist damit *relativ* definiert. Die Einheit von Q [PEI / kg] mit PEI = Potential environmental impact^[vgl. 59c] drückt die potentielle Umweltbelastung eines Kilogramms der betreffenden Substanz aus. Folglich lautet die Einheit von EI_in und EI_out PEI / kg Produkt.

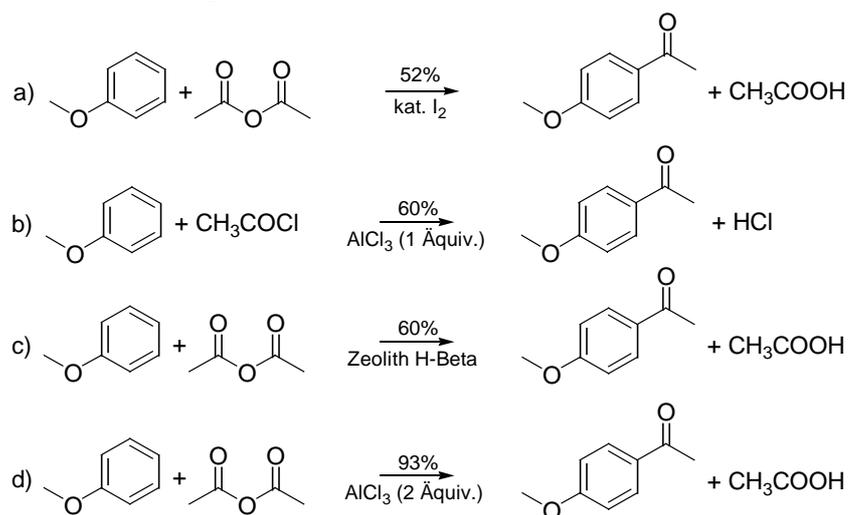
Die unterschiedlichen Belastungsfaktoren Q der einzelnen angegebenen Effektkategorien (Humantoxizität(akut) usw.) können unter Bildung von Q_{input} und Q_{output} miteinander kombiniert werden. Mit ihnen werden der Massenindex und der Umweltfaktor gewichtet, so daß die Effektkategorien gleichzeitig auch Wichtungskategorien darstellen. Die Formeln für Q_{input} und Q_{output} drücken aus, daß sie, im Falle von $k_1 = k_2$ (mit $k_1, k_2 \in k_i$) bzw. $k_{j'} = k_{j''}$ (für alle $j', j'' \in j$), aus dem arithmetischen Mittel der betrachteten Kategorien resultieren. Die Auswahl von Effektkategorien kann flexibel vorgenommen werden. Bei der Kombination verschiedener Wichtungskategorien können diese unterschiedlich untereinander gewichtet werden, indem die Koeffizienten ' k_i ' oder ' k_j ' verändert werden.

Die Atomselektivität wird angezeigt, wenn die Synthesegleichungen abgerufen werden (Kap. 7.9, S. 209 Sonstiges). Die übrigen Indizes können über den Tooltip oder durch Anklicken eines Säulensegments direkt angezeigt werden. Die Selektivität kann durch Bildung des Kehrwertes der Masse im Eduktsegment vom Massenindex S^{-1} ermittelt werden.

Vorzug der vorliegenden Version ist u.a. auch, daß sowohl die massenbezogenen Kennzahlen als auch die Umweltindizes in verschiedene Kategorien aufgeschlüsselt werden (Edukte, Koppelprodukte, Katalysatoren, usw.), die durch einfaches Anklicken der Säulensegmente weitere Details, z.B. Substanzmengen oder Zusammensetzung von Q_{input} und Q_{output} (Kap. 4.1.3, S. 44), wiedergeben.

4.1.2 Einsatz von Kennzahlen als Indikatoren in der Syntheseplanung

Im vorigen Kapitel wurden einige Kennzahlen zusammengestellt, die für die Syntheseplanung genutzt werden können. Im folgenden soll nun die Verwendung dieser Kennzahlen durch Auswertung ihres Informationsgehalts für einen Vergleich von vier verschiedenen Synthesen von *p*-Methoxyacetophenon durch Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol beispielhaft erläutert werden.



Schema 1 Vier Laborsynthesen von *p*-Methoxyacetophenon a) ^[147], b) ^[148], c) Kap. 6.3.11, S. 143 und d) ^[149]

Synthesen a), b), d) sind den gebräuchlichen Praktikumsbüchern für die Organische Synthese entnommen und c) ist in Anlehnung an Literatur^[150] (Kap. 6.3.11, S. 143). Die Stöchiometrien der Synthesen sind abgesehen vom Acylierungsreagenz identisch. Die Atomselektivitäten AS, d.h. die auf die stöchiometrische Gleichung bezogenen molaren Verhältnisse des Produkts zu den Edukten, unterscheiden sich daher kaum: AS(a) = AS(c) = AS(d) = 71 % und AS(b) = 81 %. Die Synthese d) hat die höchste Ausbeute von 93% und dementsprechend die höchste Selektivität (S) von 66 % im Vergleich zu S(a) = 35 %, S(b) = 47 % und S(c) = 41 %. Die Reaktion beinhaltet jedoch nicht nur die gemäß Stöchiometrie zum Produkt umzusetzenden Edukte, sondern auch Katalysatoren und Lösungsmittel, die ebenfalls bei einer Massenbilanz zu berücksichtigen sind.

Bei dem Vergleich des Massenbilanzbereiches Reaktion schneiden die beiden Synthesen a) und c) am besten ab. Die Synthesen b) und d) benötigen Lösungsmittel und stöchiometrische Mengen an Aluminiumchlorid, so daß ihr Massenindex S⁻¹ 9.5 kg / kg Produkt bzw. 7.2 kg / kg Produkt beträgt, während für die Synthesen a) und c) nur 2.9 kg Rohstoffe bzw. 2.6 kg Rohstoffe zur Herstellung von einem Kilogramm Produkt aufgewendet werden müssen.

In der graphischen Darstellung lassen sich die mit der in dieser Arbeit entwickelten Software EATOS (Environmental Assessment Tool for Organic Syntheses) ermittelten Werte weiter differenzieren (Abbildung 1).

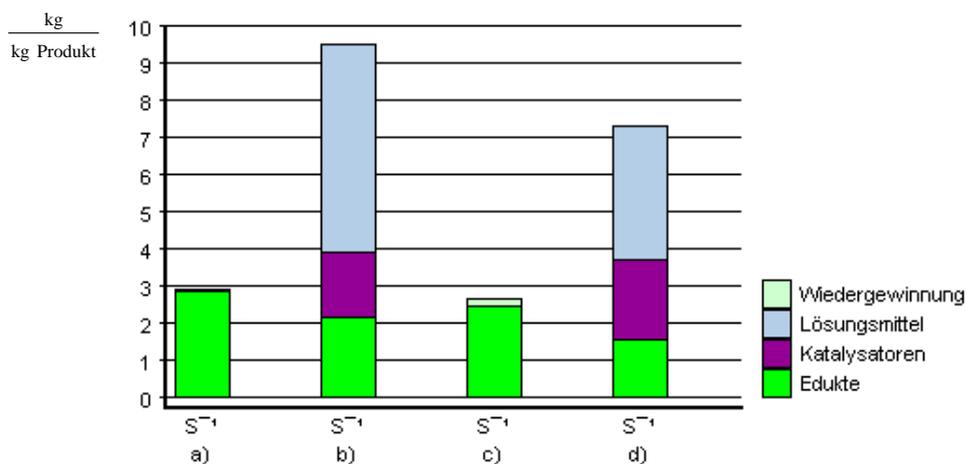


Abbildung 1 Bilanzierung des Rohstoffbedarfs S^{-1} des Massenbilanzbereiches Reaktion der Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit dem Computerprogramm EATOS. Vergleich der unterschiedlichen Synthesen entsprechend Schema 1

Abbildung 1 veranschaulicht den Materialbedarf für die vier verschiedenen Synthesen a) - d). Die detaillierten Daten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3 Mengen der dem Säulendiagramm in Abbildung 1 zugrunde liegenden Substanzen [kg / kg Produkt]

Category	a)		b)		c)		d)	
Solvent			1,2-Dichloroethane	5.6			Carbon disulfide	3.6
Catalyst	Iodine	0.065	$AlCl_3$	1.8	Zeolit	0.16	$AlCl_3$	2.1
Substrate	Anisole	1.4	Anisole	1.2	Anisole	1.20	Anisole	0.77
	Acetic anhydride	1.4	Acetylchloride	0.91	Acetic anhydride	1.25	Acetic anhydride	0.73
S^{-1}	2.9		9.5		2.6		7.2	

Wie Abbildung 1 bzw. Tabelle 3 zeigen, müssen bei Synthese d) - und da spiegelt sich entsprechend die Ausbeute wider - am wenigsten Edukte eingesetzt werden.

Die Katalysatormengen, die in Synthese b) und d) benötigt werden, sind in etwa so groß wie die eingesetzten Eduktmengen; Lösungsmittel werden sogar in mehr als der doppelten Menge eingesetzt. Verglichen damit sind die Katalysatormengen in der Synthese c) gering und in Synthese a) vernachlässigbar. Während das Aluminiumchlorid bei den Synthesen verloren geht, kann der Katalysator Zeolith erneut verwendet werden und wurde in der Kategorie 'Wiederverwendung' dargestellt. Vergleicht man die realen Reaktionen unter Einschluß der Katalysatoren und Lösungsmittel, erweisen sich die Synthesen a) und c) als die Material-effektivsten, da sie lösungsmittelfrei und mit Katalysatoren, die wirklich in katalytischen Mengen eingesetzt werden, durchgeführt werden.

Die Reaktion ist jedoch nur ein Ausschnitt aus einer Synthese. Gern wird der notwendigen Aufarbeitung zur Isolierung des Produkts wenig Beachtung geschenkt. Doch der Massenbilanzbereich Isolierung trägt zusätzlich zum Massenbilanzbereich

Reaktion einen beträchtlichen Anteil am Gesamtmaterialbedarf und auch an der Produktion von Abfall bei. Deshalb muß das bisherige Bild noch einmal bedeutend modifiziert werden, wie Abbildung 2 veranschaulicht.

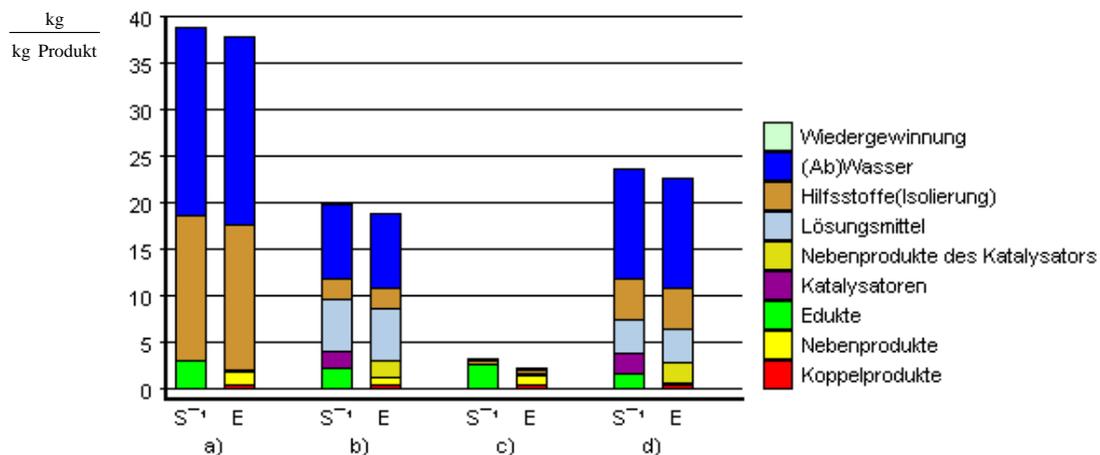


Abbildung 2 Bilanzierung des Rohstoffbedarfs und des Abfalls der Massenbilanzbereiche Reaktion und Isolierung der Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit dem Computerprogramm EATOS. Vergleich der unterschiedlichen Synthesen entsprechend Schema 1: Massenindex S^{-1} und Umweltfaktor E

Außer dem bereits in Abbildung 1 dargestellten Massenindex der Reaktion zeigt Abbildung 2 zusätzlich den der Isolierung. Bei der Isolierung werden in a), b) und d) Hilfsstoffe erforderlich, um das Produkt zu extrahieren, den Extrakt zu waschen und zu trocknen. In c) wird der Katalysator lediglich mit Ethanol gewaschen. In Abbildung 2 wird darüberhinaus auch der Abfall veranschaulicht, der im Umweltfaktor E dargestellt wird. Unter Abfall sind alle Materialien zu verstehen, die zur Synthese, einschließlich Aufarbeitung, benötigt werden, aber nicht in das Produkt eingehen (Tabelle 4). Die Koppel- und Nebenprodukte sowie die Eduktüberschüsse werden durch EATOS anhand der stöchiometrischen Gleichung, der Ausbeute und der Umsetzung der Edukte, die hier zu 100% angenommen wurde, bestimmt. Insofern sind in Synthese b) auch Reste an überschüssigem Acetylchlorid vermerkt, die tatsächlich durch Hydrolyse bei der wäßrigen Aufarbeitung nicht vorhanden sind. Die Menge an Nebenprodukten wird ohne Spezifikation angegeben, solange keine identifizierten, aus Nebenreaktionen stammenden Substanzen eingegeben werden.

Die Stoffe für die Isolierung eingerechnet beträgt der Massenindex S^{-1} nun 38.6 (a), 19.7 (b), 3.1 (c) und 23.5 (d). In der Synthese a) wird damit die vergleichsweise vorteilhafte Ressourceneffizienz bei der Reaktionsführung nivelliert. Materialbedarf in a) und c) unterscheiden sich nun um eine Größenordnung.

Tabelle 4 Mengen der dem Umweltfaktor E in Abbildung 2 zugrunde liegenden Substanzen [kg / kg Produkt]

Category	a)		b)		c)		d)	
Water	Water	20.2	Water	8.0			Water	11.8
Auxiliary materials	Diethyl ether	13.6	1,2-Dichloroethane	2.1	Ethanol	0.47	HCl (37%)	1.9
	Na ₂ CO ₃	0.4	NaOH (2%)	0.01			Diethyl ether	2.4
	Na ₂ S ₂ O ₅	1.1	Na ₂ CO ₃	0.12			NaOH (10%)	0.04
	Na ₂ SO ₄	0.4					MgSO ₄	0.07
Solvent			1,2-Dichloroethane	5.6			Carbon disulfide	3.6
By-products (cat.)	NaI	0.077	AlCl ₃ (aq)	1.8			AlCl ₃ (aq)	2.1
Catalyst					Zeolit	0.16		
Substrate (excess)	Acetic anhydride	0.1	Acetylchloride	0.04	Acetic anhydride	0.11		
By-products	unknown	1.3	unknown	0.83	unknown	0.93	unknown	0.11
Coupled products	Acetic acid	0.4	Acetic acid	0.24	Acetic acid	0.40	Acetic acid	0.40
E		37.6		18.7		2.1		22.4

Etwa 52 % (20.2 kg) des Rohstoffbedarfs von a) besteht aus Wasser, das einer Abwasserbehandlung zugeführt werden muß. 40 % (15.5 kg) machen die Hilfsstoffe aus, wobei 13.6 kg auf das Extraktionsmittel (Diethylether) entfallen. In b) sind es 8 kg und in d) 11.7 kg Wasser. Die Analyse der Bilanzierung von a) macht deutlich, daß Ansätze einer Optimierung der Synthese vor allem in der Aufarbeitung, bei der Isolierung des Produkts zu finden sind, denn Wasser und Diethylether machen zusammen über 90 % des Materialbedarfs aus. In Synthese c) werden nur 1.9 kg Abfall erzeugt, denn 0.16 kg Zeolith können wiederverwendet werden. Während die Synthesen a) und c) ohne Lösungsmittel durchgeführt werden, werden in b) 5.6 kg 1,2-Dichlorethan und in d) 3.6 kg Schwefelkohlenstoff benötigt. Zur Extraktion des Produktes werden 1,2-Dichlorethan (b) und Diethylether (d) verwendet. Daher machen 1,2-Dichlorethan mit 2.1 von 2.2 kg und Diethylether mit 2.4 von 4.4 kg den größten Anteil der Hilfsstoffe aus. In d) fallen noch 1.9 kg der Hilfsstoffe auf Salzsäure, die dem wäßrigen Produktgemisch zugefügt werden. Für die Synthesen haben insbesondere die Lösungsmittel mit 39 % (b) und mit 26 % (d) und das Wasser 40% bzw. 50% den größten Anteil am Ressourcenverbrauch und an der Abfallproduktion. Die Zeolith-katalysierte Synthese ist vorteilhaft, weil durch das Abfiltrieren des Katalysators eine materialintensive Aufarbeitung entfällt. Dagegen erfordert der homogene Katalysator Iod in a) eine aufwendige Aufarbeitung.

Das in b) und d) verwendete Aluminiumchlorid gelangt durch die wäßrige Aufarbeitung in Form von $\text{AlCl}_{3(\text{aq})}$ in das Abwasser und geht damit einer weiteren Anwendung verloren. Durch Anwählen des Segments 'Nebenprodukte des Katalysators' im Umweltfaktor E werden die gleichen Mengen wie unter 'Katalysator' im Massenindex S^{-1} dargestellt: In Synthese b) werden 1.8 kg und in d) 2.1 kg AlCl_3 pro Kilogramm Produkt eingesetzt und gelangen ins Abwasser.

Im Gegensatz dazu wurde der wiederverwendbare Zeolith-Katalysator in Synthese c) im Segment 'Wiedergewinnung' wiedergegeben. Vor dem Hintergrund von häufig in Prozessen rückgeführten Lösungsmitteln ist die Darstellung wiederverwendbarer Stoffe wichtig, um einen Eindruck ihres Anteils am Gesamtumsatz zu erhalten.

Die Ausbeuten-bedingte Bildung der Nebenprodukte 1.3 kg (a), 0.8 kg (b), 0.9 kg (c), 0.1 kg (d) hingegen wirkt sich nicht entscheidend aus. Der jeweilige relative Anteil am Umweltfaktor E ist mit rund 49 % bei c) am größten (3.4 % (a), 4.4 % (b), 0.5 % (d)) und weist auf das Optimierungsziel Ausbeute hin.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Methode entwickelt, die unterschiedlichen Qualitäten von Stoffen in Bezug auf ihre umweltrelevanten Eigenschaften quantifizierend zu vergleichen. Zu diesem Zweck werden Software-intern aus den in Tabelle 5 zu den Stoffen aufgeführten Informationen substanzspezifische Belastungsfaktoren Q zwischen 1 und 10 ermittelt, mit denen die Stofffrachten gewichtet werden können. Die nach einem im Kap. 4.1.3 (S. 44) ausgeführten Algorithmus vorgenommenen Zuordnungen zu $Q_1 - Q_5$ sind in Tabelle 5 wiedergegeben, in der die in Schema 1 verwendeten Substanzen und Informationen über ihren Preis Q_1 , ihr Risikopotential Q_2 und ihre Toxizität $Q_3 - Q_5$ aufgelistet werden.

Mit dieser Methode wird einerseits der Input (Massenindex) unter Erhalt eines Umweltindex EI_{in} gewichtet und andererseits der Abfall, woraus sich EI_{out} ergibt. Problematische Stoffe erhalten höhere Q-Werte als weniger problematische. Im Umweltindex EI_{in} werden die Ressourceninanspruchnahme und Sicherheitsaspekte berücksichtigt. Als Wirkkategorien werden der Substanzpreis und die R-Sätze herangezogen.

Tabelle 5 Zuordnung von Belastungsfaktoren Q₁ - Q₅ zu den Wichtigkeitskategorien Ressourcenansprache, Arbeitsschutz, Humantoxizität (akut, chron.) und Ökotoxikologie

Substance ^a	Claiming of resources		Risk		Humantoxicity (acute)			Humantoxicity (chron.)			Ecotoxicity			
	[Euro/kg]	Q ₁	R-phrases	Q ₂ ^d	MAK [mg/m ³]	Hazard symbol	LD ₅₀ oral [mg/kg]	Q ₃	Cancerogen.	Mutagen.	Teratogen.	Q ₄	WGK	Q ₅
Acetic acid	5.94	1	10-35	4	25	unknown	3310	5	no	no	no	-	1	4
Acetic anhydride	16.99	1	10-20/22-34	4	21	unknown	1780	5	no	no	no	-	1	4
Acetylchlorid	12.32	1	11-14-34	6		unknown	910	2	no	no	no	-	1	4
AlCl ₃	16.11	1	34	2		unknown	3450	1	no	no	no	-	1	4
AlCl ₃ (aq)	16.11	1	36/37/38	1		unknown	3450	1	no	no	no	-	1	4
Anisole	19.88	1	10-36/37/38	2		unknown	3700	5	no	no	no	-	2	7
Carbon disulfide	20.18	1	11-36/38-48/23-62-63	10	16	T	3188	5	no	no	yes	10	2	7
Dichloroethane; 1,2-	7.15	1	45-11-22-36/37/38	9	1200	T	670	7	yes	no	no	10	3	10
Diethyl ether	30.67	1	12-19-22-66-67	6		Xn	1250	2	no	no	no	-	1	4
Ethanol	19.63	1	20/22-36/37/38	3	960	unknown		2	no	no	no	-	1	4
HCl (37%aq)	9.11	1	34-37	3	8	unknown	900	6	no	no	no	-	1	4
HCl		1	34-37	3	8	unknown	900	6	no	no	no	-	1	4
Iodine	105.1	2	20/21-50	1	1.1	Xn	14000	7	no	no	no	-	1	4
MgSO ₄	54.07	1	20/21/22	1		unknown		-	no	no	no	-	1	4
4-MAP	58.39	1	36/37/38	1		Xn	1720	4	no	no	no	-	3	10
K ₂ CO ₃	10.58	1	22-36/37/38	2		Xn	1870	4	no	no	no	-	1	4
Na ₂ S ₂ O ₅	8.75	1	22-34	2		Xn	1540	4	no	no	no	-	-	-
Na ₂ CO ₃ (aq.)	18.43	1	36	1		unknown	4090	1	no	no	no	-	1	4
NaOH (10%aq)	11.58	1	35	3		unknown		-	no	no	no	-	1	4
NaOH (2%aq)	12.78	1	35	3		unknown		-	no	no	no	-	1	4
NaI	80.89	1	61-42/43-36/38	10		unknown	4340	1	no	no	no	-	1	4
Na ₂ SO ₄	12.52	1	36/37/38	1		unknown	5989	1	no	no	no	-	1	4
Water ^b	0.001	1				unknown		-	no	no	no	-	-	-
Zeolit H-Beta ^c	25.56	1				unknown		-	no	no	no	-	-	-

^aAldrich außer ^{b,c}, ^bLeitungswasser vom Wasserwerk, ^cSüd-Chemie, ^dNachkommaziffern entfallen, 4-MAP = 4-Methoxyacetophenone

Der Umweltindex EI_{in} wird in Abbildung 3 dargestellt.

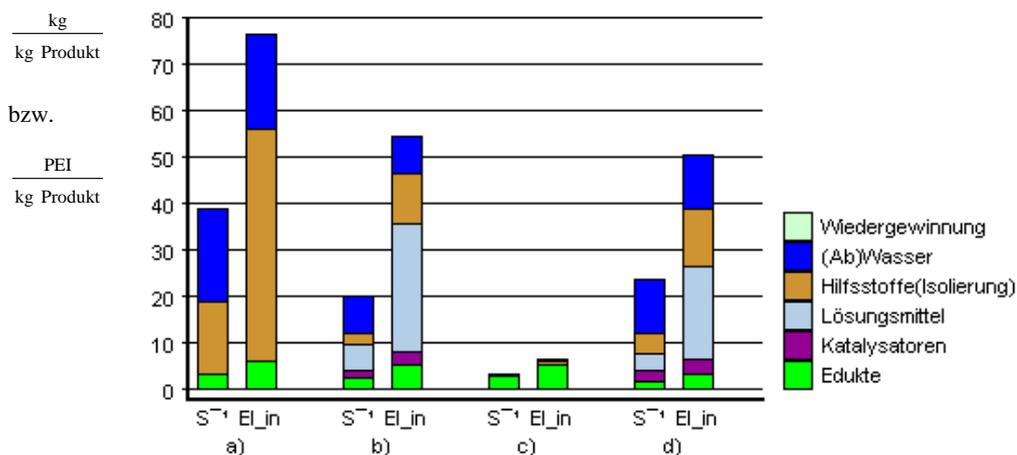


Abbildung 3 Bilanzierung der Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit dem Computerprogramm EATOS. Vergleich der unterschiedlichen Synthesen entsprechend Schema 1: Massenindex S^{-1} und Umweltindex EI_{in} (PEI = Potential environmental impact)

In Tabelle 6 ist beispielhaft für die Synthese a) die Bildung des Umweltindex EI_{in} dargestellt.

Tabelle 6 Synthese a): Bildung des Umweltindex EI_{in} = $S^{-1} \cdot Q_{input}$ [kg / kg Produkt] mit $Q_{input} = (Q_1 + Q_2)/2$

Category	Substance	S^{-1}	Q_1	Q_2	Q_{input}	EI _{in}
Water	Water	20.2	1	-	1	20.2
Auxiliary materials	Diethyl ether	13.6	1	6	3.5	47.6
	Na ₂ CO ₃	0.4	1	1	1	0.4
	Na ₂ S ₂ O ₅	1.1	1	2	1.5	1.7
	Na ₂ SO ₄	0.4	1	1	1	0.4
Solvent						
Catalyst	Iodine	0.065	2	1	1.5	0.0975
Substrate	Anisole	1.4	1	2	1.5	2.1
	Acetic anhydride	1.4	1	4	2.5	3.6
S⁻¹ bzw. EI_{in}		38.6				76.1

Q_{input} ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel aus Q_1 und Q_2 . Weil Diethylether beispielsweise u.a. hochentzündlich ist und explosive Peroxide bilden kann, wird ihm der Q_2 -Wert '6' zugeschrieben und durch Kombination mit $Q_1 = 1$ das Segment Hilfsstoffe in a) und d) mit $Q_{input} = 3$ entsprechend größer dargestellt, um auf diese Gefahr hinzuweisen. Entsprechend der Q_1 und Q_2 in Tabelle 5 resultieren Q_{input} -Werte, die für die vier Synthesen folgende Umweltindizes EI_{in} bilden: 76.1 (a), 54.2 (b), 6.1 (c) und 50.3 (d). Während z.B. Synthese b) und c) sich bezüglich des Massenindex um den Faktor 6 unterscheiden, differieren die Umweltindizes um den Faktor 9. Bedingt durch die Wichtigung hat sich zwischen den Umweltindizes EI_{in} der Synthesen, verglichen mit dem Massenindex S^{-1} , der Unterschied vergrößert. Der Grund läßt sich an den unterschied-

lich stark vergrößerten Segmenten (z.B. Lösungsmittel) erkennen. Die Zusammensetzung der Indizes wird auch für die anderen Synthesen b) - d) in Tabelle 7 aufgestellt.

Tabelle 7 Synthesen b) -d): Q_{output} und Umweltindizes EI_{in} in der Abbildung 3 zugrunde liegenden Substanzen [kg / kg Produkt]

Categorie	b)	Q	EI_{in}	c)	Q	EI_{in}	d)	Q	EI_{in}
Water	Water	1	8				Water	1	11.8
Auxiliary materials	1,2-Dichloroethane	5	10.5	Ethanol	2	0.9	HCl (37%)	2	3.8
	NaOH (2%)	2	0.02				Diethyl ether	3.5	8.5
	Na ₂ CO ₃	1.5	0.18				NaOH (10%)	2	0.08
Solvent	1,2-Dichloroethane	5	27.9				MgSO ₄	1	0.07
							Carbon disulfide	5.5	19.9
Catalyst	AlCl ₃	1.5	2.7	Zeolit	1	0.16	AlCl ₃	1.5	3.2
Substrate	Anisole	1.5	1.8	Anisole	1.5	1.8	Anisole	1.5	1.2
	Acetylchlorid	3.5	3.2	Acetic anhydride	2.5	3.1	Acetic anhydride	2.5	1.8
EI_{in}			54.3			6.0			50.4

Bei diesem einfachen Beispiel der Synthese von *p*-Methoxyacetophenon sind die Rohstoffpreise sehr gering, weshalb Q_1 für alle Substanzen außer Iod den Wert 1 beträgt.

Maßgeblich tragen 1,2-Dichlorethan und Schwefelkohlenstoff zum Umweltindex bei, denn 1,2-Dichlorethan in der Synthese b), das ebenfalls in den Hilfsstoffen auftaucht, ist - darauf weisen die R-Sätze hin - karzinogen und leichtentzündlich ($Q = 9$) und Schwefelkohlenstoff in der Synthese d) ist giftig, leichtentzündlich, kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen und das Kind im Mutterleib schädigen ($Q = 10$). Die R-Sätze sagen zu Anisol und Essigsäureanhydrid aus, daß diese entzündlich sind, daß Acetylchlorid leichtentzündlich ist und heftig mit Wasser reagiert. Aluminiumchlorid und Essigsäureanhydrid verursachen Verätzungen, weshalb das Segment für die Edukte und für Katalysatoren aufgrund von Q -Werten von 1.5 bis 3.5 leicht zugenommen haben.

Der in Abbildung 2 (S. 33) dargestellte Umweltfaktor E beinhaltet die bei der Synthese entstehenden Abfallstoffe. Für Lösungs- oder Waschwasser eingesetztes Wasser gelangt als aufzubereitendes Abwasser aus dem System. Dabei führt es Salze mit sich, die z.B. als Hilfsstoffe benötigt wurden oder bei der Reaktion entstehen. Lösungsmittel, die für die Reaktion oder die Extraktion des Produktes benötigt wurden, müssen wiedergewonnen oder verbrannt werden. Die aus der Synthese austretenden Abfallstoffe unterscheiden sich in bezug auf verschiedene Eigenschaften hinsichtlich ihrer potentiellen Belastung für Mensch und Umwelt. Diese unterschiedliche Qualität kann analog der Bildung eines Umweltindex EI_{in} durch Bestimmung eines Umweltindex EI_{out} quantitativ in die Beurteilung mit einbezogen werden. Zu diesem Zweck kann eine Wichtung des Umweltfaktors E mit folgenden Wichtungskategorien vorgenommen werden: Humantoxizität (akut), chronische Toxizität, Ökotoxikologie, Ozonbildung, Luft-

verschmutzung, Akkumulation, Abbaubarkeit, Treibhauseffekt, Ozonabbau, Eutrophierung und Versauerung. Im wesentlichen entsprechen diese Kategorien der Kategorienliste einer Ökobilanz. Für jede einzelne Kategorie kann ein Umweltindex gebildet werden. In dem hier besprochenen Beispiel werden nur die drei Kategorien zur Toxikologie betrachtet, die miteinander zu jeweils gleichen Teilen zur Bildung des Umweltindex EI_out beitragen. Hintergründe zu der Verwendung der Kategorien werden in der Diskussion der Ergebnisse näher erläutert. In Abbildung 4 werden die Umweltfaktoren E (Abbildung 2) der vier Synthesen a) - d) und die Umweltindizes EI_out dargestellt.

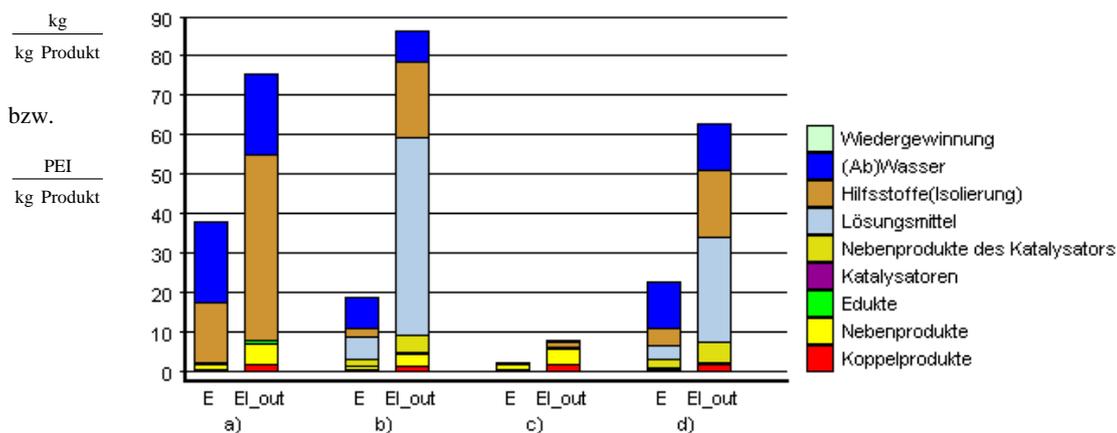


Abbildung 4 Bilanzierung der Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit dem Computerprogramm EATOS. Vergleich der unterschiedlichen Synthesen entsprechend Schema 1: Umweltfaktor E und Umweltindex EI_out (PEI = Potential environmental impact)

In Tabelle 8 ist beispielhaft für die Synthese a) die Bildung des Umweltindex EI_out dargestellt.

Tabelle 8 Synthese a): Bildung^a des Umweltindex EI_out = E · Q_{output} [kg / kg Produkt] mit Q_{output} = (Q₃ + Q₄ + Q₅)/3

Category	Substance	E	Q ₃	Q ₄	Q ₅	Q _{output}	EI_out
Sewage	Water	20.2				1	20.2
	Diethyl ether	13.6	2	-	4	3	40.8
Auxiliary materials	Na ₂ CO ₃	0.4	1	-	4	2.5	1.1
	Na ₂ S ₂ O ₅	1.1	4	-	-	4	4.5
	Na ₂ SO ₄	0.4	1	-	4	2.5	0.96
Solvents							
By-products (cat.)	NaI	0.077	1	-	4	2.5	0.19
Catalysts							
Substrate	Acetic anhydride	0.1	5	-	4	4.5	0.59
By-products	unknown	1.3	-	-	-	4.2	5.4
Coupled products	Acetic acid	0.4	5	-	4	4.5	1.8
E bzw. EI_out		37.6					75.5

^aQ_{output} wird aus dem arithmetischen Mittel gebildet, weshalb durch den Faktor zwei dividiert wird, wenn nur Q-Werte zweier Kategorien existieren.

Q_{output} ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel aus Humantoxizität (akut) Q_3 , Humantoxizität (chron.) Q_4 und Ökotoxikologie Q_5 . In der Tabelle 8 ist die Kategorie 'Nebenprodukte' verzeichnet. Die Menge an Nebenprodukten wird durch die Stöchiometrie und die Ausbeute bestimmt, aber um welche es sich handelt, ist im betrachteten Beispiel nicht bekannt. Weil für sie keine substanzspezifischen Q -Werte ermittelt werden können, wird ein Q_{output} auf Basis der Edukte abgeschätzt, aus denen sie gebildet werden. Da die Bildung toxischer Nebenprodukte keinesfalls eine nebensächliche Erscheinung darstellt, sollten diese - wenn bekannt - in die Beurteilung einbezogen werden. Keine in Synthese a) eingesetzte Substanz ist chronisch toxisch, weshalb in Synthese a) kein Q_4 existiert. Q_{output} ergibt sich deshalb in a) aus $(Q_3 + Q_5)/2$. Entsprechend der Q_3 , Q_4 und Q_5 in Tabelle 5 resultieren Q_{output} -Werte (Tabelle 9), die für die vier Synthesen folgende Umweltindizes EI_{out} bilden: 75.2 (a), 86.5 (b), 7.5 (c) und 62.8 (d) (vgl. Abbildung 4). Beim Vergleich der Umweltindizes zeigt sich ein Unterschied von einer Größenordnung zwischen der Zeolith-katalysierten zu den anderen Synthesen. Die Zusammensetzung der Umweltindizes EI_{out} wird für die Synthesen b) - d) in der Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9 Synthesen b) -d): Q_{output} und Umweltindizes EI_{out} der Abbildung 3 zugrunde liegenden Substanzen [kg / kg Produkt]

Category	b)	Q	EI_{out}	c)	Q	EI_{out}	d)	Q	EI_{out}
Sewage	Water	1	8				Water	1	11.8
Auxiliary materials	Dichloroethane; 1,2-	9	18.8	Ethanol	3	1.4	HCl (37%)	5	9.5
	NaOH (2%)	4	0.05				Diethyl ether	3	7.3
	Na ₂ CO ₃	4	0.49				NaOH (10%)		0.15
Solvent	Dichloroethane; 1,2-	9	50.2				MgSO ₄	4	0.27
							Carbon disulfide	7.3	26.6
By-products (cat.)	AlCl ₃ (aq)	2.5	4.4				AlCl ₃ (aq)	2.5	5.4
Catalysts				Zeolit	1	0.16			
Substrate	Acetylchloride	3.5	0.15	Acetic anhydride	4.5	0.5			
By-products	unknown	3.8	3.1	unknown	4.2	3.96	unknown	4.2	0.45
Coupled products	HCl	5	1.2	Acetic acid	4.5	1.8	Acetic acid	4.5	1.8
EI_{out}			86.4			7.8			63.3

Die Segmente für Lösungsmittel und Hilfsstoffe sind besonders auffällig, wobei die Ursache in der Toxizität von 1,2-Dichlorethan und Schwefelkohlenstoff begründet ist, die auch als aus der Reaktion austretende Substanzen hohe Q_{output} -Werte erhalten. 1,2-Dichlorethan ist giftig (Gefahrensymbol T $\rightarrow Q_3 = 7$), kanzerogen ($\rightarrow Q_4 = 10$), ökotoxisch (WGK = 3 $\rightarrow Q_5 = 10$) und erhält daher einen Q_{output} von 9. Schwefelkohlenstoff wird ein Q_{output} von 7.3 zugeordnet, denn es hat einen MAK-Wert

von 16 mg/m^3 ($\rightarrow Q_3 = 5$), ist fruchtschädigend ($\rightarrow Q_4 = 10$) und ökotoxisch (WGK = 2 $\rightarrow Q_5 = 7$). Im Gegensatz zum Umweltindex EI_in werden jedoch keine unfallereignis-relevanten Eigenschaften wie Entzündbarkeit oder ähnliches betrachtet, weshalb Diethylether ($Q_1 = 1$, $Q_2 = 6$, $Q_{\text{input}} = 3.5$) im Umweltindex EI_out nur noch ein Q-Wert von 3 zugeordnet wird.

Der umweltrelevante Beitrag der aus den Synthesen hervorgehenden Koppel- und Nebenprodukte oder der in wässriger Phase vorliegenden Katalysatorfolgeprodukte ('Nebenprodukte des Katalysators') Aluminiumchlorid_(aq) (b, d) und Natriumiodid (a) zeichnet sich verglichen mit den dominierenden Lösungsmitteln nicht so sehr ab. Aluminiumchlorid ($Q_{\text{output}} = 2.5$) ist schwach wassergefährdend (WGK = 1 $\rightarrow Q_5 = 4$), d.h. schwach ökotoxisch und schwach toxisch ($\text{LD}_{50} 3450 \text{ mg/kg} \rightarrow Q_3 = 1$). Für Essigsäure ergibt sich ein Q-Wert von 3.7 und für Chlorwasserstoff 5.0.

Zusammengefaßt werden durch die Betrachtung des Umweltindex EI_out erneut insbesondere die Lösungsmittel als umweltbelastend identifiziert.

Die Synthese c) erweist sich trotz geringerer Ausbeute als in Synthese d) bei der Untersuchung aller Indikatoren und Umweltindizes als vorteilhafter. Der Rohstoffverbrauch und die damit verbundene Abfallproduktion sind in der Synthese c) am geringsten. Die Umweltindizes der Synthese c), EI_in und EI_out, die qualitative Aspekte wie Arbeitssicherheit und Toxikologie quantitativ in sich vereinen, weisen ebenfalls kleinere Werte auf als die anderen Synthesen. Der Unterschied der Umweltindizes der Synthese c) zu den der anderen Synthesen ist sogar noch größer als der Unterschied der Massen-bezogenen Kennzahlen Massenindex S^{-1} und Umweltfaktor E.

Mit Blick auf die Bildung eines Umweltindex EI_out wurden bisher ausschließlich toxikologische Aspekte betrachtet. Die Liste der möglichen umweltrelevanten Effekte beinhaltet aber noch andere Kategorien, die ebenfalls analysiert werden können. Die Lösungsmittel könnten auch Quelle anderer Umweltbelastungen sein. Beispielsweise tragen VOCs, und dazu lassen sich viele Lösungsmittel zählen, zur Bildung von Ozon in der Troposphäre bei, die vermieden werden soll. Die potentielle von den Synthesen a) - d) ausgehende Gefahr hinsichtlich Ozonbildung kann durch Betrachtung von Substanzen nur dieser Kategorie im Umweltindex EI_out veranschaulicht werden.

Synthese c) erfüllt auch ökonomische Anforderungen. Verglichen mit der zweitgünstigsten Synthese b) werden durch Zeolith-Katalyse (c) die Hälfte der Kosten gespart, wie der Kostenindex CI in der folgenden Abbildung 5 zeigt.

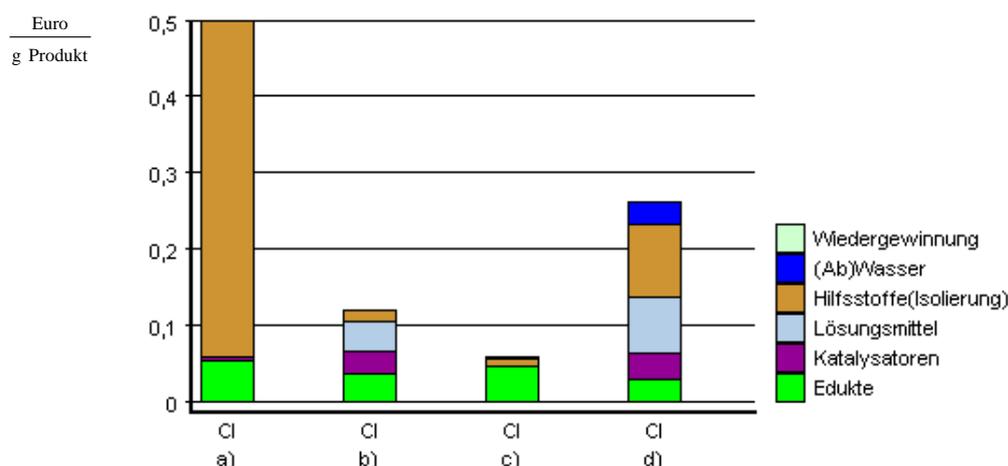
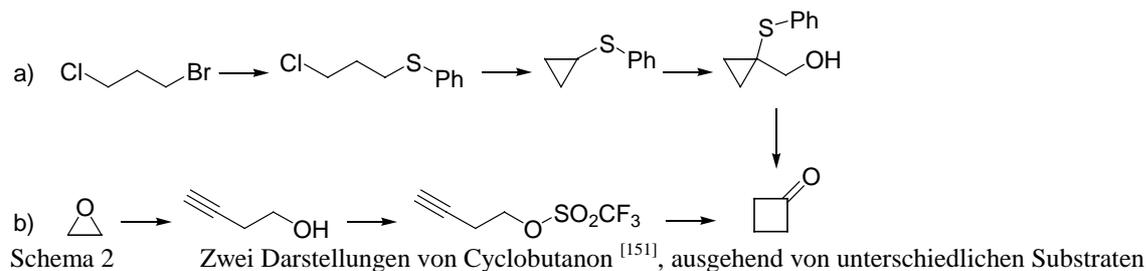


Abbildung 5 Bilanzierung der Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit dem Computerprogramm EATOS. Vergleich der unterschiedlichen Synthesen entsprechend Schema 1: Ökonomischer Index CI

Zwar sind bedingt durch die niedrigere Ausbeute in a) - c) die Aufwendungen für die Edukte größer, doch sie fallen nicht so ins Gewicht wie die Summe der Hilfsstoffe und Lösungsmittel.

Es wurde gezeigt, daß sich einzelne Synthesen durch Verwendung dieser Kennzahlen effektiv bilanzieren und vergleichen lassen. In der Regel muß der Chemiker aber unterschiedliche Mehrschrittsynthesen miteinander vergleichen, die zum selben Zielprodukt führen. Interessant ist daher nicht nur eine Beurteilung der einzelnen Schritte einer Synthesesequenz, sondern auch die Synthesesequenz zum Zielprodukt insgesamt.



In Schema 2 ist die auf zwei verschiedenen Wegen beschriebene Synthese von Cyclobutanon dargestellt. Die Quantifizierung der jeweiligen Syntheseschritte gibt Abbildung 6 wieder. Darin zeigt sich, daß der Bedarf an Ausgangsmaterial der dreistufigen Synthese (b) die vierstufige (a) um mehr als das 1.7 fache übersteigt. Ursache ist vor allem der dritte Reaktionsschritt, der beinahe doppelt so viel Ressourcen (63 % des Gesamtbedarfs) erfordert wie die beiden ersten zusammen. Bei Betrachtung der einzelnen Synthesestufen können diejenigen identifiziert werden, die einen maßgeblichen Beitrag zum Ressourcenbedarf leisten.

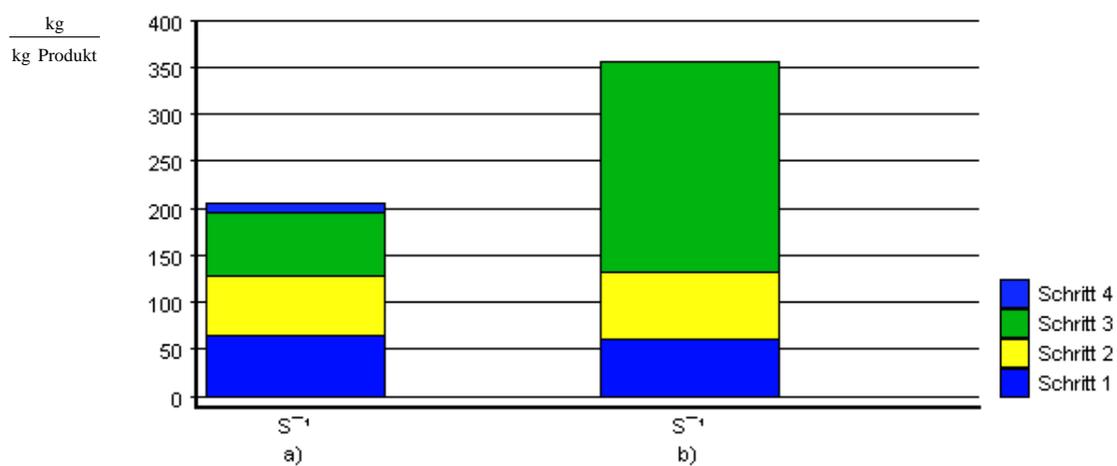


Abbildung 6 Bilanzierung der Synthesesequenzen von Cyclobutanon a), b) ^[151] aus Schema 2 mit dem Computerprogramm EATOS: Massenindex S^{-1}

4.1.3 Wichtungskategorien

Die substanzspezifischen Belastungsfaktoren Q_{input} und Q_{output} (Kap. 4.1.1, S. 29) können sich in der Software EATOS aus den folgenden Wichtungskategorien (Nr. 1 und 2 für Q_{input} und Nr. 3 - 13 für Q_{output}) zusammensetzen.

Tabelle 10 Wichtungskategorien und zugehörige Wirkkategorien in EATOS

Nr. ^a	Wichtungskategorie	Wirkkategorie ^b	Priorität
1	Ressourceninanspruchnahme	Substanzpreis	
2	Arbeitsschutz	R-Satz	
3	Humantoxizität (akut)	MAK	1
		Gefahrensymbol	2
		LD ₅₀ oder LC ₅₀	3
4a	Humantoxizität (chronisch: Mutagenität)	Klassen 1 - 3	
4b	Humantoxizität (chronisch: Cancerogenität)	Klassen 1 - 3	
4c	Humantoxizität (chronisch: Teratogenität)	Klassen 1 - 3	
5	Ökotoxikologie	WGK	1
		LC ₅₀ , EC ₅₀ oder IC ₅₀	2
6	Ozonbildung	POCP	
7	Ozonabbau	ODP	
8	Treibhauseffekt	GWP	
9	Versauerung	AP	
10	Eutrophierung	NP	
11	Abbaubarkeit	HLP	
12	Akkumulation	BCF	1
		logPow	2
13	Luftverschmutzung	LRV	

^a 1 -10 sind Bestandteil der Kategorienliste für Ökobilanzen^[85a], 11 & 12 werden in^[58] und 13 in^[57] verwendet; ^b MAK = Maximale Arbeitsplatz Konzentration; LD₅₀ = Letale Dosis für 50% der Versuchstiere; LC₅₀ = Letale Konzentration für 50% der Versuchstiere; WGK = Wassergefährdungsklasse; POCP = photochemical ozone creation potential; ODP = ozone depletion potential; GWP = global warming potential; AP = acidification potential; NP = nitrification potential; HLP = halflife period; BCF = bio concentration factor; logPow = Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient; LRV = Luftreinhalteverordnung

Die in Tabelle 10 dargestellten Wichtungskategorien werden durch Wirkkategorien repräsentiert. Substanzspezifische Werte dieser Wirkkategorien werden in die Software EATOS eingetragen, die ihnen nach der in den folgenden Kapiteln 4.1.3.1.1 - 4.1.3.2.10 erläuterten Methode Belastungsfaktoren zuordnet. Einige Wichtungskategorien können durch verschiedene Wirkkategorien repräsentiert werden. Die Priorität, mit der Software intern auf sie zugegriffen wird, ist in der entsprechenden Spalte der Tabelle 10 notiert. Wurden beispielsweise in der Wichtungskategorie 12 (Akkumulation) sowohl der Biokonzentrationsfaktor (BCF) als auch der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (logPow) eingetragen, verwendet EATOS nur den BCF-Wert.

Um in den dargestellten Kategorien problematische Substanzen hervorzuheben, werden ihnen hohe Belastungsfaktoren zugeordnet. Die substanzspezifischen Wichtungsfaktoren rangieren in der Software EATOS im Bereich zwischen 1 und 10. Die Wahl

einer Skala von 1 bis 10, die einer verfeinerten ABC-Klassifizierung^[66a] entspricht, ist willkürlich festgelegt und könnte statt dessen analog zu Herrchen et al. auch 0 - 1000 betragen^[58], wodurch von problematischen gegenüber unbedenklichen Stoffen eine ausgeprägte Signalwirkung ausgehen kann. Hohe Belastungsfaktoren zeigen jedoch den Nachteil, daß die quantitative Stoffbilanz pro Produkt allzusehr verzerrt wird. Außerdem ist ein hoher Verfeinerungsgrad bei wenig optimierten Synthesen nicht sinnvoll.

Jede Kategorie nimmt daher Werte zwischen 1 und 10 an. Für die Wichtung des Massenindex sind die Kategorien Ressourceninanspruchnahme und der Arbeitsschutz vorgesehen, während dem Abfall die übrigen Kategorien zugeschrieben sind. Die beteiligten Substanzen können mit jeder Kategorie gewichtet werden, so daß jede Kategorie isoliert betrachtet werden kann. Es ist aber auch möglich, verschiedene Kategorien miteinander zu kombinieren. Bei dieser integrierten Wichtung wird im Falle von $k_1 = k_2$ (mit $k_1, k_2 \in k_i$) bzw. $k_{j'} = k_{j''}$ (für alle $j', j'' \in j$), wie nachfolgend begründet, intern das arithmetische Mittel bestimmt.

$$Q_{\text{input}} = \sum_{i=1}^p k_i \cdot Q_i \mid \sum_{i=1}^p k_i = 1, Q_i \in \{Q_{\text{Ressourceninanspruchnahme}}; Q_{\text{Arbeitsschutz}}\}, 1 \leq i \leq 2$$

$$Q_{\text{output}} = \sum_{j=1}^q k_j \cdot Q_j \mid \sum_{j=1}^q k_j = 1, Q_j \in \{Q_{\text{Humantoxizität (akut)}}; Q_{\text{Chronische Toxizität}}; Q_{\text{Ökotoxikologie}}; Q_{\text{Ozonbildung}}; Q_{\text{Luftverschmutzung}}; Q_{\text{Akkumulation}}; Q_{\text{Abbaubarkeit}}; Q_{\text{Treibhauseffekt}}; Q_{\text{Ozonabbau}}; Q_{\text{Eutrophierung}}; Q_{\text{Versauerung}}\}, 1 \leq j \leq 11$$

Es gilt: $1 \leq Q_i \leq 10, 1 \leq Q_j \leq 10; 0 \leq k_i \leq 1, 0 \leq k_j \leq 1$

Beispiel: Eine Substanz, für die in Hinsicht auf Humantoxizität und Ökotoxikologie ein Belastungsfaktor Q_{output} ermittelt wird, habe toxikologische Daten, die $Q_{\text{Humantoxizität}} = 7$ für die akute Humantoxizität und $Q_{\text{Ökotoxikologie}} = 3$ für die Ökotoxikologie ergeben. Gilt $k_1 = k_2 = 0.5$ so ergibt sich $Q_{\text{output}} = 5$. Werden jedoch die humantoxikologischen Wirkungen als bedeutender eingestuft, also beispielsweise Humantoxizität : Ökotoxikologie = 3 : 1 gewichtet, dann ergibt sich mit $k_1 = 0.75$ und $k_2 = 0.25$ ein Belastungsfaktor $Q_{\text{output}} = 6$.

Die Zielvorstellung, verschiedene Kategorien miteinander kombinieren und die Wichtung untereinander exakt und übersichtlich einstellen zu können, war Grund für die Normierung der jeweiligen heterogenen Wirkkategorien in den Q-Wertebereich 1 bis 10. Alternativ zur Bildung des arithmetischen Mittelwertes hätte auch der geometrische Mittelwert in Betracht gezogen werden können, in dem große Werte für Q aber einen kleineren Einfluß gehabt hätten und dessen Zusammensetzung weniger transparent gewesen wäre. Ein nach oben begrenzter Gesamt-Q-Wert hat den Vorzug der einheitlichen Darstellung, weshalb die Anzahl der betrachteten Kategorien durch Mittelwertbildung in die Bestimmung mit einfließt.

Die Wichtung der Wichtung kann durch Ändern von ' k_i ' und ' k_j ' flexibel vorgenommen werden. Sollen Substanzen beim Fokussieren bestimmter Wichtungskategorien

ausgeschlossen werden, die keinen Beitrag zu diesen leisten und intern daher den Mindestwert $Q = 1$ zugeordnet bekommen, können diese Substanzen durch Zulassen von $Q = 0$ ausgeblendet werden.

Die interne Zuordnung der Wirkkategorien in die Belastungsfaktorskala $1 \leq Q \leq 10$ und ihre Begründung wird im folgenden im einzelnen erläutert.

4.1.3.1 Kategorien für die Wichtung des Massenindex S^{-1} zur Bestimmung des Umweltindex EI_{in}

4.1.3.1.1 Wichtungskategorie Ressourceninanspruchnahme

Die Wichtungskategorie Ressourceninanspruchnahme soll den unterschiedlichen Veredelungsgrad der eingesetzten Substanzen einbeziehen. Höher veredelte Substanzen werden mit einem vergleichsweise größeren Aufwand hergestellt.

Dieser Aufwand bezieht sich auf den Rohstoff- und Energieverbrauch, die Nutzung von Produktionsanlagen und Vorkehrungen für den Sicherheits- und Umweltschutz. Daher ist es durch Hintereinanderschalten von Synthesen sinnvoll, mit EATOS Sequenzen zu erstellen, in denen die Geschichte der Substanzen ebenfalls bilanziert wird. Leider ist häufig entsprechendes Datenmaterial für vorgeschaltete Synthesen nicht verfügbar. Ein Vorschlag aus der Literatur für eine alternative Vorgehensweise, die u.a. die Anzahl der Synthesestufen betrachtet, wurde in Kap. 2.2.2 (S. 21) beschrieben.

Für den Einbezug der Ressourceninanspruchnahme ist ein Bewertungssystem mit differenziertesten Umweltauswirkungen und Betrachtungen der Rohstoffreserven zu komplex. Eine einfache und praktikable Methode wird benötigt. Daher greift EATOS auf eine Wirkkategorie zurück, mit der das Ausmaß der Umweltbelastung durch die Herstellung der beteiligten Substanzen schnell abgeschätzt werden kann, die leicht verfügbar ist und zum anderen die Vergleichbarkeit gewährleistet. Um diese Anforderungen zu erfüllen, wurde für das Programm EATOS der Substanzpreis als Wirkkategorie gewählt. Zwar ist die Ermittlung des Substanzpreises stets auch firmenpolitischen Gesichtspunkten unterworfen, er stellt aber dennoch einen Ausdruck für die stofflichen, energetischen und technischen Aufwendungen dar, die zur sicheren Produktion unter Einhaltung der gesetzlichen Umweltschutzaufgaben aufgebracht werden mußten. Da die Voraussetzungen für alle betrachteten Substanzen gleich sind, sollte der Preis annähernd eine Vergleichbarkeit gewährleisten. Die Verwendung der Substanzpreise als Wirkkategorie ist vom Prinzip her sinnvoll, denn *"Preise müssen dauerhaft die wesentliche Lenkungsfunktion auf Märkten wahrnehmen. Sie sollen dazu weitestgehend die Knappheit der Ressourcen, Senken, Produktionsfaktoren, Güter und Dienstleistungen wiedergeben."* ^[10c] Dies ist eine von vier Regeln, die aus ökonomischer Sicht der Nachhaltigkeit durch die Enquete-Kommission 'Schutz des Menschen und der Umwelt' zur Diskussion gestellt wird. Ein Gesichtspunkt, den der Preis überhaupt nicht berücksichtigt, sind die aus der Herstellung resultierenden realen Umweltbelastungen. Diese einzubeziehen, würde deren Monetarisierung voraussetzen, der wegen der schwer bestimmbareren Tragkapazität der Natur Grenzen gesetzt sind.

Von wirtschaftlicher Seite sind Substanzpreise in Hinsicht auf die Bestimmung der Materialkosten pro Produktionseinheit interessant. Daher ermöglicht EATOS die Berechnung und differenzierte Wiedergabe des Preises der verschiedenen Eingangsposten, wie Substrate, Lösemittel usw. pro Gramm Produkt im sogenannten *Ökonomischen Index (Cost index, CI)*. Um aber darüber hinaus ein mit den anderen Kategorien vergleichbares Maß zu gestalten, werden die Substanzpreise außerdem in zehn Klassen unter Erhalt von Belastungsfaktoren $Q = 1 - 10$ eingeteilt. Die mögliche Preisspanne ist jedoch zu groß, als daß eine äquidistante Preissegmentierung eine zweckdienliche Einteilung darstellen könnte. Daher wurde statt einer linearen eine exponentielle Aufteilung gewählt. Die Festlegung zweier Koordinatenpaare (Q_1/Preis_1) und (Q_2/Preis_2) bestimmt (bei vorgegebener Basis: hier $e = 2.718\dots$) eindeutig eine sie verbindende exponentielle Funktion. Die Wertepaare ($Q = 2 / \text{Preis} = 0.1 \text{ Euro/g}$) und ($Q = 10 / \text{Preis} = 100 \text{ Euro/g}$) erzeugen die Funktion $\text{Preis} = 0.0178 \cdot e^{0.8635 \cdot Q}$ (Abbildung 7). Mit dieser Funktion lassen sich nach Vertauschen von Ordinate und Abszisse und Anwenden der Gauß'schen Ganzzahlfunktion, die die sich ergebene logarithmische Funktion ($Q = f(\text{Preis})$) in eine Treppenfunktion verwandelt, die Preisspannen der Tabelle 11 erhalten.

Tabelle 11 Zuordnung von Substanzpreisen zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Ressourceninanspruchnahme}}$

Q	[Euro/g]
1	umsonst bis 0.10
2	0.10 bis 0.24
3	0.24 bis 0.56
4	0.56 bis 1.34
5	1.34 bis 3.17
6	3.17 bis 7.51
7	7.51 bis 17.80
8	17.80 bis 42.22
9	42.22 bis 100.13
10	100.13 bis unendlich

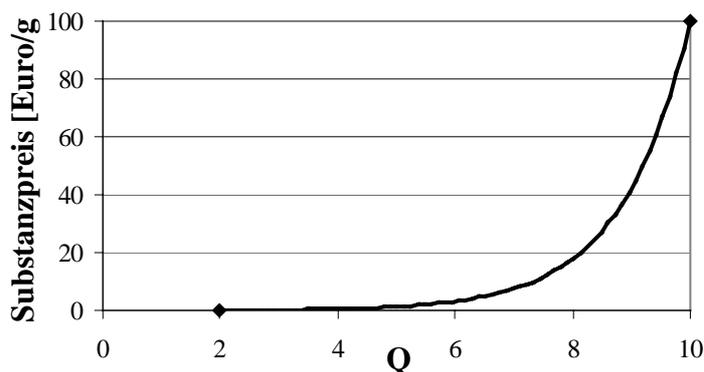


Abbildung 7

Exponentielle Funktion zur Bestimmung von $Q_{\text{Ressourceninanspruchnahme}}$

Der Belastungsfaktor Q von Substanzpreisen wird mit der folgenden Formel ermittelt:

$$Q = \left\lceil \frac{\ln\left(\frac{\text{Preis}}{0.0178}\right)}{0.8635} \right\rceil ; \text{ '}' \text{ ist die Gauß'sche Ganzzahlfunktion, d.h. z.B. } [2.3] = [2.98] = 2$$

Durch Multiplikation mit den substanzspezifischen Belastungsfaktoren $Q_{\text{Ressourceninanspruchnahme}}$ wird der Massenindex S^{-1} unter Bildung des Umweltindex EI_{in} gewichtet, zu dem außerdem noch die im folgenden beschriebene Kategorie *Arbeitsschutz* einen Beitrag leisten kann.

4.1.3.1.2 Wichtungskategorie Arbeitsschutz

Das Risikopotential von gefährlichen Stoffen kann den Risiko-Sätzen (R-Sätzen) entnommen werden. Der Mitarbeiter leitet bei deren Handhabung entsprechende Vorsichtsmaßnahmen ein und kann sich dabei an den S-Sätzen orientieren.

Die Beachtung der R-Sätze dienen den Maßnahmen zum Schutz der Mitarbeiter, so daß diese als ein zweckmäßiges Maß erscheinen, das Risikopotential mit Blick auf die Arbeitssicherheit abzuschätzen. Den Gefährdungen durch chemische Substanzen angemessen wurden den R-Sätzen Belastungsfaktoren 0.1 bis 5 zugeordnet (Beispiele siehe in Tabelle 12). Die für die Zuordnung von Q vorgesehene Wertegrenze von 1 bis 10 wird für einzelne R-Sätze nicht ausgeschöpft, damit der häufige Fall des Auftretens mehrerer R-Sätze durch Addition der jeweiligen Q-Werte bis zum Maximalwert $Q = 10$ berücksichtigt werden kann. Die verschiedenen Gefährdungen rangieren in unterschiedlichen Wertespanssen für Q. So erhält die Bezeichnung "sehr giftig" in der Regel einen höheren Wert Q als "giftig" und die Bezeichnung "giftig" entsprechend einen höheren Wert Q als "gesundheitsschädlich" – analog ebenso explosionsfähig und entzündlich. Je mehr Bedingungen für ein Auftreten der Gefahr erfüllt sein müssen, desto niedriger sind die Werte für Q. Voraussetzung für Gefährdung durch Verschlucken ist in der Regel das aktive Selbstverschulden und erhält daher den Wert $Q = 0.5$ oder, wenn sogar längere Exposition für eine Gefahr durch Verschlucken erforderlich ist, nur den Wert $Q = 0.1$. Sind einer Substanz mehrere R-Sätze zugeschrieben, dann werden die entsprechenden Werte für Q bis maximal 10 addiert, um den unterschiedlichen, kumulativ aufzufassenden Effekten Rechnung zu tragen.

Tabelle 12 Beispielhafte Zuordnung der R-Sätze zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Arbeitsschutz}}$

Q	Nr.	R-Satz
4	R2	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich
2	R4	Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen
3	R5	Beim Erwärmen explosionsfähig
1	R10	Entzündlich
2	R11	Leichtentzündlich
3	R12	Hochentzündlich
1.5	R20	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
0.5	R22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
2.5	R23	Giftig beim Einatmen
3.5	R26	Sehr giftig beim Einatmen
2	R34	Verursacht Verätzungen
3	R35	Verursacht schwere Verätzungen
3.5	R39/23	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen
4	R39/26	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen
4	R42	Sensibilisierung durch Einatmen möglich
4	R44	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluß
5	R45	Kann Krebs erzeugen
5	R46	Kann vererbare Schäden verursachen
5	R47	Kann Mißbildungen verursachen
1.5	R48	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition
0.1	R66	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen

Die Zuordnung von Q zu sämtlichen R-Sätzen befindet sich in der Bedienungsanleitung zur Software EATOS (Kap. 7.5.2, S. 187).

Um mit EATOS das Risikopotential für den Mitarbeiter abschätzen zu können, werden die Substanzen auf der Inputseite, die unter der Bezeichnung 'S⁻¹' in Form einer Säule dargestellt werden, mit den für sie ermittelten Belastungsfaktoren gewichtet. Dabei wird, zusammen mit der Kategorie Ressourceninanspruchnahme, der Umweltindex für den Input 'EI_in' (Environmental Index (Input)) gebildet, der ebenfalls als Säule abgebildet wird.

4.1.3.2 Kategorien für die Wichtung des Umweltfaktors E zur Bestimmung des Umweltindex EI_out

4.1.3.2.1 Wichtungskategorien Humantoxizität (akute) und chronische Toxizität

Im Programm EATOS sind für die Humantoxizität zwei Wichtungskategorien (akute Humantoxizität und chronische Toxizität) vorgesehen.

4.1.3.2.1.1 Humantoxizität (akut)

Die akute Toxizität^[152] eines Stoffes wird oft als LD₅₀ bzw. bei wässrigen Lösungen und Atemgiften als LC₅₀ ausgedrückt.^[113] Toxizität ist, wie bereits Paracelsus formuliert, immer eine Frage der Dosis. Die Abhängigkeit von der Dosis wird in der Software aber nicht berücksichtigt, weil für den Anwendungszweck der Software nicht die Exposition von Interesse ist, sondern die von Stoffen ausgehende Gefahr.^[vgl.18b] Die

Toxizitätsdaten (LD₅₀- und LC₅₀-Werte) können in EATOS zur Abschätzung der Toxizität verwendet werden. Für viele Chemikalien sind Erkenntnisse aus Untersuchungen bezüglich der akuten Toxizität, Mutagenität, Teratogenität und Cancerogenität in der Bestimmung eines Gefahrensymbols (z.B. T⁺, T, Xn, Xi oder N) zusammengefloßen. Gefahrensymbole beinhalten also über LD₅₀- bzw. LC₅₀-Werte hinausgehende Informationen, die daher statt dessen kumuliert als Wirkkategorie in Form des Symbols für die Toxizität herangezogen werden können. Zu besonders intensiv untersuchten Chemikalien existieren MAK-Werte (Maximale Arbeitsplatzkonzentration). Ein MAK-Wert ist laut Definition der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) *"die höchstzulässige Konz. eines Arbeitsstoffes als Gas, Dampf od. Schwebstoff in der Luft am Arbeitsplatz, die nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnisse auch bei wiederholter u. langfristiger, in der Regel täglich 8stündiger Exposition, jedoch bei Einhaltung einer durchschnittlichen Wochenarbeitszeit von 40 Std. ... im allg. die Gesundheit der Beschäftigten nicht beeinträchtigt und diese nicht unangemessen belästigt."* ^[113] Maximale Arbeitsplatzkonzentrations-Grenzwerte dienen der Arbeitssicherheit, dem Schutz vor gefährlichen Arbeitsstoffen in der Gewerbehygiene und der Unfallverhütung. MAK-Werte beziehen mitunter u.a. Erkenntnisse über den Metabolismus und Transportvorgänge des Stoffes im Körper ein. Deshalb bietet es sich auch an, statt LD₅₀- bzw. LC₅₀-Werten und Gefahrensymbol den MAK-Wert als Wirkkategorie für die Toxizität zu verwenden. Auf die kritisch reflektierte Verwendung von Grenzwerten und toxikologischen Daten wurde in Kap. 2.2.1 (S. 10) hingewiesen: *"Die absolute Größe der (aggregierten) kritischen Volumina hat keine wissenschaftlich begründbare Bedeutung, worauf bereits in der BUS-Studie [16] deutlich hingewiesen wurde."* ^[85d] Hinsichtlich der Verwendung des MAK-Wertes als Wirkkategorie sei daher folgendes Zitat angeführt: *"Von der Wissenschaftlichkeit und Objektivität soll in der Wirkungsbilanz nicht abgegangen werden. Das heißt z.B., daß politische Grenzwerte nicht zur Gewichtung von Emissionen herangezogen werden sollen, wissenschaftlich begründete Grenzwerte können mit Einschränkungen benutzt werden. Dabei muß berücksichtigt werden, daß eine eindeutige Grenzziehung zwischen politischen und wissenschaftlichen Grenzwerten nicht möglich ist. Als ein Beispiel für einen "politischen" Grenzwert möge der Grenzwert für Pestizide im Trinkwasser von 0,1 µg/l pro Einzelsubstanz dienen. Als Beispiel für "wissenschaftliche" Grenzwerte dienen die MAK-Werte, die sich eng an die toxikologisch ermittelten Wirkschwellen anlehnen."* ^[153] Alternativ sind auch andere Richtwerte verwendbar: *"Für die Analyse und Aggregation der Humantoxizität könnten die MAK-Werte und analoge Werte anderer Staaten (z.B. Mittelwerte aller OECD-Staaten) verwendet werden. Dabei fallen allerdings die erkannt karzinogenen Substanzen weg, für die keine Schwellenwerte, an denen sich die MAK-Werte orientieren [...], angegeben werden können. Hier könnten die technischen Richtkonzentrationen (TRK-Werte) und analoge Werte anderer Staaten bzw. Mittelwerte verwendet werden."* ^[85d]

Wegen der Größe des MAK-Wertebereichs wurde für deren Verwendung als Wirkkategorie zur Wichtung der Toxizität ebenso wie bei der Zuordnung der Belastungsfakto-

4.1 Bewertung von chemischen Synthesen hinsichtlich ihrer Umweltverträglichkeit 51

ren Q bei der Ressourceninanspruchnahme (Wirkkategorie Eduktpreis) eine exponentielle Einteilung gewählt. Hierzu wurde mit den Koordinaten ($Q = 2 / \text{MAK} = 2000 \text{ mg/m}^3$) und ($Q = 10 / \text{MAK} = 0.05 \text{ mg/m}^3$) die Funktion $\text{MAK} = 28284 \cdot e^{-1.3246 \cdot Q}$ bestimmt und folgende Zuordnung erhalten.

Tabelle 13 Zuordnung von MAK Wertebereichen und Gefahrensymbolen zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Humantoxizität(akut)}}$

Q	MAK-Wertebereich [mg/m^3]		Gefahrensymbol
1	7520.98	bis 1999.90	
2	1999.90	bis 531.79	
3	531.79	bis 141.41	
4	141.41	bis 37.60	Xn
5	37.60	bis 10.00	
6	10.00	bis 2.66	
7	2.66	bis 0.71	T
8	0.71	bis 0.19	
9	0.19	bis 0.05	
10	0.05	bis 0.00	T ⁺

Aus einem MAK-Wert wird Q demnach mit $Q = [\ln(\text{MAK}/28284)] / -1.3246$ ermittelt. Sofern die Einheit des MAK-Wertes in [ppm] angegeben wird, erfolgt Programm intern zunächst eine Umrechnung in [mg/m^3] mit der Formel: $1 \text{ mg/m}^3 = \text{MG} \cdot \text{ppmv} / 24.1$ ^[154] (MG = Molekulargewicht). Wenn kein MAK-Wert existiert, kann auch das Gefahrensymbol (Xn, T oder T⁺) eingetragen werden, das den Werten Q = 4, 7 oder 10 zugeordnet wird (Tabelle 13). Eine hiermit vergleichbare Zuordnung dieser Gefahrensymbole zu Belastungsfaktoren siehe in ^[57c].

In der Richtlinie 67/548/EWG Anhang 6(2) (Allgemeine Anforderungen für die Einstufung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (2))^[155] ist dargestellt, wie LD₅₀- bzw. LC₅₀-Werte für die Festlegung von Gefahrensymbolen verwendet werden sollen:

Tabelle 14 Einstufungskriterien und Auswahl von Gefahrensymbolen nach 67/548/EWG Anhang 6(2)

Gefahrensymbol	Aufnahmeweg					
	inhal. [$\text{mg/l}/4\text{h}$]		oral [mg/kg]		dermal [mg/kg]	
T ⁺	LC ₅₀ < 0.5		LD ₅₀ < 25		LD ₅₀ < 50	
T	0.5 < LC ₅₀	< 2	25 < LD ₅₀	< 200	50 < LD ₅₀	< 400
Xn	2 < LC ₅₀	< 20	200 < LD ₅₀	< 2000	400 < LD ₅₀	< 2000

Dementsprechend werden LD₅₀- bzw. LC₅₀-Werte in EATOS wie folgt den Belastungsfaktoren Q = 1 bis 10 zugeordnet.

Tabelle 15 Zuordnung von LD₅₀- bzw. LC₅₀-Wertebereichen zum Belastungsfaktor Q_{Humantoxizität(akut)}

Q	Gefahren- symbol	Aufnahmeweg							
		LC ₅₀ inhal. [mg/l /4h]		LD ₅₀ oral [mg/kg]		LD ₅₀ dermal [mg/kg]			
1		36.98	bis 20.00	4150.40	bis 1999.52	8300.80	bis 3999.03		
2	X _n ≈	20.00	bis 10.81	1999.52	bis 963.30	3999.03	bis 1926.59		
3	X _n ≈	10.81	bis 5.85	963.30	bis 464.08	1926.59	bis 928.16		
4	X _n ≈	5.85	bis 3.16	464.08	bis 223.58	928.16	bis 447.16		
5	X _n , T ≈	3.16	bis 1.71	223.58	bis 107.71	447.16	bis 215.42		
6	T ≈	1.71	bis 0.92	107.71	bis 51.89	215.42	bis 103.78		
7	T ≈	0.92	bis 0.50	51.89	bis 25.00	103.78	bis 50.00		
8	T ⁺ ≈	0.50	bis 0.27	25.00	bis 12.04	50.00	bis 24.09		
9	T ⁺ ≈	0.27	bis 0.15	12.04	bis 5.80	24.09	bis 11.60		
10	T ⁺ ≈	0.15	bis 0.00	5.80	bis 0.00	11.60	bis 0.00		

Die Belastungsfaktoren Q der in Tabelle 15 dargestellten Wertebereiche stimmen ganz gut mit der in Tabelle 13 vorgenommenen Zuteilung der Belastungsfaktoren Q zu den Gefahrensymbolen X_n, T und T⁺ überein, die zur Veranschaulichung in der Spalte 'Gefahrensymbol' entsprechend der Vorgabe aus Tabelle 14 notiert wurden.

Die Wertebereiche ergeben sich aus den exponentiellen Funktionen $f(Q) = LC_{50\text{ inhal.}} = 68.39 \cdot e^{-0.6148 \cdot Q}$, $LD_{50\text{ oral}} = 8615 \cdot e^{-0.7303 \cdot Q}$ und $LD_{50\text{ dermal}} = 17230 \cdot e^{-0.7303 \cdot Q}$. Sie resultieren eindeutig aus den notierten Koordinaten in Tabelle 16, in deren ersten Spalte die Funktionen aufgeführt sind, mit denen der Belastungsfaktor Q aus dem Toxizitätswert bestimmt wird.

Tabelle 16 f(LX₅₀-Wert) mit X = C oder D und (x/y)-Wertepaare 1 und 2 zur Ermittlung von Q

f(LX ₅₀ -Wert)	W.paar 1 (Q / LX ₅₀)	W.paar 2 (Q / LX ₅₀)
$Q = [\ln(LC_{50\text{inhal.}}/68.39)/-0.6148]$	(Q = 2 / 20 mg/l /4h)	(Q = 8 / 0.5 mg/l /4h)
$Q = [\ln(LD_{50\text{oral}}/8615)/-0.7303]$	(Q = 2 / 2000 mg/kg)	(Q = 8 / 25 mg/kg)
$Q = [\ln(LD_{50\text{dermal}}/17230)/-0.7303]$	(Q = 2 / 4000 mg/kg)	(Q = 8 / 50 mg/kg)

Die akute Humantoxizität kann in EATOS also mit drei verschiedenen Wirkkategorien (MAK, Gefahrensymbol und LD₅₀- bzw. LC₅₀-Werten) in die Wichtung der Materialflüsse eingehen. Es existiert eine Prioritätenreihenfolge, die der internen Verwendung von MAK-Werten gegenüber den Gefahrensymbolen und den Gefahrensymbolen gegenüber den LD₅₀- bzw. LC₅₀-Werten den Vorzug gibt.

4.1.3.2.1.2 Chronische Toxizität

In der Wichtungskategorie 'Chronische Toxizität' können teratogene, karzinogene und mutagene Stoffe in die Klassen 1 - 3 eingeteilt werden. Jedoch wird Programm intern hinsichtlich Belastungsfaktoren nicht zwischen den jeweiligen Klassen differenziert, denn selbst bei einem Verdacht auf z.B. krebserregende Wirkung ist die Freisetzung des Stoffes zu verhindern. Dabei wird als unerheblich betrachtet, ob Wirkschwellen existieren oder nicht, d.h. auch die Dosis, die stets einen wichtigen Toxizitätsparameter dar-

stellt, wird aus in Kapitel 4.1.3.2.1.1 (S. 49) genannten Gründen nicht in die Bewertung einbezogen. Daher werden allen Klassen der Belastungsfaktor $Q_{\text{Humantoxizität(chron.)}} = 10$ zugeordnet! Einer gleichzeitig mutagenen und karzinogenen Verbindung wird zweimal der Wert $Q = 10$ zugewiesen.

4.1.3.2.2 Wichtungskategorie Ökotoxikologie

Die in EATOS betrachtete Kategorie 'Ökotoxikologie'^[156] konzentriert sich vornehmlich auf den Parameter Toxikologie und nicht auf die ebenso ökotoxikologisch relevanten Parameter wie Persistenz, aus Abbauvorgängen hervorgehende Umwandlungsprodukte oder Kombinationswirkungen.

Die für die Ökotoxikologie verwendete Wirkkategorie ist in erster Linie der WGK-Wert, denn er liefert eine umfassendere Aussage hinsichtlich der Ökotoxikologie einer Substanz, als es ein LC_{50} -Wert vermag.

Die Aussagekraft eines WGK-Wertes und dessen Verwendung sind jedoch prinzipiell beschränkt: *"Eine bestimmungsgemäße und fachgerechte Anwendung bestimmter Stoffe und Stoffgruppen oder Anforderungen an die Abwasserbehandlung werden durch die Einstufung in eine WGK nicht geregelt. Die Wassergefährdungsklassen sind auch nicht für die Festlegung von Sicherheitsvorkehrungen bei einzelnen Kleingebinden (z.B. Haushaltspackungen, Laborchemikalien) oder als Kenngröße zur Charakterisierung der Umweltverträglichkeit von Produkten gedacht."* ^[157a] In EATOS wird der WGK-Wert aber als Wirkkategorie für die Ökotoxikologie verwendet, denn *"Wie aus der auf einem sozioökonomischen Rationalitätsverständnis beruhenden Kritik [...] bestehender Gewichtungansätze hervorgeht, sollte die Gewichtung von Umwelteinwirkungen auf naturwissenschaftlichen Erkenntnissen beruhen, aber auch das politisch-gesellschaftliche Urteil über die ökologische Schädlichkeit von Emissionen berücksichtigen."* ^[66b] sowie: *"Eine Beurteilung von Umweltwirkungen sollte sich aufgrund der inhärenten, nicht zu verhindernden Unvollständigkeit naturwissenschaftlicher Kenntnisse nicht ausschließlich auf naturwissenschaftliches Expertenwissen abstützen. Zusätzlich ist Wissen aus anderen Wissenschaftsdisziplinen (Soziologie, Recht, Politik und Ökonomie) einzubeziehen. Da es keine rein objektive, experimentell-wissenschaftlich exakte, unumstößliche Erkenntnis gibt, ist von einer blinden Orientierung an der naturwissenschaftlichen "Wissenschaftskirche" [...] abzuraten."* ^[66e]

In EATOS werden die zur Bewertung heranzuziehende Größen wie WGK-, LC_{50} -, EC_{50} - und IC_{50} -Werte zur Bestimmung des Belastungsfaktors Q verwendet und den Werten 1 bis 10 zugeordnet (Tabelle 17). Wurden sowohl WGK-Wert als auch ein anderer Toxizitätswert angegeben, so zieht EATOS die Verwendung des WGK-Wertes (1. Priorität) vor. Die Festlegung der (x,y)-Wertepaare ($Q = 8 / XC_{50} = 1 \text{ mg/l}$) und ($Q = 2 / XC_{50} = 100 \text{ mg/l}$) (mit $X = L, E$ oder I für Fisch, Daphnia oder Alge) definiert die exponentielle Funktion $XC_{50} = 464.16 \cdot e^{0.7675 \cdot Q}$, die mit einem etwas abgeänderten Wert (verwendet wird $XC_{50} = 464 \cdot e^{0.7675 \cdot Q}$) zu den Wertebereichen in Tabelle 17 führt,

so daß die Funktion, mit der Q aus den Toxizitätswerten bestimmt wird, lautet:
 $Q = [\ln(w/464)/0.7675]$ mit $w := LC_{50}, EC_{50}$ oder IC_{50} .

Tabelle 17 Zuordnung von WGK und LC_{50} -, EC_{50} - oder IC_{50} -Wertebereichen zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Ökotoxikologie}}$

Q	WGK	LC_{50} (Fisch, 96 h), EC_{50} (Daphnia, 48 h), IC_{50} (Alge, 72 h) [mg/l]			R-Satz
1		215.38	bis	99.97	
2		99.97	bis	46.40	50
3		46.40	bis	21.54	50
4	1	21.54	bis	10.00	50
5		10.00	bis	4.64	51
6		4.64	bis	2.15	51
7	2	2.15	bis	1.00	51
8		1.00	bis	0.46	52
9		0.46	bis	0.22	52
10	3	0.22	bis	0.00	52

Die Änderung erfolgte, um eine optimale Verteilung der Einteilungsgrenzen 1 mg/l, 10 mg/l und 100 mg/l der Gefahrstoffverordnung (GefstV) Anhang I 1.3.2 ^[158] gemäß Tabelle 18 auf den Wertebereich 1 bis 10 zu erzielen. Dies wurde erreicht, wie in der Spalte 'R-Satz' in Tabelle 17 nachzuvollziehen ist, in der gemäß Tabelle 18 die R-Sätze den Wertebereichen zugeordnet wurden.

Tabelle 18 Einstufungsgrenzen der GefstV Anhang I 1.3.2 für die Zuordnung von R-Sätzen^a

R 53 & ^b & ^c	Akute Toxizität		
b	Fisch (96 h) [mg/l]	Daphnia (48 h) [mg/l]	Alge(72 h) [mg/l]
R 50	$LC_{50} < 1$	$EC_{50} < 1$	$IC_{50} < 1$
R 51	$1 < LC_{50} < 10$	$1 < EC_{50} < 10$	$1 < IC_{50} < 10$
R 52	$10 < LC_{50} < 100$	$10 < EC_{50} < 100$	$10 < IC_{50} < 100$

^a R 50: Sehr giftig für Wasserorganismen, R 51: Giftig für Wasserorganismen, R 52: Schädlich für Wasserorganismen, R 53: Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben; ^b und der Stoff ist nicht leicht abbaubar oder der $\log Pow > 3$ (es sei denn, der experimentell bestimmte $BCF < 100$)

4.1.3.2.3 Wichtungskategorie Ozonbildung

Für eine Wichtung hinsichtlich potentieller Ozonbildung können im Computerprogramm EATOS Informationen über deren unterschiedliche Ozonbildungspotentiale einbezogen werden. In EATOS wurden für die Belastungsfaktoren Q POCP-Bereiche festgelegt, die außer $Q = 1, 10$ jeweils zehn Einheiten umfassen (Tabelle 19). Die entsprechende Funktion, mit der aus einem POCP-Wert der Wert Q ermittelt wird, lautet $Q = [POCP/10 + 0.5]$. Die Größenordnung der meisten organischen Substanzen, deren Ozonbildungspotentiale sich in den Grenzen^[132] von -5.6 (Benzaldehyd) bis 132.4 (1,2,4-Trimethylbenzol) bewegen, wird durch diese Aufteilung gut repräsentiert.

Tabelle 19 Zuordnung von Ozonbildungspotentialen (POCPs) zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Ozonbildung}}$

Q	POCP[Ethen := 100]		
1	0	bis	15
2	15	bis	25
3	25	bis	35
4	35	bis	45
5	45	bis	55
6	55	bis	55
7	55	bis	75
8	75	bis	85
9	85	bis	95
10	95	bis	>

4.1.3.2.4 Wichtungskategorie Luftverschmutzung

Für gas- oder dampfförmige Anorganika existieren in der Luftreinhalteverordnung der Schweiz die Kategorien 1 bis 4, wobei eine höhere Kategorie einen höheren Grenzwert bedeutet. Analog gibt es für gas-, dampf- oder partikelförmige Organika die Kategorien 1 bis 3. Diesen Kategorien werden in EATOS wie folgt Werte für Q zugeordnet.

Tabelle 20 Zuordnung von Kategorien der Luftreinhalteverordnung (LRV) der Schweiz zu einem Belastungsfaktor $Q_{\text{Luftverschmutzung}}$

Q	Kategorie	Q	Kategorie
1	4	6	
2		7	2
3		8	
4	3	9	
5		10	1

Für karzinogene Stoffe, für deren Emissionsgrenzwerte in der LRV ebenfalls drei Kategorien zugeteilt sind, ist die in EATOS installierte Wichtungskategorie Luftverschmutzung nicht vorgesehen.

4.1.3.2.5 Wichtungskategorie Akkumulation

Mit Hilfe von frei zugänglicher Software^[159] können logPow-Werte von Substanzen ganz einfach nach Eingabe ihrer Struktur bestimmt, und statt experimentell aufwendig zu ermittelnde BCF-Werte, für die Abschätzung der Akkumulation verwendet werden. Eine Substanz gilt nach der internationalen Konvention^[160] als akkumulierend, wenn der logPow > 3 ist (national logPow > 2.7^[121c]). Daher erfolgt die Zuordnung von logPow-Bereichen zu Belastungsfaktoren Q im Programm EATOS ab dem logPow-Wert 3 (Tabelle 21) mit der Funktion $Q = [(w + 1/3 - 3) \cdot 3]$ mit $w := \log(\text{BCF}/0.048)$ oder logPow. Das Umweltbundesamt sieht den BCF-Wertebereich 100 - 1000 bereits als belastendes Kriterium an.^[121d] Der Bereich, in dem BCF und logPow gut korrelieren, liegt zwischen 2 und 6.^[121] Deshalb wurde 6 als Höchstwert für die Zuordnung zu Q verwendet.

Tabelle 21 Zuordnung von $\log(\text{BCF}/0,048)$ bzw. $\log\text{Pow}$ -Bereichen zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Akkumulation}}$

Q	$\log(\text{BCF}/0,048)$ - bzw. $\log\text{Pow}$ -Bereich		
1	3.00	bis	3.33
2	3.33	bis	3.67
3	3.67	bis	4.00
4	4.00	bis	4.33
5	4.33	bis	4.67
6	4.67	bis	5.00
7	5.00	bis	5.33
8	5.33	bis	5.67
9	5.67	bis	6.00
10	6.00	bis	<

4.1.3.2.6 Wichtungskategorie Abbaubarkeit

Substanzen gelten als schnell abbaubar, wenn die Halbwertszeit (HWZ) bis zu einer Woche beträgt und als resistent, wenn sie ein Jahr ist.^[161] Daher wurde in EATOS dem Zeitraum von einer Woche der Belastungsfaktor $Q = 1$ zugeordnet und dem von einem Jahr den Wert 10. Eine lineare Aufteilung der Wertebereiche für Q ist in Tabelle 22 abgebildet. Halbwertszeiten von einigen Stoffen findet man z.B. im Handbook of Environmental Degradation Rates.^[161] Die Abbaurrate einer Substanz hängt davon ab, ob sie aerob oder anaerob biologisch abgebaut oder welches Umweltkompartiment (Boden, Luft, Wasser, Oberflächenwasser) betrachtet wird. Zwar besteht ein qualitativer Unterschied darin, ob eine Substanz innerhalb einer Woche in der Luft oder aber aerob biologisch abgebaut wird, doch Software intern wird keine Differenzierung vorgenommen. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, sollten daher für alle Substanzen Halbwertszeiten des gleichen Umweltkompartimentes herangezogen werden, das in der Software angegeben werden kann.

Tabelle 22 Zuordnung von Halbwertszeiten zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Abbaubarkeit}}$

Q	Halbwertszeit [h]				Bezeichnung nach ^[161]	
1	0	bis	168	≈	7	Tage schnell (1 - 7 Tage)
2	168	bis	1242	≈	52	Tage mäßig schnell (1 - 4 Wochen)
3	1242	bis	2316	≈	97	Tage
4	2316	bis	3390	≈	141	Tage
5	3390	bis	4464	≈	186	Tage langsam (1 - 6 Monate)
6	4464	bis	5538	≈	231	Tage
7	5538	bis	6612	≈	276	Tage
8	6612	bis	7686	≈	320	Tage
9	7686	bis	8760	≈	365	Tage resistent (6 - 12 Monate)
10	8760	bis	<			

Aus den Koordinaten ($Q = 2 / \text{HWZ} = 186 \text{ h}$) und ($Q = 10 / \text{HWZ} = 8760 \text{ h}$) ergibt sich die Funktion $\text{HWZ} = 1074 \cdot Q - 1980$, woraus sich der Belastungsfaktor Q bei gegebener HWZ mit $Q = [(\text{HWZ} + 1980) / 1074]$ errechnet.

4.1.3.2.7 Wichtungskategorie Treibhauseffekt

Chemischen Substanzen werden in Abhängigkeit von ihrem Treibhauseffekt entsprechende GWP-Werte (Global Warming Potential) zugeordnet. Tabellierte GWP-Werte findet man in den Berichten des IPCC^[142a], einige wenige in ^[85c] und im Internet.^[142b] In Tabelle 23 sind die für die Software EATOS spezifischen Belastungsfaktoren Q hinsichtlich des Treibhauseffektes zusammengetragen.

Tabelle 23 Zuordnung von Erderwärmungspotentialen (GWP) zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Treibhauseffekt}}$

Q	GWP [$\text{CO}_2 := 1$]		
1	0.00	bis	1.00
2	1.00	bis	2.96
3	2.96	bis	8.77
4	8.77	bis	25.98
5	25.98	bis	76.96
6	76.96	bis	227.93
7	227.93	bis	675.09
8	675.09	bis	1999.48
9	1999.48	bis	5922.08
10	5922.08	bis	<

Aus den Koordinaten ($Q = 2 / \text{GWP} = 1$ (CO_2 -Äquivalent)) und ($Q = 9 / \text{GWP} = 2000$ (CO_2 -Äquivalente)) ergibt sich die exponentielle Funktion $\text{GWP} = 0.114 \cdot e^{1.0858 \cdot Q}$, woraus sich der Belastungsfaktor Q bei gegebenem GWP mit $Q = [\ln(\text{GWP} / 0.114) / 1.0858]$ errechnet.

Im wesentlichen wirken sich die Treibhausgase der Energieproduktion^[162] auf den Treibhauseffekt eines Verfahrens aus. Von wesentlich geringerer Bedeutung sind bei einer Synthese frei werdendes CO_2 und N_2O . Daher ist die Wichtungskategorie vor allem für Daten aus der Energiebereitstellung vorgesehen.

4.1.3.2.8 Wichtungskategorie Ozonabbau

Das Ozonzerstörungspotential (Ozone depletion potential, ODP) von Stoffen wird in Relation zu CCl_3F (FCKW 11) betrachtet, dessen Potential mit 1 definiert wird. Für das Programm EATOS wurde das Ozonzerstörungspotential von CF_2BrCl (Halon 1211) ($\text{ODP} = 4$) für die Zuordnung eines hohen Wertes Q herangezogen.

Aus den Koordinaten ($Q = 1 / \text{ODP} = 0.01$ (FCKW 11-Äquivalente)) und ($Q = 9 / \text{ODP} = 4$ (FCKW 11-Äquivalente)) ergibt sich die exponentielle Funktion $\text{ODP} = 0.0047 \cdot e^{0.7489 \cdot Q}$, woraus sich der Belastungsfaktor Q bei gegebenem ODP mit $Q = [\ln(\text{ODP} / 0.0047) / 0.7489]$ errechnet.

Tabelle 24 Zuordnung von Ozonzerstörungspotentialen (ODP) zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Ozonabbau}}$

Q	ODP [FCKW 11 := 1]		
1	0.00	bis	0.02
2	0.02	bis	0.04
3	0.04	bis	0.09
4	0.09	bis	0.20
5	0.20	bis	0.42
6	0.42	bis	0.89
7	0.89	bis	1.88
8	1.88	bis	3.97
9	3.97	bis	8.40
10	8.40	<	

ODP-Werte von einigen Substanzen findet man z.B. in Literatur^[85f] und^[142b].

4.1.3.2.9 Wichtungskategorie Eutrophierung

Das Eutrophierungspotential^{[163a][85g]} (Nutrification potential, NP) von Substanzen wird in Relation zum Eutrophierungspotential von Phosphat (PO_4^-) ausgedrückt, dessen Potential mit dem Wert 1 definiert wird. In EATOS wird diesem Wert der höchste Belastungsfaktor $Q = 10$ zugeordnet und den übrigen Belastungsfaktoren Q äquidistante Wertebereiche bis 0.2 für $Q = 1$. Aus einem Eutrophierungspotential, das für einige Substanzen in^[85g] aufgeführt ist, wird Q mit folgendem Ausdruck ermittelt: $Q = [\text{NP} \cdot 10]$. In Tabelle 25 wird die Zuordnung in EATOS dargestellt.

Tabelle 25 Zuordnung von Eutrophierungspotentialen (NP) zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Eutrophierung}}$

Q	NP [$\text{PO}_4^- := 1$]		
1	<		0.2
2	0.2	bis	0.3
3	0.3	bis	0.4
4	0.4	bis	0.5
5	0.5	bis	0.6
6	0.6	bis	0.7
7	0.7	bis	0.8
8	0.8	bis	0.9
9	0.9	bis	1
10	1		<

4.1.3.2.10 Wichtungskategorie Versauerung

Das Versauerungspotential (acidification potential, AP)^{[163a][85h]} von Schwefeldioxid wird mit dem Wert 1 definiert und andere Gase werden in ihrem Versauerungspotential in bezug auf Schwefeldioxid betrachtet. In EATOS wurde für den Wert $Q = 10$ der AP-Wert 1.9 festgelegt, weil der höchste AP-Wert 1.88 beträgt (Ammoniak). Die Einteilung der übrigen Q -Werte ist der Tabelle 26 zu entnehmen, in der sich Q nach $Q = [\text{AP} \cdot 5 + 0.5]$ aus einem AP-Wert errechnet. AP-Werte sind u.a. in^[85h] aufgeführt.

Tabelle 26 Zuordnung von Versauerungspotentialen (AP) zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Versauerung}}$

Q	AP [$\text{SO}_2 := 1$]		
1	<		0.3
2	0.3	bis	0.5
3	0.5	bis	0.7
4	0.7	bis	0.9
5	0.9	bis	1.1
6	1.1	bis	1.3
7	1.3	bis	1.5
8	1.5	bis	1.7
9	1.7	bis	1.9
10	1.9		<

4.1.4 Atomselektivität von Synthesesequenzen

Das Trost'sche oder Sheldon'sche Konzept der Atomökonomie oder Atomselektivität hat zu neuem Denken beim Design von Synthesen geführt und findet großen Zuspruch in der Entwicklung von Green Chemistry (siehe Kap. 6.2.3, S. 131). Die Atomselektivität AS ist das Verhältnis von Produkt zu der Summe der Eduktsubstrate - beispielsweise sei deren Anzahl m - gemäß der stöchiometrischen Reaktionsgleichung; gibt also an

$$AS = \frac{\text{coef.}_{\text{Produkt}} \cdot \text{MW Produkt}}{\sum_{i=1}^m \text{coef.}_{\text{Substr. } i} \cdot \text{MW Substrat } i} ; \text{MW} = \text{Molekulargewicht, coef.} = \text{Koeffizient} \quad (1)$$

wieviel Masse der Substrate aufgrund der Stöchiometrie maximal ins Produkt eingehen kann. Die Bestimmung der Atomselektivität von Synthesesequenzen (Abbildung 8), d.h. von beliebig vielen Reaktionsschritten zu einem beliebig komplexen Produkt, gestaltet sich hingegen schwierig.

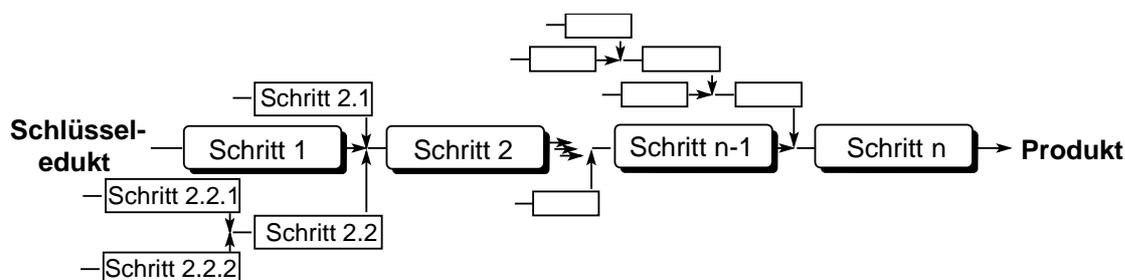


Abbildung 8 Synthesesequenz zur Herstellung eines Produktes

Die durch die Stöchiometrie vorgegebene Vielfachheit der Substrate und Zwischenprodukte kann eine einfache Bestimmung der AS unmöglich machen. Wünschenswert ist eine Methode, die eine sukzessive Vorgehensweise bei der Bestimmung der Atomselektivität von Synthesesequenzen erlaubt, ohne die komplexe Synthesesequenz im ganzen erfassen zu müssen. Allgemein formuliert ist also ein Ausdruck gesucht, mit dem die AS von n aufeinanderfolgenden Schritten ($AS(1, \dots, n)$) bestimmt werden kann, wobei beispielsweise das Substrat 1 im letzten (n -ten) Schritt aus einer vorhergehenden Synthese ($n-1$ -ter Schritt) hervorgegangen sei und damit ein Zwischenprodukt darstellt.

Mit folgendem Ausdruck ist die schrittweise Bestimmung möglich:

$$AS(1, \dots, n) = \frac{\text{coef.}_{\text{Produkt}} \cdot \text{MW Produkt}}{\frac{\text{coef.}_{\text{Substr. } 1} \cdot \text{MW Substrat } 1}{AS(1, \dots, n-1)} + \text{coef.}_{\text{Substr. } 2} \cdot \text{MW Substrat } 2 + \dots + \text{coef.}_{\text{Substr. } m} \cdot \text{MW Substrat } m} \quad (2)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit lassen sich Substrat 2 usw. ebenfalls als Zwischenprodukte aus anderen Reaktionspfaden auffassen. Die Division der betroffenen Summanden im Nenner durch die Atomselektivität der hinter ihnen liegenden Reaktionspfade kann unter Erhalt von $AS(1, \dots, n)$ analog durchgeführt werden. Beginnend am Anfang eines jeden Reaktionspfades in einer Synthesesequenz

lassen sich mit dieser Formel nacheinander die Atomselektivitäten der aufeinanderfolgenden Reaktionsschritte und damit auch die Atomselektivität der gesamten Synthesesequenz bestimmen. Diese Taschenrechner kompatible Vorgehensweise läßt sich auch in einem Algorithmus programmieren. Die Richtigkeit der Formel wurde mathematisch bewiesen (Kap. 6.2.3, S. 131).

Die Anwendung der Formel wird am folgenden Beispiel der konvergenten Synthese von *trans*-Chrysanthemumsäure^[151] erläutert (Schema 3, S. 63).

Die Atomselektivitäten der ersten drei Schritte, die jeweils die vorhergehenden einschließen, sind:

$$AS(\text{Syn.1}) = \frac{2 \cdot 90.55}{142.98 + 138.2} = 64.4\% \quad (3)$$

$$AS(\text{Syn.1,Syn.2}) = \frac{100.11}{98.14 + \frac{3}{2}(142.98 + 138.2) + 56.1 + 2 \cdot 98.07} = 13.0\% \quad (4)$$

$$AS(\text{Syn.1,...,Syn.3}) = \frac{114.14}{98.14 + \frac{3}{2}(142.98 + 138.2) + 56.1 + 2 \cdot 98.07 + 32.04} = 14.2\% \quad (5)$$

Mit der Formel (2) werden die gleichen Ergebnisse erhalten:

$$AS(\text{Syn.1,Syn.2}) = \frac{100.11}{98.14 + \frac{3 \cdot 90.55}{AS(\text{Syn.1}) [= 0.644]} + 56.1 + 2 \cdot 98.07} = 13.0\% \quad (6)$$

$$AS(\text{Syn.1,...,Syn.3}) = \frac{114.14}{\frac{100.11}{AS(\text{Syn.1,Syn.2}) [= 0.13]} + 32.04} = 14.2\% \quad (7)$$

Die Atomselektivität der Schritte 4 - 6 wird analog mit 44.9% bestimmt. Die beiden Reaktionswege Syn.1 - Syn.3 und Syn.4 - Syn.6 können entsprechend zur Ermittlung der Atomselektivität von AS(Syn.1 - Syn.7) zusammengeführt werden:

$$AS(\text{Syn.1,...,Syn.7}) = \frac{182.26}{\frac{224.31}{AS(\text{Syn.4,...,Syn.6}) [= 0.449]} + \frac{114.14}{AS(\text{Syn.1,...,Syn.3}) [= 0.142]} + 2 \cdot 54.02 + 36.46} = 12.6\% \quad (8)$$

Zusammen mit dem letzten Syntheseschritt ergibt sich:

$$AS(\text{Syn.1,...,Syn.8}) = \frac{168.23}{\frac{182.26}{AS(\text{Syn.1,...,Syn.7}) [= 0.126]} + 56.1 + 36.46} = 10.9\% \quad (9)$$

Die Bestimmung der AS(Syn.1 - Syn.8) auf konventionelle Weise muß in einem Schritt erfolgen. Sämtliche Edukte werden ins Verhältnis zum Produkt (MW 168.23) gesetzt:

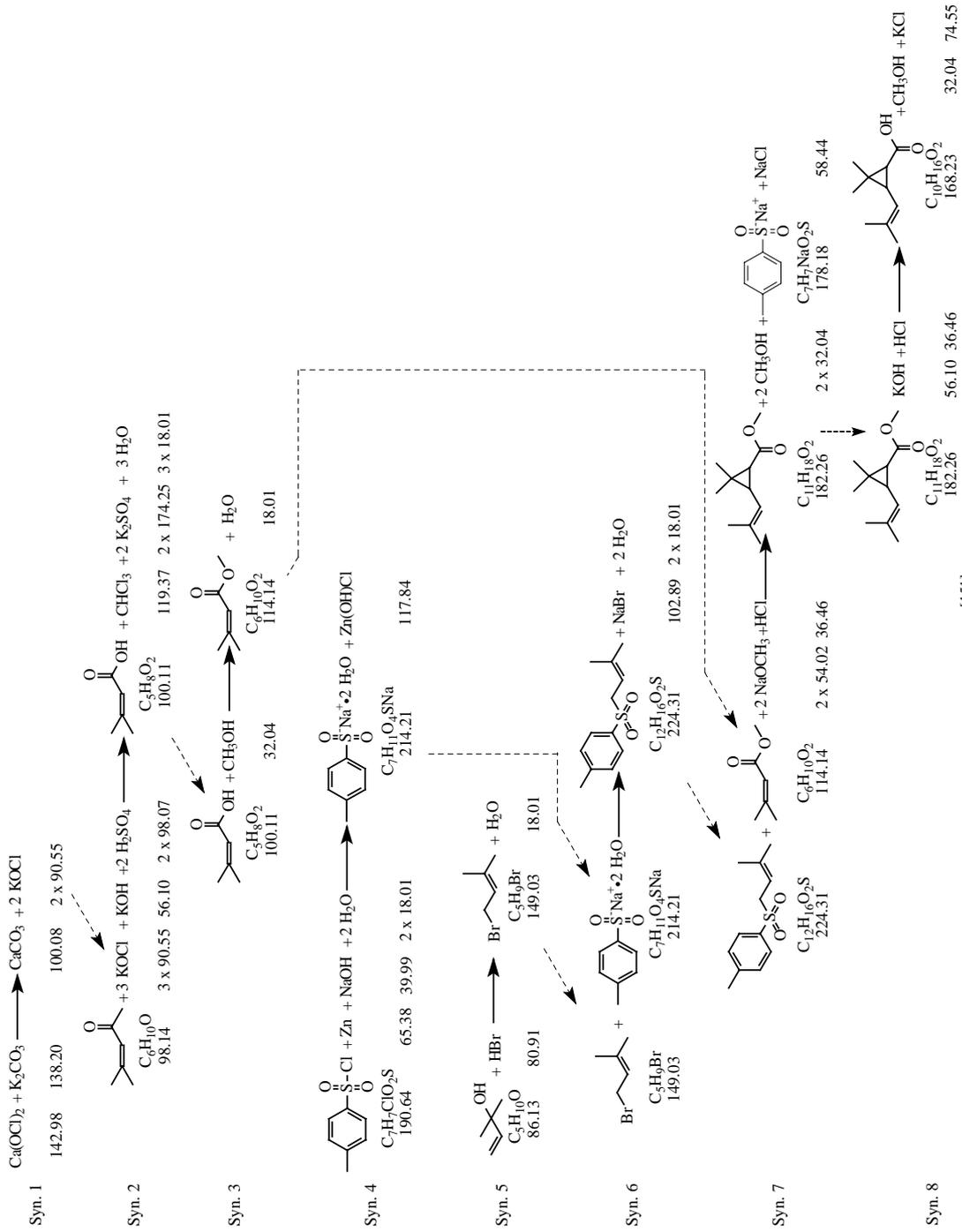
(10)

$$\text{AS}(\text{Syn.1}, \dots, \text{Syn.8}) = \frac{168.23}{98.14 + \frac{3}{2}(142.98 + 138.2) + 56.1 + 2 \cdot 98.07 + 32.04 + 190.64 + 65.38 + 39.99 + 2 \cdot 18.01 + 86.13 + 80.91 + 2 \cdot 54.02 + 36.46 + 56.1 + 36.46} = 10.9\%$$

Dabei tritt das Problem auf, daß bei der Zusammenstellung der Edukte aller Synthesen aufgrund mangelnder Übersicht Fehler auftauchen können. Insbesondere, wenn Vielfachheiten $\neq 1$ auftreten, wie es in diesem Beispiel ebenfalls einmal der Fall ist, müssen diese mit entsprechenden Faktoren im Ausdruck für AS(Syn.1, ..., Syn.n) berücksichtigt werden (Im Beispiel lautet der Faktor 3/2).

Durch die schrittweise Bestimmung der Atomselektivitäten können darüber hinaus alternative Synthesepfade schnell in die Berechnung und für Vergleiche einbezogen werden, ohne die Formelgewichte sämtlicher Edukte erneut addieren zu müssen, denn 'Zwischenergebnisse' können verwendet werden.

In der in dieser Arbeit entwickelten Software EATOS werden die Atomselektivitäten von jeder Stufe einer Synthesesequenz errechnet.



Schema 3 Sequenz zur Synthese von *trans*-Chrysantemumsäure [151]

4.2 Umweltverträgliche Synthesen

Die in dieser Arbeit untersuchten organisch-chemischen Synthesen werden im folgenden dargestellt und mit Blick auf umweltrelevante Aspekte diskutiert. In vielen Fällen wird das in dieser Arbeit entwickelte Computerprogramm EATOS dazu verwendet, einen quantitativen Vergleich mit konventionellen alternativen experimentellen Vorschriften durchzuführen.

4.2.1 Heterogene Katalyse in organischen Synthesen

Die Verwendung heterogener Katalysatoren^[164a,b,f-i] erlaubt im Gegensatz zu homogenen Katalysatoren ein einfaches Abtrennen und somit auch Rückgewinnen und im Idealfall auch häufiges Wiederverwenden des Katalysators. In dieser Arbeit wurden daher eine Reihe von heterogenen Katalysatoren, überwiegend Festkörpersäuren (vgl. hierzu auch ^[164h]), auf ihre Anwendbarkeit für organisch-chemische Synthesen untersucht (Tabelle 27).

Festkörpersäuren haben gegenüber organischen Säuren, wie z.B. *p*-Toluolsulfonsäure, oder Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure, den Vorteil, daß sie einfach abfiltrierbar und meist häufig wiederverwendbar sind. Mit Festkörpersäuren lassen sich häufig materialintensive Aufarbeitungsschritte vermeiden.

Tabelle 27 Heterogene Katalysatoren, die in dieser Arbeit verwendet wurden

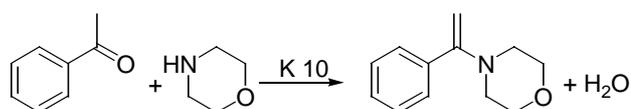
Bezeichnung	Spezifikation	Eigenschaft	Hersteller
Titansilicalit-1 (TS-1)	Silicalit	Ti(IV)-haltig	Degussa
K 10	Montmorillonit	sauer	Süd-Chemie
K 40	Montmorillonit	Fe-haltig	Süd-Chemie
Zeolith H-Beta	Zeolith (Si/Al=18)	sauer	Süd-Chemie
	Perfluoriertes		
Nafion NR 50	Sulfonsäureharz	sauer	Aldrich
	Perlkörner 7-9 mesh		
Envirocat EPZG ^[165b]		Fe-haltig	Contract Chemicals ^[165a]

Säure-katalysierte Synthesen wurden mit den Katalysatoren K 10, Zeolit H-Beta und Nafion NR 50 durchgeführt. Reaktionen, die mit Eisen(III)chlorid katalysiert werden sollten, wurden mit K 40 durchgeführt. Envirocat EPZG (durch azeotropes Trocknen aktiviert^[165b]) wurde nicht eingesetzt, weil durch eine Untersuchung (siehe Kap. 6.3.7.2, S. 141) gezeigt werden konnte, daß im Gegensatz zu K 40 und zu selbst hergestelltem Fe-dotiertem K 10 Eisen ausgelaugt werden konnte.

4.2.1.1 Katalyse mit K 10: Synthese von 1-Morpholin-1-phenylethen

Die Synthese von Enaminen^[166] aus Ketonen und Aminen erfolgt häufig durch Erhitzen der Edukte in Toluol unter azeotropem Abdestillieren des Reaktionswassers.^[180b] Das Amin wird im Überschuß (20%) eingesetzt. Meist ist der Zusatz einer katalytischen Menge an Säure erforderlich – *p*-Toluolsulfonsäure^[147] wird gern verwandt. Laut des

Praktikumsbuches 'Organikum' ^[148] wird diese nach Reaktionsende durch Ausschütteln der Reaktionslösung mit Wasser entfernt. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Produkt fraktionierend destilliert. Auf diese Weise werden u.a. 1-Morpholinocyclohexen und 1-Morpholinocyclopenten dargestellt, obwohl mindestens letzteres auch ohne Katalysator synthetisiert werden kann. ^[151] Um die Aufarbeitung umweltverträglicher zu gestalten, sollte auf Verwendung von Waschwasser und Trockenmittel verzichtet werden. Bei der Synthese von 1-Morpholin-1-phenylethen verzichteten R. Noyori et al. durch Neutralisation mit Natriumethanolat darauf, *p*-Toluolsulfonsäure auszuwaschen. ^[167a] In Anlehnung an S. Hünig et al. ^[167b] wurde in dieser Arbeit untersucht, ob sich vergleichbar effektiv die abtrennbare Festkörpersäure K 10 verwenden läßt, um den Katalysator wiedergewinnen zu können (Schema 4).



Schema 4 K 10 katalysierte Darstellung von 1-Morpholin-1-phenylethen

Die Ausbeuten waren vergleichbar, und der Katalysator konnte mindestens viermal wiederverwendet werden (Kap. 6.3.6, S. 140). Die Reaktionszeiten nehmen bei mehrmaliger Verwendung des Katalysators allerdings deutlich zu, weshalb davon auszugehen ist, daß die Aktivität nach nur wenigen Reaktionen abnimmt. Folgende Ausbeuten (Reaktionszeit) konnten jeweils nacheinander durch Einsatz des selben Katalysators erzielt werden: 69% (32 Std.), 57% (44 Std.), 64% (52 Std.), 65% (70 Std.).

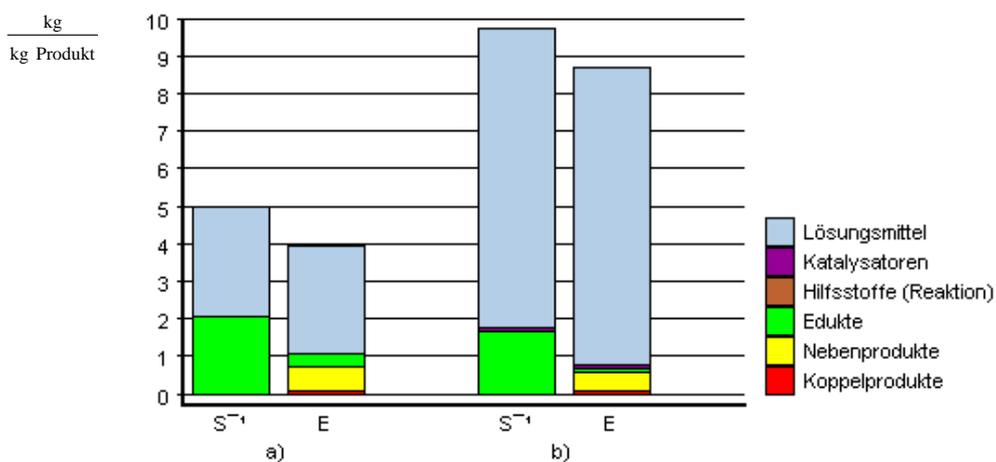


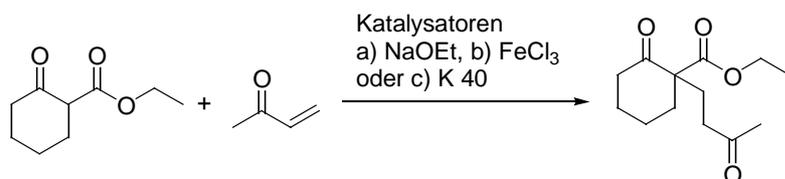
Abbildung 9 Bilanzierung mit dem Computerprogramm EATOS: Massenindex S^{-1} und Umweltfaktor E der mit *p*-Toluolsulfonsäure (a) ^[167a] und K 10 (b) (Kap. 6.3.6, S. 140) katalysierten Synthese von 1-Morpholin-1-phenylethen.

Abbildung 9 zeigt zwei Möglichkeiten, auf die Verwendung von Waschwasser bzw. Trockenmittel zu verzichten. In Synthese a) wird die eingesetzte *p*-Toluolsulfonsäure mit Natriumethanolat neutralisiert, und in Synthese b) wird K 10 als Katalysator eingesetzt. Ein Vergleich zu der üblichen Durchführung ^[148] von Enaminsynthesen, bei

der die Säure ausgewaschen wird, ist leider nicht möglich, weil die Enaminsynthese in einschlägiger Literatur^[147-149, 151] am Beispiel von 1-Morpholin-1-phenylethen nicht beschrieben wurde. Abgesehen von der Verwendung von Lösungsmitteln ((a) 4.9 kg Benzol / kg Produkt; (b) 9.7 kg Toluol/ kg Produkt) unterscheiden sich Synthesen a) und b) kaum. Wegen der etwas geringen Ausbeute in Synthese a) werden etwas mehr Nebenprodukte erzeugt als in Synthese b), in der außerdem ein geringerer Morpholinüberschuß eingesetzt wurde. Da die Verwendung der Lösungsmittel noch Optimierungspotential bietet, läßt sich anhand Abbildung 9 noch nicht erkennen, welche der beiden Möglichkeiten der Enaminsynthese der üblichen Durchführung vorgezogen werden sollte. Einerseits sind die in Synthese a) verwendeten Mengen des Katalysators bzw. Hilfsstoffs (Natriumethanolat) im Vergleich zum K 10 gering, das möglicherweise nach nur wenigen Synthesen nicht mehr aktiv genug ist. Andererseits könnte eine konstant höhere Ausbeute in Synthese b) den Einsatz des Katalysators rechtfertigen. In Anbetracht der in beiden Synthesen langen Reaktionszeiten wird der energetische Aspekt noch eine Rolle spielen, dessen Beitrag erst durch weitere Untersuchungen abgeschätzt werden kann. Unberührt davon bleibt jedoch der Vorteil der vermiedenen wäßrigen Aufarbeitung gegenüber der üblichen Durchführung.

4.2.1.2 Katalyse mit K 40: Michael-Additionen

Michael-Additionen sind wichtige C,C-Verknüpfungsreaktionen und werden gewöhnlich in Gegenwart basischer Katalysatoren durchgeführt. Beispielsweise wird unter Verwendung einer ethanolischen Lösung von Natriumethanolat oder von Kaliumhydroxid 2-Oxocyclohexancarbonsäureethylester mit Methylvinylketon zu 2-Oxo-1-(3-Oxobutyl)cyclohexancarbonsäureethylester mit einer Ausbeute von 70% umgesetzt^[148] (Schema 5a).



Schema 5 Michael-Addition von 2-Oxocyclohexancarbonsäureethylester und Methylvinylketon katalysiert durch a) Natriumethanolat, b) Eisen(III)chlorid oder c) K 40

Unter Verwendung einer katalytischen Menge von Eisen(III)chlorid Hexahydrat kann die Michael-Addition lösungsmittelfrei mit einer Ausbeute von 94% durchgeführt werden.^[168a]

Abbildung 10 vergleicht die Basen-, Eisen(III)chlorid- bzw. K 40- katalysierte Michael-Addition (Kap. 6.3.7, S. 140).

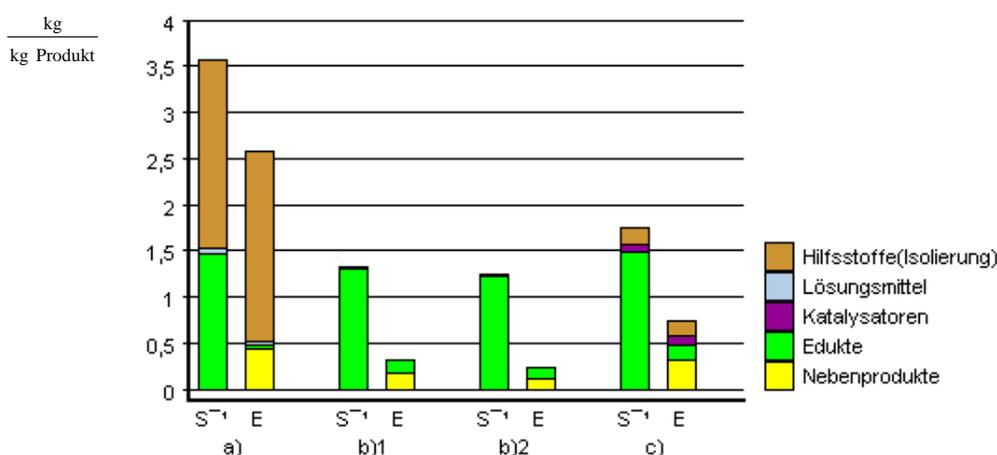


Abbildung 10 Bilanzierung der Michael-Addition mit dem Computerprogramm EATOS: Massenindex S^{-1} und Umweltfaktor E der mit Base(a) ^[148], $FeCl_3$ (b) und K 40 (c) katalysierten Synthese von 2-Oxo-1-(3-Oxobutyl)cyclohexancarbonsäureethylester. (b)1 = Variante B, b)2 = Variante A; c) = Variante C in Kap. 6.3.7, S. 140)

Die Edukte wurden in Gegenwart von 1 mol% $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ (b) und von 10 Gew.% K 40 (c) bei Raumtemperatur gerührt.

Abbildung 10 zeigt, daß bei der Michael-Addition die Verwendung von Base (a), im Gegensatz zu den anderen Synthesen, zur Bildung von mehr Nebenprodukten führt. Darüber hinaus sind zur Isolierung weitere Hilfsstoffe in der Größenordnung der eingesetzten Edukte erforderlich, die bei Verwendung von $FeCl_3$ entfallen (b). Die Verwendung von K 40 erfordert bei der Aufarbeitung Lösungsmittel, um aus dem abfiltrierten Katalysator verbliebenes Produkt zu gewinnen. Nach einigen Verwendungen des Katalysators K 40 nimmt die Aktivität für diese Synthese ab, so daß nicht von einer weitgehenden Wiederverwertbarkeit gesprochen werden kann. Demgegenüber können die 1 mol% $FeCl_3$ in (b) als zu vernachlässigende Menge angesehen werden. Das Produkt kann entweder direkt aus dem Reaktionsgefäß destilliert oder mittels Säulenchromatographie isoliert werden (Kap. 6.3.7, S. 140). Weil in der Abbildung 10b)2 die Materialien für die Säulenchromatographie nicht aufgeführt sind, scheint b)1, also die direkte Destillation des Produkts, insgesamt die effektivste Methode zu sein. In der Literatur gibt es eine ausgearbeitete Vorschrift zur Verwendung von $FeCl_3$ für die analoge Umsetzung des 2-Oxocyclopentancarbonsäureethylesters mit anschließender Destillation des Produkts.^[168c]

Weitere Beispiele, die die Anwendbarkeit von K 40 für Michael-Additionen belegen, sind 2-Oxo-1-(3-Oxobutyl)cyclopentancarbonsäureethylester (Kap. 6.3.8, S. 142) und 4-Acetyl-1,3-diphenylhexan-1,5-dion (Kap. 6.3.9, S. 142). Bei der Addition von 1,3-Diphenylpropanon und 2,4-Pentandion zur Darstellung von 4-Acetyl-1,3-diphenylhexan-1,5-dion sind etwas höhere Temperaturen (ca. 50°C) erforderlich. Bei noch höheren Temperaturen (ca. 80°C) kann eine anschließende intramolekulare Aldolkondensation unter Bildung von 6-Acetyl-3,5-diaryl-3-cyclohexen-1-on beobachtet werden (Kap. 6.3.10, S. 143).

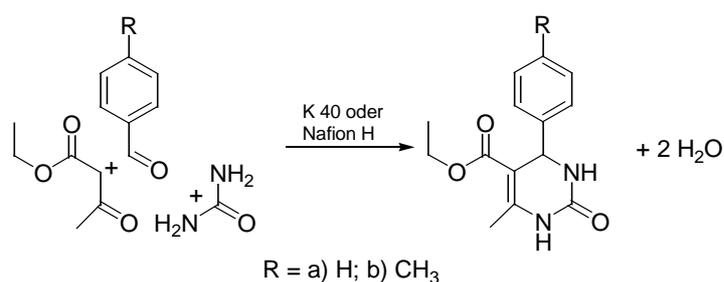
4.2.1.3 Katalyse mit K 40 und Nafion H: Die Biginelli-Reaktion

Die Bedeutung von Multikomponenten Reaktionen nimmt in der organischen und medizinischen Chemie immer mehr zu. Statt mehrere Reaktionen zeit- und materialaufwendig nacheinander durchzuführen und die Zwischenprodukte zu isolieren, können in Multikomponentensystemen mehrere Edukte in einer Eintopfsynthese umgesetzt werden. Durch Variation der Substrate können ganze Substanzbibliotheken ähnlicher Verbindungen gewonnen, d.h. auch kombinatorische Chemie betrieben werden. Dihydropyrimidin-2(1*H*)-on-Derivate (DHPMs) sind Produkte der Biginelli-Reaktion^[169] - einer Dreikomponentenreaktion - und biologisch aktiv (antiviral, antibakteriell, entzündungshemmend, blutdrucksenkend). Möglicherweise könnten sie auch zur Entwicklung neuer Krebs- und AIDS-Medikamente beitragen.^[170a,c]

Diese Dreikomponentenkondensationsreaktion eines β -Diketon- und (Thio)Harnstoffderivats und eines Aldehyds wird in der Regel Säure-katalysiert durchgeführt. Die Ausbeuten bei Verwendung aliphatischer und substituierter aromatischer Aldehyde sind meist nicht so hoch wie bei Benzaldehyd.

In neuerer Literatur wurde berichtet, daß durch Verwendung von Eisen(III)chlorid^[170b] (oder Polyphosphatester^[170c]) verbesserte Bedingungen bei der Biginelli-Reaktion aliphatischer und substituierter aromatischer Aldehyde erreicht werden können. Daher wurde beispielhaft für einen substituierten aromatischen Aldehyd untersucht, ob sich statt der verwendeten 60 mol% Eisen(III)chlorid, die im Aufarbeitungsschritt in der wäßrigen Phase verloren gehen, auch abfiltrierbares Eisen(III)chlorid-haltiges K 40 einsetzen läßt.

Mit K 40 ließen sich moderate Ausbeuten (57% - 67%) bei der Synthese von 6-Methyl-2-oxo-4-p-tolyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimidin-5-carbonsäureethylester erzielen. (Kap. 6.3.12, S. 143). Vergleichbare Ergebnisse konnten jedoch auch mit einer einfachen Festkörpersäure, wie z.B. Nafion H, erhalten werden (Schema 6b).



Schema 6 Biginelli-Reaktion von a) Benzaldehyd oder b) 4-Tolylaldehyd mit Acetessigsäureethylester und Harnstoff in Gegenwart von K 40 oder Nafion H

In der Abbildung 11 wird die Nafion H-katalysierte Synthese (Kap. 6.3.13, S. 144) von 6-Methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimidin-5-carbonsäureethylester (Schema 6a) mit der Eisen(III)chlorid-katalysierten^[170b] verglichen.

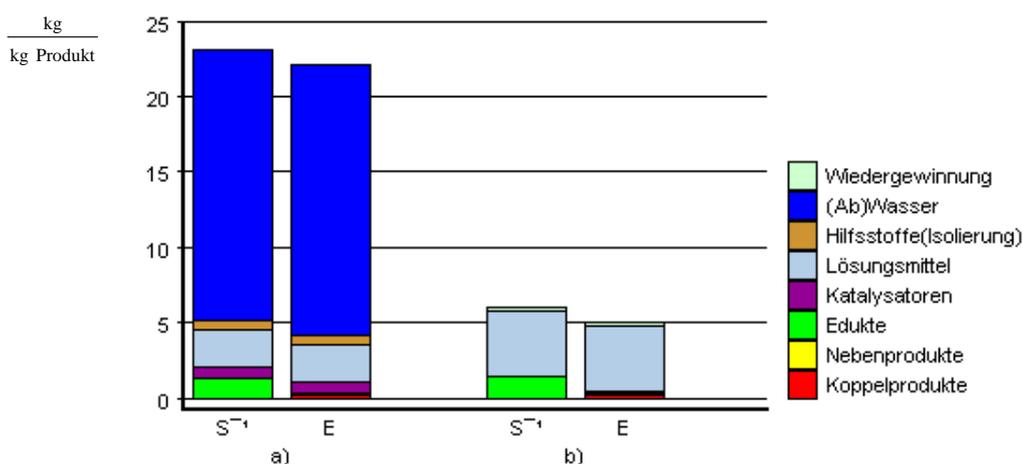
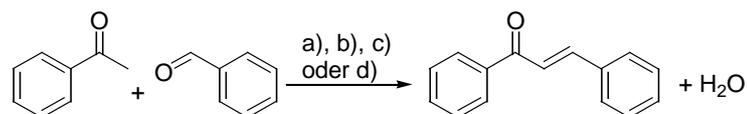


Abbildung 11 Bilanzierung der Biginelli-Reaktion mit dem Computerprogramm EATOS: Massenindex S^{-1} und Umweltfaktor E der mit FeCl_3 (a) ^[170b] und Nafion H(b) katalysierten Synthese von 6-Methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimidin-5-carbonsäureethylester (Schema 6a)

Im Segment 'Katalysatoren' wird die auf die Produkteinheit bezogene relative Menge an Eisen(III)chlorid (Abbildung 11a) veranschaulicht: 0.66 g Katalysator gelangen zur Herstellung von 1 g Produkt in die wässrige Phase. Rund 18 g Abwasser werden durch diese Vorgehensweise produziert. Statt dessen kann durch die Verwendung von wiederverwendbaren Nafion H (siehe Segment 'Wiedergewinnung') gänzlich auf Washwasser verzichtet werden.

4.2.1.4 Katalyse mit Nafion H: Aldol-Kondensationen

Die in der Literatur beschriebene ^{[148][151]} Reaktion von Acetophenon mit Benzaldehyd zur Synthese von Chalkon homogen eingesetzte Base kann nicht wiederverwendet werden und zieht eine Neutralisation und einen entsprechenden Waschvorgang nach sich. ^[148] Daher wurde untersucht, ob sich statt dessen besser Nafion H verwenden und sich dabei sogar auf Lösungsmittel verzichten lässt (Schema 7).



Schema 7 Synthese von Chalkon durch Base (a,b) oder Nafion H (c,d) katalysiert

Schema 7 zeigt die Aldolkondensation von Acetophenon und Benzaldehyd, die entsprechend der Literatur durch Base (a) ^[148], b) ^[151] katalysiert werden kann und in dieser Arbeit mit Nafion H (c), d) Kap. 6.3.14.2, S. 148) katalysiert wurde.

In Abbildung 12 wird ein quantitativer Vergleich der Nafion H-katalysierten Synthese von Chalkon mit der konventionellen Basen-katalysierten vorgenommen.

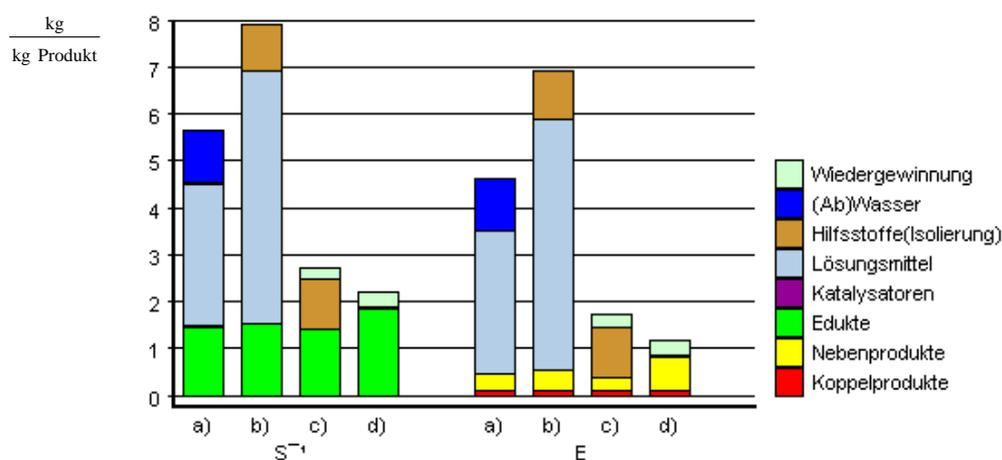
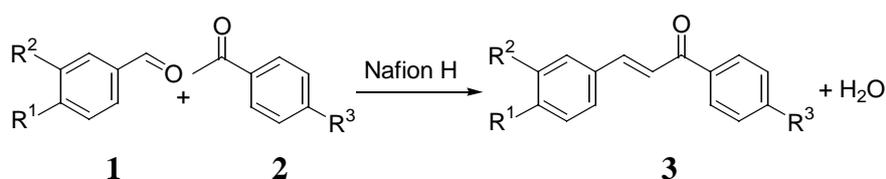


Abbildung 12 Bilanzierung der Synthese von Chalkon mit dem Computerprogramm EATOS: Massenindex S^{-1} und Umweltfaktor E der basenkatalysierten ((a) ^[148] (b) ^[151]) und Nafion H-katalysierten ((c) = Variante A, (d) = Variante B in Kap. 6.3.14.2, S. 148) Umsetzung von Acetophenon und Benzaldehyd

Aus Abbildung 12 wird deutlich, daß sich durch Nafion H-Katalyse, abgesehen von dessen Regeneration, Lösungsmittel und Hilfsstoffe im Aufarbeitungsschritt reduzieren lassen bzw., falls das Produkt destilliert wird (Abbildung 12d), entfallen können. Die Reaktion läßt sich ohne Verwendung von Wasser durchführen. Weil sich Nafion H ohne Beeinträchtigung der Ausbeute mindestens 10x wiederverwenden läßt (vgl. Nr.1 und Nr.2 in Tabelle 28), wurde es in der Kategorie 'Wiedergewinnung' dargestellt..Die Nafion H-katalysierte Synthese von Chalkon war mit guten Ergebnissen einfach durchzuführen. Daher wurde sie auf eine Reihe von Ketonen und Aldehyden übertragen, um die generelle Anwendbarkeit zu zeigen (Schema 8).



R ¹	R ²	R ³	R ¹	R ²	R ³
3a	H	H	3h	OH	H
3b	C ₆ H ₅	H	3i	OCH ₃	H
3c	CH(CH ₃) ₂	Br	3j	H	Cl
3d	Cl	H	3k	H	H
3e	H	H	3l	H	OCH ₃
3f	H	OCH ₃	3m	H	Br
3g	COOCH ₃	OCH ₃	3n	CH=CHCOC ₆ H ₅	H
				OCH ₃	H

Schema 8 Nafion H-katalysierte Aldol-Kondensation zur Darstellung von Chalkon-Derivaten

Der Katalysator läßt sich ohne Einbuße der Ausbeute mindestens 10x verwenden (Nr.1 und Nr.2 in Tabelle 28). Die lösungsmittelfreien Umsetzungen zu den dargestellten Chalkonen erfolgen innerhalb von 6.5 bis 9 Stunden.

Tabelle 28 I) Lösungsmittelfreie Nafion H-katalysierte Umsetzung^a von **1** und **2** nach Schema 8

Nr.	3	t [h]	Ausbeute [%]	Smp. [°C] ^d	Smp. [°C] ^[Lit.]
1 ^b	a	8	75	55–57	57 ^[171a]
2 ^c	a	8	76	57	57 ^[171a]
3	b	9.5	71	111–112	110–112 ^[171b]
4	c	9	91	93–94	-
5	d	6.5	81	116–117	118 ^[171c]
6	e	8.5	73	105–106	106–107 ^[171a]

^a **1** 2 Äquiv., .0.5 g **2** 1 Äquiv, 100Gew.% Nafion H, 105°C (Ölbad); ^b 9 Reaktionszyklen vereinigt; ^c 9x verwendeter und aufbereiteter Katalysator aus Nr. 1 verwendet; ^d aus Ethanol kristallisiert

Bei einem Substratverhältnis von 1 : 1 kann es sehr lange dauern bis die Umsetzung, die mittels Gaschromatographie verfolgt wurde, vollständig ist (Tabelle 29).

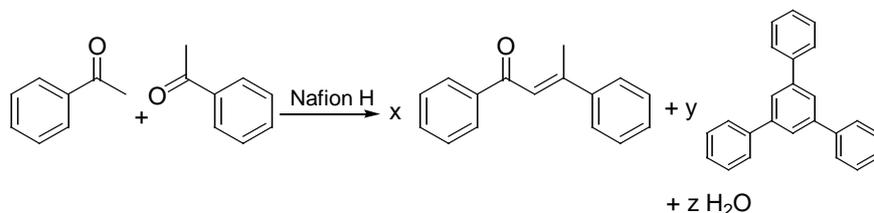
Tabelle 29 II) Lösungsmittelfreie Nafion H-katalysierte Umsetzung^a von **1** und **2** nach Schema 8

Nr.	3	Nafion H [Gew.%]	t [h]	Ausbeute [%]	Smp. [°C] ^c	Smp.[°C] ^[Lit.]
1	a	33	161	77	55–57	57 ^[171a]
2	a	33	48	78	57	57 ^[171a]
3	b	33	311	78	111–112	110–112 ^[171b]
4	c	33	87	78	93–94	-
5	d	33	68	76	116–117	115 ^[171c]
6	e	33	69	71	105–106	106–107 ^[171a]
7	f	28	74	71	128	130–131 ^[171d]
8	g	100	168	64	139–141	-
9	h	33	282	50	89–91	92–93 ^[171e]
10	i	33	88	79	82–84	-
11	j	33	141	24	162–164	162 ^[171f]
12	k	33	52	59	137	-
13	l	33	53	85	103	104–105 ^[171g]
14	m	17	69	55	193–194	195 ^[171h]
15	n	33	169	90	67–72	79 ^[171i]

^a **1** 1 Äquiv., **2** 1 Äquiv.,(Ausnahmen siehe ^b) bei 105°C (Ölbad), ^b Aldehyd : Keton = 1.2 : 1 (Nr.4, 10, 13), 1 : 1.5 (Nr.8, 12), 1 : 2 (Nr.14); die Katalysatormenge bezieht sich auf unterschüssiges Substrat; ^c aus Ethanol kristallisiert bis auf **3l** (Petrolether 40/60) und **3m** (Essigsäureethylester)

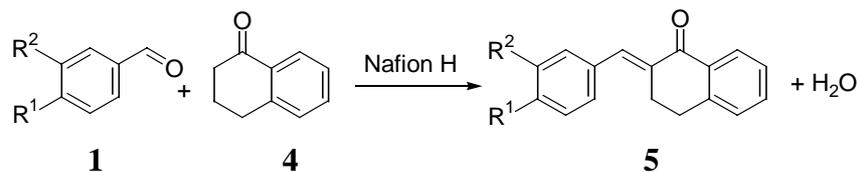
Um die Reaktionszeiten der mit Nafion H katalysierten Aldolreaktion kurz zu halten, empfiehlt sich, mehr als 33 Gew.% Katalysator zu verwenden, der ohne Auswirkungen auf die Ausbeute zurückgewonnen werden kann. Der Aldehyd sollte im geringen Überschuß vorliegen. Darüber hinaus scheint die Verwendung von auf porösem Material^[172] aufgebracht Nafion H interessant zu sein, denn die sonst kleine Oberfläche von Nafion H ließe sich dadurch erheblich vergrößern und Aktivitätssteigerungen von zwei bis drei Größenordnungen erreichen.^[172a]

Die Nebenreaktionen von Acetophenon beeinflussen die Ausbeute. Bekanntermaßen kann in Gegenwart von Brönstedt-Säure^[173a] (aber auch Et_2AlCl ^[173c]) eine Kondensation des Ketons erfolgen. In einem Kontrollexperiment konnte gezeigt werden, daß Acetphenon auch in Gegenwart von Nafion H in Toluol zu 1,3-Diphenyl-but-2-en-1-on (43% Ausbeute) und 1,3,5-Triphenylbenzol (13% Ausbeute) kondensiert (Kap. 6.3.14.3, S. 149).



Schema 9 Nafion H-katalysierte Aldol-Kondensation von Acetophenon

α -Tetralon kondensiert ebenfalls in Gegenwart von Nafion H mit aromatischen Aldehyden (Schema 10). Die Kondensationsprodukte **5** wurden auf biologische Aktivität untersucht. Beispielsweise besitzen **5a** und **5b** antifungizide Wirkung^[171q] und **5c** weist hinsichtlich der Aggregationshemmung von Blutplättchen (IC_{50} in vitro) eine mehr als doppelt so große Wirkung auf als Aspirin.^[171n]



	R ¹	R ²		R ¹	R ²
5a	OCH ₃	H	5c	OH	OCH ₃
5b	CH ₃	H	5d		OCH ₃

Schema 10 Nafion H-katalysierte Aldol-Kondensation von aromatischen Aldehyden und α -Tetralon

Tabelle 30 Lösungsmittelfreie Nafion H-katalysierte Umsetzung^a von **1** und **4** nach Schema 10

Nr.	5	1 : 4	Nafion H [Gew.%]	t [h]	Ausbeute [%]	Smp.[°C] ^b	Smp.[°C] ^[Lit.]
1	a	1 : 1	33	162	69	110–111 (Ethanol)	110–112 ^[171l]
2	b	1 : 1	33	66	77	124–126 (Hexan)	125 ^[171m]
3	c	1. : 1.2	50	46	57	95–96 (Cyclohexan)	100 ^[171n]
4	d	1 : 1.2	20	691	57	178–179 (Toluol)	-

^a **1** und **4** wurden in Gegenwart von Nafion H bei 105°C (Ölbad) gerührt, ^b aus angegebenem Lösungsmittel kristallisiert.

Die lange Reaktionszeit zur vollständigen Umsetzung des Aldehyds **1** zur Herstellung von **5d** macht deutlich, daß die Aktivität von Nafion H mit zunehmender Molekülgröße

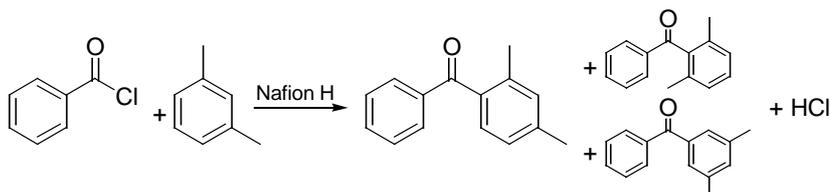
deutlich abnimmt. Da während der Reaktion ein leichtes Aufquellen des Katalysators beobachtet werden kann, ist anzunehmen, daß aktive Zentren im Inneren einen nicht unbedeutenden katalytischen Beitrag zu den Aldol-Kondensationen leisten. Aber immerhin ermöglicht die Verwendung von Nafion H als Festkörpersäure eine Aldol-Kondensation ohne Gefahr für Esterfunktionen (vgl. **3g** und **5d**).

Bisher wurde ausschließlich von der Aldol-Kondensation von Arylketonen berichtet. Nafion H erlaubt aber prinzipiell auch die Umsetzung aliphatischer Ketone. Cyclopentanon läßt sich beispielsweise mit Benzaldehyd zu 2,5-Dibenzylidencyclopentanon umsetzen. (Kap. 6.3.14.4, S. 149)

4.2.1.5 Katalyse mit Nafion H: Friedel-Crafts-Acylierung von *m*-Xylol mit Benzoylchlorid

Die Friedel-Crafts-Acylierung erfordert üblicherweise den Einsatz von stöchiometrischen Mengen an Lewisäuren, wie z.B. Aluminiumchlorid, kann jedoch im Falle von aktivierten Aromaten z.T. auch mit katalytischen Mengen an Eisen-, Zinkchlorid oder Iod durchgeführt werden. Über die Möglichkeit, für Friedel-Crafts-Reaktionen Festkörpersäuren zu verwenden, berichtete G.A. Olah bereits 1978.^[174]

Daher wurde die Friedel-Crafts-Acylierung beispielhaft von *m*-Xylol mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Nafion H untersucht (Schema 11)



Schema 11 Nafion H katalysierte Friedel-Crafts-Acylierung von *m*-Xylol mit Benzoylchlorid.

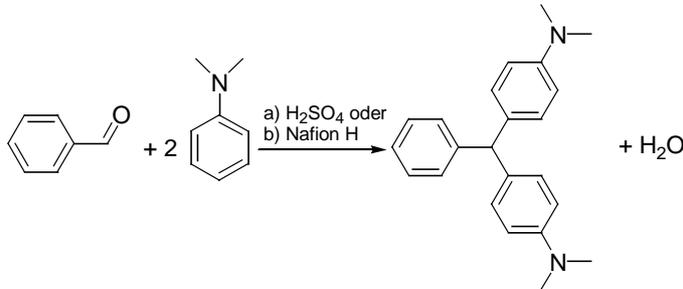
Die Reaktion kann lösungsmittelfrei durchgeführt und auf wäßrige Aufarbeitung kann verzichtet werden (Kap. 6.3.15, S. 150). Es wurde ein Isomerengemisch von 2,4-, 2,6- und 3,5-Dimethylbenzophenon mit einer Ausbeute von 69% erzielt. Das Hauptprodukt 2,4-Dimethylbenzophenon und die Nebenprodukte entstehen im Verhältnis von ungefähr 13 : 1. Ein quantitativer Vergleich einer Festkörpersäuren-katalysierten Friedel-Crafts-Acylierung mit konventionellen Methoden wurde am Beispiel der Synthese von *p*-Methoxyacetophenon vorgenommen (siehe Kap. 4.1.2, S. 31).

4.2.1.6 Katalyse mit Nafion H: Synthese von Triphenylmethanderivaten

Triphenylmethan-Farbstoffe, wie z.B. Malachitgrün, Phenolphthalein, Aurin usw., lassen sich beispielsweise über die säurekatalysierte Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Anilin-Derivaten und anschließender Oxidation oder über Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Phenol-Derivaten in Gegenwart wasserentziehender Mittel, wie ZnCl_2 oder Schwefelsäure, herstellen. Es wurde untersucht, ob sich homogene Katalysatoren durch wiederverwendbares Nafion H ersetzen lassen.

4.2.1.6.1 Leukomalachitgrün

Üblicherweise wird die Synthese von Leukomalachitgrün mit Schwefelsäure katalysiert^[175a] (Schema 12a). Nach der Reaktion (150°C, 20 Std.) wird mit Natronlauge neutralisiert, weshalb der Katalysator nicht erneut verwendet werden kann und in Form von Natriumsulfat unter Produktion von Abwasser durch Auswaschen entfernt werden muß. Überschüssiges N,N-Dimethylanilin wird per Wasserdampfdestillation abgetrennt.



Schema 12 Darstellung von Leukomalachitgrün durch a) H₂SO₄- oder b) Nafion H-Katalyse

Bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit N,N-Dimethylanilin in Gegenwart der Festkörpersäure Nafion H (Kap. 6.3.16, S. 150) anstelle von Schwefelsäure ergab sich mit 64% eine geringere Ausbeute als in der Literatur^[175a] (91%). Dennoch ist die Menge der Einsatzstoffe bezogen auf das Produkt bei der Nafion H-Katalyse deutlich geringer als bei der konventionellen Reaktionsführung (Abbildung 13).

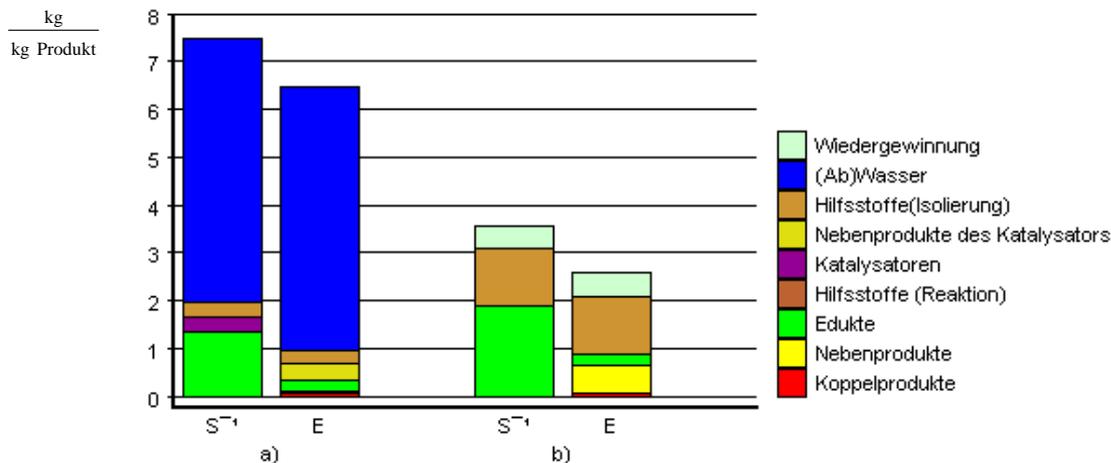


Abbildung 13 Bilanzierung mit dem Computerprogramm EATOS: Massenindex S⁻¹ und Umweltfaktor E der mit Schwefelsäure (a) ^[175a] und mit Nafion H (b) katalysierten Synthese von Leukomalachitgrün aus Schema 12 ohne Berücksichtigung der zur Umkristallisation erforderlichen Menge an Ethanol

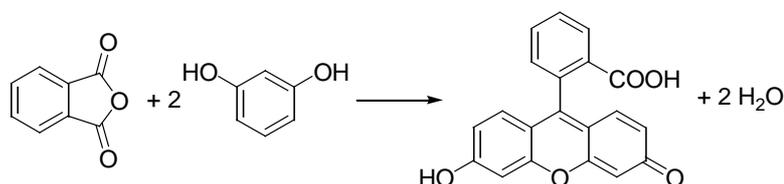
Abbildung 13a) verdeutlicht für die Schwefelsäure-Katalyse die große Produktion von Abwasser und die Umsetzung des Katalysators zu dem wertlosen Nebenprodukt Natriumsulfat. Demgegenüber kann Nafion H (b) für mindestens acht Reaktionszyklen verwendet werden, weshalb es formal dem Segment 'Wiedergewinnung' zugeschrieben wurde. Hinter dem Segment 'Hilfsstoffe' der Nafion H-Katalyse verbirgt sich das für die

Regeneration des Katalysators eingesetzte Aceton, das durch Destillation einfach zurückgewonnen werden kann. Es entsteht kein Abwasser, das aufbereitet werden muß.

4.2.1.6.2 Fluorescein

Fluorescein wird durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin hergestellt (Schema 13). In der Literatur werden 50 mol% Zinkchlorid zugesetzt, dessen Umsetzungsprodukte, basische Zinksalze, anschließend durch Kochen in entsprechender Menge Salzsäure entfernt werden.^[175b]

Durch Einsatz von Nafion H sollte auf Zinkchlorid und Salzsäure verzichtet werden können. Es zeigte sich jedoch, daß sich Phthalsäureanhydrid und Resorcin auch gänzlich ohne Katalysator quantitativ (Ausbeute 97%) kondensieren lassen (Kap. 6.3.17, S. 151).



Schema 13 Darstellung von Fluorescein ohne Verwendung von Katalysatoren

Ein Vergleich mit der Software EATOS soll die Optimierung hinsichtlich Katalysator-, Hilfsstoff- und Wasserverbrauch klar herausstellen (Abbildung 14).

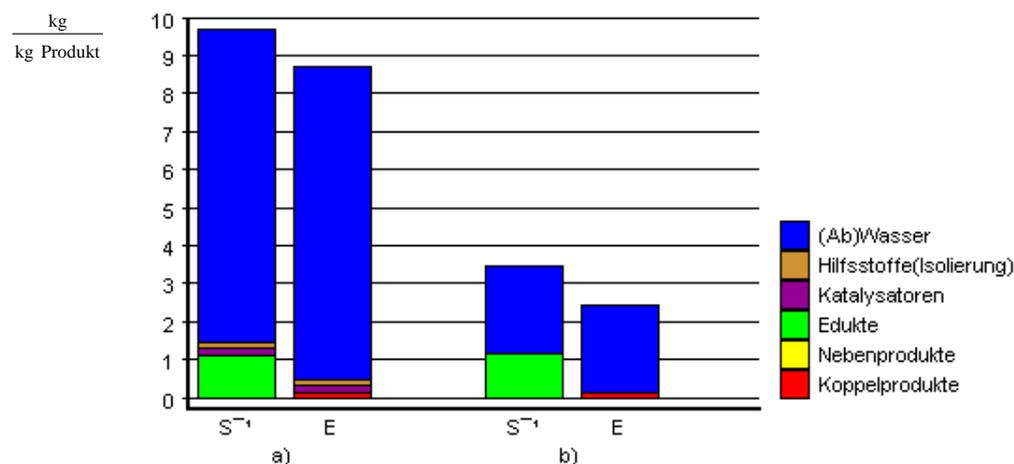
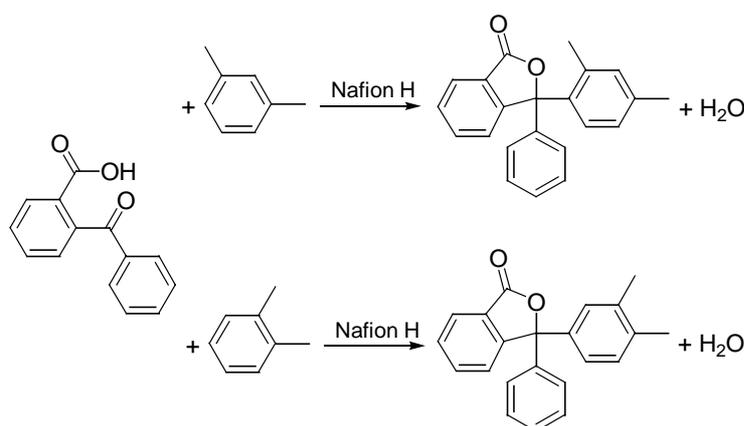


Abbildung 14 Bilanzierung mit dem Computerprogramm EATOS: Massenindex S^{-1} und Umweltfaktor E der mit (a)^[175b] und ohne (b) (Kap. 6.3.17, S. 151) Zinkchlorid durchgeführten Synthese von Fluorescein

4.2.1.6.3 3-(2,4- und 3-(3,4-Dimethyl-phenyl)-3-phenyl-3H-isobenzofuran-1-on

Die Darstellung von Triphenylmethanderivaten ausgehend von einem Benzophenonderivat (Schema 14) kann mit hoher Ausbeute (87%) analog zu der Synthese von Leuko-

malachitgrün mit Nafion H durchgeführt werden (Kap. 6.3.18, S. 151). In der Literatur wurden für die Umsetzung von 2-Benzoylbenzoesäure mit *m*-Xylol zur Synthese von 3-(2,4-Dimethyl-phenyl)-3-phenyl-3*H*-isobenzofuran-1-on 200 mol% Silberperchlorat^[176b] verwendet, dessen entscheidende Verunreinigung die enthaltene Perchlorsäure darstellt, mit der allein das Produkt in einer Ausbeute von bis zu 64% erhalten werden kann.^[176c] Umsetzung mit *o*-Xylol ergibt 3-(3,4-Dimethyl-phenyl)-3-phenyl-3*H*-isobenzofuran-1-on in einer Ausbeute von 49% (Kap. 6.3.19, S. 152).



Schema 14 Nafion H-Katalyse bei der Darstellung von Triphenylmethanderivaten ausgehend von 2-Benzoylbenzoesäure

4.2.2 Lösungsmittelfreie organische Synthesen

Lösungsmittel sind mit Blick auf die Umweltverträglichkeit von Synthesen von herausragender Bedeutung.^{[50][177]} Sie werden meist in großen Mengen eingesetzt und müssen energieaufwendig wiedergewonnen oder verbrannt werden. Dabei gehen von ihnen wegen ihrer Flüchtigkeit eine Ozonproblematik in Bodennähe und, wenn sie zudem brennbar sind, auch Sicherheitsrisiken aus. Deshalb werden Wasser und überkritische Gase als möglicherweise umweltverträglichere Lösungsmittel diskutiert. Am besten jedoch werden Synthesen ohne Lösungsmittel durchgeführt.^[178] Im vorigen Kapitel wurde bereits eine Reihe von lösungsmittelfrei durchführbaren Synthesen vorgestellt, die jedoch unter dem Gesichtspunkt der heterogenen Katalyse betrachtet wurden.

4.2.2.1 Lösungsmittelfreie radikalische Additionen an Alkene

Die Kupfer initiierte radikalische Additionsreaktion^[179] von α -Halogen-carbonsäureestern an Alkene führt zu γ -Lactonen. Das Alken, die Halogenverbindung und Kupferpulver werden gemischt und unter Schutzgas auf 100°C erhitzt. Beim Einsatz einer Bromverbindung wird in stöchiometrischen Mengen Natriumiodid zugegeben, so daß intermediär in einer Finkelstein-Reaktion zunächst die Iodverbindung gebildet wird. Im Falle von 1,2- und 1,1-dialkylsubstituierten Alkenen wird die Halogenverbindung langsam zutropft. Die Produkte werden nach einfacher Aufarbeitung in guten Ausbeuten erhalten. Während 1-Alkene mit 2-Halogenestern fast ausschließlich Lactone liefern,

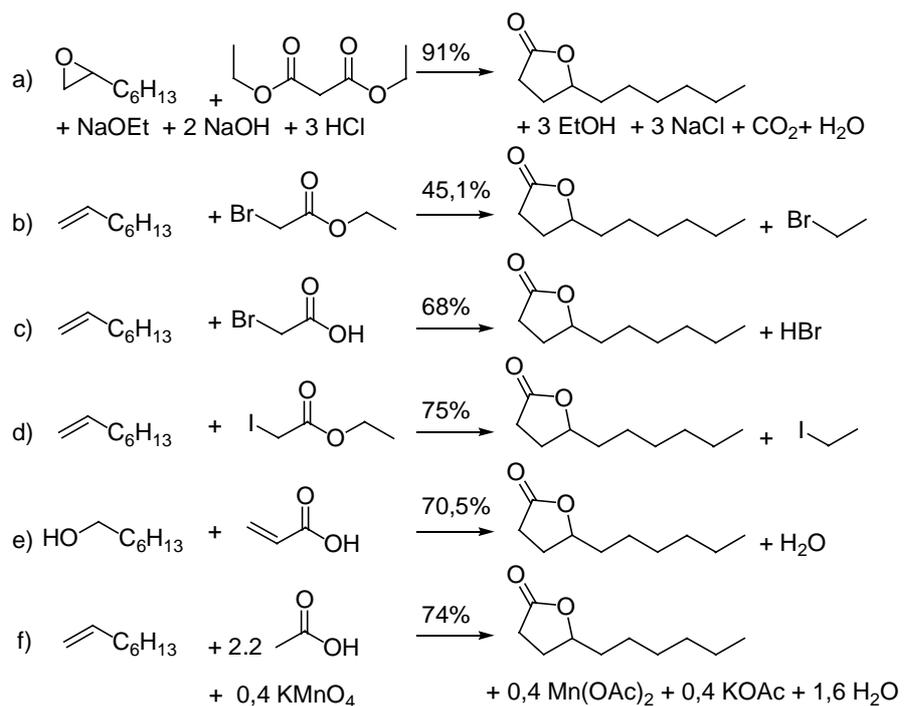
treten bei 1,2-dialkylsubstituierten Alkenen als erwähnenswerte Nebenprodukte ungesättigte Ester auf, die bei 1,1-dialkylsubstituierten Alkenen die Hauptprodukte darstellen. Die Reaktion kann - wenn das Produkt destillierbar ist - vollständig ohne Lösungsmittel durchgeführt werden, da das Produkt direkt aus der Reaktionsmischung abdestilliert wird. Diese lösungsmittelfreie, radikalische Addition zeichnet sich zusätzlich dadurch aus, daß die Ausbeuten meist besser sind als bei der konventionellen Reaktionsführung und damit auch Additionen an 1,2-dialkylsubstituierten Alkenen möglich sind.

Im folgenden wird beispielhaft ein mit dieser Methode synthetisiertes Lacton, γ -Decalacton, intensiver studiert.

Die Darstellung von γ -Lactonen ist auf vielfältige Weisen möglich.^[180a] Für die Synthese von 5-Hexyl-Dihydro-Furan-2-on (γ -Decalacton) wird beispielsweise 4-Bromdecansäure^[181a] als Edukt gewählt. 4-Bromdecansäure wird durch Umsetzung von 3-Decensäure mit Bromwasserstoff dargestellt. Ebenso wie 3-Decennitril^[181b] läßt sich 3-Decensäure^[181c] allerdings auch direkt zu γ -Decalacton umsetzen. Darüber hinaus werden u.a. 4-Oxo-Decansäure(ester)^[181d,e], 1,4-Decandiol^[181f], 1-Undecen-5-ol^[181g] und Hexyloxetan^[181h] als Edukte verwendet.

Keine dieser Möglichkeiten weist unmittelbar ersichtliche umweltrelevante Vorteile auf. Außerdem ist die Darstellung der Edukte aufwendig und mit der Produktion von Abfallstoffen verbunden. Außer aus Heptanol^[182e] (und Heptanal^[181i]) wird γ -Decalacton deshalb überwiegend aus 1-Alkenen, meist Octen, dargestellt. Octen wird mit Metallacetaten, wie $\text{Fe}(\text{OAc})_2\text{OH}$ ^[181j,k], $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ ^[181l-o], $\text{Ce}(\text{OAc})_4$ bzw. $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ ^[181p], und Hepten in einer Mehrschrittreaktion mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ^[181q] zu γ -Decalacton umgesetzt. Die im Verhältnis zum Alken eingesetzte Menge an Metallacetat, Radikalinitiator und weiteren Edukten ist allerdings verhältnismäßig groß und die erzielten Ausbeuten vergleichsweise gering, so daß diese nicht weiter betrachtet werden.

Außerdem kann epoxidiertes Octen (1,2-Epoxyoctan) mit Malonsäurediethylester zu γ -Decalacton umgesetzt werden^[182a]. Octen kann jedoch auch mit 2-Halogencarbonsäuren^[183] und -säureestern^{[182b][184]} über eine radikalische Addition zu γ -Decalacton reagieren. Als Radikalinitiator werden zehn Molprozent Benzoylperoxid bzw. Diacetylperoxid verwendet. Die Darstellung von γ -Decalacton kann jedoch auch durch die ebenfalls - Di-*t*-Butylperoxid initiiert - radikalisch verlaufende Reaktion von Heptanol mit Acrylsäure erfolgen.^[182e] Die vielversprechendsten Synthesen werden im Schema 15 dargestellt und in der Abbildung 15 miteinander verglichen.



Schema 15 Darstellung von γ -Decalacton auf sechs verschiedene Weisen ^[182a-f]

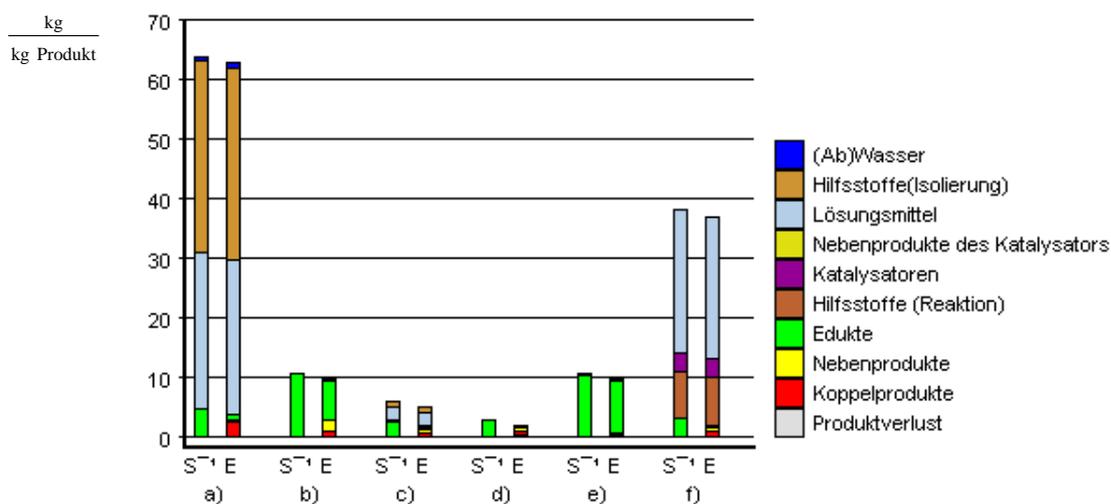


Abbildung 15 Bilanzierung der Synthesen von γ -Decalacton aus Schema 15 mit dem Computerprogramm EATOS: Massenindex S^{-1} und Umweltfaktor E

Aus Abbildung 15 kann entnommen werden, daß sich der Massenindex S^{-1} der sechs Synthesen in Schema 15 stark unterscheidet. Die einzige nicht-radikalische Reaktion a) erfordert 63.5 kg Rohstoff. Damit unterscheidet sie sich von der Kupfer initiierten Synthese d) (2.7 kg) um den Faktor 20. Grund dafür sind die in a) benötigten Lösungsmittel (26 kg) und Hilfsstoffe (fast ausschließlich Ether, 32 kg) für die Isolierung, die zusammen etwa 92% des Materialbedarfs ausmachen. Auch die Manganacetat initiierte Addition von Essigsäure an Octen (f) hat einen hohen Bedarf an Lösungsmitteln und außerdem am Hilfsstoff Natriumacetat (8 kg), das für die Reaktion benötigt wird. Materialeffektiver verlaufen hingegen die Synthesen b) - e), die durch eine vergrößerte Darstel-

lung besser zueinander in Relation gesetzt werden können (Abbildung 16). Die Synthesen b) - e) können außer Synthese c) (2.2 kg Benzol) lösungsmittelfrei durchgeführt werden. Allerdings verweisen die im Umweltfaktor E dargestellten Eduktüberschüsse in den Synthesen b) und e) darauf, daß Substrate als Lösungsmittel verwendet wurden. Der Überschuß an Bromessigsäureethylester beträgt 6.7 kg und an Heptanol 8.7 kg.

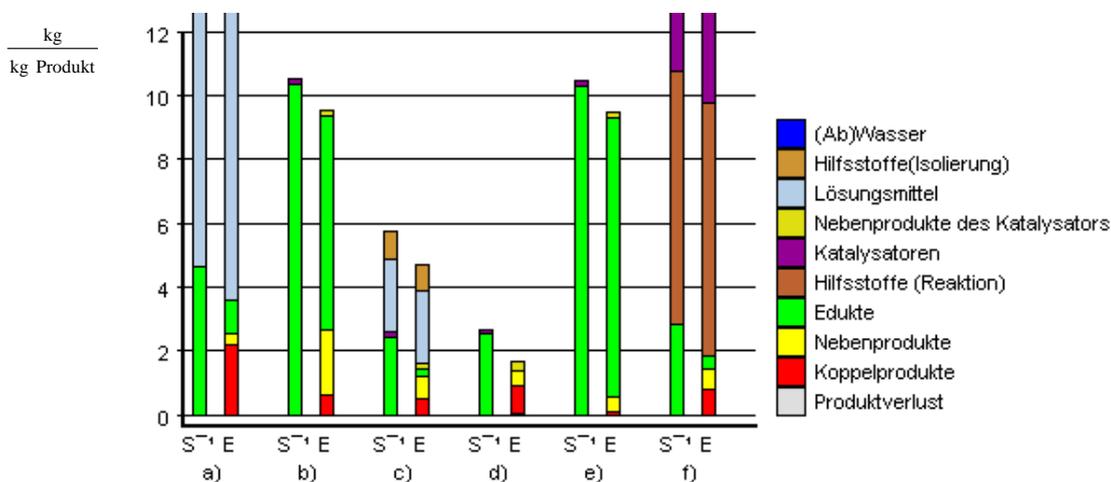


Abbildung 16 Bilanzierung der Synthesen von γ -Decalacton aus Schema 15 mit dem Computerprogramm EATOS: Massenindex S^{-1} und Umweltfaktor E. Vergrößerte Darstellung von Abbildung 15

γ -Decalacton läßt sich hinsichtlich des Materialverbrauchs am besten durch die Kupfer initiierte Synthese d) herstellen. Es werden keine Lösungsmittel verwendet, kein Edukt fungiert als ein solches, so daß nur halb soviel Material wie bei der in der Effektivitätsreihenfolge an Platz zwei stehenden Synthese c) benötigt wird. Auffällig ist jedoch, daß bei allen Synthesen, verglichen mit der Synthese e), viel Koppelprodukt anfällt, das sich aus der Stöchiometrie ergibt. Daher müßte geprüft werden, ob sich bei der Reaktion in e), an der sich die Destillation des Reaktionsgemisches anschließt, überschüssiges Heptanol rückgewinnen läßt, wodurch sich die Bilanz verbessern würde.

Alle sechs Synthesen unterscheiden sich in der Wahl der Edukte, die daher alle einen anderen Grad der Veredelung aufweisen. Eine endgültige Aussage sollte die Geschichte der Edukte einbeziehen, die durch Vorschalten der jeweiligen Eduktsynthesen unter Ausbildung einer Synthesesequenz berücksichtigt werden kann.

Diese Betrachtung muß darüber hinaus auch noch den Sicherheitsaspekt berücksichtigen, denn unter den Synthesen b) - e) kommt nur d) durch Verwendung von Kupfer ohne explosionsgefährliche Peroxide aus.

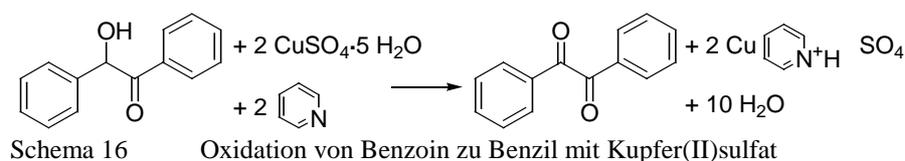
Im experimentellen Teil wurde die sich auch für das organisch chemische Praktikum eignende Synthese von γ -Decalacton (Kap. 6.3.4, S. 139) und von 9-(5-Oxo-tetrahydrofuran-2-yl)-nonansäuremethylester (Kap. 6.3.5, S. 140) beschrieben.

4.2.3 Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid

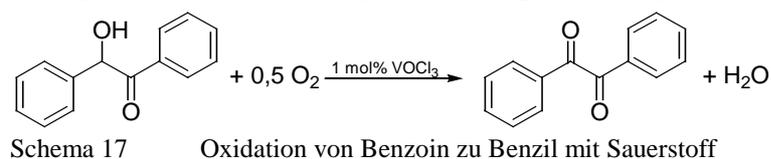
Das umweltverträglichste und billigste Oxidationsmittel ist (Luft-)Sauerstoff. Ökologisch unbedenklich ist auch Wasserstoffperoxid, dessen Herstellung bislang größtenteils mit dem Anthrachinon-Verfahren erfolgt, zu dem Alternativen gesucht werden.^[185] Häufig werden Oxidationsreaktionen mit stöchiometrischen Mengen giftiger Metallsalze, wie z.B. Natriumdichromat oder Bleidioxid, durchgeführt, die eine Produktion von großen Mengen problematischen Abfalls bedingen. Im folgenden werden daher einige Oxidationsreaktionen unter Verwendung von Wasserstoffperoxid und Sauerstoff vorgestellt, von denen beispielhaft die Oxidation von Benzoin zu Benzil mit Sauerstoff der üblichen Oxidation mit einem Metallsalz (Kupfersulfat) quantifizierend gegenüber gestellt wird.

4.2.3.1 Oxidation mit Sauerstoff: Synthese von Benzil

Durch Oxidation von Benzoin wird Benzil üblicherweise in Pyridin mit Kupfer(II)sulfat hergestellt.^[151]



M. Kirihara et al.^[186] berichten von der Möglichkeit, statt dieser gesundheitsschädlichen Reagenzien, die in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden und daher zur Bildung unerwünschter Koppelprodukte beitragen, Sauerstoff zu verwenden. Als Katalysator setzen sie katalytische Mengen Vanadylchlorid ein.



In Abbildung 17 werden Synthesevorschriften aus einem Praktikumsvorbuch^[151] und aus dieser Arbeit (Kap. 6.3.1, S. 138) verglichen, die in Anlehnung an M. Kirihara et al.^[186] erstellt wurde.

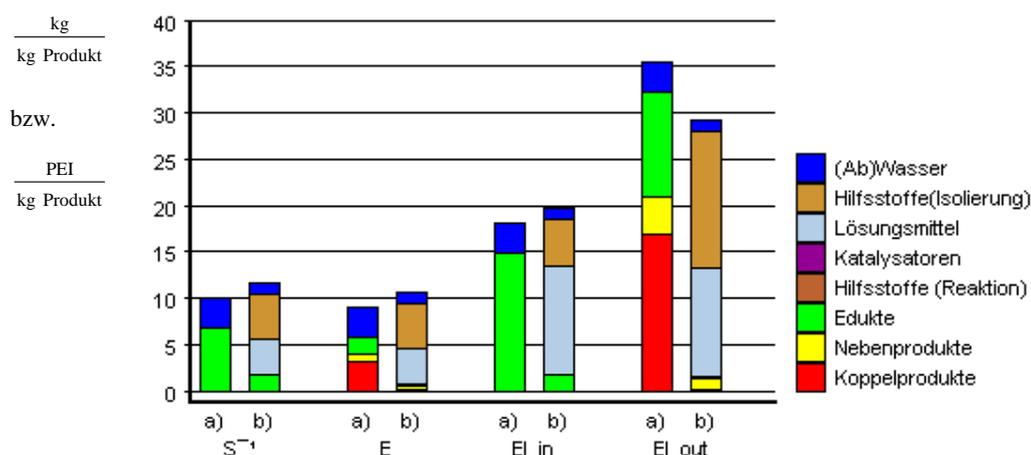


Abbildung 17 Bilanzierung mit dem Computerprogramm EATOS: Massenindex S^{-1} , Umweltfaktor E und Umweltindizes EI_in und EI_out der mit Kupfersulfat a) (Schema 16) und mit Sauerstoff b) (Schema 17) durchgeführten Oxidation von Benzoin zu Benzil (PEI = Potential environmental impact)

Abbildung 17 zeigt auffällig, daß ein Wechsel des Oxidationsmittels zum Sauerstoff den Einsatz an Edukten stark reduziert. Die Atomselektivität steigt von 24% auf 92% und die Selektivität von 15 % auf 59 %. Der Massenindex S^{-1} insgesamt ist bei beiden Synthesen jedoch mit 10 kg (a) bzw. 11.7 kg (b) etwa identisch. Bei der Sauerstoff-Oxidation sind Lösungsmittel und Hilfsstoffe in den Mengen erforderlich, die bei der konventionellen Oxidation an Edukten aufgebracht werden müssen. Entsprechend mehr Koppelprodukte werden im Umweltfaktor E ausgewiesen, deren Masse das kaum sichtbare Koppelprodukt Wasser in Synthese b) um das 37 fache übersteigt. Die Lösungsmittelfunktion des in Synthese a) eingesetzten Edukts Pyridin erfüllen 3.9 kg Aceton in Synthese b), die ein Drittel des Materialbedarfs ausmachen. Weitere 40 % entfallen auf Essigester (4.5 kg), der zur Extraktion des Produkts eingesetzt wird. Der Anteil an verwendetem Wasser macht in a) ein Drittel (3.3 kg) und in Synthese b) nur 10 % (1.2 kg) aus. Optimierungsmöglichkeiten in Synthese b) bestehen also vorwiegend in der Verwendung der Lösungsmittel.

Mit den Umweltindizes EI_in und EI_out läßt sich eine differenzierte Betrachtung der Sicherheits- und Toxikologie-relevanten Stoffeigenschaften vornehmen. In Ermangelung an toxikologischen Daten zu Kupferpyridiniumhydrogensulfat wurden diejenigen von Kupfer(I)chlorid herangezogen. Bewertungskategorien sind Arbeitsschutz und die drei Toxizitätskategorien (jeweils zu 33%). Der Umweltindex EI_in liefert jedoch keine neuen Hinweise, da die relativen Beiträge der Substanzen sich nicht wesentlich verändert haben. Im EI_out hingegen machen sich die Koppelprodukte in der konventionellen Synthese bemerkbar. Denn der MAK-Wert von Kupfersalzen beträgt 1 mg/m^3 und weist damit auf ein ausgesprochenes Toxizitätspotential hin. Die Eduktüberschüsse in EI_out der Synthese a) resultieren im wesentlichen aus der Verwendung von Pyridin, dem ein Q_{output} von 6 zugewiesen wurde. Lösungsmittel Aceton und Essigsäureethylester in b) sind schwach wassergefährdend ($Q = 4$) und schwach toxisch ($Q = 2$) und werden daher mit einem $Q_{\text{output}} = 3$ bewertet. Die eine aufwendigere Aufarbeitung

erzwingende Kontamination von Abwässern mit Pyridin, die hier nicht berücksichtigt wurde, wirkt sich in der Praxis aus und könnte mit EATOS nur dann quantifiziert werden, wenn unterschiedliche Abwässer mit entsprechenden Belastungsfaktoren versehen werden. Dieser Aspekt wurde aber in dieser Arbeit bislang noch nicht weiter verfolgt.

Durch die Gegenüberstellung der Kennzahlen wird zunächst keine der beiden Synthesen überzeugend positiv hervorgehoben. Die *potentielle* Umweltbelastung ist vergleichbar. Nicht berücksichtigt wurden aber bisher die Möglichkeiten der Wiederverwertbarkeit. Während bei der Kupfer(II)-Oxidation Feststoffabfälle entstehen, die entsorgt werden müssen, ergibt sich durch die Isolierung des Produkts in b), bei der jeweils die Lösungsmittel abdestilliert werden müssen, die Möglichkeit, sie erneut verwenden zu können. In Abbildung 18 wird gezeigt, welche Abfallreduktion sich durch eine angenommene 80 %ige Rückgewinnung der Lösungsmittel erzielen läßt.

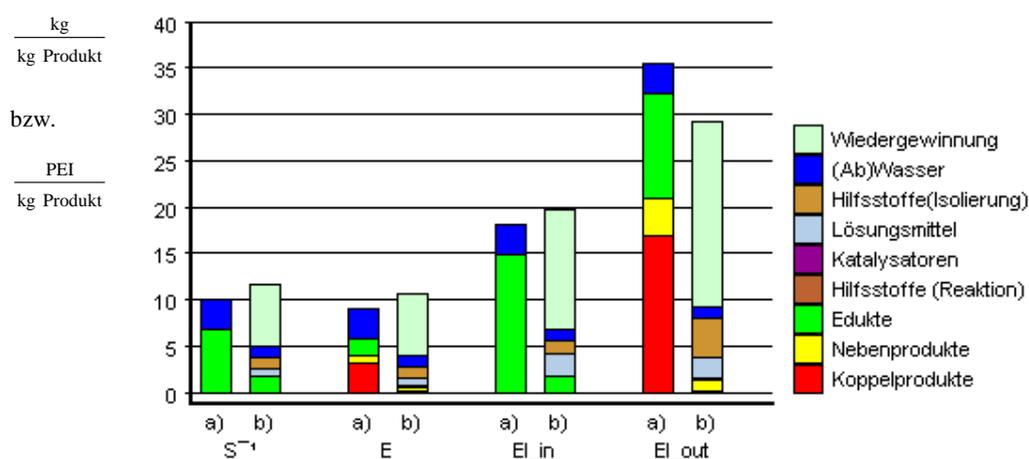


Abbildung 18 Bilanzierung mit dem Computerprogramm EATOS: Massenindex S^{-1} , Umweltfaktor E und Umweltindizes EI_in und EI_out der mit Kupfersulfat a) (Schema 16) und mit Sauerstoff b) (Schema 17) durchgeführten Oxidation von Benzoin zu Benzil unter Berücksichtigung der Wiedergewinnung von 80 % des eingesetzten Acetons und Essigesters in b) (PEI = Potential environmental impact)

Der Vergleich der Umweltindizes der Synthesen a) und b) macht deutlich, daß sich durch Wechsel des Oxidationsmittels von Kupfersulfat zu Sauerstoff durch die Rückgewinnung der bei der Sauerstoff-Oxidation erforderlichen Lösungsmittel die Massenindizes halbieren und die Umweltindizes EI_in und EI_out auf ein Drittel bzw. ein Viertel reduzieren lassen. Vor dem Hintergrund, daß darüber hinaus die Ausbeute von 68 % in b) sicherlich noch gesteigert werden kann, sollte Sauerstoff als bevorzugtes Oxidationsmittel in dieser Synthese verwendet werden.

Auch seitens des Materialkostenfaktors sollte - wie Abbildung 19 zeigt - die Oxidation mit Sauerstoff vorgezogen werden.

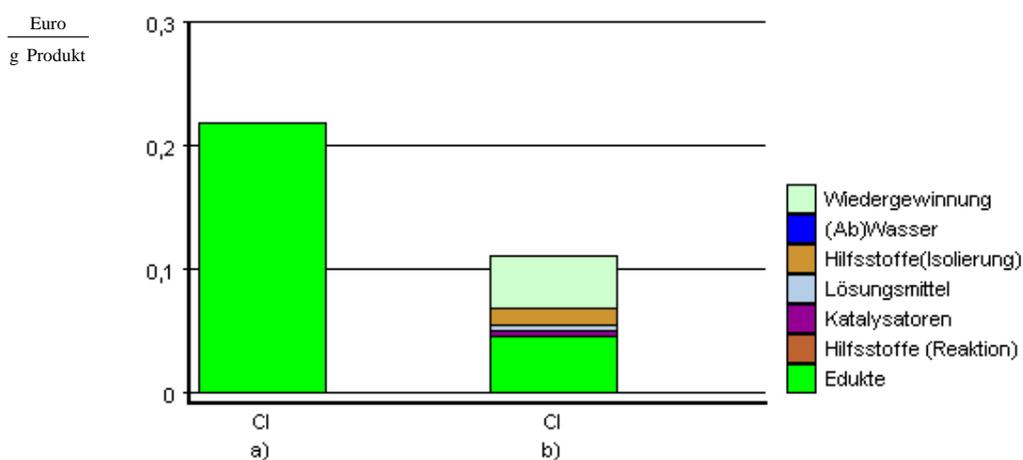
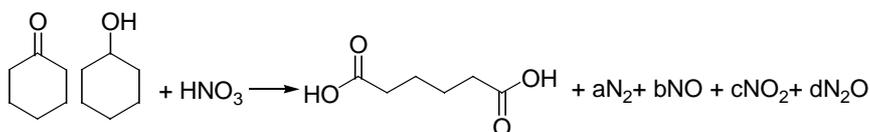


Abbildung 19 Bilanzierung mit dem Computerprogramm EATOS: Ökonomischer Index (Cost Index, CI) der mit Kupfersulfat a) (Schema 16) und mit Sauerstoff b) (Schema 17) durchgeführten Oxidation von Benzoin zu Benzil

4.2.3.2 Oxidation mit Wasserstoffperoxid: Synthese von Adipinsäure

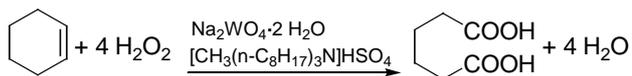
Adipinsäure ist eine bedeutende, im großtechnischen Verfahren produzierte Chemikalie, die zur Herstellung von Nylon-6,6 benötigt wird. Mit Salpetersäure werden Cyclohexanon und Cyclohexanol zu Adipinsäure oxidiert (Schema 18), wobei auch Stickoxide entstehen.^[128h]



Schema 18 Konventionelle Oxidation von Cyclohexanol, bzw. -on mit Salpetersäure zu Adipinsäure

Stickoxide tragen zur Erwärmung der Erdatmosphäre^[141], zur Zerstörung der Ozonschicht^[136] und zur Bildung des gesundheitsschädlichen bodennahen Ozons bei. Aus diesem Grund werden in einem nachsorgenden Verfahren die Stickoxide größtenteils, aber nicht vollständig, aus dem Abluftstrom eliminiert^[128g]. Dennoch resultieren aus der Adipinsäureproduktion 5% bis 8% der anthropogenen N₂O-Emissionen.

Über eine möglicherweise umweltverträgliche Darstellung von Adipinsäure berichten R. Noyori et al.^[187a]. Bei der Oxidation von Cyclohexen mit Wasserstoffperoxid ist das Koppelprodukt Wasser (Schema 19). (Siehe experimentellen Teil Kap. 6.3.2, S. 138)

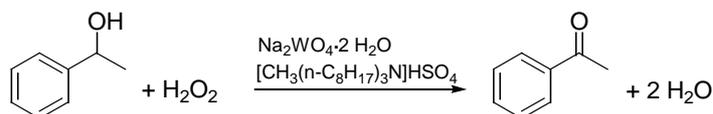


Schema 19 Oxidation von Cyclohexen mit Wasserstoffperoxid zu Adipinsäure

Die Oxidation mit Wasserstoffperoxid erfordert keine organischen Lösungsmittel, sondern lediglich katalytische Mengen eines Phasentransfer-Katalysators und Natriumwolframat Dihydrat.

4.2.3.3 Oxidation mit Wasserstoffperoxid: Oxidation von 1-Phenyl-ethanol

Die Oxidation von sekundären Alkoholen wird üblicherweise mit stöchiometrischen Mengen an Natriumdichromat, Pyridiniumchlorochromat, Kupfersulfat oder Chromtrioxid durchgeführt.^[151] Statt dessen sollten besser Sauerstoff^[188] oder Wasserstoffperoxid^[189a] als Oxidationsmittel verwendet werden.



Schema 20 Oxidation von 1-Phenyl-ethanol zu Acetophenon mit Wasserstoffperoxid nach ^[189a]

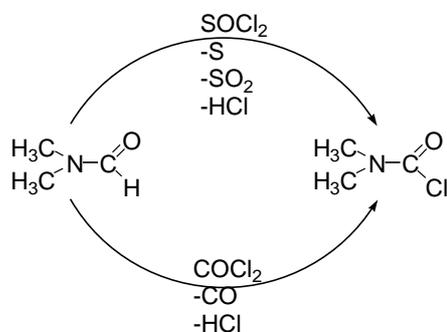
Die in Schema 20 dargestellte Oxidation wurde mit katalytischen Mengen an Natriumwolframat unter Phasentransferbedingungen lösungsmittelfrei durchgeführt. (Kap. 6.3.3, S. 139). Die Ausbeute mit 78 % zeigt, daß diese Oxidation mit Wasserstoffperoxid gut funktioniert, mit der, wie gezeigt wurde^[189a], auch andere Alkohole oxidiert werden können.

4.2.4 Vermeidung von toxischen Nebenprodukten

Chemische Synthesen werden oft von Nebenreaktionen begleitet, die zu toxischen Nebenprodukten führen, die aufwendig vom Produkt abgetrennt werden müssen. Weil die Abtrennung nicht immer vollständig gelingt, kann das Produkt mit toxischen Substanzen kontaminiert werden. Folgende Beispiele veranschaulichen zu zwei konkreten Problemen Lösungsansätze.

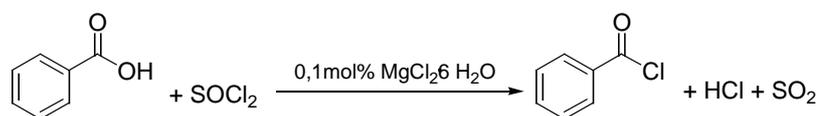
4.2.4.1 Darstellung von Benzoylchlorid

Säurechloride lassen sich u.a. durch die Umsetzung von Carbonsäuren mit Thionylchlorid herstellen. Die Ausbeuten lassen sich dabei deutlich steigern, wenn katalytische Mengen N,N-Dimethylformamid zugesetzt werden.^[148] Hierbei bildet sich jedoch das krebserregende N,N-Dimethylcarbamoylchlorid, wodurch das Produkt kontaminiert wird. Dies gilt sowohl für die Chlorierung mit Thionylchlorid als auch mit Phosgen (Schema 21).



Schema 21 Bildung des kanzerogenen N,N-Dimethylcarbamoylchlorid aus N,N-Dimethylformamid

Nach einem Hinweis der Firma Bayer AG (Leverkusen) kann die Ausbeute statt Verwendung von N,N-Dimethylformamid auch durch Zusatz katalytischer Mengen $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gesteigert werden. Daher wurde die Synthese von Benzoylchlorid untersucht, die ohne Katalysator eine Ausbeute von 80%^[148] ergibt (Schema 22).



Schema 22 Darstellung von Benzoylchlorid in Gegenwart von $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Durch Zusatz katalytischer Mengen $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ konnte die Ausbeute auf 90% gesteigert werden (Kap. 6.3.20, S. 153).

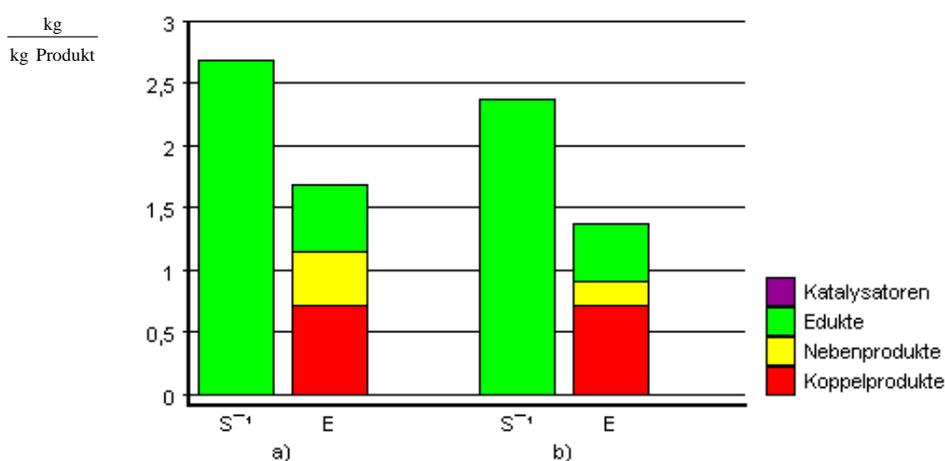
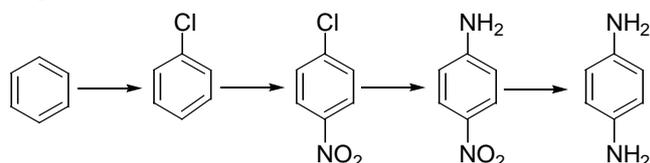


Abbildung 20 Bilanzierung der Synthese von Benzoylchlorid (a) ohne, b) mit $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ katalysiert) mit dem Computerprogramm EATOS: Massenindex S^{-1} und Umweltfaktor E

Die mit Katalysator durchgeführte Synthese (Abbildung 20b) zeigt aufgrund der höheren Ausbeute eine geringere Bildung von Nebenprodukten, die den Einsatz an Katalysator rechtfertigen, der aufgrund der geringen Menge in der Abbildung nicht sichtbar wird.

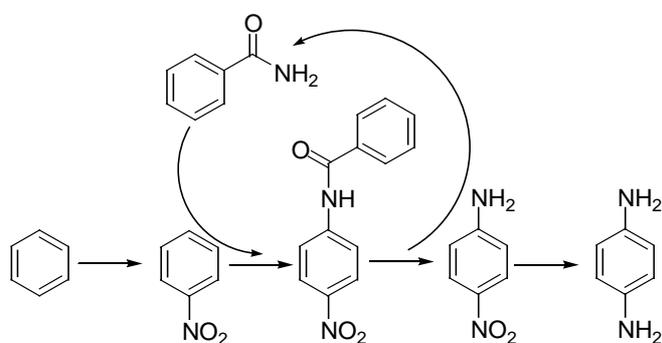
4.2.4.2 Darstellung von 1,4-Phenyldiamin

1,4-Phenyldiamin wird als kommerzielles Zwischenprodukt in der Industrie für die Herstellung von Azofarbstoffen, Hochleistungsfasern, Antioxidantien, Additiven und Pharmazeutika verwendet. Es wird ausgehend von Benzol über vier Reaktionsschritte hergestellt (Schema 23).



Schema 23 Einsatz von Chlor für die Darstellung von 1,4-Phenyldiamin

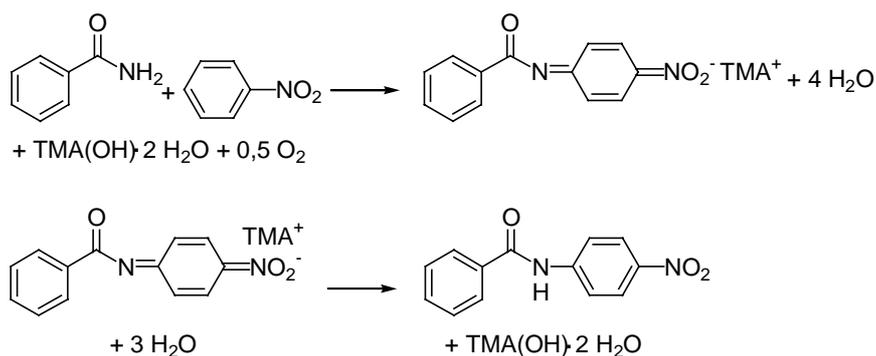
Chlor taucht im Produkt zwar nicht auf, wird aber mit in den Aromaten eingeführt, um als Abgangsgruppe für die Einführung der Aminfunktion zu fungieren. Der Prozeß erzeugt große wäßrige Abfallstoffströme, deren Behandlung schwierig und teuer ist, da sie komplexe Mischungen von anorganischen Salzen und organischen Nebenprodukten beinhalten.^[191a] Atomeffizienter wäre die direkte Aminierung, die jedoch nicht möglich ist. Obwohl Chlor in vielen natürlichen organischen Verbindungen in der Natur vorkommt^[190g-k], steht es zunehmend in Kritik^{[190a-d][112]}, die aus Ergebnissen von toxikologischen Untersuchungen chlororganischer Verbindungen^[190e,f] resultiert. Um dessen Verwendung zu vermeiden, wurde bei Monsanto eine indirekte Aminierung entwickelt, mit der Chlor vollständig aus der Synthese ausgeschlossen werden kann.^[191a-c]



Schema 24 Einsatz von Benzamid für die Darstellung von 1,4-Phenyldiamin

Durch Umsetzen von Benzamid mit einer starken Base (Tetramethylammoniumhydroxid Dihydrat, TMA(OH)·2 H₂O) kann ein nucleophiler Angriff in para-Position zur Nitrogruppe in Nitrobenzol unter Bildung von N-(4-Nitrophenyl)benzamid erfolgen.

Diese nucleophile aromatische Substitution des Wasserstoffs (nucleophilic aromatic substitution for hydrogen, NASH) erfolgt oxidativ mit Luftsauerstoff.^[191b] (Schema 25) Durch Aminolyse von N-(4-Nitrophenyl)benzamid wird Benzamid zurückgebildet und 4-Nitroanilin gewonnen, das zu 1,4-Phenyldiamin hydriert werden kann. Analoge Umsetzungen durch Verwendung von TMA(OH)·2 H₂O zur Darstellung von 4-Aminodiphenylamin wurden ebenfalls beschrieben.^[191c]



Schema 25 Darstellung von N-(4-Nitrophenyl)benzamid

Bisher wurde allerdings noch nicht beschrieben, auf welche Weise die stöchiometrischen Mengen an Benzamid und TMA(OH)·2 H₂O zurückgewonnen werden können, so daß zum gegenwärtigen Zeitpunkt eine vergleichende Bilanzierung mit der Software EATOS verfrüht ist, denn ohne Rückgewinnung dieser beiden Reaktanden besteht hinsichtlich Materialverbrauch kein Vorteil gegenüber der Verwendung von Chlor. Es wurde aber die Synthese von N-(4-Nitrophenyl)benzamid als Beispiel für eine möglicherweise umweltverträgliche NASH-Reaktion durchgeführt. (Kap. 6.3.21, S. 153)

5 Diskussion der Ergebnisse

An dem Beispiel der Synthese von *p*-Methoxyacetophenon (Schema 1, S. 31) wurde in Kapitel 4.1.2 (S. 31ff) untersucht, inwieweit sich Kennzahlen, wie Atomselektivität AS, Selektivität S, Massenindex S^{-1} , Umweltfaktor E und die Umweltindizes EI_in und EI_out, als Indikatoren (vgl. Kap. 4.1.1, S. 29) für die Bewertung der Umweltverträglichkeit von organisch-chemischen Synthesen eignen. Sie seien noch einmal kurz zusammengestellt:

Atomselektivität AS = MW Produkt / MW Edukte Selektivität S = kg Produkt / kg Edukte

Massenindex S^{-1} = kg Rohstoff / kg Produkt Umweltindex EI_in = $Q_{\text{input}} \cdot S^{-1}$

Umweltfaktor E = kg Abfall / kg Produkt Umweltindex EI_out = $Q_{\text{output}} \cdot E$

Damit Indikatoren eine objektive Entscheidungsgrundlage bilden können, müssen sie die in Abbildung 21 dargestellten Kriterien weitestgehend erfüllen.

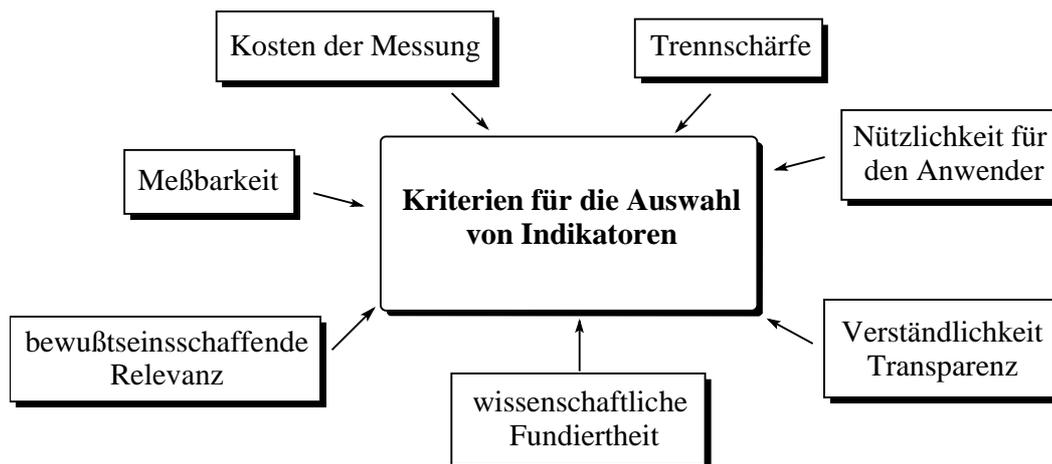


Abbildung 21 Anforderungsprofil für Indikatoren

Am einfachsten läßt sich die Atomselektivität AS bestimmen, die zwar sehr verständlich ist, aber für die vier miteinander verglichenen Friedel-Crafts-Acylierungen a) - d) von Anisol keine Trennschärfe besitzt: $AS(a) = AS(c) = AS(d) = 71\%$ und $AS(b) = 81\%$. Ohne Trennschärfe fehlt ihr aber die nötige bewußtseinschaffende Eigenschaft, um für den Anwender einen Nutzen darzustellen, weshalb die Kennzahl Atomselektivität im betrachteten Beispiel der Synthese von *p*-Methoxyacetophenon als Indikator für die Bewertung der Umweltverträglichkeit ausscheidet. Eine bessere Differenzierung zwischen den vier Synthesen wird durch die Selektivität S ($S(a) = 35\%$, $S(b) = 47\%$, $S(c) = 41\%$, $S(d) = 66\%$) erreicht, die, verglichen mit der Atomselektivität, Informationen über Eduktüberschüsse und Ausbeute verwertet. Lösungsmittel, Katalysatoren und sonstige Hilfsstoffe bei der Reaktion werden allerdings nicht berücksichtigt. Darüber hinaus wird aus dem Blickfeld bisweilen ausgeblendet, daß die Synthese erst dann beendet ist, wenn der Chemiker das saubere Produkt in den Händen hält.

Bis dahin sind nach der eigentlichen Reaktion noch eine Reihe von Aufarbeitungsmaßnahmen erforderlich.^[192] Im Gegensatz zur Selektivität beinhalten die in Abbildung 2 (S. 33) dargestellten Kennzahlen Massenindex S^{-1} und Umweltfaktor E Informationen zu allen Substanzen, weil sie auf vollständigen Massenbilanzierungen der einzelnen Synthesen basieren. Die Massenindizes S^{-1} der vier Synthesen beispielsweise betragen 38.6 (a), 19.7 (b), 3.1 (c) und 23.5 (d) (Abbildung 2, S. 33). Während die Synthese d) mit 66 % die höchste Selektivität besitzt, weist der Massenindex die Synthese c) als ressourceneffektivste aus, so daß vor dem Hintergrund der besseren Datenbasis des Massenindex die Aussagekraft der Selektivität als weniger bedeutend einzustufen ist. Denn die bewußtseinsschaffende Relevanz der Selektivität kann keinen so ausgeprägten Charakter entwickeln wie der Massenindex, der auf umfassenderes Datenmaterial zurückgreift und damit eine größere wissenschaftliche Fundiertheit besitzt. Doch die Zahlenwerte selbst erteilen keine Auskunft über den Grund ihres Zustandekommens. Die für das Verständnis nötige Transparenz kann nur durch eine Differenzierung zustande kommen, die eine weitere Trennschärfe erzeugt und die in der Software durch die Detailansicht ermöglicht wird. Durch Anwählen der interaktiven Graphik wird die Detailansicht aufgerufen. Tabelle 4 (S. 34) gibt die Stoffe und ihrer Mengen wieder, die aus der Detailansicht des Umweltfaktors E (Abbildung 2, S. 33) entnommen werden können. Details sind notwendig für die Schwachstellenanalyse einer einzelnen Synthese und auch für den Vergleich von verschiedenen Synthesen. Tabelle 4 weist bei Synthese a), b) und d) vor allem die bei der Reaktion und der Aufarbeitung verwendeten Lösungsmittel als wesentliche Komponenten des Abfalls aus. Nennenswerten Anteil haben auch noch die Katalysatoren in der Synthese b) und d) sowie die konzentrierte Salzsäure in Synthese d).

Dadurch daß die Software EATOS, in der alle bisher genannten Kennzahlen in einem Konzept zusammengefaßt werden, mit dem Massenindex und Umweltfaktor die in der Synthese verwendeten und aus ihr hervorgehenden Substanzen in einer anschaulichen interaktiven graphischen Präsentation gruppiert und u.a. den Edukten, Lösungsmitteln, Katalysatoren, Nebenprodukten, Koppelprodukten, Nebenprodukten aus dem Katalysator und Hilfsstoffen zuordnet, ist ein hohes Maß an Transparenz, Trennschärfe und damit an Nutzen für den Anwender gegeben.

Damit verschiedene Verfahrensstufen für sich betrachtet, sie mit anderen Synthesen verglichen werden können und der relative Beitrag zu den Kennzahlen Massenindex S^{-1} , und Umweltfaktor E erfaßt werden kann, wurden verschiedene Massenbilanzbereiche (Abbildung 22) definiert^[57a] und in der Software EATOS implementiert. Für die Planung von Synthesen sind im wesentlichen die Massenbilanzbereiche Reaktion und Isolierung interessant und die Software vor allem für sie vorgesehen. Beispielsweise wird aus der Abbildung 1 und Tabelle 3 (S. 32) deutlich, daß nur die Synthesen b) und d) bei der Reaktion Lösungsmittel und vergleichsweise große Mengen an Katalysator benötigen, während die anderen lösungsmittelfrei durchgeführt werden können. Bei dem Vergleich mit der Abbildung 2 (S. 33) zeigt sich jedoch, daß bei der Synthese a) die Ressourceneffizienz der Reaktionsführung durch die Isolierung des Produktes

wieder nivelliert wird, weil insbesondere Ether als Lösungsmittel als Hilfsstoff für die Extraktion benötigt wird und als Abfall auch im Umweltfaktor E vermerkt ist (Tabelle 4, S. 34). Obwohl zu den Massenbilanzbereichen Abfallvorbehandlung und Abfallbehandlung im frühen Entwicklungsstadium in der Regel noch keine Informationen zur Verfügung stehen, können Substanzen dieser Massenbilanzbereiche ebenfalls in das Programm eingegeben werden. Gleiches gilt für Emissionen.

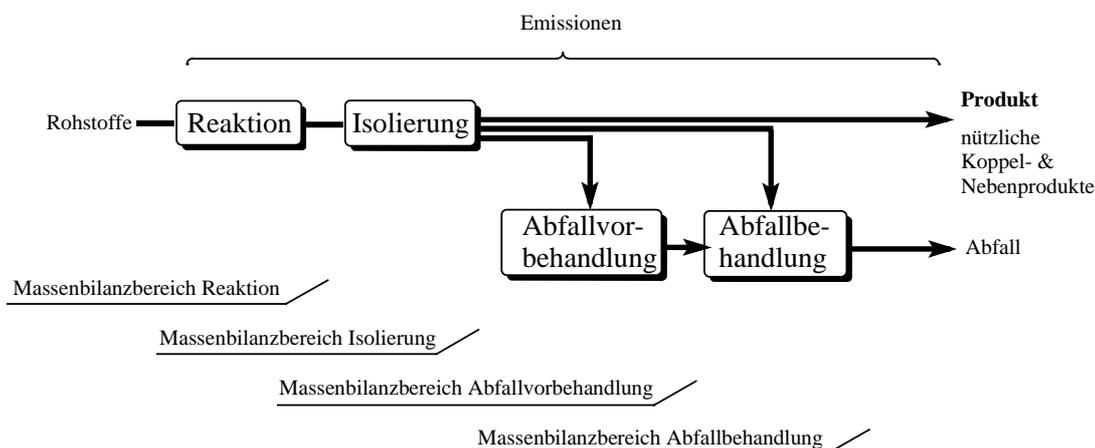


Abbildung 22 Massenbilanzbereiche in einem chemischen Verfahren

Dies eröffnet dem Chemiker einen ganz neuen Blick auf eine chemische Synthese, der gewohnt ist, die Ausbeute als Maß der Effektivität zu betrachten. Die Information über die in Schema 1 (S. 31) angegebenen Ausbeuten (52% (a), 60% (b), 60% (c) und 93%(d)) für sich gesehen wurde in die Bewertung des Beispiels der Synthesen von *p*-Methoxyacetophenon nicht einbezogen - im Gegenteil, sie hätte, wenn allein betrachtet, zu falschen Schlußfolgerungen geführt.

Die Quantifizierung des Materialumsatzes (Abbildung 1, S. 32 und Abbildung 2, S. 33 bzw. Tabelle 3, S. 32 und Tabelle 4, S. 34) zeigt am Beispiel der Synthese von *p*-Methoxyacetophenon, daß häufig vor allem Lösungsmittel und Hilfsstoffe bei der Reaktion und bei der Aufarbeitung wesentlich zum Ressourcenverbrauch und Kostenaufwand beitragen. Im Ökonomischen Index CI [Euro / kg Produkt] (Abbildung 5, S. 42) spiegeln sich die Preise der Rohstoffe wieder, an denen Lösungsmittel und Hilfsstoffe einen großen Anteil haben: $CI(a) = 49.8$, $CI(b) = 12.0$, $CI(c) = 5.8$ und $CI(d) = 26.1$.

Die Zeolith-katalysierte Umsetzung von Anisol ist für den Reaktionstyp der Friedel-Crafts-Acylierung sicherlich nicht allgemein übertragbar, weil der aktivierte Aromat die Reaktion begünstigt. Gleiches gilt für die lösungsmittelfreie Nafion H-katalysierte Acylierung von *m*-Xylol mit Benzoylchlorid, die keine Hilfsstoffe zur Aufarbeitung benötigt (Kap. 4.2.1.5, S. 73). Doch die Untersuchung solcher Einzelreaktionen macht deutlich, daß jeweils Verbesserungsmöglichkeiten offengelegt werden können und hält dazu an, die Potentiale auch auf andere Systeme zu übertragen. So konnten beispielsweise auch einige Triphenylmethanderivate Rohstoff sparend durch Nafion H-Katalyse synthetisiert werden (Kap. 4.2.1.6, S. 73). Leukomalachitgrün wird ohne

Verlust der sonst üblichen Schwefelsäure hergestellt, Waschwasser wird nicht benötigt (Abbildung 13, S. 74). Die Biginelli-Reaktion, eine Dreikomponentenreaktion, kann ohne Eisen(III)chlorid durchgeführt werden, das in der Literatur^[170b] verwendet wurde und mit dem Abwasser verloren geht, auf das durch Verwendung von Nafion H verzichtet werden kann (Kap. 4.2.1.3, S. 68, vgl. Abbildung 11, S. 69). Für die durch Verwendung von Nafion H ressourcenschonend durchführbare Aldol-Kondensation zur Herstellung von Chalkon konnte sogar gezeigt werden, daß sie für eine Vielzahl von Derivaten generell anwendbar ist (Kap. 4.2.1.4, S. 69, vgl. Abbildung 12, S. 70). Die Synthesen verlaufen lösungsmittelfrei und auf üblicherweise benötigte Hilfsstoffe für die Aufarbeitung kann teilweise verzichtet werden.

Die Bilanzierung des Massenindex und Umweltfaktors scheint im Grunde trivial, weil sie auch mit dem Taschenrechner vorgenommen werden kann. Sie wird jedoch in Forschung und Ausbildung ganz selten genutzt - vor allem dann nicht, wenn komplexe Synthesesequenzen betrachtet werden. Durch die Software EATOS werden diese Berechnungen für alle Substanzen auch für umfangreiche Synthesesequenzen schnell durchgeführt und können auf vielfältige Weise übersichtlich dargestellt werden. Die Synthesen zur Herstellung der Edukte und Katalysatoren können quantitativ erfaßt und integriert werden. Schwachstellen, beispielsweise bei der Verwendung von Lösungsmitteln oder von Hilfsstoffen, zeigen sich sofort und können über die Detailansicht weitergehend analysiert werden.

Beispielsweise ist die lösungsmittelfreie Kupfer initiierte radikalische Additionsreaktion von Halogencarbonsäureestern an Alkene eine Ressourcen sparende Möglichkeit, γ -Lactone herzustellen. Unter sechs miteinander verglichenen Synthesen von γ -Decalacton (Schema 15, S. 78) haben alle anderen wegen Einsatz von Lösungsmitteln, hohen Eduktüberschüssen und z.T. wegen Hilfsstoffen bei der Reaktion und der Aufarbeitung mehr als den doppelten Rohstoffbedarf (Kap. 4.2.2.1, S. 76, vgl. Abbildung 15, S. 78). Die Michael-Addition von 2-Oxo-cyclohexancarbonsäureethylester und Methylvinylketon läßt sich durch Verwendung von Eisen(III)chlorid statt der sonst üblichen Base - das wurde für viele Beispiele gezeigt^[168a-c] - lösungsmittelfrei, ohne Verwendung von Hilfsstoffen und mit höheren Ausbeuten durchführen (Kap. 4.2.1.2, S. 66). Übrigens erwies sich die heterogene Reaktionsführung dieser Michael-Addition mit Eisen dotiertem K 40 als nicht vorteilhaft, obwohl die bisherigen Beispiele heterogener Katalysen dies vermuten ließen (Abbildung 10, S. 67). Denn durch Verwendung des heterogenen Katalysators wurden Lösungsmittel erforderlich, ihn zu waschen. Darüber hinaus verliert er zu schnell an Aktivität, so daß die produzierte Abfallmenge im Vergleich zur homogenen Reaktionsführung groß ist.

Aber nicht nur Schwachstellen einzelner Synthesen können aufgedeckt werden, sondern auch die von Synthesesequenzen. Am Beispiel von zwei Synthesewegen zur Darstellung von Cyclobutanon^[151] (Schema 2, S. 42) wurde aufgezeigt, daß der Materialbedarf der über drei Schritte verlaufenden Synthese (b) den der vierstufigen Synthese (a) um mehr als das 1.7 fache übersteigt (Abbildung 6 S. 43). Vor allem der

dritte Reaktionsschritt der Synthesesequenz b) wirkt sich aus, der 63 % des Gesamtbedarfs an Rohstoffen ausmacht. Auch in diesem Beispiel haben die Atomselektivitäten der Synthesesequenzen ($AS(a) = 10.6\%$, $AS(b) = 8.6\%$) keine Aussagekraft für die Ressourceninanspruchnahme. Sie werden mit in der Software EATOS automatisch errechnet, aber können auch schrittweise - hierfür wurde ein Weg am Beispiel der konvergenten Synthese von *trans*-Chrysantemumsäure (Schema 3, S. 63) aufgezeigt (Kap. 4.1.4, S. 60) - bestimmt werden.

Für den Vergleich von Alternativen läßt sich EATOS hervorragend nutzen, das damit einen Beitrag zum Auftrag der Agenda 21 leistet, für Entscheidungen eine ganzheitliche Perspektive zu zeichnen. *"Gegebenenfalls müssen die zur Abstützung von Entscheidungsprozessen herangezogenen Datensysteme und Analyseverfahren verbessert werden, damit ein stärker integrierter Entscheidungsansatz zum Tragen kommen kann."* (Agenda 21, Kapitel 8.5)

In der Syntheseplanung wird bei der Entscheidung für eine bestimmte Synthese und damit verbunden für bestimmte chemische Substanzen über später zu berücksichtigende Sicherheitsaspekte (Unfallgefahr, Toxizitätsbelastung) und über Umweltbelastungen^[112] (Abfall, Emissionen) entschieden. Die Stoffeigenschaft ist daher ein bedeutender *qualitativer* Aspekt. Es ist ein Unterschied, ob Diethylether oder 1,2-Dichlorethan bzw. Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel eingesetzt werden, und ob Essigsäure oder Chlorwasserstoff als Koppelprodukte entstehen. Folgende Gleichung bietet zwei Ansatzpunkte, um das Risiko zu minimieren: $Risiko = f(Gefahr, Exposition)^{[18]}$ (vgl. Kap. 2.1, S. 3) Die zunehmende Abkehr von einem nachsorgenden Umweltschutz, der vor allem die Minimierung der Exposition anstrebt, hin zu einem vorsorgenden Umweltschutz, erfordert eine stärkere Konzentration auf den Parameter Gefahr, den es zu vermindern gilt.

Damit neben der Ressourcenschonung die mit den Substanzeigenschaften verbundenen qualitativen Aspekte in die Beurteilung mit einbezogen werden kann, wurden in der Software EATOS zwei Umweltindizes integriert, Umweltindex EI_in und Umweltindex EI_out (Kap. 4.1.1, S. 29). Umweltindex EI_in soll auf Sicherheitsrisiken und die Ressourceninanspruchnahme der zur Synthese der verwendeten Substanzen aufmerksam machen (Kap. 4.1.3.1, S. 46ff). Er basiert auf dem Massenindex S^{-1} , weil dieser alle in die Synthese eingehenden Substanzen in sich vereint. Umweltindex EI_out soll mit Blick auf die Effektkategorien Toxikologie, Akkumulation, Abbaubarkeit, Treibhauseffekt, Ozonbildung, Ozonabbau, Versauerung und Eutrophierung der Bewertung der aus der Synthese hervorgehenden Abfallmengen (Umweltfaktor E) dienen, die in einem späteren chemischen Prozeß durch Emissionen in die Umwelt gelangen können (Kap. 4.1.3.2, S. 49ff). Das Hauptaugenmerk liegt dabei vor allem auf der Effektkategorie Toxikologie, die sich aus akute Humantoxizität, chronische Humantoxizität und Ökotoxikologie zusammensetzt. Das hat zwei Gründe. Zum einen liegen zu den meisten anderen Kategorien oft nur für vergleichsweise wenig Substanzen Daten vor. Zum anderen kann der aus der Synthese stammende Betrag zu Kategorien, wie

Treibhauseffekt oder Versauerung, gegenüber den Beiträgen aus der Energiebereitstellung meist vernachlässigt werden, über die in der frühen Phase der Syntheseplanung aber meist keine Informationen zur Verfügung stehen. Nichts desto trotz sind in der Software all diese Effektkategorien vorgesehen und Daten können - falls bekannt - eingegeben werden.

Diese qualitativen substanzinhärenten Aspekte finden in das in der Software EATOS integrierte quantitative Konzept Eingang, indem die Massen-bezogenen Indikatoren Massenindex S^{-1} und Umweltfaktor E mit sogenannten Belastungsfaktoren Q gewichtet werden. Problematische Substanzen erhalten größere Q-Werte als weniger problematische. Der Ansatz, Abfallstoffe einer chemischen Synthese mit einem Belastungsfaktor zu wichten, stammt von R.A. Sheldon^[49] und wurde auch in der Literatur für die Bewertung von Prozessen und Emissionen aufgegriffen.^[57, 58, 59] Jede Effektkategorie wird durch die sie repräsentierende Wirkkategorie ausgedrückt (Kap. 4.1.3, Tabelle 10, S. 44); die Humantoxizität beispielsweise durch LC_{50} -Werte und der Treibhauseffekt durch den GWP-Wert (Global warming potential). In der vorliegenden Arbeit wurde für jede Kategorie ein Algorithmus für die Bildung von Belastungsfaktoren Q aus den verschiedenen Wirkkategorien festgelegt. Die Belastungsfaktoren können Werte zwischen 1 und 10 annehmen, d.h. Substanzen werden in zehn Substanzklassen eingeteilt. Es handelt sich um eine potentielle Umweltbelastung, weshalb in Anlehnung an die Literatur^[59c] für den Belastungsfaktor Q die Einheit PEI / kg (PEI = Potential environmental impact) zugeordnet wurde. Die potentielle Umweltbelastung von Substanzen wird somit in Relation zur Substanzklasse 1 mit dem Belastungsfaktor 1 betrachtet, die weitgehend unproblematische Substanzen beinhaltet. Sie ist damit eine *relative* und keine exakte Größe, die eine einfache und durchsichtige Orientierung erlaubt und eine handhabbare quantitative Einteilung von Qualitäten darstellt, die einen plausiblen Vergleich von Substanzen und damit von Synthesen, in denen diese verwendet werden, möglich macht. Kapitel 4.1.3 (S. 44) gibt die Begründungen für die Vorgehensweise bei der Bildung von Q bei den jeweiligen Effektkategorien wieder.

In der graphischen Darstellungen können Massenindex S^{-1} bzw. Umweltfaktor E mit den aus ihnen hervorgehenden Umweltindizes EI_in und EI_out gegenübergestellt werden, um durch Veränderungen im Säulendiagramm problematische Substanzen identifizieren zu können. Deshalb wurde aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit für die Bildung von Belastungsfaktoren Q statt 0 bis 1^[57c] die Grenze von 1 bis 10 gewählt. Der Höchstwert für Q wurde mit 10 und nicht 1000^[58] festgelegt, weil hohe Belastungsfaktoren zwar Signalwirkung besitzen, aber den Nachteil nach sich ziehen, daß die quantitative Stoffbilanz zu sehr verzerrt werden kann. Im übrigen ist die Grenze 0 - 1000^[58] für Emissionen vorgesehen. Ein hoher Verfeinerungsgrad scheint für hinsichtlich Stoffumsatz weitgehend wenig optimierte Synthesen nicht sinnvoll.

Synthesen können hinsichtlich jeder Effektkategorie isoliert betrachtet und verglichen werden. Substanzen, die keinen Beitrag zur ausgewählten Effektkategorie leisten, erhalten mindestens den Q-Wert 1, damit alle Massen auch im Umweltindex auf-

tauchen. Sollen aber alle Substanzen ausgeblendet werden, die keinen Betrag zur ausgewählten Effektkategorie leisten, können diese durch Zulassen von $Q = 0$ ausgeschlossen werden. Durch die einheitliche Normierung aller Effektkategorien in die Grenze 1 bis 10 können verschiedenen Effektkategorien aber auch miteinander kombiniert werden. Da die Aggregation von verschiedenen Effekten in der Literatur äußerst kontrovers betrachtet wird, wurden bei der Gestaltung von Belastungsfaktoren beide Ansätze berücksichtigt, indem zunächst für jede Effektkategorie ein eigener Q -Wert ermittelt wird, verschiedene aber auch miteinander verknüpft werden können. Während beispielsweise in der Öko-Effizienzanalyse der BASF^[99] (vgl. Kap. 2.2.2, S. 17) ein einziger Öko-Punkt gebildet wird und daraus Entscheidungen abgeleitet werden, lassen die Imperial Chemical Industries^[46g] keine Aggregation der Kategorien zu.

Die Kombination der verschiedenen Effektkategorien, sofern dies vom Anwender der Software EATOS gewünscht wird, erfolgt intern durch eine Bildung des arithmetischen Mittelwertes, in dem für jede Substanz die Kategorien herangezogen werden, die ausgewählt und zu denen zugleich Werte eingetragen wurden. Zulassen von $Q = 0$ hat übrigens bei der Kombination von mehreren Kategorien zur Folge, daß die Anzahl aller ausgewählter Kategorien, auch wenn keine Werte eingetragen wurden, im arithmetischen Mittel berücksichtigt werden. Die vorgesehene Flexibilität, Effektkategorien sowohl miteinander kombinieren zu können, als auch einzeln zu verwenden, erforderte ein einfaches Kombinationsverfahren, so daß komplexere Vorgehensweisen^[57c, 58, 59] nicht in Frage kamen. Alternativ zur Bildung des arithmetischen Mittelwertes hätte auch der geometrische Mittelwert in Betracht gezogen werden können, aber dessen Zusammensetzung wäre weniger transparent gewesen und große Werte für Q hätten einen kleineren Einfluß gehabt. Transparenz in bezug auf die verwendeten Kategorien ist durch die Detailansicht in der graphischen Ergebniswiedergabe gewährleistet. Ein nach oben begrenzter Gesamt- Q -Wert hat den Vorzug der einheitlichen Darstellung, weshalb die Anzahl der betrachteten Kategorien durch Mittelwertbildung in die Bestimmung mit einfließt und diese nicht einfach addiert werden. Dies hat natürlich den Nachteil, daß sich Effektkategorien z.T. gegenseitig in ihrer Bedeutung abschwächen können. Die Kombination von Effektkategorien kann zu unterschiedlichen Anteilen vorgenommen werden, um bedeutenderen Kategorien mehr Gewicht zu verleihen. Die Wichtung kann also selbst auch flexibel gewichtet werden. Häufig bedecken die zugrundeliegenden Bereiche der Wirkkategorien mehrere Größenordnungen, weshalb deren Unterteilung für eine Zuordnung zu den Q -Wertebereichen mit einer Exponential- bzw. Logarithmusfunktion vorgenommen wurde.

Am Beispiel der Synthese von *p*-Methoxyacetophenon wurde im Kapitel 4.1.2 (S. 31) demonstriert, welche Informationen aus den Umweltindizes EI_{in} und EI_{out} gewonnen werden können. In der Tabelle 5 (S. 36) wurden für die Substanzen, die in den Synthesen von *p*-Methoxyacetophenon (Schema 1, S. 31) verwendet wurden, Belastungsfaktoren zu fünf Effektkategorien zusammengestellt. Der Umweltindex EI_{in} ergab sich aus der Wichtung der Substanzen des Massenindex mit dem substanzspezifischen Q_{input} , der sich aus Ressourceninanspruchnahme (Q_1) und Arbeitsschutz (Q_2)

zusammensetzte. Bei dem Vergleich von Massenindex und Umweltindex EI_{in} (Abbildung 3, S. 37) fielen insbesondere die Lösungsmittel und die Hilfsstoffe bei der Isolierung auf, die am meisten zu den Umweltindizes (76.1 (a), 54.3 (b), 6.0 (c) und 50.4 (d)) beitrugen. In der Synthese a) und d) - das zeigte sich in der Detailansicht (Tabelle 6, S. 37 und Tabelle 7, S. 38) - wirkte sich Diethylether unter den Hilfsstoffen zur Isolierung am meisten aus. Ihm wurde ein Q_{input} von 3.5 zugeordnet, weil ihn seine R-Sätze (Tabelle 5, S. 36), die der Effektkategorie Arbeitsschutz (Kap. 4.1.3.1.2, S. 48) als Wirkkategorie dienen, als hochentzündlich ausweisen, er explosive Peroxide bilden kann und daher einen Q_2 -Wert von 6 besitzt. Der Q_{input} hätte sich daher sogar noch stärker ausgewirkt, wenn die Ressourceninanspruchnahme, die durch den Substanzpreis repräsentiert wird, nicht für die Bildung des Q_{input} herangezogen worden wäre. Die Zusammensetzung des Q_{input} läßt sich mit Hilfe der Detailansicht trennscharf darstellen. Der Substanzpreis ist für alle Substanzen so niedrig, daß Q_1 außer von Iod stets 1 beträgt. Hier zeigt sich also, daß die Möglichkeit gegeben sein sollte, den Algorithmus zur Bildung von Q_1 flexibler gestalten zu können, damit eine Ausdifferenzierung von Substanzen niedrigeren Preisniveaus vorgenommen und die Ressourceninanspruchnahme effektiver in die Beurteilung einbezogen werden kann. Weitere besonders im EI_{in} hervorgehobene Substanzen sind als Lösungsmittel eingesetztes 1,2-Dichlorethan (Synthese b) und Schwefelkohlenstoff (Synthese d) (Tabelle 6, S. 37 und Tabelle 7, S. 38). Bedingt durch ihre sich in den R-Sätzen widerspiegelnde Toxizität und leichte Entzündbarkeit haben sie Q_2 -Werte von 9 und 10 und damit einen Q_{input} von 5 bzw. 5.5. Im Falle der Verwendung von Diethylether gibt EI_{in} im wesentlichen Hinweise auf angemessenen Brand- und Explosionsschutz und bei den Lösungsmitteln 1,2-Dichlorethan und Schwefelkohlenstoff auf Brand- und Expositionsschutz.

Der Umweltindex EI_{out} setzte sich im untersuchten Beispiel der Synthese von *p*-Methoxyacetophenon aus den Effektkategorien Humantoxizität(akut) (Q_3), Humantoxizität(chron.) (Q_4) und Ökotoxikologie (Q_5) zusammen (Tabelle 8, S. 39). Über die Detailansicht erfährt der Benutzer der Software EATOS etwas über die Zusammensetzung des Q_{output} und erhält daher Informationen zum jeweiligen Beitrag der einzelnen Effektkategorien zu Q_{output} , wodurch Trennschärfe in der Markierung der Substanzen mit einem Belastungsfaktor garantiert ist. Durch starke Vergrößerung des Segments 'Lösungsmittel' in der graphischen Ergebniswiedergabe offenbarte der Umweltindex EI_{out}, verglichen mit dem Umweltfaktor, erneut die Lösungsmittel als problematische Substanzen auch des Abfalls (Abbildung 4, S. 39). Die in Tabelle 5 (S. 36) dargestellten Q -Werte der Effektkategorien sind bei 1,2-Dichlorethan und Schwefelkohlenstoff so hoch, daß die Q_{output} -Werte 9 und 7.3 betragen (Tabelle 9, S. 40). Die übrigen Substanzen wirken sich demgegenüber nicht so stark aus. Mit einem hohen Q_{output} -Wert von 5 fällt allerdings Salzsäure in Synthese d) ebenfalls ins Gewicht. Grund ist der MAK-Wert von 8, auf den in der Prioritätenfolge unter den drei Humantoxizitätswirkkategorien an erster Stelle zurückgegriffen wird. Ein MAK-Wert beinhaltet jedoch nicht nur toxikologische Aspekte, sondern setzt sich aus einer umfassenden Bewertung auch von weiteren, nicht näher dargestellten Gesichtspunkten zusammen (vgl. Kap. 4.1.3.2.1.1,

S. 49). Die Bewertung kann - sofern solche Zusatzeinflüsse ausgeschlossen werden sollen - auf ausschließlich toxikologischen Gesichtspunkten durchgeführt werden, wenn kein MAK-Wert eingetragen wird. Dann wird Software-intern automatisch auf die nächste verfügbare Toxizitätswirkkategorie zurückgegriffen – und das ist der LD₅₀-Wert 900 mg / kg, dem nach der vorgegebenen Methode (Kap. 4.1.3.2.1.1, S. 49) ein Q₃-Wert von 2 zugeordnet wird (Tabelle 5, S. 36). Insgesamt würde sich mit Q₅ = 4 ein Q_{output} von 3 ergeben.

Berücksichtigt werden muß, daß Grundlage der vorgestellten Bewertung ganz einfache meist aus Experimenten oder Berechnungen zu speziellen Effekten hervorgehende Wirkkategorien sind, wie z.B. LD₅₀- oder LogPow-Wert. Technisch für spezielle Probleme bereits vorhandene Lösungen oder physikalische Eigenschaften spielen in der Software EATOS zunächst keine Rolle. Beispielsweise sind der Dampfdruck und der Siedepunkt für das Gefährdungspotential entscheidende physikalische Größen. Am Beispiel von Natriumiodid, dem aus Synthese a) hervorgehenden Folgeprodukt des Katalysators, wird diese Tatsache deutlich. Natriumiodid werden ab einer entsprechenden Wirkschwelle teratogene Eigenschaften zugeschrieben. Die Dosis ist für die Toxizität von Bedeutung und ist ein Aspekt des Parameters Exposition in dem bereits zuvor dargestellten Ausdruck Risiko = f(Gefahr, Exposition)^[18b] (vgl. Kap. 2.1, S. 3). Die Software wurde aber für den Zweck entwickelt, in den *frühen* Phasen der Syntheseplanung die Umweltverträglichkeit berücksichtigen zu können, in denen keine Informationen über die Exposition vorhanden sind, weshalb Substanzen hinsichtlich ihrer substanzspezifischen Eigenschaften mit einem entsprechenden Belastungsfaktor Q markiert werden. Im Sinne des Vorsorgeprinzips soll auf die von Stoffen ausgehende potentielle Gefahr, dem ersten Parameter in dieser Funktion, aufmerksam gemacht werden. Bei Natriumiodid kann davon ausgegangen werden, daß es ohne Dampfdruck über den Luftweg nicht gefährlich werden kann. Im Abwasser ist die Konzentration ausgesprochen niedrig, weshalb es nicht von Bedeutung ist, es in der Effektkategorie Q₄ (Humantoxizität(chron.)) als teratogen auszuweisen und daher darauf verzichtet wurde.

Darüber hinaus unterscheiden sich Toxizitätsdaten zu ein und der selben Substanz bisweilen um Größenordnungen (vgl. Kap. 2.2.1, S. 15).^[64] Daher sollte die Entscheidung für einen ausgewählten Wert begründet werden - dafür sind Kommentarfelder vorgesehen - oder die Unsicherheit durch separate Kalkulationen eingebunden werden. Die Möglichkeit des manuellen Eintrags hat den Vorteil, daß Stoffe andere Q-Werte erhalten können, als eigentlich durch ihre Eigenschaften vorgesehen. Zum Beispiel ist Wasser selbst harmlos, kann aber als Abwasser durch problematische Inhaltsstoffe kontaminiert und damit bedenklich sein. Wasser ist nur dann umweltverträgliches Lösungsmittel, wenn problematische Rückstände leicht und vollständig entfernt werden können.^[vgl. 101b] In dem Beispiel der Synthese von *p*-Methoxyacetophenon wurde in der Synthese b) 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel verwendet, das in Kontakt mit dem Waschwasser kommt. Mit dem entstehenden Abwasser gelangen daher gelöste 1,2-Dichlorethan-Reste in die Umwelt, wenn sie nicht in einem Reinigungsschritt entfernt werden. Die Qualität eines solchen Abwassers kann im Umweltindex EI_{out} berück-

sichtigt werden, wenn ihm manuell ein entsprechender Toxizitätswert zugeschrieben wird und somit einen Belastungsfaktor > 1 erhält. Der manuelle Eintrag erweist sich daher in manchen Fällen gegenüber einer automatisierten Datenbanksuche als vorteilhaft, wenn diese ausschließlich nach z.B. Toxizitätsdaten der betreffenden Substanz recherchiert.

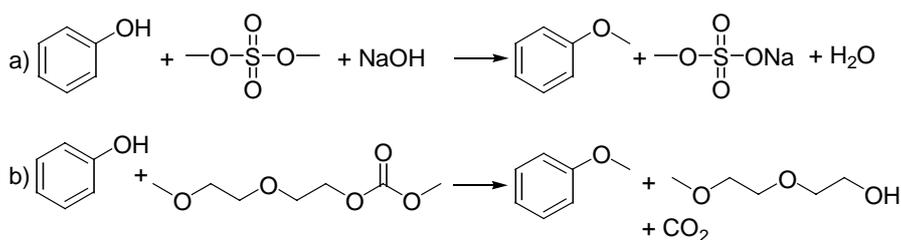
Zu einem weniger eindeutigen Ergebnis als bei der Synthese von *p*-Methoxyacetophenon kommt die Bewertung der Oxidation von Benzoin zu Benzil. Als Oxidationsmittel wird üblicherweise Kupfer(II)sulfat verwendet.^[151] Bei der Gegenüberstellung mit der Oxidation durch Sauerstoff zeigen sich für diese - entgegen der Erwartung - jedoch keine signifikanten Vorteile (Kap. 4.2.3.1, S. 80, Abbildung 17, S. 81). Der Grund liegt in der Verwendung von Lösungsmitteln bei der Reaktion und bei der Aufarbeitung, die durch die Verwendung des homogenen Katalysators erforderlich werden, weil dieser wässrig abgetrennt werden muß. Verbrauchte Wertstoffe, wie z.B. Lösungsmittel, die bei der Aufarbeitung und Isolierung des Produkts in den Prozeß zurückgeführt werden, können bei der Bilanz des Materialumsatzes berücksichtigt werden. Sie können gesondert oder unter ihren Bezeichnungen (Lösungsmittel, Katalysatoren usw.) aufgeführt oder auch ganz ausgeblendet werden (Abbildung 18, S. 82). Im Gegensatz zu den Feststoffabfällen bei der Kupfersulfat-Oxidation können die Lösungsmittel bei der Oxidation mit Sauerstoff bei der Aufarbeitung zurückgewonnen werden, wodurch sich Massenindex, Umweltfaktor und die Umweltindizes signifikant verkleinern.

Verwertbare Koppel- oder Nebenprodukte werden vom Chemiker selbstverständlich ebenfalls genutzt und können als Produkte angezeigt werden. Darüber hinaus kann die gesamte Massenbilanz, statt auf das Zielprodukt, auch auf sämtliche Produkte normiert werden. Die effektive Nutzung von Koppel- und Nebenprodukten läßt sich dadurch auch im Massenindex, im Umweltfaktor und in den Umweltindizes widerspiegeln (vgl. hierzu Kapitel 6.2.2, S. 107).

Die in den Synthesen verwendeten Stoffe sollen entsprechend ihrer qualitativen Eigenschaften - das wird mit der Bildung der Umweltindizes EI_in und EI_out bezweckt - einzig und allein eine Markierung erhalten, die in die quantitative Betrachtung einbezogen werden kann. Diese Markierung wird für alle Substanzen mit der gleichen Methode vorgenommen, um auf der Basis gleicher Voraussetzungen einen Vergleich zu ermöglichen und nutzen zu können. Der Belastungsfaktor Q ist nicht nur ein Indikator für die Umweltbelastung einer Substanz selbst, sondern bindet die in ihm enthaltene Information durch Wichtung von Massendindex und Umweltfaktor, aus der die Umweltindizes EI_in und EI_out hervorgehen, in die Bewertung der Massenbilanz mit ein. Ein Chemiker, der in der Literatur nach Möglichkeiten für die Synthese eines Zielproduktes nach geeigneten Synthesesequenzen, bzw. Synthesen recherchiert, kann sich mit Hilfe der Kennzahlen Massenindex S^{-1} , Umweltfaktor E und die Umweltindizes EI_in und EI_out, statt nur auf die Ausbeuten angewiesen zu sein, an dem Ressourcenverbrauch und der Umweltbelastung orientieren. Diese Kennzahlen, um die Anforderungen der Abbildung 21 (S. 89) zusammenfassend aufzugreifen, fungieren

als Indikatoren, indem sie auf einer breiten wissenschaftlichen Basis durch Trennschärfe, Verständlichkeit und einer bewußtseinsschaffenden Transparenz dem Anwender von Nutzen sind. Die einfache Meßbarkeit der Indikatoren wird durch die Einbettung in die Software gewährleistet. Die Forderung der Agenda 21, "Kriterien und Verfahren zur Prüfung der Umweltverträglichkeit und des Ressourcenverbrauchs während des gesamten Produktzyklus und des Produktionsprozesses" (Agenda 21, Kapitel 4.20) zu entwickeln, erfüllt die Software für die frühe Syntheseplanung. Die graphische Wiedergabe garantiert dabei eine klare Übersicht "Ergebnisse dieser Prüfung sollen in leichtverständlichen Symbolen und sonstigen Hinweisen, die zur Aufklärung von Verbrauchern und Entscheidungsträgern dienen, zur Anwendung kommen." (Agenda 21, Kapitel 4.20)

Eine solche Aufklärung ermöglicht die Software EATOS durch eine objektive Darstellung, die die Massen der beteiligten Stoffe und deren Gefährdungspotentiale quantifiziert. Im folgenden soll die quantitative Überprüfung einer als 'green' bezeichneten Methylierung als Beispiel dafür dienen, daß die Anwendung qualitativer Prinzipien, wie die von P.T. Anastas^[18c] (vgl. Kap. 2.1, S. 6), nicht immer zu einer Optimierung führt und damit nicht ausreicht. Zur Methylierung von Phenol zur Herstellung von Anisol, dem Edukt der zuvor diskutierten Synthese von *p*-Methoxyacetophenon, wird üblicherweise das karzinogene Dimethylsulfat verwendet.^[148] Um auf diese problematische Substanz verzichten zu können, sollte, den Green Chemistry Prinzipien (Kap. 2.1, S. 3) folgend, auf ein verträglicheres *O*-Methylierungsreagenz zurückgegriffen werden. Dimethylcarbonat bietet sich als ungiftige Alternative an. Weil die bei der Verwendung von Dimethylcarbonat üblichen Reaktionsbedingungen besondere apparatetechnische Anforderungen stellen, berichten P. Tundo et al.^[193] von der Möglichkeit, statt Dimethylcarbonat das Derivat Methyl 2-(2-Methoxyethoxy)ethyl Carbonat zu verwenden.



Schema 26 Darstellung von Anisol durch Methylierung von Phenol mit a) Dimethylsulfat^[148] und b) Methyl 2-(2-Methoxyethoxy)ethyl Carbonat^[193]

Der Laborpraxis üblichen Dimethylsulfatverwendung zur Methylierung von Phenol zu Anisol (Abbildung 23a) wurde exemplarisch die angeblich umweltverträgliche Variante von P. Tundo (Abbildung 23b) bilanzierend gegenübergestellt. Wichtungskategorien sind Arbeitssicherheit (Input) und die drei Toxizitätskategorien (Output, jeweils 33 % Anteil).

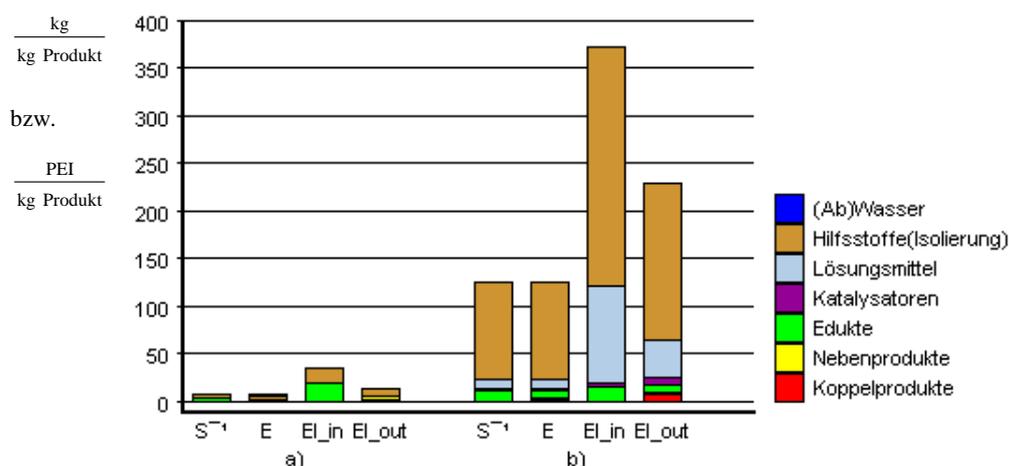


Abbildung 23 Bilanzierung der Synthese a)^[148] und b)^[193] von Anisol aus Schema 26 mit dem Computerprogramm EATOS: Massenindex S^{-1} , Umweltfaktor E und Umweltindizes EI_in und EI_out (PEI = Potential environmental impact)

Während die Synthese a) lösungsmittelfrei durchgeführt werden kann, erfordert die Umsetzung mit dem alternativen Methylierungsreagenz (b) etwa 10 kg Triglym. Augenfällig ist gerade dieses Lösungsmittel, auf dessen Gefahren- bzw. Toxizitätspotential die Umweltindizes hinweisen. Grund: Triglym ($Q_{\text{input}} = 10$, $Q_{\text{output}} = 4$) kann Peroxide bilden und die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen bzw. das Kind im Mutterleib schädigen; es gilt als gesundheitsschädlich (Gefahrensymbol Xn) und ist schwach wassergefährdend (WGK = 1). In den Hilfstoffsegmenten dominiert der Beitrag des zur Extraktion des Produkts erforderlichen Diethylethers. Bemerkenswert sticht in b) außerdem noch die Zunahme der Koppelprodukte im Umweltindex EI_out verglichen mit dem Koppelproduktsegment im Umweltfaktor E hervor. Denn 2-(2-Methoxyethoxy)-ethanol erhält einen Q_{output} von 6, der sich aus seinem Toxizitätspotential zusammensetzt: Gefahrensymbol Xn $\rightarrow Q_3 = 4$, fruchtschädigend $\rightarrow Q_4 = 10$, WGK = 1 $\rightarrow Q_5 = 4$

Darüberhinaus macht sich im Umweltindex EI_out der Synthese b) der Katalysator Kaliumcarbonat ($Q_{\text{output}} = 4$) bemerkbar, weil es gesundheitsschädlich und schwach wassergefährdend ist.

Das Edukt Dimethylsulfat (a), um dessen Ersatz es durch alternative Reagenzien ging, wird im Umweltindex EI_in mit einem $Q_{\text{input}} = 10$ zwar deutlich hervorgehoben, erscheint aber beim Vergleich mit den Indizes der Tundo-Variante b) als die bessere Synthese. Zusammenfassend ausgedrückt ergibt sich: Um Dimethylsulfat zu vermeiden, werden gesundheitsschädliche, fruchtschädigende und wegen der Möglichkeit der Peroxidbildung gefährliche Substanzen verwendet, deren Mengen die der Synthese a) um eine Größenordnung übersteigen und damit eine große Ressourceninanspruchnahme erfordern. Die Synthese b) ist also nur dann eine Alternative, wenn die Verwendung von karzinogenen Substanzen *per se* als knock-out-Kriterium betrachtet wird.

"The new paradigm involves the initiation of serious process design right at the beginning of a project. In fact, following the initial eureka, the first activity should be the development of a flowsheet with material and energy balances, a thermodynamics package, very rough equipment sizings, and a simple economic model. Many guesses and approximations undoubtedly will have to be made in this early flowsheet, but the purpose of this activity is to focus the experimental program as quickly as possible on the critical technical and economic questions regarding the process."^[45]

Somit kommt der Massenbilanzierung nicht nur in der Prozeßplanung eine hohe Bedeutung zu, sondern bereits in den frühen Phasen der Syntheseplanung, in der für die Entwicklung einer Synthesestrategie objektiv die Schwachstellen der *synthetischen* Alternativen offengelegt werden müssen.

Welche Bedeutung haben nun die hier verwendeten Indikatoren, einerseits Massenindex und Umweltfaktor und andererseits die Umweltindizes EI_in und EI_out, untereinander? Die Masse wurde als Leading-Indikator bezeichnet: *"Our studies generally indicate that mass and energy appear to be good leading indicators of overall environmental impact, although toxicity metrics are still in great need."*^[50] Damit ist gemeint, daß sich alle Umweltprobleme, die auch aus den substanzinhärenten Eigenschaften resultieren, einfach dadurch minimiert werden können, wenn allein die umgesetzten Massen reduziert werden. Denn weniger Lösungsmittel bedeuten weniger wiederzugewinnendes Material und weniger Emissionen und damit weniger Energieverbrauch und CO₂-Produktion. Diese Argumentationskette gilt ebenso für alle anderen Effektkategorien. Darüber hinaus ist es aber hilfreich - und dafür bietet die Software ein Konzept - , problematische Substanzen frühzeitig zu identifizieren und gezielt Alternativen oder Lösungen zu finden. Als bedeutend hervorzuheben ist, daß das Konzept auf Basis einer transparenten Darstellung einfach und schnell für die Syntheseplanung anwendbar ist, denn *"Several methods at different levels may be necessary for the evaluation. For ordinary chemists and chemical engineers involved in R & D, an easily applicable method is desirable."*^[26]

Die im Kennzahlkonzept der Software EATOS integrierten Indikatoren können ohne Kostenaufwand angewendet werden und sollen ein Vorschlag für jeden präparativ arbeitenden Chemiker sein, der mit diesem Werkzeug in Forschung und Lehre von vornherein die Schonung der Ressourcen und die Umweltverträglichkeit im Blick halten kann. Die vielseitigen Darstellungen der Synthesedaten konnten in dieser Arbeit nicht in allen Variationen behandelt und beschrieben werden. Der sich aus ihnen ableitbare Informationsreichtum wird sich aber beim Umgang dem Benutzer erschließen.

Durch eine verbreitete Anwendung der Software - einen Anfang wird das von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderte Projekt zur Erstellung eines neuen Praktikumsbuches machen - wird eine Datenbank schnell aufgebaut, die Nutzer untereinander austauschen können.

Nun ist es von Interesse, inwieweit sich die bisher in Einzeluntersuchungen zu speziellen Synthesen gewonnenen Aussagen unter Anwendung der entwickelten Konzepte auf Standardreaktionen der organischen Chemie verallgemeinern lassen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

6.1.1 Analytische Verfahren und Geräte

6.1.1.1 ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden mit den Geräten AM 300 oder ARX 500 der Firma Bruker, Karlsruhe aufgenommen. Die Meßfrequenzen betragen 300.1 bzw. 500.1 MHz (¹H-NMR) und 75.5 bzw. 125.8 MHz (¹³C-NMR). Als Lösungsmittel wurde CDCl₃ verwendet, wenn nicht anders angegeben. Für die ¹H-NMR-Spektren wurde TMS ($\delta = 0.0$ ppm) als interner Standard verwendet, bei den ¹³C-Spektren wurde auf CDCl₃ geeicht ($\delta = 77.0$ ppm) oder ebenfalls das TMS-Signal verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben, die Kopplungskonstanten in Hertz (Hz).

6.1.1.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden entweder mit einem Finnigan MAT 212 oder einem Finnigan MAT 95 Massenspektrometer aufgenommen. GC-MS Messungen (DB 5 Kapillarsäule) erfolgten mit einem Finnigan MAT 95 Massenspektrometer.

6.1.1.3 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden mit einem Melt-Temp.-Gerät der Firma Laboratory Devices gemessen und sind nicht korrigiert.

6.1.1.4 Brechungsindizes

Die Brechungsindizes wurden an einem Zeiss-Abbé Refraktometer bestimmt.

6.1.1.5 Elementaranalysen

Die Durchführung der Elementaranalysen erfolgte an der Universität Oldenburg mit einem C,H,N-Analysator der Firma Fisons Instruments (FA 1108).

6.1.1.6 Säulenchromatographie

Die säulenchromatographischen Trennungen erfolgten an Kieselgel 60 (63 - 200 μm) der Firma Merck. Säulendurchmesser sowie Füllhöhe (eingesetzte Menge an Kieselgel) der verwendeten Säule wurden dem jeweiligen Trennproblem angepaßt.

6.1.1.7 Dünnschichtchromatographie

Die säulenchromatographischen Trennungen, sowie gegebenenfalls die Reaktionsabläufe, wurden dünn-schichtchromatographisch auf Kieselgel-beschichteten Fertigfolien Merck 60F verfolgt. Die Detektion erfolgte durch Anfärben.

Anfärbereagenz 1: 10%ige wässrige H_2SO_4

Anfärbereagenz 2: 300ml Wasser, 3.3g $CeSO_4$, 8.3g Ammoniumheptamolybdat, 33ml H_2SO_4 .

6.1.1.8 Gaschromatographie

Die gaschromatographische Auswertung von Synthesen erfolgte unter Verwendung eines Fractovap (4160 Series) der Firma Carlo Erba, Montedison Group, mit Flammenionisationsdetektor und einer 25 m DB 1 Quarzkapillare der Firma J&W Scientific mit 0.25 mm Innendurchmesser. Als Trägergas diente Wasserstoff (Trägergasstrom ca. 3 ml/min). Die Auswertung erfolgte mit einem Integrator der Firma Hewlett Packard. Ergebnisse aus der Integration wurden nicht auf einen internen Standard bezogen, sondern unverändert angegeben.

6.1.1.9 Atom-Absorptionsspektroskopie

Die Atom-Absorptionsspektroskopie wurde mit einem Gerät der Firma Hitachi Typ 180-70 mit einer Luft-Acetylen-Flamme durchgeführt.

6.1.2 Annahmen zu den mit EATOS bestimmten Kennzahlen

Den in dieser Arbeit mit dem Computerprogramm EATOS erstellten Bilanzierungen liegen die jeweiligen experimentellen Daten aus dem experimentellen Teil zugrunde oder wurden aus der angegebenen Literatur übernommen. Nicht immer wurden für alle eingesetzten Substanzen Mengen angegeben. Deshalb mußten Annahmen getroffen werden, um eine Bilanzierung durchführen zu können. Im Falle von Datenmangel wurde daher einheitlich von den in Kap. 6.1.2.1 wiedergegebenen Annahmen ausgegangen. Zu Annahmen zu den Materialkosten siehe Kap. 6.1.2.2.

6.1.2.1 Mengen an Rohstoffmaterialien

Extraktion: 300 ml Lösungsmittel / Liter wäßriges Medium

Waschwasser: 300 ml Wasser / Liter Lösungsmittel

Wasch-Salzlösung: 100 ml Elektrolytlösung / Liter Lösungsmittel

Trockenmittel: 20 g Trockenmittel / Liter zu trocknende Substanz

Materialien für eine säulenchromatographische Abtrennung des Produktes wurden nicht berücksichtigt.

Bei Wasserdampfdestillationen wurde angenommen, daß etwa 5 mal soviel Wasser benötigt wie Produkt erzeugt wird.

Waschen eines Feststoffs im Büchnertrichter erfolgt mit etwa der gleichen Menge Wasser oder Lösungsmittel.

6.1.2.2 Preise der Rohstoffmaterialien

Die Kosten der Substanzpreise wurden bis auf wenige Ausnahmen dem Aldrich-Katalog 99/01 und 00/01 entnommen. Bei mehreren Angeboten zur selben Substanz wurde das billigste gewählt.

6.1.3 Literaturquellen für toxikologische Daten

Die Recherche von toxikologischen Daten erfolgte mit abnehmenden Anteil aus den folgenden Quellen:

- U. Welzbacher, Gefahrstoffe, Datenblätter, Vorschriften, Arbeitshilfen, Stand Juni **1999**, WEKA Fachverlag für technische Führungskräfte GmbH, Grundwerk **1987**, ISBN 3-8111-6550-X.
- Sorbe-Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe **1983** (Erg. Lfg. 4/99), ISBN 3-60773061-4.
- Daten der Firma Merck unter
<http://www.merck.de/english/services/chemdat/index.htm>
- G. Rippen, Handbuch Umweltchemikalien, ecomed verlagsgesellschaft mbH, **1984**, Justus-von Liebig Str. 1, 8910 Landsberg/Lech, Redaktioneller Stand April **1999**, 46. Erg. Lfg., ISBN 3-609-73210-5.
- The Sigma Aldrich Library of Chemical Safety Data Ed.II, Robert E. Lenga, Vol 1, **1988**, ISBN 0-941633-16-0.
- Kirk Orthmer, Encyclopedia of chemical technology, Third Edition, John Wiley & Sons 1978, ISBN 0-471-02037-0.
- Hommel, Handbuch der gefährlichen Güter, Springer Verlag **1980**, ISBN 3-540-09352-4.

6.2 Computerprogramm EATOS

6.2.1 Bedienungsanleitung

Zu dem Computerprogramm EATOS wurde eine Bedienungsanleitung geschrieben, in der die Eingabe von Synthesen am Beispiel der Synthese von *p*-Methoxyacetophenon schrittweise erklärt wird. Sie befindet sich im Anhang I (Kap. 0, S. 155)

6.2.2 Berechnungsgrundlage in EATOS

Die Software EATOS formiert Synthesedaten (Stöchiometrie, Ausbeute, Substanzmengen, Dichte usw.) und substanzspezifische Daten zur Toxizität, Akkumulation usw. (LD₅₀-, BCF- usw. Werte) zu differenzierbaren Kennzahlen und stellt diese anschaulich dar. Im Kapitel Wichtungskategorien (Kap. 4.1.3, S. 44) wurde bereits die Bildung des substanzspezifischen Belastungsfaktors Q erläutert. Mit diesem Belastungsfaktor werden der Massenindex S^{-1} und der Umweltfaktor E gewichtet und damit die Umweltindizes EI_{in} und EI_{out} erhalten. In diesem Kapitel wird dargestellt, wie die Software S^{-1} und E aus den vom Benutzer eingegebenen Daten ermittelt. Der Massenindex S^{-1} setzt sich aus der Summe aller in die Synthese und in die Aufarbeitung zur Isolierung des Produktes eingehenden auf das Produkt bezogenen Substanzen zusammen. Der Umweltfaktor E besteht analog aus allen aus der Synthese hervorgehenden auf das Produkt bezogenen Substanzen, die nicht das Produkt darstellen. Die Massen der beteiligten Substanzen werden, um eine einheitliche Basis für alle zu vergleichenden Synthesen zu haben, ins Verhältnis zum Produkt gesetzt. Durch Division der Substanzmassen durch das Produkt werden sie also normiert. Beispiel: Für die in einer Synthese verwendete Menge eines Lösungsmittels - es sei allgemein mit der Abkürzung 'Solv' bezeichnet - wird die Rohstoffmenge wie folgt bestimmt:

$$S_{\text{Solv}}^{-1} = \frac{m_{\text{Solv.}}}{m_{\text{p}}}$$

mit m_{Solv} = Masse des Lösungsmittels Solv, m_{p} = Masse Produkt. S_{Solv}^{-1} ist daher der Anteil des Lösungsmittels Solv am gesamten Rohstoffeinsatz, d.h. am Massenindex S^{-1} . Analog wird dies Berechnung für alle Substanzen durchgeführt. Entsprechend Einsatzzweck werden die erhaltenen Werte in die Klassen Edukte, Katalysatoren, Lösungsmittel und Hilfsstoffe gruppiert. Demnach gilt:

$$S^{-1} = \sum_i S_{\text{S}_i}^{-1} + \sum_j S_{\text{Cat.}_j}^{-1} + \sum_k S_{\text{Solv.}_k}^{-1} + \sum_m S_{\text{Aux}_m}^{-1}$$

mit S = Substrate (Edukt), Cat. = Catalyst (Katalysator), Solv = Solvent (Lösungsmittel), Aux = Auxiliary (Hilfsstoff), wobei i, j, k und m die Anzahl der Stoffe darstellen. In der Software wurde berücksichtigt, daß in der Regel keine Reinstoffe verwendet werden. Weitere Inhaltsstoffe sind gewöhnlich Verunreinigungen. Sind diese bekannt, können sie und - durch Angabe der Reinheit - ihr Anteil am Gemisch ebenfalls angegeben

werden. Oft werden aber auch Substanzgemische eingesetzt, bei denen kein Inhaltsstoff als Verunreinigung bezeichnet werden kann - beispielsweise eine konzentrierte wäßrige NaCl-Lösung oder eine 48%ige Lösung von HBr in Essigsäure. In diesen Fällen muß der eingetragene 'Weitere Inhaltsstoff' mit 'Water' (Wasser) oder 'Miscellaneous' (Verschiedenes/Sonstiges) bezeichnet werden. Diese Kategorien werden ebenfalls separat aufgetragen. Analog verhält es sich mit den Hilfsstoffen, die entsprechend der vier Massenbilanzbereiche in der Reaktion, Isolierung, Abfallvorbehandlung und Abfallbehandlung eingesetzt werden. Demnach bildet sich der Massenindex wie folgt:

$$S^{-1} = \sum_i S_{Si}^{-1} + \sum_j S_{Cat j}^{-1} + \sum_k S_{Solv.k}^{-1} + \sum_x S_{Miscell x}^{-1} + \sum_y S_{Imp y}^{-1} \\ + \sum_m S_{Aux (R) m}^{-1} + \sum_n S_{Aux (I) n}^{-1} + \sum_o S_{Aux (WPT) o}^{-1} + \sum_p S_{Aux (WT) p}^{-1} + \sum_w S_{Water w}^{-1}$$

mit Miscell = Miscellaneous (Sonstiges), Imp = Impurity (Verunreinigung) und den Massenbilanzbereich-Bezeichnungen R = Reaction, I = Isolation (Isolierung), WPT = Waste pretreatment (Abfallvorbehandlung) und WT = Waste treatment (Abfallbehandlung)

Entsprechend lautet die Summe zur Bildung des Umweltfaktors E unter Berücksichtigung der Klassen Koppelprodukt, Nebenprodukt und Nebenprodukt aus dem Katalysator wie folgt:

$$E = \sum_q E_{CP q} + \sum_r E_{BP r} + \sum_i E_{Si} + \sum_j E_{Cat j} + \sum_s E_{BP(cat) s} + \sum_k E_{Solv.k} + \sum_x E_{Miscell x} + \sum_y E_{Imp y} \\ + \sum_m E_{Aux (R) m} + \sum_n E_{Aux (I) n}^{-1} + \sum_o E_{Aux (WPT) o} + \sum_p E_{Aux (WT) p} + \sum_w E_{Water w}$$

mit CP = Coupled product (Koppelprodukt), BP = By-product (Nebenprodukt), BP(cat) = By-product resulting from catalyst (Nebenprodukt, das aus dem Katalysator hervorgeht). Edukt S taucht durch Eduktüberschüsse und nicht umgesetztes Edukt auch im Umweltfaktor auf. Falls bekannt, können darüber hinaus Angaben zu rückführbaren Mengen oder Emissionen gemacht werden, so daß noch die Ausdrücke $\sum_u E_{Recycle u}$ und

$$\sum_v E_{Emission v} \left(\text{z.B.} = \frac{m(e)_{Solv 1} + m(e)_{Solv 2} + m(e)_{Aux 1}}{m_p} \right) \text{hinzuzufügen sind, die auch im}$$

Massenindex S^{-1} auftauchen ($m(e)$ ist die Masse der Emission). Aus dem in der Klammer angegebenen Beispiel soll deutlich werden, daß die in der Synthese frei werdenden Emissionen - das gilt auch für die rückführbaren Mengen - aller Klassen zusammen dargestellt werden.

Das Produkt selbst gehört nicht zum Umweltfaktor E, weil es nicht dem Abfall zugeschrieben wird. Dennoch kann es angezeigt werden. Die in Form eines Säulendiagramms dargestellten Substanzen fußen in diesem Fall auf dem darunter angegebenen Produkt und bilden mit ihm zusammen den Output der Synthese bzw. -sequenz. Verwertbare (useful, kurz usef.) Koppel- und Nebenprodukte können ebenfalls angezeigt werden und befinden sich dann im Segment Produkt und nicht mehr im Segment

Koppel- oder Nebenprodukt. Die Summe der Produkte beträgt damit nicht mehr $\frac{m_p}{m_p} = 1$, sondern $\frac{m_p + m(\text{usef.})_{CP} + m(\text{usef.})_{BP}}{m_p} > 1$.

Sollen die nützlichen (usef.) Koppel- oder Nebenprodukte bei der Bildung des Massenindex und des Umweltfaktors berücksichtigt werden, dann wird nicht nur auf das Zielprodukt normiert, sondern auf alle nützlichen Produkte. Dann vermindern sich jeweils die einzelnen S^{-1} -Werte, wie erneut am Beispiel des Lösungsmittels 'Solv' demonstriert wird:

$$S_{\text{Solv}}^{-1} = \frac{m_{\text{Solv.}}}{m_p + m(\text{usef.})_{CP} + m(\text{usef.})_{BP}}. \text{ Dann gilt: } \frac{m_p + m(\text{usef.})_{CP} + m(\text{usef.})_{BP}}{m_p + m(\text{usef.})_{CP} + m(\text{usef.})_{BP}} = 1 \text{ für}$$

die Produkte. Für diesen Fall sei nebenbei erwähnt, daß die Berechnungsgrundlage zur Bestimmung der Atomselektivität AS um das/die nützliche/n Koppelprodukt/e erweitert wird.

$$\text{Statt } AS = \frac{\text{coef}_p \cdot MW_p}{\sum_i \text{coef}_{S_i} \cdot MW_{S_i}} \text{ gilt dann } AS = \frac{\text{coef}_p \cdot MW_p + \sum_{q'} \text{coef}_{CPq'} \cdot MW_{CPq'}}{\sum_i \text{coef}_{S_i} \cdot MW_{S_i}}$$

q' ist die Anzahl aller als nützlich bezeichneten Koppelprodukte, wobei $q' \leq q$ (q = Anzahl aller Koppelprodukte der stöchiometrischen Synthesegleichung)

Im folgenden wird dargestellt, wie aus den Angaben des Benutzers die soeben genannten Massen berechnet werden. Dazu werden die Klassen Edukt, Produkt, Koppelprodukt, Nebenprodukte, Katalysator, Nebenprodukt aus dem Katalysator, Lösungsmittel, Hilfsstoffe und Weitere Inhaltsstoffe unterschieden, in denen jeweils ebenfalls die Bestimmung der rückführbaren Mengen und Emissionen angegeben wird. Diese können, falls der Benutzer sie separat betrachten möchte, gesondert dargestellt werden. Für jede Klasse werden im folgenden die Berechnungen prinzipiell für eine Substanz dargestellt.

6.2.2.1 Edukt (Substrate)

Masse des verunreinigten Edukts (Mass of impure substrate)

$$m_{S(\text{imp})} = \text{Qu}[\text{g}]_S = \text{Qu}[\text{mol}]_S \cdot \text{MW}_S \cdot \frac{100}{\text{Py}_S} = \text{Qu}[\text{mL}]_S \cdot d_S \quad [\text{g}] \quad (1)$$

Masse des reinen Edukts (Mass of pure substrate)

$$m_S = m_{S(\text{imp})} \cdot \frac{\text{Py}_S}{100} \quad [\text{g}] \quad (2)$$

Mol Edukt (Mole of substrate)

$$\text{mol}_S = \frac{m_S}{\text{MW}_S} (= \text{Qu}[\text{mol}]_S) \quad [\text{mol}] \quad (3)$$

Mol Schlüsseledukt, normiert auf die stöchiometrische Gleichung (Mole of key-substrate normalized referring to the stoichiometric equation)

$$\text{mol}(\text{norm})_{S^*} = \frac{\text{mol}_{S^*}}{\text{coef}_{S^*}} \quad [\text{mol}] \quad (4)$$

Masse rückgewonnenen Edukts (Mass of recycled substrate)

$$\begin{aligned} m(r)_S &= \text{Qu}(r)[\text{g}]_S = \frac{\text{Qu}(r)[\%]_S}{100} \cdot m_S \quad [\text{g}] \quad (5) \\ &= \text{Qu}(r)[\text{mol}]_S \cdot \text{MW}_S = \text{Qu}(r)[\text{mL}]_S \cdot d_S \end{aligned}$$

Masse emittierten Edukts (Mass of emitted substrate)

$$m(e)_S = \text{Qu}(e)[\text{g}]_S = \frac{\text{Qu}(e)[\%]_S}{100} \cdot m_S \quad [\text{g}] \quad (6)$$

Masse des Eduktüberschusses (Mass of substrate excess)

$$m(\text{exc})_S = m_S - \text{mol}(\text{norm})_{S^*} \cdot \text{coef}_S \cdot \text{MW}_S \cdot \frac{\text{conv}_S}{100} - m(r)_S - m(e)_S \quad [\text{g}] \quad (7)$$

Abbreviations for data given by user

MW_S = Molecular weight of substrate [g/mol]

$coef_S$ = stoichiometric coefficient of substrate in synthesis [-]

$Qu[mol]_S$ = Quantity of substrate [mol]

$Qu[g]_S$ = Quantity of (impure) substrate [g]

$Qu[mL]_S$ = Quantity of (impure) substrate [mL]

$Qu(r)[g]_S$ = Quantity of recycled substrate [g]

$Qu(r)[\%]_S$ = Quantity of recycled substrate [%]

$Qu(r)[mol]_S$ = Quantity of recycled substrate [mol]

$Qu(r)[mL]_S$ = Quantity of recycled substrate [mL]

$Qu(e)[g]_S$ = Quantity of emitted substrate [g]

$Qu(e)[\%]_S$ = Quantity of emitted substrate [%]

Py_S = Purity of substrate [%]

d_S = Density [g/cm³]

conv. = Conversion of (key-)substrate [%]

Abbreviations for calculated data

S = Substrate

S* = Key-substrate

$m_{S(imp)}$ = Mass of impure substrate [g]

m_S = Mass of substrate [g]

$m(r)_S$ = Mass of recycled substrate [g]

$m(e)_S$ = Mass of emitted substrate [g]

$m(exc)_S$ = Excess mass of substrate excess [g]

mol_S = Mole of substrate [mol]

$mol(norm)_{S^*}$ = Mole of key-substrate normalized referring to the stoichiometric equation [mol]

6.2.2.2 Produkt (Product)

Masse des isolierten Produkts (Mass of product (isolated))

$$m_p = Qu[g]_p = \frac{Qu[\%]_p}{100} \cdot \text{mol(norm)}_{S^*} \cdot \text{coef}_p \cdot MW_p = Qu[\text{mol}]_p \cdot MW_p \quad [\text{g}] \quad (8)$$

Masse des Produkts entsprechend der gaschromatographischen Untersuchung (Mass of product (gaschromatographic))

$$m(\text{gc})_p = \frac{Qu(\text{gc})[\%]_p}{100} \cdot \text{mol(norm)}_{S^*} \cdot \text{coef}_p \cdot MW_p \quad [\text{g}] \quad (9)$$

Ausbeute des isolierten Produkts (Yield of isolated product)

$$\text{Yield}_p = Qu[\%]_p = \frac{m_p \cdot 100}{\text{mol(norm)}_{S^*} \cdot \text{coef}_p \cdot MW_p} \quad [\%] \quad (10)$$

Ausbeute des Produkts entsprechend gaschromatographischer Untersuchung (Yield of product (gaschromatographic))

$$\text{Yield}(\text{gc})_p = Qu(\text{gc})[\%]_p \quad [\%] \quad (11)$$

Emittierte Produktmasse (Mass of emitted product)

$$m(e)_p = Qu(e)[g]_p = \frac{Qu(e)[\%]_p}{100} \cdot \text{mol(norm)}_{S^*} \cdot \text{coef}_p \cdot MW_p \quad [\text{g}] \quad (12)$$

Emittiertes Produkt prozentual zur theoretischen Ausbeute (Emitted product [%])

$$\text{Yield}(e)_p = Qu(e)[\%]_p = \frac{m(e)_p \cdot 100}{\text{mol(norm)}_{S^*} \cdot \text{coef}_p \cdot MW_p} \quad [\%] \quad (13)$$

Produktverlust (Mass of product loss)

$$m(\text{loss})_p = \frac{\text{Yield}(\text{gc})_p - \text{Yield}_p - \text{Yield}(e)_p}{100} \cdot \text{mol(norm)}_{S^*} \cdot \text{coef}_p \cdot MW_p \quad [\text{g}] \quad (14)$$

Anteil des gewünschten Isomers am Isomerengemisch (Target isomers' (P*) portion of product isomers)

$$r_{P^*} = Qu(\text{er, dr})[\%]_{P^*} = \frac{Qu(\text{ee})[\%]_{P^*} + 100}{2} \quad [\%] \quad (14)$$

Masse des gewünschten Isomers (Mass of target product isomer P* of isolated product mixture)

$$m_{P^*} = m_p \cdot \frac{r_{P^*}}{100} \quad [\text{g}] \quad (15)$$

Masse des unerwünschten Isomers (Mass of product isomer Pi of isolated product mixture)

$$m_{P_i} = m_P \cdot \frac{100 - r_{P^*}}{100} \quad [\text{g}] \quad (16)$$

Masse des gewünschten Isomers entsprechend gaschromatographischer Untersuchung
(Mass of target product isomer P* of product mixture (gaschromatographic))

$$m(\text{gc})_{P^*} = m(\text{gc})_P \cdot \frac{r_{P^*}}{100} \quad [\text{g}] \quad (17)$$

Masse des unerwünschten Isomers entsprechend gaschromatographischer Untersuchung
(Mass of isomer Pi of product mixture (gaschromatographic))

$$m(\text{gc})_{P_i} = m(\text{gc})_P \cdot \frac{100 - r_{P^*}}{100} \quad [\text{g}] \quad (18)$$

Abbreviations for data given by user

MW_P = Molecular weight of product [g/mol]

coef_P = stoichiometric coefficient of product in synthesis [-]

$Qu[\text{mol}]_P$ = Quantity of recovered product [mol] (= isolated yield)

$Qu[\text{g}]_P$ = Quantity of recovered product [g] (= isolated yield)

$Qu[\%]_P$ = Quantity of recovered product [%] (= isolated yield)

$Qu(\text{gc})[\%]_P$ = Quantity(GC) of product [%] (= gaschromatographic yield)

$Qu(\text{e})[\text{g}]_P$ = Quantity of emitted product [g]

$Qu(\text{e})[\%]_P$ = Quantity of emitted product [%] (referring to stoichiometric maximum quantity)

$Qu(\text{er,dr})[\%]_{P^*} : Qu(\text{er,dr})[\%]_{P_i}$ = Enantiomeric or diastereomeric ratio of product isomers; P* = Target isomer, Pi = Product isomer

$Qu(\text{ee})[\%]_{P^*}$ = Enantiomeric excess of target isomer P*

Abbreviations for calculated data

P = Product

m_P = Mass of isolated product [g]

$m(\text{gc})_P$ = Mass of product (gaschromatographic)

$m(\text{e})_P$ = Mass of emitted product [g]

$m(\text{loss})_P$ = Mass of product loss [g]

$\text{Yield}(\text{gc})_P$ = Gaschromatographic yield of product [%]

Yield_P = Isolated yield of product [%]

$\text{Yield}(e)_P$ = Emitted product [%] (referring to stoichiometric maximum quantity)

r_{P^*} = Target isomers' (P^*) portion of product isomers (ratio) [%]

m_{P^*} = Mass of target product isomer [g]

m_{P_i} = Mass of product isomer [g]

$m(\text{gc})_{P^*}$ = Mass of target product isomer P^* of product mixture (gaschromatographic) [g]

$m(\text{gc})_{P_i}$ = Mass of isomer P_i of product mixture (gaschromatographic) [g]

6.2.2.3 Koppelprodukt (Coupled product)

Masse des Koppelprodukts (Mass of coupled product)

$$m_{\text{CP}} = \frac{\text{Yield}(\text{gc})_{\text{P}}}{100} \cdot \text{mol}(\text{norm})_{\text{S}^*} \cdot \text{coef}_{\text{CP}} \cdot \text{MW}_{\text{CP}} \quad [\text{g}] \quad (19)$$

Masse des isolierten nützlichen Koppelprodukts (Mass of recovered coupled product being useful)

$$\begin{aligned} m(\text{usef.})_{\text{CP}} &= \text{Qu}[\text{g}]_{\text{CP}} = \text{Qu}[\text{mol}]_{\text{CP}} \cdot \text{MW}_{\text{CP}} = \text{Qu}[\text{mL}]_{\text{CP}} \cdot d_{\text{CP}} \quad [\text{g}] \quad (20) \\ &= \text{mol}(\text{norm})_{\text{S}^*} \cdot \text{coef}_{\text{CP}} \cdot \text{MW}_{\text{CP}} \cdot \frac{\text{Qu}[\%]_{\text{CP}}}{100} \end{aligned}$$

Masse des emittierten Koppelprodukts (Mass of emitted coupled product)

$$m(\text{e})_{\text{CP}} = \text{Qu}(\text{e})[\text{g}]_{\text{CP}} = \frac{\text{Qu}(\text{e})[\%]_{\text{CP}}}{100} \cdot \text{mol}(\text{norm})_{\text{S}^*} \cdot \text{coef}_{\text{CP}} \cdot \text{MW}_{\text{CP}} \quad [\text{g}] \quad (21)$$

Masse des Koppelproduktverlustes (Mass of coupled product loss)

$$m(\text{loss})_{\text{CP}} = m_{\text{CP}} - m(\text{usef.})_{\text{CP}} - m(\text{e})_{\text{CP}} \quad [\text{g}] \quad (22)$$

Abbreviations for data given by user

CP = Coupled product

MW_{CP} = Molecular weight of coupled product [g/mol]

coef_{CP} = stoichiometric coefficient of coupled product in synthesis [-]

Qu[mol]_{CP} = Quantity of recovered coupled product [mol]

Qu[g]_{CP} = Quantity of recovered coupled product [g]

Qu[mL]_{CP} = Quantity of recovered coupled product [mL]

Qu[%]_{CP} = Quantity of recovered coupled product [%] (referring to stoichiometric maximum quantity)

Qu(e)[g]_{CP} = Quantity of emitted coupled product [g]

Qu(e)[%]_{CP} = Quantity of emitted coupled product [%] (referring to stoichiometric maximum quantity)

d_{CP} = Density [g/cm³]

Abbreviations for calculated data

m_{CP} = Mass of coupled product [g]

m(usef.)_{CP} = Mass of useful coupled product [g]

m(e)_{CP} = Mass of emitted coupled product [g]

m(loss)_{CP} = Mass of coupled product loss

6.2.2.4 Nebenprodukte (By-products)

Masse aller Nebenprodukte (Mass of by-products)

$$\begin{aligned}
m_{\text{BP}} &= \text{mol}(\text{norm})_{\text{S}^*} \cdot \text{coef}_p \cdot \text{MW}_p \cdot \frac{100 - \text{Yield}(\text{gc})_p}{100} \\
&+ \sum_q \text{mol}(\text{norm})_{\text{S}^*} \cdot \text{coef}_{\text{CP}q} \cdot \text{MW}_{\text{CP}q} \cdot \frac{100 - \text{Yield}(\text{gc})_{\text{CP}q}}{100} \\
&- \text{mol}(\text{norm})_{\text{S}^*} \cdot \text{coef}_p \cdot \text{MW}_p \cdot \frac{100 - \text{conv.}}{100} \\
&- \sum_q \text{mol}(\text{norm})_{\text{S}^*} \cdot \text{coef}_{\text{CP}q} \cdot \text{MW}_{\text{CP}q} \cdot \frac{100 - \text{conv.}}{100} \\
&= \text{mol}(\text{norm})_{\text{S}^*} \cdot \frac{\text{conv.} - \text{Yield}(\text{gc})_p}{100} \cdot \left(\text{coef}_p \cdot \text{MW}_p + \sum_q \text{coef}_{\text{CP}q} \cdot \text{MW}_{\text{CP}q} \right) \quad [\text{g}] \quad (23)
\end{aligned}$$

Masse eines bekannten Nebenprodukts (Mass of known by-product)

$$m(\text{known})_{\text{BP}} = \text{Qu}[\text{g}]_{\text{BP}} = \text{Qu}[\text{mol}]_{\text{BP}} \cdot \text{MW}_{\text{BP}} = \text{Qu}[\text{mL}]_{\text{BP}} \cdot d_{\text{BP}} \quad [\text{g}] \quad (24)$$

Masse der unbekanntenen Nebenprodukte (Mass of unknown by-products)

$$m(\text{unknown})_{\text{BP}} = m_{\text{BP}} - \sum_r m(\text{known})_{\text{BP}r} - \sum_{\text{s}'} m_{\text{BP}(\text{cat})\text{BP} \text{s}'}, \quad [\text{g}] \quad (25)$$

Dabei macht $m_{\text{BP}(\text{cat.})\text{BP}}$ den Teil der Masse der Folgeprodukte aus dem Katalysator aus, der bedingt durch die stöchiometrische Umsetzung des Katalysators nicht aus der Masse des Katalysators stammen kann. Daher wird für die Bildung dieser die Katalysatormenge übersteigende Masse an Katalysatorfolgeprodukt (und auch nur in dem Fall, daß $m_{\text{BP}(\text{cat.})\text{BP}} > 0$) Masse aus den unbekanntenen Nebenprodukten bereitgestellt. (Vgl. Kap. 6.2.2.6, S. 122) Beispiel: Wird als Katalysator eingesetztes Iod unter Angabe des Verhältnisses der stöchiometrischen Koeffizienten zu NaI umgesetzt ($\text{I}_2 \rightarrow 2 \text{NaI}$), dann wird die nötige überschüssige Masse für zwei Natriumatome aus den unbekanntenen Nebenprodukten bereitgestellt. Steht diese Masse nicht zur Verfügung, erscheint eine Fehlermeldung.

Aufteilung der Masse der unbekanntenen Nebenprodukte entsprechend der prozentualen Verteilung der Edukte (Fragmentation of mass of unknown by-products into the percental distribution of substrates)

$$m(\text{unknown})_{\text{BP}} = \sum_i m(\text{unknown}(\text{S}_i))_{\text{BP}} \quad [\text{g}] \quad (26)$$

mit

$$m(\text{unknown}(S_i))_{BP} = \frac{\text{coef}_{\cdot S_i} \cdot MW_{S_i} \cdot m(\text{unknown})_{BP}}{\sum_i \text{coef}_{\cdot S_i} \cdot MW_{S_i}} \quad [\text{g}] \quad (27)$$

Diese künstliche Aufteilung der Masse der unbekanntenen Nebenprodukte wird vorgenommen, weil deren Wichtung mit der Qualität der Edukte abgeschätzt wird. Also wird $m(\text{unknown}(S_i))_{BP}$ genauso gewichtet wie m_{S_i} .

Abbreviations for data given by user

BP = By-product

MW_{BP} = Molecular weight of by-product [g/mol]

$Qu[\text{mol}]_{BP}$ = Quantity of recovered by-product [mol]

$Qu[\text{g}]_{BP}$ = Quantity of recovered by-product [g]

$Qu[\text{mL}]_{BP}$ = Quantity of recovered by-product [mL]

d_{BP} = Density [g/cm³]

Abbreviations for calculated data

m_{BP} = Mass of by-product [g]

$m(\text{known})_{BP}$ = Mass of known by-product [g]

$m(\text{unknown})_{BP}$ = Mass of unknown by-products [g]

$m(\text{unknown}(S_i))_{BP}$ = Mass of unknown by-product being assigned to substrate i [g]

$m_{BP(\text{cat.})_{BP}}$ = Mass of unknown by-products provided for mass of by-products resulting from catalyt. (Kap. 6.2.2.6, S. 122)

6.2.2.5 Katalysator (Catalyst)

Masse des verunreinigten Katalysators (Mass of impure catalyst)

$$\begin{aligned}
 m_{\text{Cat(Imp)}} &= \text{Qu}[\text{g}]_{\text{Cat.}} = \text{Qu}[\text{mol}]_{\text{Cat.}} \cdot \text{MW}_{\text{Cat.}} \cdot \frac{100}{\text{Py}_{\text{Cat.}}} & [\text{g}] & (28) \\
 &= \text{Qu}[\text{mL}]_{\text{Cat.}} \cdot d_{\text{Cat.}} = \text{Qu}[\text{mol}\%]_{\text{Cat.}} \cdot \text{MW}_{\text{Cat.}} \cdot \text{mol}(\text{norm})_{\text{S}^*} \cdot \frac{100}{\text{Py}_{\text{Cat.}}}
 \end{aligned}$$

Masse des reinen Katalysators (Mass of pure catalyst)

$$m_{\text{Cat.}} = m_{\text{Cat. (Imp)}} \cdot \frac{\text{Py}_{\text{Cat.}}}{100} \quad [\text{g}] \quad (29)$$

Mol Katalysator (Mole of catalyst)

$$\text{mol}_{\text{Cat.}} = \frac{m_{\text{Cat.}}}{\text{MW}_{\text{Cat.}}} (= \text{Qu}[\text{mol}]_{\text{Cat.}}) \quad [\text{mol}] \quad (30)$$

Masse rückgewonnenen Katalysators (Mass of recycled catalyst)

$$\begin{aligned}
 m(\text{r})_{\text{Cat.}} &= \text{Qu}(\text{r})[\text{g}]_{\text{Cat.}} = \frac{\text{Qu}(\text{r})[\%]_{\text{Cat.}}}{100} \cdot m_{\text{Cat.}} & [\text{g}] & (31) \\
 &= \text{Qu}(\text{r})[\text{mol}]_{\text{Cat.}} \cdot \text{MW}_{\text{Cat.}} = \text{Qu}(\text{r})[\text{mL}]_{\text{Cat.}} \cdot d_{\text{Cat.}}
 \end{aligned}$$

Masse emittierten Katalysators (Mass of emitted catalyst)

$$m(\text{e})_{\text{Cat.}} = \text{Qu}(\text{e})[\text{g}]_{\text{Cat.}} = \frac{\text{Qu}(\text{e})[\%]_{\text{Cat.}}}{100} \cdot m_{\text{Cat.}} \quad [\text{g}] \quad (32)$$

Masse des Katalysatorenverlusts (Mass of catalyst loss)

$$\begin{aligned}
 m(\text{loss})_{\text{Cat.}} &= m_{\text{Cat.}} - m(\text{r})_{\text{Cat.}} - m(\text{e})_{\text{Cat.}} & [\text{g}] & (33) \\
 &= \sum_s m_{\text{BP}(\text{Cat.})_s} \quad (\text{case 1}) \\
 &= \sum_s \text{mol}_{\text{Cat. } s} \cdot \text{MW}_{\text{Cat. } s} \cdot \frac{r[\%]_{\text{BP}(\text{Cat.})_s}}{100} \quad (\text{case 2})
 \end{aligned}$$

case 1: $\text{MW}_{\text{Cat.}}$, $\text{MW}_{\text{BP}(\text{Cat.})}$ or $r[\%]_{\text{BP}(\text{Cat.})}$ are not knowncase 2: $\text{MW}_{\text{Cat.}}$, $\text{MW}_{\text{BP}(\text{Cat.})}$ and $r[\%]_{\text{BP}(\text{Cat.})}$ are known

Abbreviations for data given by user

$MW_{\text{Cat.}}$ = Molecular weight of catalyst [g/mol]

$MW_{\text{BP(Cat.)}}$ = Molecular weight of by-product resulting from catalyst [g/mol]
(Kap. 6.2.2.6, S. 122)

$Qu[\text{mol}]_{\text{Cat.}}$ = Quantity of catalyst [mol]

$Qu[\text{g}]_{\text{Cat.}}$ = Quantity of (impure) catalyst [g]

$Qu[\text{mL}]_{\text{Cat.}}$ = Quantity of (impure) catalyst [mL]

$Qu[\text{mol}\%]_{\text{Cat.}}$ = Quantity of catalyst [mol%] (referring to key-substrate)

$Qu(\text{r})[\text{g}]_{\text{Cat.}}$ = Quantity of recycled catalyst [g]

$Qu(\text{r})[\text{mol}]_{\text{Cat.}}$ = Quantity of recycled catalyst [mol]

$Qu(\text{r})[\text{mL}]_{\text{Cat.}}$ = Quantity of recycled catalyst [mL]

$Qu(\text{r})[\%]_{\text{Cat.}}$ = Quantity of recycled catalyst [%]

$Qu(\text{e})[\text{g}]_{\text{Cat.}}$ = Quantity of emitted catalyst [g]

$Qu(\text{e})[\%]_{\text{Cat.}}$ = Quantity of emitted catalyst [%]

$Py_{\text{Cat.}}$ = Purity of catalyst [%]

$d_{\text{Cat.}}$ = Density [g/cm³]

Abbreviations for calculated data

Cat. = Catalyst

$m_{\text{Cat.(Imp)}}$ = Mass of impure catalyst [g]

$m_{\text{Cat.}}$ = Mass of catalyst [g]

$m(\text{r})_{\text{Cat.}}$ = Mass of recycled catalyst [g]

$m(\text{e})_{\text{Cat.}}$ = Mass of emitted catalyst [g]

$m(\text{loss})_{\text{Cat.}}$ = Mass of catalyst loss [g]

$\text{mol}_{\text{Cat.}}$ = Mole of catalyst [mol]

$r[\%]_{\text{BP(Cat.)}}$ = Portion of catalyst being consumed into by-product (Kap. 6.2.2.6, S. 122)

$m_{\text{BP(Cat.)}}$ = Mass of by-product resulting from catalyst (Kap. 6.2.2.6, S. 122)

6.2.2.6 Nebenprodukte des Katalysators (By-products resulting from catalyst)

Masse des Nebenprodukts aus dem Katalysators (Mass of by-product resulting from catalyst)

$$\begin{aligned} m_{\text{BP(Cat.)}} &= \text{Qu}[\text{g}]_{\text{BP(Cat.)}} = \text{Qu}[\text{mol}]_{\text{BP(Cat.)}} \cdot \text{MW}_{\text{BP(Cat.)}} = \text{Qu}[\text{mL}]_{\text{BP(Cat.)}} \cdot d_{\text{BP(Cat.)}} \quad [\text{g}] \quad (34) \\ &= \frac{\text{Qu}[\%]_{\text{BP(Cat.)}}}{100} \cdot m_{\text{BP(Cat.)}} \quad (\text{case 1}) \\ &= \frac{\text{Qu}[\%]_{\text{BP(Cat.)}}}{100} \cdot \text{MW}_{\text{BP(Cat.)}} \cdot r_{\text{BP(Cat.)}/\text{Cat.}} \cdot \text{mol}_{\text{Cat.}} \quad (\text{case 2}) \end{aligned}$$

Prozentuale Menge des Katalysators, der zum Nebenprodukt umgesetzt wurde (Portion of catalyst being consumed into by-product (ratio))

$$r[\%]_{\text{BP(Cat.)}} = \frac{m_{\text{BP(Cat.)}} \cdot 100}{\text{MW}_{\text{BP(Cat.)}} \cdot r_{\text{BP(Cat.)}/\text{Cat.}} \cdot \text{mol}_{\text{Cat.}}} \quad (= \text{Qu}[\%]_{\text{BP(Cat.)}} \quad (\text{case 2})) \quad [\%] \quad (35)$$

Masse emittierten Nebenprodukts aus dem Katalysator (Mass of emitted by-product resulting from catalyst)

$$m(\text{e})_{\text{BP(Cat.)}} = \text{Qu}(\text{e})[\text{g}]_{\text{BP(Cat.)}} = \frac{\text{Qu}(\text{e})[\%]_{\text{BP(Cat.)}}}{100} \cdot m_{\text{BP(Cat.)}} \quad [\text{g}] \quad (36)$$

Masse des Verlusts an Nebenprodukten, die aus dem Katalysator stammen (Mass of by-product loss resulting from catalyst)

$$m(\text{loss})_{\text{BP(Cat.)}} = m_{\text{BP(Cat.)}} - m(\text{e})_{\text{BP(Cat.)}} \quad [\text{g}] \quad (37)$$

Nur im Fall 2 (case 2): Masse der Nebenprodukte aus dem Katalysator, die aufgrund der stöchiometrischen Umsetzung nicht aus dem Katalysator stammen können und daher von den Nebenprodukten der Reaktion zur Verfügung gestellt wird. (Mass of unknown by-products provided for mass of by-products resulting from catalyst.)

$$m_{\text{BP(Cat.)BP}} = m_{\text{BP(Cat.)}} - \frac{r[\%]_{\text{BP(Cat.)}}}{100} \cdot \text{mol}_{\text{Cat.}} \cdot \text{MW}_{\text{Cat.}} \quad [\text{g}] \quad (38)$$

Falls $m_{\text{BP(cat.)BP}} < 0$, dann gilt $m(\text{unknown})_{\text{BP(Cat.)}} = |m_{\text{BP(cat.)BP}}|$, andernfalls siehe (25) in Kap. 6.2.2.4 (S. 118).

Abbreviations for data given by user

$MW_{BP(Cat.)}$ = Molecular weight of by-product resulting from catalyst [g/mol]

$Qu[mol]_{BP(Cat.)}$ = Quantity of by-product resulting from catalyst [mol]

$Qu[g]_{BP(Cat.)}$ = Quantity of by-product resulting from catalyst [g]

$Qu[mL]_{BP(Cat.)}$ = Quantity of by-product resulting from catalyst [mL]

$Qu[\%]_{BP(Cat.)}$ = Quantity of by-product resulting from catalyst [%]

case 1: $MW_{Cat.}$, $MW_{BP(Cat.)}$ or $r[\%]_{BP(Cat.)}$ are not known: referring to $m_{Cat.}$

case 2: $MW_{Cat.}$, $MW_{BP(Cat.)}$ and $r[\%]_{BP(Cat.)}$ are known: referring to $mol_{Cat.}$

$Qu(e)[g]_{BP(Cat.)}$ = Quantity of emitted by-product resulting from catalyst [g]

$Qu(e)[\%]_{BP(Cat.)}$ = Quantity of emitted by-product resulting from catalyst [%]

$d_{BP(Cat.)}$ = Density [g/cm³]

$r_{BP(Cat.)/Cat.}$ = Ratio of coefficients of by-product resulting from catalyst and catalyst referring to the stoichiometric conversion of catalyst (= #By-product / #Catalyst) [-]

Abbreviations for calculated data

$BP(Cat.)$ = By-product resulting from catalyst

$m_{BP(Cat.)}$ = Mass of by-product resulting from catalyst [g]

$m(e)_{BP(Cat.)}$ = Mass of emitted by-product resulting from catalyst [g]

$mol_{BP(Cat.)}$ = Mole of by-product resulting from catalyst [mol]

$r[\%]_{BP(Cat.)}$ = Portion of catalyst being consumed into by-product (ratio) [%]

$m_{BP(cat.)BP}$ = Mass of unknown by-products of reaction provided for mass of by-products resulting from catalyst [g]

$m(unknown)_{BP(Cat.)}$ = Mass of unknown by-products resulting from catalyst [g]

6.2.2.7 Lösungsmittel (Solvent)

Masse des verunreinigten Lösungsmittels (Mass of impure solvent)

$$m_{\text{Solv(Imp)}} = \text{Qu}[\text{g}]_{\text{Solv}} = \text{Qu}[\text{mol}]_{\text{Solv}} \cdot \text{MW}_{\text{Solv}} \cdot \frac{100}{\text{Py}_{\text{Solv}}} = \text{Qu}[\text{mL}]_{\text{Solv}} \cdot d_{\text{Solv}} \quad [\text{g}] \quad (39)$$

Masse des reinen Lösungsmittels (Mass of pure solvent)

$$m_{\text{Solv}} = m_{\text{Solv(Imp)}} \cdot \frac{\text{Py}_{\text{Solv}}}{100} \quad [\text{g}] \quad (40)$$

Masse rückgewonnenen Lösungsmittels (Mass of recycled solvent)

$$\begin{aligned} m(\text{r})_{\text{Solv}} &= \text{Qu}(\text{r})[\text{g}]_{\text{Solv}} = \frac{\text{Qu}(\text{r})[\%]_{\text{Solv}}}{100} \cdot m_{\text{Solv}} \quad [\text{g}] \quad (41) \\ &= \text{Qu}(\text{r})[\text{mol}]_{\text{Solv}} \cdot \text{MW}_{\text{Solv}} = \text{Qu}(\text{r})[\text{mL}]_{\text{Solv}} \cdot d_{\text{Solv}} \end{aligned}$$

Masse emittierten Lösungsmittels (Mass of emitted solvent)

$$m(\text{e})_{\text{Solv}} = \text{Qu}(\text{e})[\text{g}]_{\text{Solv}} = \frac{\text{Qu}(\text{e})[\%]_{\text{Solv}}}{100} \cdot m_{\text{Solv}} \quad [\text{g}] \quad (42)$$

Masse des Lösungsmittelverlusts (Mass of solvent loss)

$$m(\text{loss})_{\text{Solv}} = m_{\text{Solv}} - m(\text{r})_{\text{Solv}} - m(\text{e})_{\text{Solv}} \quad [\text{g}] \quad (43)$$

Abbreviations for data given by user

MW_{Solv} = Molecular weight of solvent [g/mol]

$Qu[\text{mol}]_{\text{Solv}}$ = Quantity of solvent [mol]

$Qu[\text{g}]_{\text{Solv}}$ = Quantity of (impure) solvent [g]

$Qu[\text{mL}]_{\text{Solv}}$ = Quantity of (impure) solvent [mL]

$Qu(\text{r})[\text{g}]_{\text{Solv}}$ = Quantity of recycled solvent [g]

$Qu(\text{r})[\%]_{\text{Solv}}$ = Quantity of recycled solvent [%]

$Qu(\text{r})[\text{mol}]_{\text{Solv}}$ = Quantity of recycled solvent [mol]

$Qu(\text{r})[\text{mL}]_{\text{Solv}}$ = Quantity of recycled solvent [mL]

$Qu(\text{e})[\text{g}]_{\text{Solv}}$ = Quantity of emitted solvent [g]

$Qu(\text{e})[\%]_{\text{Solv}}$ = Quantity of emitted solvent [%]

Py_{Solv} = Purity of solvent [%]

d_{Solv} = Density [g/cm³]

Abbreviations for calculated data

Solv = Solvent

$m_{\text{Solv}(\text{Imp})}$ = Mass of impure solvent [g]

m_{Solv} = Mass of solvent [g]

$m(\text{r})_{\text{Solv}}$ = Mass of recycled solvent [g]

$m(\text{e})_{\text{Solv}}$ = Mass of emitted solvent [g]

6.2.2.8 Hilfsstoffe (Auxiliary material)

Masse des verunreinigten Hilfsmittels (Mass of impure auxiliary material)

$$m_{\text{Aux(Imp)}} = \text{Qu}[\text{g}]_{\text{Aux}} = \text{Qu}[\text{mol}]_{\text{Aux}} \cdot \text{MW}_{\text{Aux}} \cdot \frac{100}{\text{Py}_{\text{Aux}}} = \text{Qu}[\text{mL}]_{\text{Aux}} \cdot d_{\text{Aux}} \quad [\text{g}] \quad (44)$$

Masse des reinen Hilfsmittels (Mass of pure auxiliary material)

$$m_{\text{Aux}} = m_{\text{Aux(Imp)}} \cdot \frac{\text{Py}_{\text{Aux}}}{100} \quad [\text{g}] \quad (45)$$

Masse rückgewonnenen Hilfsmittels (Mass of recycled auxiliary material)

$$\begin{aligned} m(\text{r})_{\text{Aux}} &= \text{Qu}(\text{r})[\text{g}]_{\text{Aux}} = \frac{\text{Qu}(\text{r})[\%]_{\text{Aux}}}{100} \cdot m_{\text{Aux}} \quad [\text{g}] \quad (46) \\ &= \text{Qu}(\text{r})[\text{mol}]_{\text{Aux}} \cdot \text{MW}_{\text{Aux}} = \text{Qu}(\text{r})[\text{mL}]_{\text{Aux}} \cdot d_{\text{Aux}} \end{aligned}$$

Masse emittierten Hilfsmittels (Mass of emitted auxiliary material)

$$m(\text{e})_{\text{Aux}} = \text{Qu}(\text{e})[\text{g}]_{\text{Aux}} = \frac{\text{Qu}(\text{e})[\%]_{\text{Aux}}}{100} \cdot m_{\text{Aux}} \quad [\text{g}] \quad (47)$$

Masse des Hilfsmittelverlusts (Mass of auxiliary material loss)

$$m(\text{loss})_{\text{Aux}} = m_{\text{Aux}} - m(\text{r})_{\text{Aux}} - m(\text{e})_{\text{Aux}} \quad [\text{g}] \quad (48)$$

Hilfsstoffe können in vier Massenbilanzbereichen auftreten, weshalb im Registerblatt 'Hilfsstoffe' die Zuordnung zu Reaktion (R), Isolierung (I), Abfallvorbehandlung (WPT) und Abfallbehandlung (WT) vorgenommen werden kann (R = Reaction, I = Isolation, WPT = Waste pretreatment, WT = Waste treatment). Software intern und in der graphischen Wiedergabe wird also zwischen Aux(R), Aux(I), Aux(WPT) und Aux(WT) unterschieden.

Abbreviations for data given by user

MW_{Aux} = Molecular weight of auxiliary material [g/mol]

$Qu[mol]_{Aux}$ = Quantity of auxiliary material [mol]

$Qu[g]_{Aux}$ = Quantity of (impure) auxiliary material [g]

$Qu[mL]_{Aux}$ = Quantity of (impure) auxiliary material [mL]

$Qu(r)[g]_{Aux}$ = Quantity of recycled auxiliary material [g]

$Qu(r)[\%]_{Aux}$ = Quantity of recycled auxiliary material [%]

$Qu(r)[mol]_{Aux}$ = Quantity of recycled auxiliary material [mol]

$Qu(r)[mL]_{Aux}$ = Quantity of recycled auxiliary material [mL]

$Qu(e)[g]_{Aux}$ = Quantity of emitted auxiliary material [g]

$Qu(e)[\%]_{Aux}$ = Quantity of emitted auxiliary material [%]

Py_{Aux} = Purity of auxiliary material [%]

d_{Aux} = Density [g/cm³]

Abbreviations for calculated data

Aux = Auxiliary material

$m_{Aux(Imp)}$ = Mass of impure auxiliary material [g]

m_{Aux} = Mass of auxiliary material [g]

$m(r)_{Aux}$ = Mass of recycled auxiliary material [g]

$m(e)_{Aux}$ = Mass of emitted auxiliary material [g]

6.2.2.9 Weitere Inhaltsstoffe (Further ingredients)

Masse der weiteren Inhaltsstoffe einer Substanz (Mass of further ingredients of a substance)

$$m_{\text{Imp}} = \frac{100 - P_{\text{y Substance}}}{100} \cdot m_{\text{Impure substance}} \quad [\text{g}] \quad (49)$$

Masse des bekannten weiteren Inhaltsstoffs (Mass of known further ingredient)

$$\begin{aligned} m(\text{known})_{\text{Imp}} &= \text{Qu}[\text{g}]_{\text{Imp}} = \frac{\text{Qu}[\%]_{\text{Imp}}}{100} \cdot m_{\text{Impure substance}} \quad [\text{g}] \quad (50) \\ &= \text{Qu}[\text{mL}]_{\text{Imp}} \cdot d_{\text{Imp}} = \text{Qu}[\text{mol}]_{\text{Imp}} \cdot \text{MW}_{\text{Imp}} \end{aligned}$$

Masse emittierten weiteren Inhaltsstoffs (Mass of emitted further ingredient)

$$m(\text{e})_{\text{Imp}} = \text{Qu}(\text{e})[\text{g}]_{\text{Imp}} = \frac{\text{Qu}(\text{e})[\%]_{\text{Imp}}}{100} \cdot m_{\text{Imp}} \quad [\text{g}] \quad (51)$$

Masse der unbekanntem weiteren Inhaltsstoffe (Mass of unknown further ingredients)

$$m(\text{unknown})_{\text{Imp}} = m_{\text{Imp}} - \sum_{y'} m(\text{known})_{\text{Imp } y'} \quad [\text{g}] \quad (52)$$

Weitere Inhaltsstoffe können Verunreinigungen, Wasser oder Sonstiges (Miscellaneous) sein, weshalb im Registerblatt 'Weitere Inhaltsstoffe' die Zuordnung zu Verunreinigungen, Wasser und Sonstiges vorgenommen werden kann. Software intern und in der graphischen Wiedergabe wird also zwischen diesen drei Zuordnungen unterschieden.

Abbreviations for data given by user

MW_{Imp} = Molecular weight of further ingredient [g/mol]

$Qu[\text{mol}]_{\text{Imp}}$ = Quantity of further ingredient [mol]

$Qu[\text{g}]_{\text{Imp}}$ = Quantity of further ingredient [g]

$Qu[\text{mL}]_{\text{Imp}}$ = Quantity of further ingredient [mL]

$Qu[\%]_{\text{Imp}}$ = Quantity of further ingredient [%] (referring to the substance)

$Qu(\text{e})[\text{g}]_{\text{Imp}}$ = Quantity of emitted further ingredient [g]

$Qu(\text{e})[\%]_{\text{Imp}}$ = Quantity of emitted further ingredient [%]

$Py_{\text{Substance}}$ = Purity of substance (substrate, solvent, etc.) [%]

$m_{\text{Impure substance}}$ = Mass of impure substance (substrate, solvent, etc.)

d_{Imp} = Density [g/cm³]

Abbreviations for calculated data

Imp = Further ingredient

m_{Imp} = Mass of further ingredients [g]

$m(\text{e})_{\text{Imp}}$ = Mass of emitted further ingredient [g]

$m(\text{known})_{\text{Imp}}$ = Mass of known further ingredient [g]

$m(\text{unknown})_{\text{Imp}}$ = Mass of unknown further ingredient [g]

6.2.2.10 Bildung von Synthesesequenzen

Die Verknüpfung von Synthesen zu einer Synthesesequenz erfolgt über das Produkt einer vorhergehenden Synthese, das als Edukt im folgenden Syntheseschritt eingeht. Diese Verknüpfung wurde auch für den Katalysator vorgesehen, um den Aufwand seiner Herstellung berücksichtigen zu können.

Wenn in der Software EATOS die Verknüpfung durch *Importieren* (Kap. 7.8.2, S. 205) eines Produktes einer vorgeschalteten Synthese als Edukt (oder Katalysator) in die betrachtete Synthese vorgenommen wird, dann wird die eingetragene Eduktmasse (oder Katalysatormasse) durch die Synthese bzw. durch die gesamte Synthesekette ersetzt, die zur Herstellung dieses Edukts (oder Katalysators) geführt hat. Daher taucht in der betrachteten Synthese keine Masse dieses Edukts (oder Katalysators) auf. Statt dessen fungiert die zugrundeliegende Synthesekette als Repräsentant des Edukts (oder Katalysators). Mit Blick auf die Masse wird in der Detailansicht auf die Substanzen der zugrundeliegenden Synthesekette verwiesen. Daher ist es auch nicht möglich, daß Emissionen oder rückführbare Mengen zu diesem Edukt (oder Katalysator) eingetragen werden können. Da Produktmasse der vorgeschalteten Synthese und Eduktmasse des folgenden Syntheseschritts in der Regel nicht identisch sind, werden die Substanzen der vorgeschalteten Synthese(n) mit einem Faktor multipliziert, der die Produktmasse der benötigten Eduktmasse anpaßt. Dieser Faktor lautet entsprechend $\frac{\text{Eduktmasse der Synthese } n + 1}{\text{Produktmasse der Synthese } n}$ (oder $\frac{\text{Katalysatormasse der Synthese } n + 1}{\text{Produktmasse der Synthese } n}$).

Damit Synthesen trotz Verknüpfung mit der ihnen zugrundeliegenden Synthesekette für sich betrachtet werden können, wurde in der Software die Möglichkeit geschaffen über *Ordnen* (Kap. 7.9, S. 209ff) nur den letzten Syntheseschritt anzuzeigen, in dem dann wieder die Eduktmasse auftaucht, die sonst durch die Synthesekette ersetzt wurde.

6.2.3 Atomselektivität von Synthesesequenzen: Beweis der Formel

Die Anwendung der im folgenden bewiesenen Formel (siehe **Satz 1**) wird in Kap. 4.1.4 (S. 60) erläutert.

M Menge der Moleküle; m, s, p, cp Moleküle aus M

(Bedeutung: m = allg. Molekül; s = Substrat; p = Produkt, cp = Koppelprodukt (coupled product))

MW_m Molekülgewicht (molecular weight) von $m \in M$

$c_m(i)$ Vielfachheit, mit der m bei der Reaktion i eingeht (= 0 für fast alle m , $\sum_{m \in M} c_m(i) = 1$).

$c'_m(i)$ Vielfachheit, mit der m bei der Reaktion i ausgeht (= 0 für fast alle m).

(Bedeutung: c = Koeffizient (coefficient))

$s(i) \in M$ Substrat bei der Reaktion i

$p(i) \in M$ Zielprodukt bei der Reaktion i

$cp(i) \in M$ Koppelprodukt bei der Reaktion i

Definition 1 Allgemeine stöchiometrische Reaktionsgleichung der Reaktion i :

$$\sum_{s \in M} c_s(i) \cdot MW_{s(i)} = c_p(i) \cdot MW_{p(i)} + \sum_{cp \in M} c_{cp}(i) \cdot MW_{cp(i)}$$

(d.h. Substrate \rightarrow Produkt + Koppelprodukte)

Sei die Reaktion $i+1$ eine Folgereaktion, bei der das Produkt $p(i)$ aus der Reaktion i als Substrat eingeht. Dann lautet mit Definition 1 die allgemeine stöchiometrische Reaktionsgleichung der Reaktion $i+1$ unter Zusatz des Produktes $p(i)$ als Substrat wie folgt:

$$c_p(i+1) \cdot MW_{p(i)} + \sum_{s \neq p(i+1)} c_s(i+1) \cdot MW_{s(i+1)} = c'_p(i+1) \cdot MW_{p(i+1)} + \sum_{cp \in M} c'_{cp}(i+1) \cdot MW_{cp(i+1)}$$

Ein Index zu p in den Koeffizientenausdrücken $c_p(i+1)$ bzw. in $c'_p(i+1)$ der Art $c_{p(i)}(i+1)$ bzw. $c'_{p(i+1)}(i+1)$ wird nicht angegeben, weil durch die Apostrophierung klar ist, daß p in $c_p(i+1)$ als eingehendes Substrat das Produkt aus der Reaktion i und p in $c'_p(i+1)$ das Produkt aus der Reaktion $i+1$ darstellt. Somit sind p in $c_p(i+1)$ und p in $c'_p(i)$ identisch.

Definition 2 Gemeinsame stöchiometrische Reaktionsgleichung zweier Reaktionen i und i+1

Unter Beachtung der Vielfachheiten des Zwischenproduktes ($p(i)$) $c'_p(i)$ und $c_p(i+1)$ in den aufeinander folgenden Reaktionen i und i+1 lautet die allgemeine gemeinsame stöchiometrische Reaktionsgleichung wie folgt:

$$\sum_{s \neq p(i)} c_s(i+1) \cdot MW_{s(i+1)} + \frac{c_p(i+1)}{c'_p(i)} \sum_{s \in M} c_s(i) \cdot MW_{s(i)}$$

$$= c'_p(i+1) \cdot MW_{p(i+1)} + \sum_{cp \in M} c'_{cp}(i+1) \cdot MW_{cp(i+1)} + \frac{c_p(i+1)}{c'_p(i)} \sum_{cp \in M} c'_{cp}(i) \cdot MW_{cp(i)}$$

Definition 3 Atomselektivität AS der Reaktion i

$$AS(i) := \frac{c'_p(i) \cdot MW_{p(i)}}{\sum_{s \in M} c_s(i) \cdot MW_{s(i)}} \quad (\text{Verhältnis von Produkt zu den eingesetzten Substraten})$$

Definition 4 Atomselektivität AS zweier aufeinander folgenden Reaktionen i und i+1

Die Anwendung der Definition 3 auf die Definition 2 ergibt

$$AS(i, i+1) := \frac{c'_p(i+1) \cdot MW_{p(i+1)}}{\sum_{s \neq p(i)} c_s(i+1) \cdot MW_{s(i+1)} + \frac{c_p(i+1)}{c'_p(i)} \sum_{s \in M} c_s(i) \cdot MW_{s(i)}}$$

Definition 5 Atomselektivität einer Reaktionssequenz von n Reaktionsritten

$AS(1, \dots, n)$:= Atomselektivität einer Reaktionssequenz von n aufeinanderfolgenden Reaktionen

Um an dieser Stelle den mathematischen Ausdruck nicht vorwegzugreifen, sei auf den Beweis verwiesen.

Satz 1

Die Atomselektivität einer Reaktionssequenz von n Reaktionsschritten mit beispielsweise Substrat 1 als Zwischenprodukt aus der n-1-ten Synthese wird bestimmt durch:

$$AS(1, \dots, n) = \frac{\text{coef.}_{\text{Produkt}} \cdot MW_{\text{Produkt}}}{\frac{\text{coef.}_{\text{Substr. 1}} \cdot MW_{\text{Substrat 1}}}{AS(1, \dots, n-1)} + \text{coef.}_{\text{Substr. 2}} \cdot MW_{\text{Substrat 2}} + \dots + \text{coef.}_{\text{Substr. m}} \cdot MW_{\text{Substrat m}}}$$

6.2.3.1 Beweisvariante I

Analog der Definition 4 seien die Atomselektivitäten von $n-1$ und n Reaktionsschritten definiert:

$$AS(1, \dots, n-1) := \frac{c'_p(n-1) \cdot MW_{p(n-1)}}{\sum_{s \neq p(n-2)} c_s(n-1) \cdot MW_{s(n-1)} + \frac{c_p(n-1)}{c'_p(n-2)} \left(\sum_{s \neq p(n-3)} c_s(n-2) \cdot MW_{s(n-2)} + \frac{c_p(n-2)}{c'_p(n-3)} \left(\sum \dots \right) \right)}$$

$$AS(1, \dots, n) :=$$

$$\frac{c'_p(n) \cdot MW_{p(n)}}{\sum_{s \neq p(n-1)} c_s(n) \cdot MW_{s(n)} + \frac{c_p(n)}{c'_p(n-1)} \left(\sum_{s \neq p(n-2)} c_s(n-1) \cdot MW_{s(n-1)} + \frac{c_p(n-1)}{c'_p(n-2)} \left(\sum_{s \neq p(n-3)} c_s(n-2) \cdot MW_{s(n-2)} + \frac{c_p(n-2)}{c'_p(n-3)} \left(\sum \dots \right) \right) \right)}$$

Erweiterung des zweiten Summanden im Nenner von $AS(1, \dots, n)$ mit $\frac{MW_{p(n-1)}}{MW_{p(n-1)}}$ ergibt:

$$AS(1, \dots, n) =$$

$$\frac{c'_p(n) \cdot MW_{p(n)}}{\sum_{s \neq p(n-1)} c_s(n) \cdot MW_{s(n)} + \frac{c_p(n) \cdot MW_{p(n-1)}}{1} \cdot \frac{\left(\sum_{s \neq p(n-2)} c_s(n-1) \cdot MW_{s(n-1)} + \frac{c_p(n-1)}{c'_p(n-2)} \left(\sum_{s \neq p(n-3)} c_s(n-2) \cdot MW_{s(n-2)} + \frac{c_p(n-2)}{c'_p(n-3)} \left(\dots \right) \right) \right)}{c'_p(n-1) \cdot MW_{p(n-1)}}$$

$$\Leftrightarrow AS(1, \dots, n) = \frac{c'_p(n) \cdot MW_{p(n)}}{\sum_{s \neq p(n-1)} c_s(n) \cdot MW_{s(n)} + \frac{c_p(n) \cdot MW_{p(n-1)}}{AS(1, \dots, n-1)}}$$

q.e.d.

6.2.3.2 Beweisvariante II

Alternativ lässt sich ein Beweis auch über Induktion nach 'n' führen:

Induktionsanfang

zu zeigen:

$$AS(1, \dots, n) = \frac{c'_p(n) \cdot MW_{p(n)}}{\sum_{s \neq p(n-1)} c_s(n) \cdot MW_{s(n)} + \frac{c_p(n) \cdot MW_{p(n-1)}}{AS(1, \dots, n-1)}} \quad \text{gilt für } n = 3$$

Gegeben seien folgende drei aufeinanderfolgende Reaktionen 1, 2 und 3:

$$\text{Schritt 1: } \sum_{s \in M} c_s(1) \cdot MW_{s(1)} = c'_p(1) \cdot MW_{p(1)} + \sum_{cp \in M} c'_{cp}(1) \cdot MW_{cp(1)}$$

$$\text{Schritt 2: } c_p(2) \cdot MW_{p(1)} + \sum_{s \in M} c_s(2) \cdot MW_{s(2)} = c'_p(2) \cdot MW_{p(2)} + \sum_{cp \in M} c'_{cp}(2) \cdot MW_{cp(2)}$$

$$\text{Schritt 3: } c_p(3) \cdot MW_{p(2)} + \sum_{s \in M} c_s(3) \cdot MW_{s(3)} = c'_p(3) \cdot MW_{p(3)} + \sum_{cp \in M} c'_{cp}(3) \cdot MW_{cp(3)}$$

Es ergeben sich folgende gemeinsame Reaktionsgleichungen:

$$\text{Schritte 1,2} \quad \sum_{s \neq p(1)} c_s(2) \cdot MW_{s(2)} + \frac{c_p(2)}{c'_p(1)} \sum_{s \in M} c_s(1) \cdot MW_{s(1)}$$

$$= c'_p(2) \cdot MW_{p(2)} + \sum_{cp \in M} c'_{cp}(2) \cdot MW_{cp(2)} + \frac{c_p(2)}{c'_p(1)} \sum_{cp \in M} c'_{cp}(1) \cdot MW_{cp(1)}$$

$$\text{Schritte 1,2,3} \quad \sum_{s \neq p(2)} c_s(3) \cdot MW_{s(3)} + \frac{c_p(3)}{c'_p(2)} \left(\sum_{s \neq p(1)} c_s(2) \cdot MW_{s(2)} + \frac{c_p(2)}{c'_p(1)} \sum_{s \in M} c_s(1) \cdot MW_{s(1)} \right)$$

$$= c'_p(3) \cdot MW_{p(3)} + \sum_{cp \in M} c'_{cp}(3) \cdot MW_{cp(3)} + \frac{c_p(3)}{c'_p(2)} \left(\sum_{cp \in M} c'_{cp}(2) \cdot MW_{cp(2)} + \frac{c_p(2)}{c'_p(1)} \sum_{cp \in M} c'_{cp}(1) \cdot MW_{cp(1)} \right)$$

Die Atomselektivitäten lauten gemäß Definition 3 und 4 wie folgt:

$$AS(1) := \frac{c'_p(1) \cdot MW_{p(1)}}{\sum_{s \in M} c_s(1) \cdot MW_{s(1)}}$$

$$AS(1,2) := \frac{c'_p(2) \cdot MW_{p(2)}}{\sum_{s \neq p(1)} c_s(2) \cdot MW_{s(2)} + \frac{c_p(2)}{c'_p(1)} \sum_{s \in M} c_s(1) \cdot MW_{s(1)}}$$

$$AS(1,2,3) := \frac{c'_p(3) \cdot MW_{p(3)}}{\sum_{s \neq p(2)} c_s(3) \cdot MW_{s(3)} + \frac{c_p(3)}{c'_p(2)} \left(\sum_{s \neq p(1)} c_s(2) \cdot MW_{s(2)} + \frac{c_p(2)}{c'_p(1)} \sum_{s \in M} c_s(1) \cdot MW_{s(1)} \right)}$$

Durch Ersatz von $\sum_{s \in M} c_s(1) \cdot MW_{s(1)} = \frac{c'_p(1) \cdot MW_{p(1)}}{AS(1)}$ in AS(1,2) ergibt sich:

$$AS(1,2) := \frac{c'_p(2) \cdot MW_{p(2)}}{\sum_{s \neq p(1)} c_s(2) \cdot MW_{s(2)} + \frac{c_p(2)}{c'_p(1)} \frac{c'_p(1) \cdot MW_{p(1)}}{AS(1)}} = \frac{c'_p(2) \cdot MW_{p(2)}}{\sum_{s \neq p(1)} c_s(2) \cdot MW_{s(2)} + \frac{c_p(2) \cdot MW_{p(1)}}{AS(1)}}$$

Analog ergibt sich mit AS(1,2) der Induktionsanfang für AS(1,2,3):

$$AS(1,2,3) := \frac{c'_p(3) \cdot MW_{p(3)}}{\sum_{s \neq p(2)} c_s(3) \cdot MW_{s(3)} + \frac{c_p(3) \cdot MW_{p(2)}}{AS(1,2)}}$$

Induktionsannahme

$$AS(1, \dots, n) = \frac{c'_p(n) \cdot MW_{p(n)}}{\sum_{s \neq p(n-1)} c_s(n) \cdot MW_{s(n)} + \frac{c_p(n) \cdot MW_{p(n-1)}}{AS(1, \dots, n-1)}}$$

Umgestellt nach AS(1, ..., n-1) ergibt sich:

$$AS(1, \dots, n-1) = \frac{c_p(n) \cdot MW_{p(n-1)}}{\sum_{s \neq p(n-1)} c_s(n) \cdot MW_{s(n)} + \frac{c'_p(n) \cdot MW_{p(n)}}{AS(1, \dots, n)}}$$

Analog der Definition 4 seien die Atomselektivitäten von n-1, n und n+1 Reaktionsschritten definiert:

$$AS(1, \dots, n-1) := \frac{c'_p(n-1) \cdot MW_{p(n-1)}}{\sum_{s \neq p(n-2)} c_s(n-1) \cdot MW_{s(n-1)} + \frac{c_p(n-1)}{c'_p(n-2)} \left(\sum_{s \neq p(n-3)} c_s(n-2) \cdot MW_{s(n-2)} + \frac{c_p(n-2)}{c'_p(n-3)} \left(\sum \dots \right) \right)}$$

$$AS(1, \dots, n) :=$$

$$\frac{c'_p(n) \cdot MW_{p(n)}}{\sum_{s \neq p(n-1)} c_s(n) \cdot MW_{s(n)} + \frac{c_p(n)}{c'_p(n-1)} \left(\sum_{s \neq p(n-2)} c_s(n-1) \cdot MW_{s(n-1)} + \frac{c_p(n-1)}{c'_p(n-2)} \left(\sum_{s \neq p(n-3)} c_s(n-2) \cdot MW_{s(n-2)} + \frac{c_p(n-2)}{c'_p(n-3)} \left(\sum \dots \right) \right) \right)}$$

$$AS(1, \dots, n+1) :=$$

$$\frac{c'_p(n+1) \cdot MW_{p(n+1)}}{\sum_{s \neq p(n)} c_s(n+1) \cdot MW_{s(n+1)} + \frac{c_p(n+1)}{c'_p(n)} \left(\sum_{s \neq p(n-1)} c_s(n) \cdot MW_{s(n)} + \frac{c_p(n)}{c'_p(n-1)} \left(\sum_{s \neq p(n-2)} c_s(n-1) \cdot MW_{s(n-1)} + \frac{c_p(n-1)}{c'_p(n-2)} \left(\sum \dots \right) \right) \right)}$$

Erweiterung des zweiten Summanden im Nenner von $AS(1, \dots, n+1)$ mit $\frac{MW_{p(n)}}{MW_{p(n)}}$ ergibt:

$$AS(1, \dots, n+1) :=$$

$$\frac{c'_p(n+1) \cdot MW_{p(n+1)}}{\sum_{s \neq p(n)} c_s(n+1) \cdot MW_{s(n+1)} + \frac{c_p(n+1) \cdot MW_{p(n)}}{1} \cdot \frac{c'_p(n) \cdot MW_{p(n)}}{\sum_{s \neq p(n-1)} c_s(n) \cdot MW_{s(n)} + \frac{c_p(n)}{c'_p(n-1)} \left(\sum_{s \neq p(n-2)} c_s(n-1) \cdot MW_{s(n-1)} + \frac{c_p(n-1)}{c'_p(n-2)} \left(\sum \dots \right) \right)}$$

Erweiterung des zweiten Summanden im Nenner von $AS(1, \dots, n)$ mit $\frac{MW_{p(n-1)}}{MW_{p(n-1)}}$ ergibt:

$$AS(1, \dots, n) :=$$

$$\frac{c'_p(n) \cdot MW_{p(n)}}{\sum_{s \neq p(n-1)} c_s(n) \cdot MW_{s(n)} + \frac{c_p(n) \cdot MW_{p(n-1)}}{1} \cdot \frac{c'_p(n) \cdot MW_{p(n)}}{\sum_{s \neq p(n-2)} c_s(n-1) \cdot MW_{s(n-1)} + \frac{c_p(n-1)}{c'_p(n-2)} \left(\sum_{s \neq p(n-3)} c_s(n-2) \cdot MW_{s(n-2)} + \frac{c_p(n-2)}{c'_p(n-3)} \left(\sum \dots \right) \right)}$$

Der zweite Faktor des zweiten Summanden im letzten Ausdruck ist gerade $\frac{1}{AS(1, \dots, n-1)}$, weshalb gilt:

$$AS(1, \dots, n) := \frac{c'_p(n) \cdot MW_{p(n)}}{\sum_{s \neq p(n-1)} c_s(n) \cdot MW_{s(n)} + \frac{c_p(n) \cdot MW_{p(n-1)}}{1} \cdot \frac{1}{AS(1, \dots, n-1)}}$$

Analog gilt

$$AS(1, \dots, n+1) := \frac{c'_p(n+1) \cdot MW_{p(n+1)}}{\sum_{s \neq p(n)} c_s(n+1) \cdot MW_{s(n+1)} + \frac{c_p(n+1) \cdot MW_{p(n)}}{1} \cdot \frac{1}{AS(1, \dots, n)}}$$

Die beiden letzten Ausdrücke ergeben zusammen:

$$AS(1, \dots, n+1) :=$$

$$\frac{c'_p(n+1) \cdot MW_{p(n+1)}}{\sum_{s \neq p(n)} c_s(n+1) \cdot MW_{s(n+1)} + \frac{c_p(n+1) \cdot MW_{p(n)}}{1} \cdot \frac{\sum_{s \neq p(n-1)} c_s(n) \cdot MW_{s(n)} + \frac{c_p(n) \cdot MW_{p(n-1)}}{1} \cdot \frac{1}{AS(1, \dots, n-1)}}{c'_p(n) \cdot MW_{p(n)}}$$

Mit der (umgestellten) Induktionsannahme ergibt sich:

$AS(1, \dots, n+1) :=$

$$\frac{c'_p(n+1) \cdot MW_{p(n+1)}}{\sum_{s \neq p(n)} c_s(n+1) \cdot MW_{s(n+1)} + \frac{c_p(n+1) \cdot MW_{p(n)}}{1} \cdot \frac{\sum_{s \neq p(n-1)} c_s(n) \cdot MW_{s(n)} + \frac{c_p(n) \cdot MW_{p(n-1)}}{1} \cdot \frac{- \sum_{s \neq p(n-1)} c_s(n) \cdot MW_{s(n)} + \frac{c'_p(n) \cdot MW_{p(n)}}{AS(1, \dots, n)}}{c_p(n) \cdot MW_{p(n-1)}}}$$

und damit gleichzeitig der

Induktionsschluß:

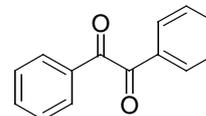
$$AS(1, \dots, n+1) := \frac{c'_p(n+1) \cdot MW_{p(n+1)}}{\sum_{s \neq p(n)} c_s(n+1) \cdot MW_{s(n+1)} + \frac{c_p(n+1) \cdot MW_{p(n)}}{AS(1, \dots, n)}}$$

q.e.d

6.3 Synthesen

6.3.1 Benzil^[186]

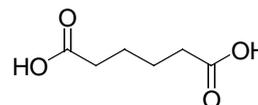
In einem 50 ml Rundkolben wurden 3 g Benzoin (14.13 mmol) und 0.0245 g VOCl_3 (0.14 mmol) in 10 ml trockenem Aceton einige Stunden, in denen sich das Edukt vollständig löste, bei Raumtemperatur in einer Sauerstoffatmosphäre gerührt.



Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 1 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und zweimal mit 5 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit jeweils 1 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung und NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und Benzil mit einem Schmelzpunkt von 94°C (Lit.^[151]: Smp. 94°C); mit einer Ausbeute von 1.923 g \cong 68 % isoliert.

6.3.2 Adipinsäure^[187]

In einem 100 ml Rundkolben mit Rückflußkühler wurden 201 mg (0.608 mmol) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 284 mg (0.608 mmol) $[\text{CH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$ (vgl. 6.3.2.1, S. 138) und 30.35 g (268 mmol) 30%ige Wasserstoffperoxidlösung bei Raumtemperatur für 10 min gerührt. Anschließend wurden 5 g (60.9 mmol) Cyclohexen hinzugegeben und die zweiphasige Lösung gerührt (1000 U/min). Für jeweils 30 min wurde auf 75°C , 80°C und 85°C erhitzt und dann die Reaktion für 6.5 Std. bei maximal 90°C (Ölbadtemperatur) fortgesetzt.



Die Lösung wurde für 12 Std. bei 0°C stehengelassen, der entstandene weiße Feststoff im Büchner-Trichter abfiltriert und mit 10 ml kaltem Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Aus dem eingeeengten Filtrat ließ sich weiteres Produkt isolieren.

Insgesamt ergab sich eine Ausbeute an Adipinsäure von 7.2 g \cong 81 % (Lit.: 93 %^[187]) mit einem Schmelzpunkt von $151\text{--}152^\circ\text{C}$ (Lit.: $151\text{--}152^\circ\text{C}$ ^[187]).

6.3.2.1 Methyl-Trioctylammoniumhydrogensulfat ($[\text{CH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$)^[194a]

(Variante A)

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Calciumchloridrohr, Thermometer und Tropftrichter werden unter Rühren zu einer Lösung von 17.7 g (50 mmol) Tri-n-octylamin in 20 ml Toluol 6.5 g (51.5 mmol) Dimethylsulfat (sehr giftig!) portionsweise bei Raumtemperatur zugegeben. Dann wird die Lösung für 17 Std. auf 140°C erhitzt. Die dunkelrote Lösung wird mit 1 ml (55.6 mmol) Wasser versetzt und 12 Std. auf 90°C erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur werden 20 ml 49%ige Schwefelsäure zugegeben und die zweiphasige Lösung wird für

12 Std. kräftig gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Im Hochvakuum werden verbliebene flüchtige Substanzen entfernt. Man erhält 23.4 g (Ausbeute 99%) Methyl-Trioctylammoniumhydrogensulfat ($[\text{CH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 0.88 (t, 9H, $J=7.0$ Hz), 1.27-1.35 (m, 30 H), 1.66 (br, 6 H), 3.19 (s, 3 H), 3.25 (t, 6 H, $J=8.0$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 14.0, 22.2, 22.5, 26.1, 28.9, 29.0, 31.6, 61.4. (Wegen Kondensation im Rückflußkühler empfiehlt es sich, im Zwischenschritt die doppelte Menge Wasser zu verwenden.)

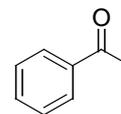
(Variante B) ^[194b]

In einem 1000 ml Rundkolben werden 4.186 g (10.34 mmol) $[\text{CH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{Cl}$ mit 200 g 49%ige Schwefelsäurelösung und 200 ml Toluol 12 Stunden bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase werden erneut 200 g 49%ige Schwefelsäurelösung hinzugefügt und wieder 12 Stunden kräftig gerührt.

Nach Abtrennen der organischen Phase wird diese 24 Stunden über MgSO_4 getrocknet und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und man erhält 4.840 g (99%) Methyl-Trioctylammoniumhydrogensulfat, $[\text{CH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$, als einen weißen Feststoff. Ungenügendes Trocknen verursacht die Bildung eines hellgelben Öls.

6.3.3 Acetophenon

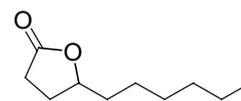
In einem 25 ml Rundkolben wurden 5 g (40,9 mmol) 1-Phenylethanol mit 5.1 g (45 mmol) Wasserstoffperoxid (30%) in Gegenwart von 0.0264 g (0.08 mmol) Na_2WO_4 und 0.037 g (0,08 mmol) $[\text{CH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$ (vgl. Kap. 6.3.2.1, S. 138) auf maximal 90°C (Ölbadtemperatur) unter kräftigen Rühren einige Stunden erhitzt.



Nach Abkühlen und Abtrennen der organischen Phase wurde diese mit 2 ml gesättigter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung versetzt. Die organische Phase wurde fraktionierend (Sdp. 202°C) destilliert und 3.82 g \cong 78 % Acetophenon (Lit.: 96% ^[189a]) isoliert. Die NMR-Spektren stimmten mit der Literatur überein und zeigten ein sauberes Produkt.

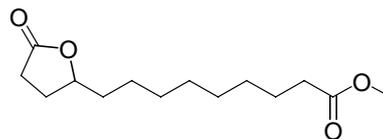
6.3.4 γ -Decalacton

In einem 10ml Einhalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Gaseinleitung wurden 0.212g (3.3 mmol) Kupferpulver, 2.1ml (13.4 mmol) Octen, 1.6ml (13.4 mmol) Iodessigsäureethylester unter Stickstoff-Atmosphäre über Nacht auf 120°C erhitzt. Die Lösung mit sandfarbenem Feststoff (Kupfer-Verbindungen) wurde per Kugelrohrdestillation ($60\text{--}95^\circ\text{C}$; $3\cdot 10^{-1}$ mbar; Lit. $84_{0,2\text{mm}}$ ^[182b]) fraktionierend destilliert. Die Ausbeute an γ -Decalacton (Lit. n_{D}^{20} 1.4489 ^[195]) betrug 1.72g \cong 75%.



6.3.5 9-(5-Oxo-tetrahydrofuran-2-yl)-nonansäuremethylester

In einem 50ml Zweihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Gaseinleitung wurden 1g (15.7 mmol) Kupferpulver, 3g (15.1 mmol) 10-Undecensäuremethylester, 4g (18.7 mmol) Iodessigsäureethylester unter Stickstoff-Atmosphäre 13 Stunden auf 100°C

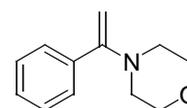


erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Diethylether aufgenommen, über einem Büchnertrichter filtriert und anschließend der Diethylether im Vakuum entfernt.

Das Produkt 9-(5-Oxo-tetrahydrofuran-2-yl)-nonansäuremethylester wurde als weißer Feststoff aus Petrolether 60/80 umkristallisiert. Die Ausbeute des reinen Produktes (Smp. 34°C, Lit.: Smp. 34 C^[196]) betrug 2.67 g \cong 69%.

6.3.6 1-Morpholin-1-phenylethen

In einem 100 ml Kolben wurden 5 g (40.7 mmol) Acetophenon (98%) und 4.02g (45.7 mmol) Morpholin in 50 ml Toluol in Gegenwart von 0.5 g K 10 unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt. Die abgeschiedene Wassermenge wurde alle 2 Stunden notiert, um das Reaktionsende zu ermitteln.

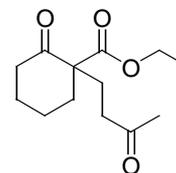


Das Reaktionsgemisch wurde im Büchner-Trichter über Blauband-Filterpapier filtriert, und der Katalysator wurde aufbewahrt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand im Vakuum über eine Vigreux-Kolonne fraktionierend (Lit.: Sdp. 85 - 90°C/0.03mm^[167b]) destilliert. Die Ausbeute (Reaktionszeit) an farblosem 1-Morpholin-1-phenylethen (n_D^{20} 1.5592^[197]) betrug 5.32 g \cong 69% (32 Std.), beim zweimaligen Einsatz des Katalysators 57% (44 Std.), beim dreimaligen Einsatz 64% (52 Std.) und beim viermaligen Einsatz 65% (70 Std.). Das Produkt färbt sich beim Stehen gelb.

6.3.7 2-Oxo-1-(3-Oxobutyl)cyclohexancarbonsäureethylester

Variante A (nach Lit. ^[168b])

In einem Rundkolben mit Stopfen wurden 953 mg 2-Ethoxycarbonylcyclohexanon (5.6 mmol), 0.63 ml (7.7 mmol) Methylvinylketon und 15 mg (0.055 mmol) Eisen(III)chlorid Hexahydrat über Nacht gerührt.



Das Produkt wurde über Kieselgel säulenchromatographisch (Hexan-MTBE, 1 : 5; R_f 0.46) von dem Reaktionsgemisch getrennt. Die Ausbeute an farblosem 2-Oxo-1-(3-Oxobutyl)cyclohexancarbonsäureethylester betrug 1.21 g \cong 90% (Lit.: 94%^[168b])

Variante B

In einem 25 ml Rundkolben mit Stopfen wurden 4.9 g (28.8 mmol) 2-Ethoxycarbonylcyclohexanon, 3.3 ml (40.1 mmol) Methylvinylketon und 77 mg (0.285 mmol) Eisen(III)chlorid Hexahydrat über Nacht gerührt.

Das Produkt wurde direkt aus dem Reaktionskolben destilliert (Sdp. 116°C, $1 \cdot 10^{-1}$ mbar) (Lit.: 142 - 145°C/2 Torr ^[198]). Die Ausbeute an leicht gelb gefärbtem 2-Oxo-1-(3-Oxobutyl)cyclohexancarbonsäureethylester (n_D^{21} 1.4718) betrug 5.88 g \cong 85% (Lit.: n_D^{19} 1.474 ^[168d]).

Variante C

In einem 50 ml Rundkolben mit Stopfen wurden 9.8 g (57.6 mmol) 2-Ethoxycarbonylcyclohexanon und 0.98 g K 40 vorgelegt. Um eine übermäßige Erhitzung zu vermeiden, wurden 5.76 g (82.2 mmol) Methylvinylketon portionsweise zugegeben und über zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Der Katalysator wurde über Blaubandfilterpapier abfiltriert und mit 2 ml Essigsäureethylester gewaschen. Die eingeeengten Lösungen wurden fraktionierend destilliert und leicht gelb gefärbter 2-Oxo-1-(3-Oxobutyl)cyclohexancarbonsäureethylester mit einer Ausbeute von 10.56 g \cong 76% isoliert.

6.3.7.1 Dotieren von K 10 mit Eisen(III)chlorid

Weil die in der Literatur beschriebene Verfahrensweise ^[199a] zum Dotieren von K 10 mit Eisen(III)chlorid nicht zufriedenstellend verlief, wurde wie folgt verfahren: ^[199b]

3g viermal mit Wasser gewaschenes K 10 wurden in einer 10%igen wässrigen Lösung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ über vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde abfiltriert und mit 30 ml 2 N Salzsäure und mit Wasser gewaschen. (Das eingeeengte und bei 60°C getrocknete Filtrat wog 0.85 g.) Über Nacht wurde der dotierte Katalysator bei 120°C erhitzt. Der Katalysator wurde viele Male in einem Zentrifugenröhrchen mit Wasser gewaschen, aus dem nach Zentrifugieren das Wasser abdekantiert wurde.

6.3.7.2 Bestimmung der Freisetzung von Eisen aus Eisen-haltigen Katalysatoren durch Auslaugen mit einem Diketon

In einem Reagenzglas wurden 0.02 g Katalysator in 0.502 g Diketon (2-Oxocyclohexancarbonsäureethylester) für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt und zwei weitere Tage stengelassen. Per Pipette wurde das überstehende Diketon in einen Kolben gefüllt, aus dem per Kugelrohrdestillation die organische Substanz herausdestilliert wurde. In der Tabelle 31 sind die mit Pipette eingewogenen Diketonmengen und das Ergebnis aus der AAS-Untersuchung wiedergegeben.

Tabelle 31 Durch Auslaugen mit Diketon untersuchte Katalysatoren

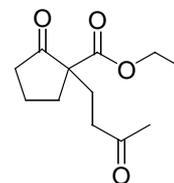
Katalysator; 0.02 g	Diketon [g]	detektiertes Eisen [mg/l]	ausgelaugtes FeCl ₃
EPZG ^[165]	0.2417	4.78 ^b	1.44 %
K 40	0.1696	-	(0.20 %) ^c
K 10 (Fe-dotiert) ^a	0.1150	-	(0.29 %) ^c
K 10 (Blindprobe)	0.2418	-	(0.14 %) ^c

^a siehe Kap. 6.3.7.1, S. 141; ^b 3.58 mg/l ließen sich in 10 ml verd. HNO₃ nachweisen und der Rest (1.2 mg/l) durch Nachspülen des Kolbens mit Aceton; (Der relative Fehler der Messung wurde mit 4.12% für die aus der HNO₃ gewonnenen Fraktion bzw. 12.63% für die aus Aceton gewonnenen Fraktion angegeben.) ^c Bei gegebener Nachweisgrenze maximal auslaugbare, nicht detektierbare Menge

Der nahezu trockene Kolbeninhalt wurde mit 10 ml verdünnte Salpetersäure aufgenommen und per AAS gemessen. Es zeigte sich, daß ausschließlich der EPZG-Katalysator Eisen (4.78 mg/l, d.h. 0.0478 mg) an das Diketon abgegeben hat. Folglich wurden 0.1388 mg Eisen(III)chlorid, d.h. (0.1388 mg · 0.502 g/0.2417 g = 0.288348 mg) 1.44% der Katalysatormenge aus dem EPZG ausgespült. Die Nachweisgrenze der AAS-Messung lag bei 0.4670391 mg/l. Für die anderen Katalysatoren läßt sich daraus die maximale Menge an Eisen(III)chlorid bestimmen, die herausgelaugt, aber nicht gemessen werden konnte. Diese Mengen wurden in der vierten Tabellenspalte mit ^c gekennzeichnet.

6.3.8 2-Oxo-1-(3-Oxobutyl)cyclopentancarbonsäureethylester

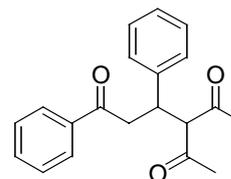
9.06 g (58 mmol) 2-Ethoxycarbonylcyclopentanon und 0.98 g K 40 wurden in einen Rundkolben vorgelegt. Um eine übermäßige Erhitzung zu vermeiden, wurden 5.76 g (82.2 mmol) Methylvinylketon über eine halbe Stunde portionsweise zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.



Der Katalysator wurde über Blaubandfilterpapier abfiltriert und mit wenig Essigsäureethylester gewaschen. Die eingengte Lösung wurde fraktionierend destilliert (Sdp. 160°C/7 mbar, Lit.: Sdp. 130°C/1mm^[168c]) und leicht gelb gefärbter 2-Oxo-1-(3-Oxobutyl)cyclopentancarbonsäureethylester (n_D^{20} 1.4608) mit einer Ausbeute von 10.63 g \cong 81% isoliert. Das IR- und ¹³C-NMR-Spektrum stimmte mit der Literatur überein.^[168b]

6.3.9 4-Acetyl-1,3-diphenylhexan-1,5-dion

1 g (4.8 mmol) Benzalacetophenon wurden mit 1.442 g (14.4 mmol) Acetylaceton und 0.1 g K 40 zwei Tage bei 50°C gerührt. Anschließend wurde im Büchnertrichter (Blaubandfilterpapier) filtriert und mit Essigsäureethylester gewaschen. Die

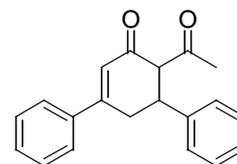


vereinigten Filtrate wurden im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt fiel als kristalliner Feststoff an Smp. 138°C (Lit.: Smp. 142°C^[200a]; Smp. 146°C^[200b]) mit 1.47 g \cong 99 %. Umkristallisieren aus Ether ergab einen Schmelzpunkt von 146°C.

CI (*iso*-Butan): $m/z(\%) = 309 (100) [MH]^+$; 209 (19) $[MH-100]^+$; 105 (20) $[MH-204]^+$

6.3.10 6-Acetyl-3,5-diaryl-3-cyclohexen-1-on

0.7 g (3.36 mmol) Benzalacetophenon wurden mit 3 g (30 mmol) Acetylaceton und 0.1 g K 40 fünf Tage bei 80°C gerührt. Anschließend wurde über Büchnertrichter (Blaubandfilterpapier) filtriert und mit Essigsäureethylester gewaschen. Die vereinigten

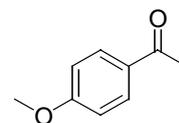


Filtrate wurden im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt (1.13 g) fiel als Feststoff aus. Umkristallisieren aus Ethanol konnte das Produkt - wie gaschromatographische Untersuchungen zeigten - nur mäßig von Verunreinigungen trennen, so daß weitere zweimal aus Diethylether umkristallisiert und somit am Ende 0.29 g \cong 30 % (1 mmol) 6-Acetyl-3,5-diaryl-3-cyclohexen-1-on (Smp. 132°C) (Lit.: Smp. 135°C^[200b]) erhalten wurden.

CI (*iso*-Butan): $m/z(\%) = 291 (100) [MH]^+$

6.3.11 *p*-Methoxyacetophenon

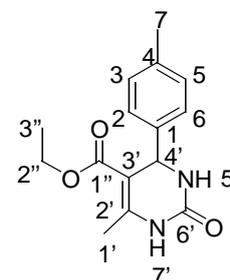
10 g (92.5 mmol) Anisol, 10.39 g (101.7 mmol) Essigsäureanhydrid und 1.33 g Zeolith H-Beta (Si/Al=18) wurden 24 Std. unter Rückfluß erhitzt. Der Katalysator wurde abfiltriert, mit 5 ml Ethanol gewaschen und das Produkt im Vakuum fraktionierend (Sdp. 137°C/18mbar, Lit.:



152 -154°C/18mm^[195]), destilliert. Die Ausbeute an *p*-Methoxyacetophenon betrug 8.34 g \cong 60%. Der Schmelzpunkt, 38°C, stimmte mit der Literatur (Smp. 36 - 38°C^[195]) überein.

6.3.12 6-Methyl-2-oxo-4-*p*-tolyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-5-carbonsäureethylester

Acetessigsäureethylester **6**, *p*-Tolylaldehyd **7** und Harnstoff **8** wurden mit einem Katalysator (angegebene Mengen siehe Tabelle 32) in 5 ml Ethanol einige Zeit unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Produkt wurde in heißem Ethanol aufgenommen und vom Katalysator abfiltriert. Nr. 1 und 2 wurden nach Einengen am Rotationsverdampfer aus Ethanol umkristallisiert, abfiltriert und nach Einengen und



Aufbereitung des Filtrats erneut das farblose Produkt 6-Methyl-2-oxo-4-*p*-tolyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimidin-5-carbonsäureethylester **9** in angegebener Gesamtausbeute erhalten. Nach dreimaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 217-218°C. Nr. 3 wurde analog der Durchführung in der Literatur^[170b] nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 50g Eis versetzt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und mit Eiswasser und einer 1:1-Mischung aus Ethanol und Wasser gewaschen. Nach

Trocknen wurde aus Ethanol umkristallisiert, abfiltriert und nach Einengen erneut umkristallisiert.

Tabelle 32 K 40 und Nafion H katalysierte Biginelli-Reaktion

Nr.	6 [mmol]	7 [mmol]	8 [mmol]	Katalysator	t [h]	9 [%]
1	7.684	7.684	8.068	0.2 g K 40	6	57
2	7.684	7.684	8.068	0.2 g Nafion H	23	63
3	7.684	7.684	11.526	0.5 g K 40	23	67

$C_{15}H_{18}N_2O_3$ (274.13)

ber. C 65.68 H 6.61 N 10.21 O 17.50

gef. C 64.21 H 6.28 N 10.44

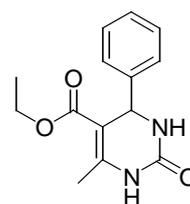
1H -NMR (500.13 MHz, DMSO): δ = 1.087 (t, $^3J_{2',3''} = 7.1$ Hz, 3H, H3''), 2.230 (s, 3H, H1' oder H7), 2.244 (s, 3H, H1' oder H7), 3.967 (q, 2H, H2''), 5.103 (d, $^3J_{4',5'} = 3.3$ Hz, 1H, H4'), 7.106 (m, 4H, H2, H3, H5, H6), 7.652 (dd, $^4J_{5',7'} = 1.6$ Hz, 1H, H5'), 9.118 (d, 1H, H7')

^{13}C -NMR (500.13 MHz, DMSO): δ = 14.100 (s, C3''), 17.766 (s, C1' oder C7), 20.641 (s, C1' oder C7), 53.657 (s, C4'), 59.193 (s, C2''), 126.164 (s, C3 und C5), 128.904 (s, C2 und C6), 152.225 (s, C6'), 165.398 (s, C1''), 99.492, 136.403, 141.953, 148.132 (s, C1, C4, C2', C3')

MS (70 eV, ED): m/z (%) = 274 (30) $[M]^+$, 245 (68) $[M - C_2H_5]^+$, 229 (10) $[M - HNCO]^+$, 201 (54) $[M - CH_3CH_2OCO]^+$, 183 (100) $[M - C_7H_7]^+$, 155 (22), 97 (16), 91 (28) $[C_7H_7]^+$, 71 (20), 57 (31), 43 (27) $[HNCO]^+$

6.3.13 6-Methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimidin-5-carbonsäureethylester

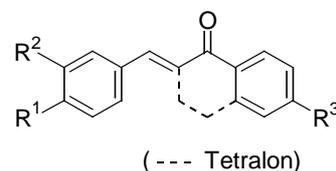
1 g (7.684 mmol) Acetessigsäureethylester, 0.815 g (7.684 mmol) Benzaldehyd und 0.692 g (11.526 mmol) Harnstoff wurden mit 0.5 g Nafion H in 10 ml Ethanol für 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Ausgefallenes Produkt wurde mit heißem Ethanol aufgenommen und vom Katalysator abfiltriert. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wurde aus Ethanol umkristallisiert, abfiltriert und nach Einengen und Aufbereitung des Filtrats erneut das farblose Produkt 6-Methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimidine-5-carbonsäureethylester in insgesamt 91%iger Ausbeute (1.82 g) erhalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 207-208°C (Lit.: Smp. 205-207°C^[170d]). 1H NMR und ^{13}C NMR stimmten mit der Literatur überein.^[170e]



6.3.14 Aldol-Kondensationsprodukte

6.3.14.1 Durchführung der Aldol-Kondensationen der Tabelle 28, Tabelle 29 und Tabelle 30 (S. 71 - S. 72)

Aldehyd **1** und Keton **2** bzw. **4** wurden bezüglich Tabelle 28 (S. 71) in den in Tabelle 33 angegebenen Mengen in Gegenwart von Nafion H ohne Lösungsmittel bei 105°C (Ölbadtemperatur) gerührt. Tabelle 34 gibt die entsprechenden Angaben bezüglich Tabelle 29 wieder und Tabelle 35



bezüglich Tabelle 30. Nach Ende der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit einer Pasteurpipette entnommen und der Katalysator mit wenig Aceton gespült. Das Aceton der vereinigten Lösungen wurde im Vakuum entfernt und etwaiger Eduktüberschuß unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde entweder a) umkristallisiert und nach Einengen des Filtrats per Kugelrohrdestillation (Bereiche ca. 150 - 210°C/0.04 mbar) weiteres Produkt gewonnen oder b) direkt einer Kugelrohrdestillation unterworfen oder c) mit Aceton gespült und das sich nicht lösende Produkt aus Toluol umkristallisiert.

Tabelle 33 In Tabelle 28 verwendete Mengen an Aldehyd **1** und Keton **2**

Nr.	3	1 [mmol]	2 [mmol]	Aufar- beitung	Nr.	3	1 [mmol]	2 [mmol]	Aufar- beitung
1	a	4.71	2.08	a	4	c	5.02	2.51	a
2	a	4.71	2.08	a	5	d	8.32	4.16	b
3	b	8.32	4.16	b	6	e	6.66	3.33	a

Tabelle 34 In Tabelle 29 verwendete Mengen an Aldehyd **1** und Keton **2**

Nr.	3	1 [mmol]	2 [mmol]	Aufar- beitung	Nr.	3	1 [mmol]	2 [mmol]	Aufar- beitung
1	a	24.96	24.96	a	9	h	12.48	12.48	b
2	a	24.96	24.96	a	10	i	11.64	9.70	a
3	b	12.48	12.48	a	11	j	12.48	12.48	b
4	c	9.04	7.54	a	12	k	1.723	2.584	a
5	d	24.96	24.96	a	13	l	6.03	5.02	a
6	e	24.96	24.96	a	14	m	12.48	24.96	a
7	f	24.96	24.96	a	15	n	24.96	24.96	a
8	g	1.218	1.827	a					

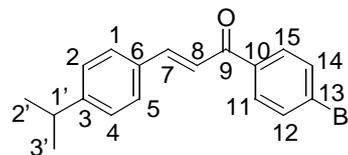
Tabelle 35 In Tabelle 30 verwendete Mengen an Aldehyd **1** und α -Tetralon **4**

Nr.	5	1 [mmol]	4 [mmol]	Aufar- beitung	Nr.	5	1 [mmol]	2 [mmol]	Aufar- beitung
1	a	6.16	6.16	a	3	c	3.94	4.73	b
2	b	6.16	6.16	a	4	d	1.995	2.394	c

3c 1-(4-Bromphenyl)-3-(4-isopropylphenyl)-propenonC₁₈H₁₇BrO (329.23)

ber. C 65.67 H 5.20 Br 24.27 O 4.86

gef. C 65.41 H 5.27



¹H-NMR (500.13 MHz): δ = 1.264 (d, $^3J_{1,2'} = ^3J_{1,3'} = 7.0$ Hz, 6H, H2' und H3'), 2.929 (hept, 1H, H1'), 7.275 (m, $^3J_{1,2} = ^3J_{4,5} = 8.2$ Hz, 2H, H2 und H4), 7.422 (d, $^3J_{7,8} = 15.6$ Hz, 1H, H7), 7.565 (m, 2H, H1 und H5), 7.627 (m, $^3J_{11,12} = ^3J_{14,15} = 8.5$ Hz, 2H, H12 und H14), 7.795 (d, 1H, H8), 7.869 (m, 2H, H11 und H15)

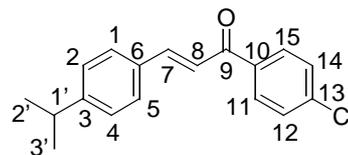
¹³C-NMR (500.13 MHz): δ = 23.720 (s, C2' und C3'), 34.128 (s, C1'), 120.566 (s, C7), 127.115 (s, C2 und C4), 128.658 (s, C1 und C5), 129.973 (s, C11 und C15), 131.856 (s, C12 und C14), 145.500 (s, C8), 152.218 (s, C3), 189.453 (s, C9), 127.698, 132.324, 137.077 (s, C6 und C10 und C13)

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 328/330 (13) [M]⁺, 285/287 (100/99) [M - C₃H₇]⁺, 249 (17) [M - Br]⁺, 234 (10), 183/185 (11) [C₇H₄BrO⁺]⁺, 131 (12)

3i 1-(4-Chlorphenyl)-3-(4-isopropylphenyl)-propenonC₁₈H₁₇ClO (284.78)

ber. C 75.92 H 6.02 Cl 12.45 O 5.62

gef. C 75.93 H 6.12



¹H-NMR (500.13 MHz): δ = 1.255 (d, $^3J_{1,2'} = ^3J_{1,3'} = 7.0$ Hz, 6H, H2' und H3'), 2.927 (hept, 1H, H1'), 7.263 (m, $^3J_{1,2} = ^3J_{4,5} = 8.2$ Hz, 2H, H2 und H4), 7.428 (d, $^3J_{7,8} = 15.6$ Hz, 1H, H7), 7.445 (m, $^3J_{11,12} = ^3J_{14,15} = 8.6$ Hz, 2H, H12 und H14), 7.555 (m, 2H, H1 und H5), 7.788 (d, 1H, H8), 7.938 (m, 2H, H11 und H15)

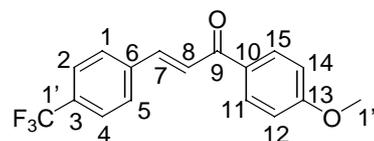
¹³C-NMR (500.13 MHz): δ = 23.689 (s, C2' und C3'), 34.093 (s, C1'), 120.550 (s, C7), 127.077 (s, C2 und C4), 128.626 (s, C1 und C5), 128.834 (s, C12 und C14), 129.825 (s, C11 und C15), 145.392 (s, C8), 152.149 (s, C3), 189.184 (s, C9), 132.311, 136.625, 138.996 (s, C6 und C10 und C13)

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 284/286 (17/8) [M]⁺, 269/271 (21/6) [M - CH₃]⁺, 249 (18) [M - Cl]⁺ 241 (100) [M - C₃H₇]⁺, 139/137 (19/5) [C₇H₄ClO]⁺

3k 1-(4-Methoxyphenyl)-3-(4-trifluoromethylphenyl)-propenonC₁₇H₁₃F₃O₂ (306.28)

ber. C 66.67 H 4.28 F 18.61 O 10.45

gef. C 68.10 H 4.61



$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz): $\delta = 3.88$ (s, 3H, H1"), 6.977 (m, 2H, H12 und H14), 7.581 (d, $^3J_{7,8} = 15.6$ Hz, 1H, H7), 7.648 (d, $^3J_{1,2} = ^3J_{4,5} = 8.2$ Hz, 2H, H2 und H4), 7.715 (d, 2H, H1 und H5), 7.772 (d, 1H, H8), 8.027 (m, 2H, H11 und H15)

$^{13}\text{C-NMR}$ (500.13 MHz): $\delta = 55.526$ (s, C1"), 113.978 (s, C12 und C14), 124.149 (s, C7), 125.866 (q, $^3J_{\text{C2,F}} = ^3J_{\text{C4,F}} = 3.63$ Hz, C2 und C4), 128.398 (s, C1 und C5), 130.729 (s, C10), 130.914 (s, C11 und C15), 131.70 (q, $^2J_{\text{C3,F}} = 32.7$ Hz, C3), 138.515 (s, C6), 141.872 (s, C8), 163.715 (s, C13), 188.186 (s, C9); nicht zugeteilt werden konnte C1'

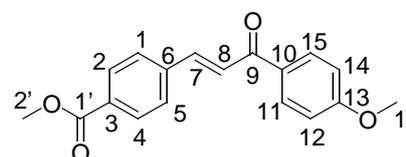
MS (70 eV, EI): m/z (%) = 306 (100) $[\text{M}]^+$, 278 (34) $[\text{M}^+-\text{CO}]^+$, 263 (9) $[\text{M}-\text{CO}-\text{CH}_3]^+$, 237 (19) $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$, 199 (8) $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7\text{O}]^+$, 165 (11), 151 (25), 135 (92) $[\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2]^+$, 107 (12) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{O}]^+$, 92 (25) $[\text{C}_7\text{H}_8]^+$, 77 (27) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 43 (11) $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$

3g 4-[3-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-propenyl]-benzoesäuremethylester

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (296.32)

ber. C 72.96 H 5.44 O 21.60

gef. C 74.05 H 5.72



$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz): $\delta = 3.879$ (s, 3H, H1"), 3.921 (s, 3H, H2'), 6.974 (m, $^3J_{11,12} = ^3J_{14,15} = 9.0$ Hz, 2H, H12 und H14), 7.591 (d, $^3J_{7,8} = 15.6$ Hz, 1H, H7), 7.674 (m, $^3J_{1,2} = ^3J_{4,5} = 8.5$ Hz, 2H, H1 und H5), 7.779 (d, 1H, H8), 8.029 (m, 2H, H11 und H15), 8.056 (m, 2H, H2 und H4)

$^{13}\text{C-NMR}$ (500.13 MHz): $\delta = 52.262$ (s, C2'), 55.515 (s, C1"), 113.944 (s, C12 und C14), 124.016 (s, C7), 128.133 (s, C1 und C5), 130.116 (s, C2 und C4), 130.899 (s, C11 und C15), 142.340 (s, C8), 163.652 (s, C13), 166.482 (s, C1'), 188.288 (s, C9), 130.810, 131.335, 139.359 (s, C3 und C6 und C10)

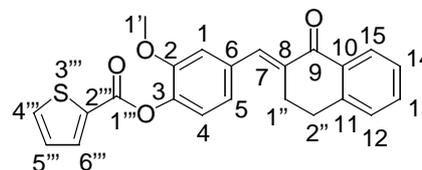
MS (70 eV, EI): m/z (%) = 296 (84) $[\text{M}]^+$, 281 (42) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 268 (17) $[\text{M}-\text{CO}]^+$, 237 (41) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$, 165.0 (20) $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}]^+$, 135 (100) $[\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2]^+$, 92 (26) $[\text{C}_7\text{H}_8]^+$, 77 (40) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 57 (15) $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}]^+$, 43 (24) $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$

5d Thiophen-2-carbonsäure 2-methoxy-4-(1-oxo-3,4-dihydro-1H-naphthalin-2-yliden-methyl)-phenylester

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ (390.09)

ber. C 70.75 H 4.65 O 16.39 S 8.21

gef. C 70.35 H 4.63



$^1\text{H NMR}$ (500.13 MHz): $\delta = 2.958$ (t, $^3J_{1'',2''} = 6.6$ Hz, 2H, H2"), 3.146 (dt, $^4J_{1'',7} = 1.6$ Hz, 2H, H1"), 3.842 (s, 3H, H1'), 7.049 (d, $^4J_{1,5} = 1.6$ Hz, 1H, H1) 7.068 (dd, $^3J_{4,5} = 8.2$ Hz, 1H, H5), 7.172 (dd, $^3J_{4'',5''} = 4.9$ Hz, $^3J_{5'',6''} = 3.8$ Hz, 1H, H5"), 7.196 (d, 1H, H4), 7.249 (dd, $^3J_{12,13} = 7.7$ Hz, $^4J_{12,14} = 1.2$ Hz, 1H, H12), 7.36 (ddd, $^3J_{13,14} = 7.7$

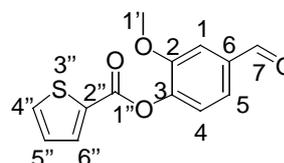
Hz, $^3J_{14,15} = 7.7$ Hz, 1H, H14), 7.486 (ddd, $^4J_{13,15} = 1.2$ Hz 1H, H13), 7.658 (dd, $^4J_{4'',6''} = 1.1$ Hz, 1H, H4''), 7.839 (s, 1H, H7), 7.993 (dd, 1H, H6''), 8.127 (dd, 1H, H15)

$^{13}\text{C-NMR}$ (500.13 MHz): $\delta = 27.195$ (s, C1''), 28.787 (s, C2''), 56.000 (s, C1'), 114.171 (s, C1), 122.229 (s, C5), 122.892 (s, C5''), 127.000 (s, C14), 127.965, 128.153, 128.165 (s, C4 und C12 und C15), 133.289 (s, C13), 133.491 (s, C4''), 134.809 (s, C6''), 135.899 (s, C7), 151.239 (s, C2), 159.963 (s, C1''), 187.669 (s, C9), 132.392, 133.375, 134.886, 135.742, 139.690, 143.156 (s, C3 und C6 und C8 und C10 und C11 und C2'')

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 390 (96) $[\text{M}]^+$, 279 (25) $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_3\text{OS}]^+$, 263 (55) $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{S}]^+$, 111 (100) $[\text{C}_5\text{H}_3\text{OS}]^+$

6.3.14.1.1 Thiophen-2-carbonsäure 4-formyl-2-methoxyphenylester (Edukt zur Herstellung von **5d**)

1 g (6.57 mmol) Vanillin und 1.156 g (7.89 mmol) Thiophen-2-carbonsäurechlorid wurden in 3 ml Pyridin zwei Stunden auf 50°C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf Eis gegossen und verdünnte Salzsäure (1 molar) hinzugegeben. Es wurde mit Ether ausgeschüttelt, der im Vakuum entfernt wurde. Umkristallisation aus *n*-Hexan ergab 1.11 g \cong 64 % weißes Glaswolle-ähnliches Produkt mit einem Schmelzpunkt von 84 - 85°C.



$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ (262.28)

ber. C 59.53 H 3.84 O 24.24 S 12.23

gef. C 58.34 H 3.66

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz): $\delta = 3.877$ (s, 3H, H1'), 7.168 (dd, $^3J_{4'',5''} = 4.9$ Hz, $^3J_{5'',6''} = 3.8$ Hz, 1H, H5''), 7.328 (d, $^3J_{4,5} = 8.0$ Hz, 1H, H4), 7.492 (dd, $^4J_{1,5} = 1.8$, 1H, H5), 7.514 (d, 1H, H1), 7.668 (dd, $^4J_{4'',6''} = 1.2$, 1H, H4''), 7.979 (dd, 1H, H6'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (500.13 MHz): $\delta = 56.14$ (s, C1'), 110.982 (s, C1), 123.596 (s, C4), 124.634 (s, C5), 128.076 (s, C5''), 131.972 (s, C2''), 133.846 (s, C4''), 135.109 (s, C6''), 135.348 (s, C6), 144.716 (s, C3), 152.236 (s, C1''), 159.419 (s, C2); , 191.001 (s, C7)

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 373 (10) $[\text{M}+\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3]^+$, 262 (80) $[\text{M}]^+$, 151 (8) $[\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3]^+$, 111 (100) $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3]^+$, 83 (62) $[\text{C}_4\text{H}_3\text{S}]^+$, 79 (35), 51 (28)

6.3.14.2 Versuchsvarianten des quantitativen Vergleichs in Abbildung 12 (S. 70)

Variante A

In einem 5 ml Rundkolben mit Stopfen wurden 150 mg (1.25 mmol) frisch destilliertes Acetophenon, 140 mg (1.32 mmol) frisch destillierter Benzaldehyd und 5 mg Nafion H über zwei Tage bei 97°C gerührt.

Die Reaktionslösung wurde mittels Pasteur-Pipette von den Nafion H-Pellets abgetrennt. Per Kugelrohrdestillation (160-170°C, 10⁻¹ mbar) wurde der orange Feststoff Chalkon (Smp. 57^[171a]) mit einer Ausbeute von 155 mg \cong 60 % isoliert.

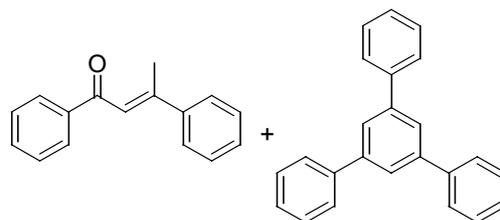
Variante B

In einem 25 ml Rundkolben mit Stopfen wurden 3 g (24.96 mmol) frisch destilliertes Acetophenon, 2.65 g (24.96 mmol) frisch destillierter Benzaldehyd und 1 g Nafion H über zwei Tage bei 97°C gerührt.

Die Reaktionslösung wurde mittels Pasteur-Pipette von den Nafion H-Pellets abgetrennt. Der Katalysator wurde zwei mal mit 2 ml Ethanol gespült. Die vereinigten Lösungen werden gekühlt (-18°C) und ausgefallenes Produkt wird abfiltriert. Es konnten 2.69 g reines orange-gelbes Chalkon mit einem Schmelzpunkt von 55-56°C isoliert werden. Das eingeeengte Filtrat wurde erneut mit Ethanol versetzt (1.5 ml) und eine weitere –leicht verunreinigte- Produktfraktion (0.72 g) erhalten. Aus dem erneut eingeeengten Filtrat ließen sich per Kugelrohrdestillation (160-170°C, 10⁻¹ mbar) weitere 0.65 g Produkt isolieren, wodurch sich eine Ausbeute von insgesamt 4.06 g \cong 78 % ergab.

6.3.14.3 1,3-Diphenylbut-2-en-1-on und ,3,5-Triphenylbenzol

In einem Rundkolben mit Wasserabscheider wurden 15 g (124.8 mmol) Acetophenon in Gegenwart von 0.3 g Nafion H in a) 30 g Toluol und b) 30 g Benzol einige Tage solange erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abschied.



Während sich bei der Verwendung von Toluol

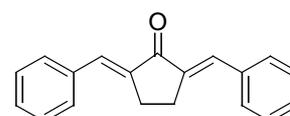
0.8 ml Wasser abschieden (a)), waren es in Benzol 0.4 - 0.5 ml, weshalb nur a) weiter aufgearbeitet wurde. Vom Katalysator wurde abdekantiert, dabei mit etwas Toluol gespült und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Unter vermindertem Druck wurde vom Rohprodukt nicht umgesetztes Acetophenon abdestilliert, von dem 4.8 g (40 mmol) zurückgewonnen werden konnten. Das Rohprodukt wurde einer Kugelrohrdestillation im Hochvakuum unterzogen, bei der bei 120 - 180°C (0.04 mbar) 6.0 g (27 mmol) 1,3-Diphenylbut-2-en-1-on (43.3 % Ausbeute) und bei 180 - 250°C (0.04 mbar) 1.7 g (5.5 mmol) 1,3,5-Triphenylbenzol (13.3 % Ausbeute) (Smp. 175°C, Lit.: 177.5 - 178.5°C^[173b]) isoliert werden konnten. Die Massenspektren wiesen ohne nennenswerte Fragmentierung die Massen der genannten Produkte aus.

1,3-Diphenylbut-2-en-1-on: CI (*iso*-Butan): m/z(%) = 223 (100) [MH]⁺

1,3,5-Triphenylbenzol: CI (*iso*-Butan): m/z(%) = 307 (100) [MH]⁺

6.3.14.4 2,5-Dibenzylidencyclopentanon

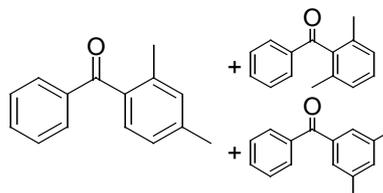
1.5g (17.1 mmol) Cyclopentanon und 3.98g (37.5 mmol) Benzaldehyd wurden mit 0.5g Nafion H in einem Rundkolben



mit Rückflußkühler 40 Stunden auf 102°C erwärmt. Nach Abkühlen wurde in Ethanol

aufgenommen und vom Katalysator abgetrennt. Nach Abrotieren wurde aus Ethanol zweimal mit der Gesamtausbeute 52% auskristallisiert. Einmaliges Umkristallisieren ergab den Literaturschmelzpunkt Smp. 191-194°C (Lit.: Smp. 194°C^[1710])

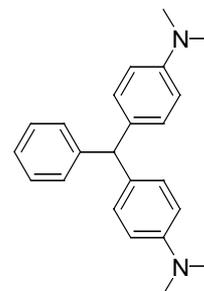
6.3.15 Dimethylbenzophenon



In einem 10 ml Rundkolben mit Rückflußkühler wurden 5 g (35.6 mmol) Benzoylchlorid, 4.2 g (39.6 mmol) m-Xylol und 0.3 g Nafion H über Nacht (15 Std.) unter Rühren auf 140°C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Der gasförmig entweichende Chlorwasserstoff wurde in einer Gaswaschflasche mit Natriumhydroxidlösung aufgefangen. Gaschromatographie zeigte, daß Benzoylchlorid vollständig umgesetzt wurde.

Die Reaktionslösung wurde dekantiert und der Katalysator einige Male mit wenig m-Xylol gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde fraktionierend destilliert (Siedebereich 89-105°C/0.1mbar). Das Isomerengemisch (n_D^{23} 1.5868 - 1.5905) von 2,4-Dimethylbenzophenon (Hauptprodukt) (Lit.: Sdp. 130-132°C/1.33mbar^[201a], Lit.: n_D^{20} 1.5911^[201b]), 2,6-Dimethylbenzophenon (Lit.: Sdp. 122-125°C/0.4mbar, Smp. 64-64.5°C^[201c]) und 3,5-Dimethylbenzophenon (Lit.: Smp. 70°C^[201d]) wurde mit einer Ausbeute von 5.19 g \cong 69% isoliert. Im Destillationsrückstand (2.373 g) befand sich weiteres Produkt mit einer Reinheit (GC) von 83%, die einem weiteren Eduktumsatz von ca. 22.7% entsprechen. Hauptprodukt und Nebenprodukte entstehen im Verhältnis von ungefähr 13 : 1.

6.3.16 Leukomalachitgrün



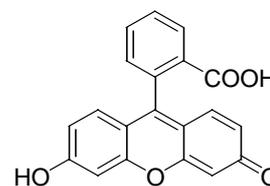
In einem Rundkolben mit Stopfen wurden 2.75 g (22.6 mmol) N,N-Dimethylanilin, 1.0 g (9.43 mmol) Benzaldehyd mit 1.0 g Nafion H, das bereits acht Mal für diese Reaktion verwendet und regeneriert wurde, auf dem Ölbad unter Schutzgas auf ca. 100°C erhitzt. Die gaschromatographische Verfolgung wies nach 25 Std. keine merkliche Zunahme der Umsetzung von Benzaldehyd mehr auf, dessen Anteil am Reaktionsgemisch bei 3 - 4% stagnierte. Allerdings stieg der Produktanteil von 40% nach 25 Std. über 48% nach 30 Std. auf 69% nach 47 Std. (Abbruch der Reaktion), so daß der Endpunkt der Reaktion nicht angegeben werden kann. Die Gaschromatogramme wiesen außerdem keine nennenswerte Bildung des Zwischenproduktes auf, mit dem diese Beobachtung hätte erklärt werden können. Nach der Reaktion wurde das noch heiße Reaktionsgemisch mit einer Pasteur-Pipette vom Katalysator getrennt. Der Katalysator wurde dreimal zum Spülen in 1 ml Aceton gerührt und die vereinigten Lösungen im Vakuum eingengt und überschüssige Edukte so weit wie möglich entfernt. Die in der Kälte ausgefallene Leukobase wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es konnten 1.98 g \cong 64% Leukobase (Smp. 96°C; Lit.: Smp. 100-102°C^[195]) isoliert werden, die mittels ¹H- und ¹³C-NMR identifiziert wurde.

6.3.16.1 Versuch der Oxidation von Leukomalachitgrün mit Sauerstoff

0.15 g (0.454 mmol) Leukomalachitgrün wurden in Gegenwart von 0.01 mol% Cobaltacetat Tetrahydrat in 0.75 ml Essigsäure bei 100°C in einer Sauerstoffatmosphäre gerührt. Die Lösung färbte sich stark dunkelgrün. Die dünnschichtchromatographische Verfolgung der Reaktion und der Vergleich mit Referenzproben für Leukomalachitgrün (R_f -Wert: 0.76 (Ethanol)) und Malachitgrün Oxalat (R_f -Wert: 0.05 (Ethanol)) zeigten, daß sämtliche Leukobase umgesetzt und zwischenzeitlich Malachitgrün gebildet wird. Nach 24 Std. jedoch verbleibt die auf der Dünnschichtchromatographieplatte aufgetragene Reaktionsprobe auf der Startlinie ohne Bildung weiterer Flecken, so daß von einer fortschreitenden Umsetzung des Produktes auszugehen ist. Malachitgrün konnte daher nicht isoliert werden.

6.3.17 Fluorescein

In einer Reibschale wurden 2 g (13.5 mmol) Phthalsäureanhydrid und 2.97 g (27 mmol) Resorcin verrieben und das Pulvergemisch in einem 50 ml Weithalskolben im Ölbad auf 190°C solange erhitzt, bis die dickflüssiger werdende Masse fest geworden war (ca. 10 Stunden).

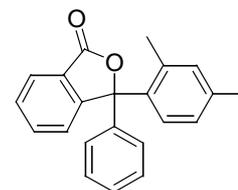


Das erkaltete, feste, dunkelrote Produkt wurde aus dem Rundkolben herausgekratzt und in einem Mörser fein pulverisiert. (Sollte die Entnahme des Produktes schwerfallen, empfiehlt es sich, es kurz einzufrieren, indem das Reaktionsgefäß in flüssigen Stickstoff gehalten wird.) Zur Entfernung nicht reagierter Edukte wurde das rote Pulver 10 min in 10 ml Wasser gekocht. Das Fluorescein wurde von der wässrigen Phase abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank (47 mbar, 50°C) getrocknet. Die Ausbeute betrug 4.36 g \cong 97 % (Smp. 315-322°C, Lit.: 314-316°C^[113]), dessen IR-Spektrum mit der Literatur übereinstimmte.

6.3.18 3-(2,4-Dimethyl-phenyl)-3-phenyl-3H-isobenzofuran-1-on

Variante A

In einem 5 ml Rundkolben mit Rückflußkühler wurden 300 mg (1.326 mmol) 2-Benzoylbenzoesäure, 422 mg (3.98 mmol) m-Xylol und 0.1 g Nafion H über Nacht (17 Std.) bei 145°C Ölbadtemperatur gerührt.



Die Reaktionslösung wurde dekantiert und der Katalysator einige Male mit wenig m-Xylol gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden am Rotationsverdampfer eingengt (Rohprodukt 0.468 g). Das Produkt 3-(2,4-Dimethyl-phenyl)-3-phenyl-3H-isobenzofuran-1-on wurde per Kugelrohrdestillation (160-180°C; 10^{-1} mbar) als leicht verunreinigter weißer Feststoff (GC-Reinheit: 98.3%) isoliert. Die Ausbeute betrug 341 mg \cong 82%.

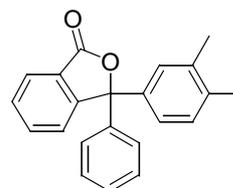
Variante B

In einem 25 ml Rundkolben mit Rückflußkühler wurden 3 g (13.26 mmol) 2-Benzoylbenzoesäure, 5 ml (54.3 mmol) m-Xylol und 0.93 g Nafion H vierzehn Stunden bei 150°C Ölbadtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde dekantiert und der Katalysator einige Male mit wenig m-Xylol gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt (4.05 g) wurde aus Ethanol umkristallisiert und 3.63 g \cong 87.1 % 3-(2,4-Dimethyl-phenyl)-3-phenyl-3*H*-isobenzofuran-1-on erhalten.

Das noch leicht verunreinigte bräunliche Produkt wurde in 10 ml Ethanol mit Aktivkohle aufgeköcht. Nach Abfiltrieren der Kohle wurde eingeeengt, aus Ethanol umkristallisiert und der weiße Feststoff mit einem Schmelzpunkt von Smp. 170-173°C erhalten (Lit: Smp. 172°C^[176a], Smp. 174°C^[176b]). Weitere Umkristallisation aus Pentan ergab einen Schmelzpunkt von Smp. 171-173°C.

6.3.19 3-(3,4-Dimethyl-phenyl)-3-phenyl-3*H*-isobenzofuran-1-on

In einem 25 ml Rundkolben mit Rückflußkühler wurden 3 g (13.26 mmol) 2-Benzoylbenzoesäure, 5 ml (40.9 mmol) o-Xylol und 0.9 g Nafion H 48 Stunden bei 150°C Ölbadtemperatur gerührt.



Die Reaktionslösung wurde über Büchner-Trichter filtriert und der Katalysator einige Male mit wenig Aceton gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden am Rotationsverdampfer eingeeengt und die grünlich-viskose Masse einer Kugelrohrdestillation unterworfen. Das Produkt 3-(3,4-Dimethyl-phenyl)-3-phenyl-3*H*-isobenzofuran-1-on konnte als grünlich gläserne feste Substanz bei 10⁻² mbar im Bereich 150 - 220°C mit einer Ausbeute von 2.04 g \cong 49 % und einer Reinheit von 97% (GC) erhalten werden. Nach Aufkochen mit Aktivkohle in Ethanol und Kristallisation aus Ethanol und Pentan wurde das Produkt als weiße feste Substanz mit einem Schmelzpunkt von 96 - 98°C isoliert.

C₂₂H₁₈O₂ (314.38)

ber. C 84.05 H 5.77 O 10.18

gef. C 84.34 H 5.807

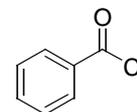
¹H NMR (500.13 MHz, CDCl₃): δ = 2.19 (s, 3H, CH₃), 2.22 (s, 3H, CH₃), 7.03 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, (CH₃)₂ArH), 7.07 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, (CH₃)₂ArH), 7.10 (s, 1H, (CH₃)₂ArH), 7.3 - 7.36 (m, 5H, ArH), 7.52 (ddd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, ROOCArH), 7.56 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, ROOCArH), 7.67 (ddd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, ROOCArH), 7.92 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, ROOCArH)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 19.38 (CH₃), 19.83 (CH₃), 91.7 (C-O), 124.13, 124.53, 124.54, 125.91, 127.04, 128.17, 128.37, 129.18, 129.56, 134.01, 136.79, 137.07, 138.24, 141.05, 152.22, 169.79 (C=O)

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 314 (97) $[M]^+$, 299 (14) $[M - CH_3]^+$, 270 (77) $[M - CO_2]^+$, 255 (93) $[M - CH_3 - CO_2]^+$, 237 (100) $[M - C_6H_5]^+$, 209 (96) $[M - (CH_3)_2C_6H_3]^+$, 165 (31) $[M - (CH_3)_2C_6H_3 - CO_2]^+$, 152 (23), 105 (18) $[(CH_3)_2C_6H_3]^+$, 77 (18) $[C_6H_5]^+$

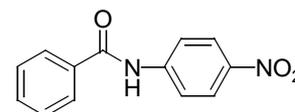
6.3.20 Benzoylchlorid

11.1 g (91.64 mmol) Benzoesäure wurden mit 16.08 g (135.2 mmol) Thionylchlorid in Gegenwart von a) 0.55 g (2.7053 mmol) (\cong 3 mol% bezogen auf Benzoesäure) b) 0.0186 g (0.9164 mmol) (\cong 0.1 mol% bezogen auf Benzoesäure) $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ unter Rückfluß bis Beendigung der Gasentwicklung (ca. 40 min.) erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde über eine Virgreuxkolonne abdestilliert und das Produkt im Vakuum (ca. 20 mbar) fraktionierend bei 80 - 85°C destilliert. Benzoylchlorid konnte mit a) 11.51 g (81.88 mmol) (Ausbeute 89.4%) b) 11.59 g (82.48 mmol) (Ausbeute 90%) isoliert werden. Brechungsindex und NMR-Daten stimmten mit der Literatur überein.



6.3.21 N-(4-Nitrophenyl)benzamid

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Wasserabscheider, Rückflußkühler und Innenthermometer wurden 3.028 g (0.025 mol) Benzamid und 3.18 g (0.025 mol) getrocknetes Tetramethylammoniumhydroxid in 30 ml (0.2914 mol) Nitrobenzol bei 65°C gerührt. Während der Reaktion wurde langsam Luft eingeleitet, die schwach über der Reaktionslösung strich. Das Reaktionsgemisch färbte sich dunkel. Reaktionswasser und Nitrobenzol schieden sich ab. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt.



Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurden zur Zerlegung des TMA⁻-Salzes unter kräftigem Rühren 15 ml Wasser hinzugegeben. Der entstandene Feststoff wurde über einer Glasfritte abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der hell- bis dunkelbraune Feststoff wurde zum Trocknen im Abzug stehengelassen, anschließend mit heißem Heptan gewaschen, filtriert und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute an hellbraunem N-(4-Nitrophenyl)benzamid betrug 4.6 g \cong 76%. Der Schmelzpunkt betrug 198°C (Lit.: Smp. 199-200°C^[191d]).

Weil die Gegenwart von Wasser die Reaktion äußerst empfindlich beeinträchtigt, trocknen die Autoren^[191a-c] kommerziell erhältliches TMA(OH)·5H₂O durch Gefriertrocknung und erhalten TMA(OH)·2H₂O. Mit dem Dihydrat konnten in dieser Arbeit jedoch nur sehr mäßige Ausbeuten erzielt werden, weshalb TMA(OH)·5H₂O bei 60°C im Hochvakuum getrocknet wurde. Titrimetrisch wurden 1.1 Anteile Wasser bestimmt.

7 Anhang I Bedienungsanleitung für EATOS

7.1 Voraussetzung für den Betrieb / Installation der Software

7.1.1 Voraussetzung für den Betrieb

- Hardware u. System – Voraussetzung:
 - Mindestkonfiguration: CPU mit >200 MHz, 64 MB RAM, 10 MB freier Festplattenspeicher.
 - Mögliche Betriebssysteme: Alle Betriebssysteme für die es eine „Java Virtual Machine“ gibt, z.B. Windows 95/98/2000/NT, Linux u.a.
- Eine bereits installierte Version des Java 2 Runtime Environments v1.3.x (Java 2 Laufzeit-Umgebung, kurz J2RE1.3)
 - Die Installation ist nur für versierte Benutzer zu empfehlen und sollte in der Regel vom Systemadministrator vorgenommen werden. Zur Installation siehe Punkt 1.1.2.

Bemerkung: Da es sich bei Java um eine interpretierte Programmiersprache handelt ist zum Betrieb von EATOS immer zwingend eine sogenannte Java-Virtual-Machine notwendig. Eine kostenlose Version einer solchen Virtual-Machine kann von <http://java.sun.com/j2se/1.3/> bezogen werden und heißt „Java Runtime Environment“.

7.1.2 Installation der Software

EATOS:

- **Zielverzeichnis erstellen:** Mit Hilfe des Explorers erstellen sie das Verzeichnis, in dem die Software abgespeichert wird. Empfohlen wird „C:\Programme\Eatos“
- **Extraktion der Programmdateien:** Extrahieren sie das Archiv Eatos.zip in ihrem Zielverzeichnis

- **Ausführung von EATOS:** Durch ein Doppelklick auf Eatos.jar oder der im nächsten Schritt anzulegenden Verknüpfung wird das Programm gestartet, sofern das J2RE1.3 korrekt installiert ist.
- **Anlegen einer Verknüpfung (optional):** Öffnen Sie den Explorer, wechseln Sie ins Eatos-Programmverzeichnis, rechte Maustaste auf Eatos.jar gedrückt halten, ca. 1cm nach rechts ziehen, loslassen und im auftauchenden Fensterchen „Verknüpfung(en) hier erstellen“ anwählen. Der Verknüpfung können Sie optional das Eatos-Symbol (Eatos.ico) zuweisen (rechter Mausklick auf Verknüpfung => Eigenschaften => anderes Symbol)

J2RE1.3:

- **Download von Java 2 Runtime Environment Standard Edition 1.3 (J2RE1.3):** Der Download der etwa 5MB großen Datei erfolgt für Windows unter <http://java.sun.com/j2se/1.3/jre/download-windows.html> und generell unter <http://java.sun.com/j2se/1.3/>. Im letzteren Fall muß zunächst die gewünschte Plattform gewählt werden, die der Benutzer verwenden möchte (Windows, Linux, Solaris), anschließend muß zwischen den Versionen „US-English“ bzw. „International“ entschieden werden. Die aufgeführten Bedingungen werden über ACCEPT akzeptiert und üblicherweise durch „HTTP download“ übertragen. Bitte merken Sie sich den Ort, an dem Sie diese Datei abspeichern.
- **Installation von J2RE1.3:** Die Installation erfolgt durch Doppelklick auf die just heruntergeladene „j2re-1_3_1-win.exe“. Das Programm wird üblicherweise unter dem voreingestellten Installationspfad installiert.

Fehlersuche:

Bei auftretenden Fehlern probieren Sie bitte die folgenden Schritte. Im Zweifelsfalle fragen Sie ihren Systemadministrator.

1. Starten Sie die MS-DOS-Eingabeaufforderung (Windows 95/98) bzw. unter NT und Windows 2000 den Command-Prompt.
2. Tippen Sie „java –version“ ein. Folgende Zeilen sollten erscheinen:

```
java version "1.3.1"  
Java(TM) 2 Runtime Environment, Standard Edition (build 1.3.1-C)  
Java HotSpot(TM) Client VM (build 1.3.1-C, mixed mode)
```

Ist dies nicht der Fall, ist das J2RE nicht richtig installiert!
--

3. Falls das J2RE korrekt installiert ist, wechseln sie beispielsweise mit „cd c:\programme\eatos“ ins EATOS-Verzeichnis. Dort führen Sie bitte „java -jar Eatos.jar“ aus. Nach einigen Sekunden sollte die Meldung "This is Eatos v1.00 ... " erscheinen. Ist dies nicht der Fall, konnte das Programm nicht gestartet werden. Bitte beachten Sie mögliche Fehlermeldungen um die Problemursache zu beheben. In der Regel sollte der Fehler nicht bei EATOS zu suchen sein. Vergewissern Sie sich, daß Sie eine korrekte Version des J2RE benutzen (1.3 bzw. 1.3.1)
4. Haben Sie das Programm wie unter 3. beschrieben gestartet, werden bei eventuell auftretenden Programm-Fehlern textuelle Ausgaben erzeugt. Ist dies der Fall, handelt es sich in der Regel um tatsächliche, nicht vorhergesehene Fehler des Programms. Bitte setzen sie sich mit Marco Eissen in Verbindung, damit diese eliminiert werden können.

Ausnahme: Unter Windows NT (4.0) kann EATOS scheinbar nicht durch Benutzer der Hauptbenutzergruppe, sondern nur durch den Systemadministrator selbst (also mit vollen Zugriffsrechten) gestartet werden. Die Ursache dieses Problems liegt - nach unseren Erkenntnissen - nicht bei EATOS, sondern beim J2RE und ist durch den Systemadministrator durch Veränderung von Zugriffsrechten zu lösen.

7.2 Kurzanleitung für EATOS

Nach Installation von EATOS wird das Programm durch ein Doppelklick auf das Symbol gestartet. Über das sich öffnende Fenster wird über *Neu* ein Projekt erstellt, das mit *Öffnen* aufgerufen werden kann.

In dieses Projekt werden alle Synthesen eingetragen, die untersucht werden sollen. Dazu wird nach Betätigen der Schaltfläche *Neu* jeweils die stöchiometrische Gleichung eingegeben. Die auf diese Weise eingegebenen Synthesen werden mit *Öffnen* aufgerufen. Die Mengen der Substanzen, die Ausbeute und, falls substanzspezifische qualitative Merkmale in die Untersuchung einbezogen werden sollen, Toxizitätsdaten usw. werden über *Wichtung* eingetragen.

Substanzen können über *Exportieren* mit allen Substanzdaten in die Substanzliste exportiert werden und stehen für andere Untersuchungen zur Verfügung. Über *Importieren* werden Substanzen aus der Substanzliste aufgerufen und in die geöffnete Anwendung einbezogen.

Statt Substanzen können im Registerblatt Edukte und Katalysatoren auch Produkte aus anderen Synthesen des selben Projektes importiert werden. Auf diese Weise werden Synthesesequenzen erstellt.

Die graphische Wiedergabe der Ergebnisse erfolgt über *Bearbeiten*, *Berechnen*, falls von einer geöffneten Synthese ausgegangen wird und über *Vergleichen*, wenn im Projektfenster eine oder mehrere Synthesen angewählt wurden. Synthesen bzw. Synthesesequenzen können auf diese Weise miteinander verglichen werden.

Das graphische Säulendiagramm gibt den Input (S^{-1}) und Output - 1 (E) bezogen auf eine Produkteinheit an, sowie die Umweltindizes EI_in und EI_out, die eine Wichtung der Substanzen des Inputs und Outputs mit ihren substanzspezifischen Eigenschaften nach einer in dieser Bedienungsanleitung beschriebenen Methode wiedergeben. Der Datensatz, der den Säulensegmenten zugrunde liegt, wird durch Anklicken ausgegeben.

Über die Kommandozeile sind vielfältige Darstellungen des Ergebnisses einstellbar. Die Graphik kann über *Diagramm Exportieren* exportiert werden, um sie in andere Softwareprogramme als Objekt einzufügen.

7.3 Starten von EATOS

7.3.1 Starten

Das Programm EATOS wird durch Doppelklicken des Icons oder durch Aufrufen im entsprechenden Dateiverzeichnis (Windows: Explorer) gestartet. Mit folgendem Fenster beginnt das Programm (Abbildung 24, links). Nach *wechseln zu:* ist das Verzeichnis angegeben, in dem sich das Programm EATOS befindet. Der Name des aktuellen Datenverzeichnisses lautet ebenfalls Eatos , wenn das Programm in einem so benannten Verzeichnis gespeichert wurde. Ein Wechsel in ein anderes Verzeichnis ist durch Anklicken dieser Schaltfläche oder des Symbols  daneben möglich, das zu der nächst höheren Hierarchieebene führt. Zurück in das Installationsverzeichnis gelangt man mit dem Symbol . Neue Ordner werden mit dem Symbol  angelegt.

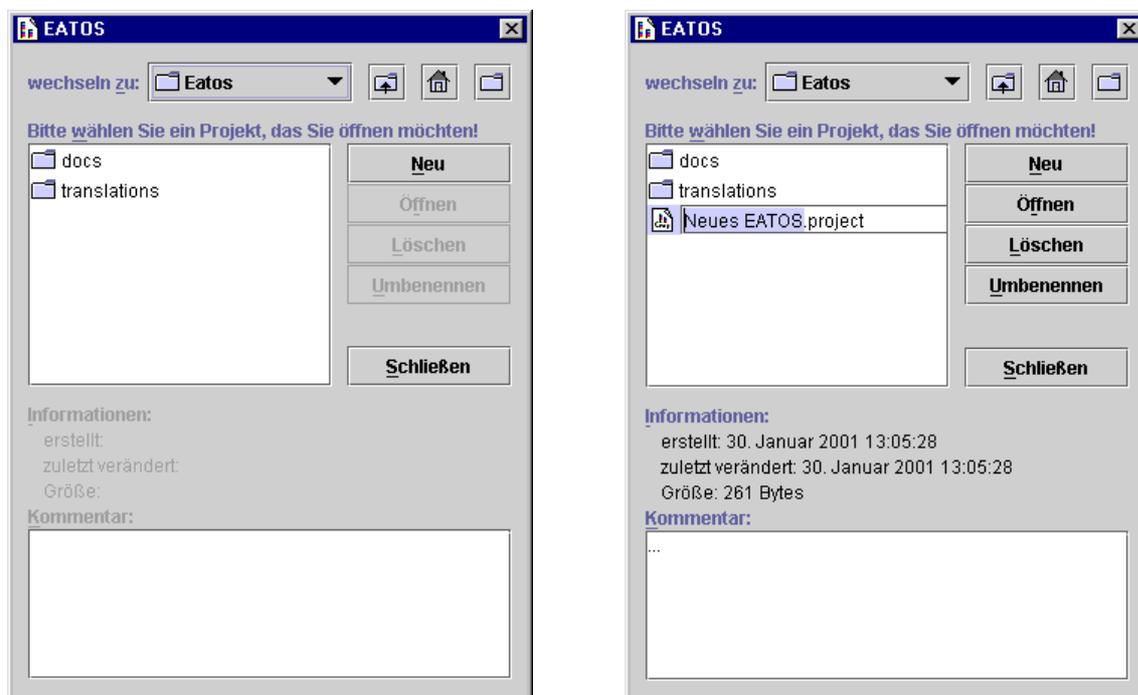


Abbildung 24 EATOS Startfenster und Startfenster mit neuem EATOS-Projekt

7.3.2 Neues EATOS Projekt

Durch Anklicken der Schaltfläche *Neu* kann ein neues sogenanntes Projekt erstellt werden, in dem später alle für eine Untersuchung relevanten Synthesen zusammengestellt sind (Abbildung 24, rechts). Nach Anwählen von *Neues EATOS.project* erscheinen unter *Informationen* das Erstell-Datum, das Datum mit der letzten Änderung und die Dateigröße. Im Kommentarfeld können Bemerkungen zu dieser Datei angeführt werden.

Dieses *Neues EATOS.project* kann über die Schaltfläche *Umbenennen* einen anderen Namen erhalten, der mit der Eingabetaste bestätigt werden muß. Die Dateibezeichnung *.project* muß allerdings auf jeden Fall beibehalten werden. Es bietet sich an, als Namen das Zielprodukt der Synthese(sequenz) zu wählen, um darin das Thema des Projektes widerzuspiegeln. Für diese Bedienungsanleitung wurde das Beispiel der Synthese von p-Methoxyacetophenon gewählt und *Neues EATOS.project* entsprechend in *Methoxyacetophenon; p-.project* umbenannt.

7.3.3 Projekt löschen

Mit der Schaltfläche *Löschen* kann die Datei sofort wieder entfernt werden.

7.4 Eingabe von Synthesedaten

7.4.1 Neue Synthese (Teil I)

Um dieses neu erstellte Projekt *Methoxyacetophenon; p-project* mit Synthesen zu füllen, wird es angewählt und die Schaltfläche *Öffnen* betätigt (Abbildung 24). In dem neuen Fenster kann mit der Schaltfläche *Neu* eine Synthese eingegeben werden (siehe Abbildung 25). Die Synthese wird analog zum Projekt sinnvollerweise nach dem Produkt benannt, das hergestellt wird. Im fortgeführten Beispiel ist das p-Methoxyacetophenon und unterscheidet sich damit nicht von dem Projektnamen. Lediglich durch den Zusatz 'Organikum', der auf die Daten-Quelle - nämlich das Praktikumsbuch *Organikum* (20. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1996, ISBN 3-335-00492-2) - hinweist, ergibt sich ein etwas abweichender Name. Im Bereich *Literatur/Laborjournal* wird die Quellenangabe, die der Synthese zugrunde liegt und deren Eingabe - siehe hierzu Kap. 7.6 (S. 202) - später erfolgt, oder die Versuchsbeschreibung aus dem Laborjournal auftauchen.

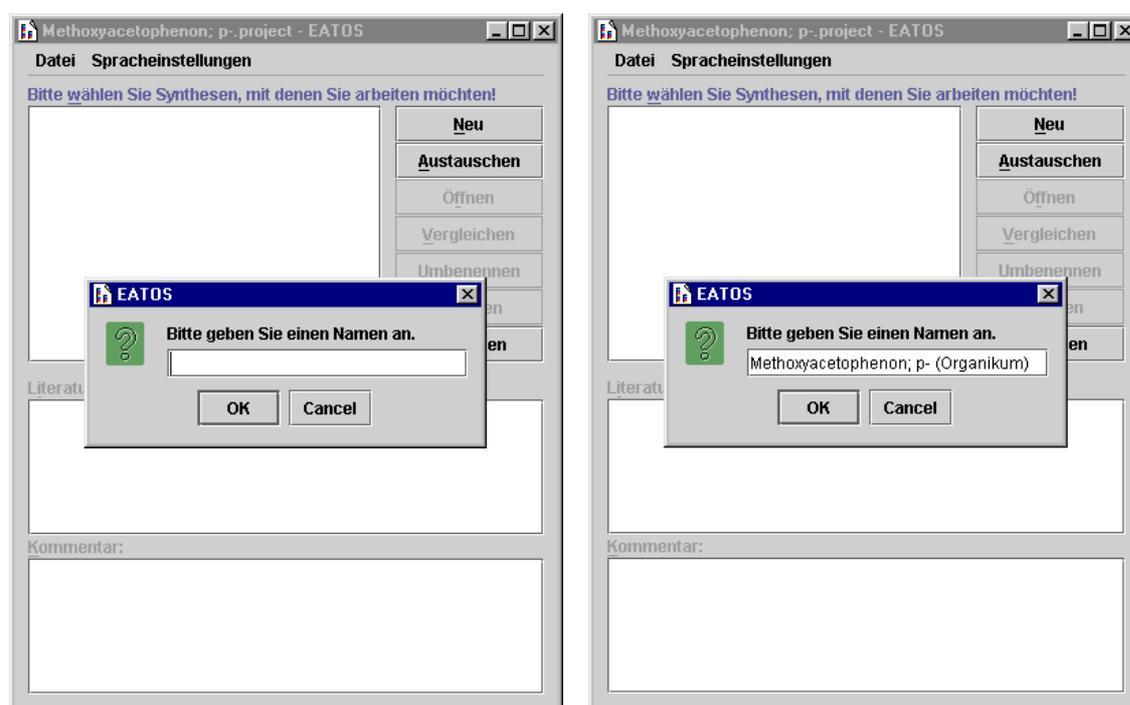
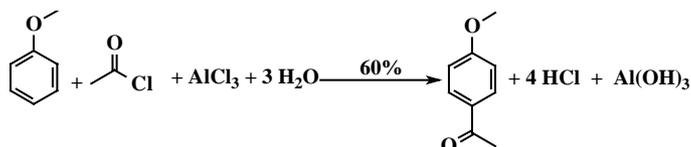


Abbildung 25 Neue Synthese erstellen und benennen

7.4.2 Stöchiometrische Reaktionsgleichung

Nach Bestätigen des Namens der Synthese mit *Ok* muß zur Gewährleistung einer korrekten Berechnung der Materialflüsse im folgendem Fenster zunächst die stöchiometrische Gleichung eingegeben werden (Abbildung 26 a).

Bei der betrachteten Synthese von *p*-Methoxyacetophenon gemäß der in Kap. 7.4.1 (S. 162) angegebenen Literatur liegt folgende Stöchiometrie zugrunde.



Formelschema 10

Stöchiometrie der Synthese von *p*-Methoxyacetophenon

In den Registerblättern *Edukte*, *Produkt* und *Koppelprodukte* werden die beteiligten Substanzen mit den zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten aus Formelschema 10 und deren Summenformeln eingegeben (Abbildung 26 b-d). Durch Betätigen der Schaltflächen *mehr* und *weniger* kann die Anzahl der Edukte und der Koppelprodukte variiert werden. Liegen in der internen *Substanzliste* (siehe Kap. 7.7, S. 203) bereits die Daten zu einzelnen Verbindungen vor, so können diese durch Betätigen der Schalttaste *importieren* (siehe Kap. 7.8, S. 204) hier eingebunden werden, so daß Substanzname, Summenformel und Stoffparameter bereits vorliegen und nicht erneut eingegeben werden müssen. Näheres zum Thema Substanzliste und Importieren ist in diesen Kapiteln erläutert.

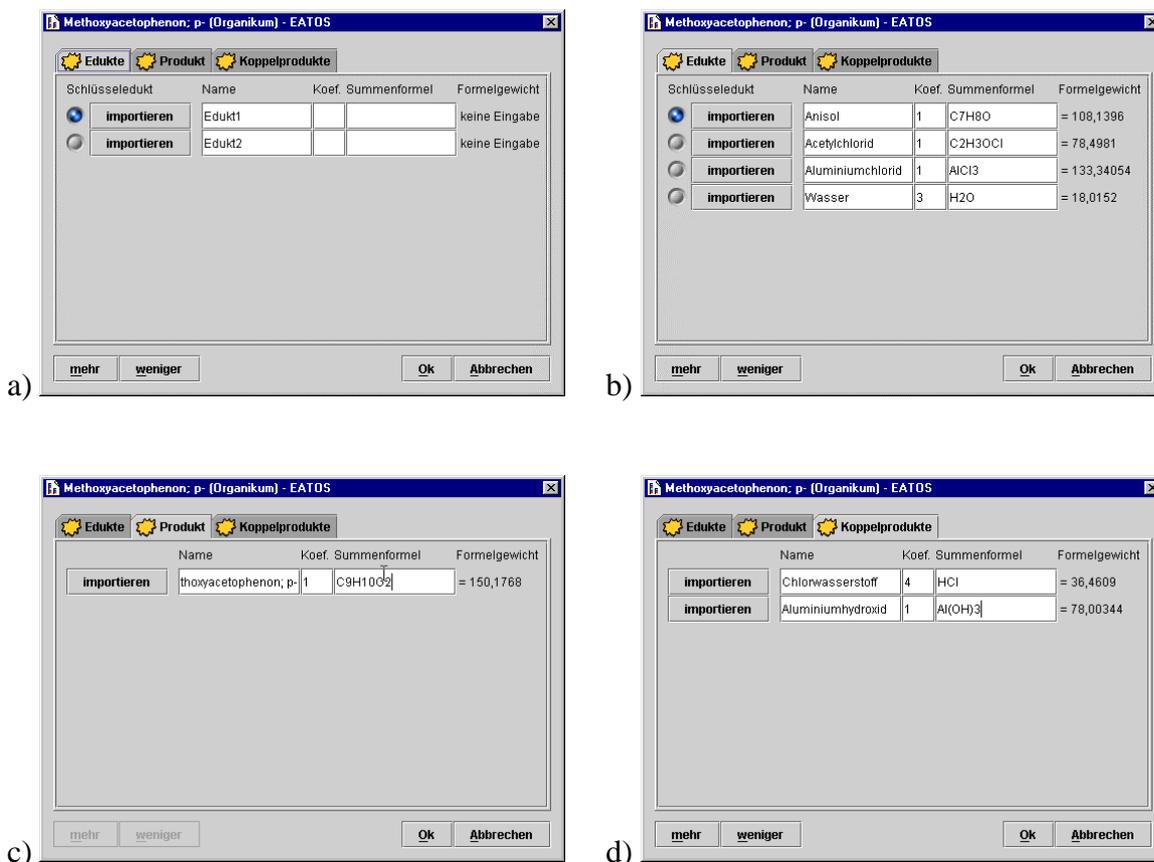


Abbildung 26 Eingabe der stöchiometrischen Gleichung einer Synthese

Das Edukt, auf das sich die Ausbeute und auch eine möglicherweise ermittelte Umsetzung beziehen, - das sogenannte Schlüsseledukt - wird mit einem blauen Punkt (Anklicken links des Feldes *importieren*) gekennzeichnet. Durch Bestätigen mit *Ok* nach vollständiger Eingabe von Edukten, Produkt und Koppelprodukten wird intern die Richtigkeit der stöchiometrischen Reaktionsgleichung überprüft und diese unveränderlich für den Synthesenamen festgelegt. Sollte nachträglich eine Modifikation der stöchiometrischen Gleichung oder der Festlegung des Schlüsseledukts erforderlich sein, so muß über *Neu* (Abbildung 25, S. 162) eine gänzlich neue Synthese inklusive sämtlicher Daten eingegeben werden! Deshalb muß unbedingt bereits bei der Eingabe der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung auf die richtige Zuordnung des Schlüsseledukts geachtet werden.

7.4.3 Neue Synthese (Teil II)

Die Bestätigung der stöchiometrischen Reaktionsgleichung mit *Ok* in Abbildung 26 führt zurück zum Projektfenster, in der die eingegebene Synthese mit Namen auftaucht (Abbildung 27, links).

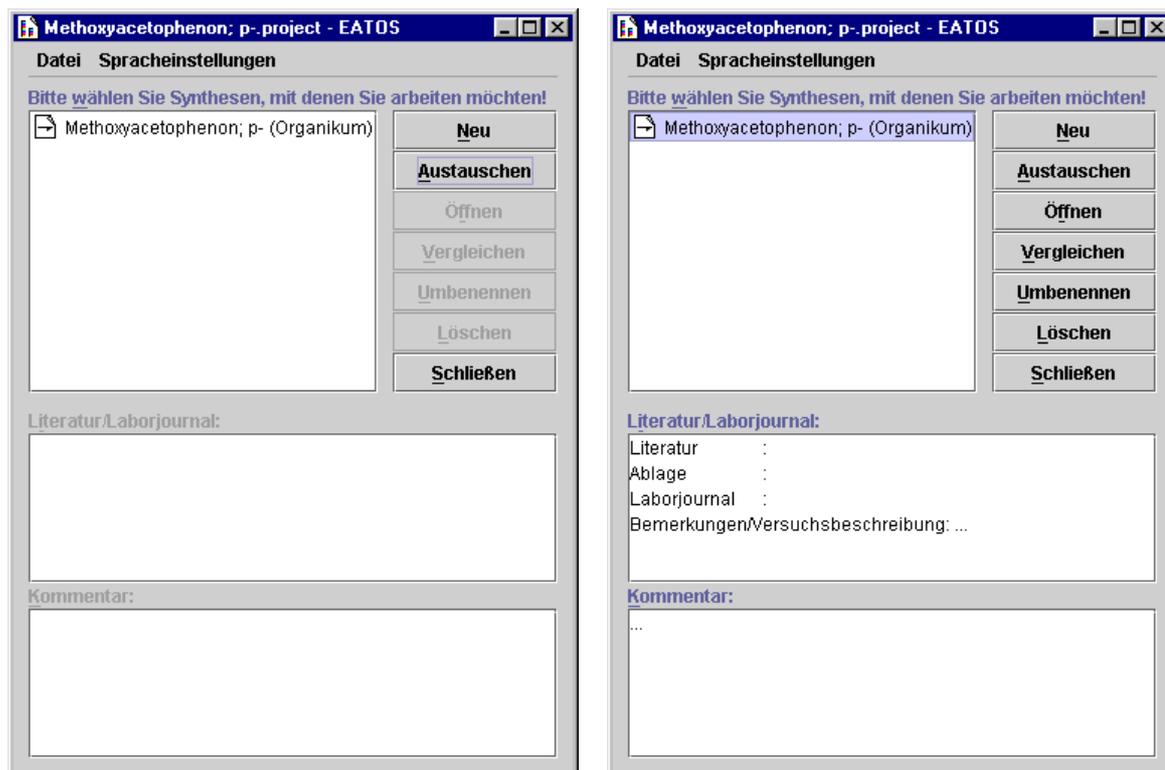


Abbildung 27 Neue Synthese bearbeiten

Weitere Synthesen, z.B. des selben Produkts durch andere Vorgehensweisen, können analog mit *Neu* hinzugefügt werden oder durch *Austauschen* entsprechender Synthesen, die bereits in anderen Projekten eingegeben worden sind. Zum Thema *Austauschen* jedoch mehr in Kap. 7.4.4, S. 181. Durch *Schließen* kehrt man zum Startfenster zurück.

In der Regel wird die eingegebene Synthese jedoch unmittelbar folgend bearbeitet, um Synthesedaten und Substanzeigenschaften eingeben und untersuchen zu können. Durch Anwählen der Synthese können die bisher grau unterlegten Schaltflächen betätigt werden (Abbildung 27, rechts) und die Synthese wie gewohnt umbenannt oder gelöscht werden. Mit der Schaltfläche *Vergleichen* können mehrere Synthesen miteinander verglichen werden, worüber Kap. 7.9 (S. 209) näher informiert. Durch Betätigen der Schaltfläche *Öffnen* erscheint ein neues Fenster, in dem sämtliche weitere Daten zur Synthese und zu den Substanzeigenschaften eingegeben werden (Abbildung 28).

7.4.3.1 Kommandozeile zur Bearbeitung der Synthese

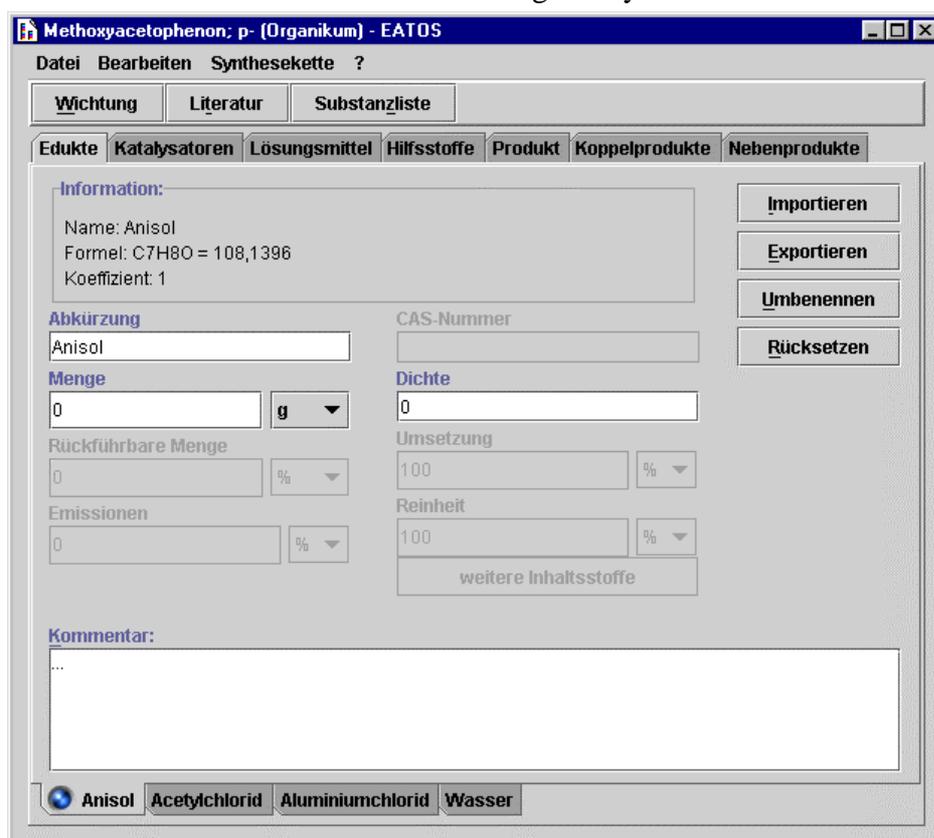


Abbildung 28 Bearbeiten der Synthese und der Substanzeigenschaften

Die Kommandozeile besteht aus *Datei*, *Bearbeiten*, *Synthesekette* und *?*.

Unter *Datei* kann das Projekt gespeichert werden oder ebenso wie die Synthese gewechselt oder das Programm beendet werden.

Bearbeiten ermöglicht es, nach Eingabe aller Daten ein graphisches Schaubild zu der Synthese *berechnen* und visualisieren zu lassen, das u.a. Auskunft über Materialinput- und -output vermittelt. Diese Funktion entspricht dem *Vergleichen* aus Abbildung 27 (S. 165) mit dem Unterschied, daß nur die derzeit geöffnete Synthese angezeigt wird. Weitere Funktionen unter *Bearbeiten* sind *Wichtung* (siehe Kap. 7.5, S. 183), *Literatur* (siehe Kap. 7.6, S. 202), *Substanzliste* (siehe Kap. 7.7, S. 203) und *Modus*. Der Modus des Fensters in Abbildung 28 kann von *einfach* auf *erweitert* umgestellt werden. Dadurch werden die grau unterlegten Bereiche für weitere Angaben verfügbar. Der einfache Modus ist für die volle Funktionalität von EATOS jedoch völlig ausreichend! Es genügt sogar, lediglich die Substanzmengen in [g] aller Einsatzstoffe (Edukte, Katalysatoren, Lösungsmittel und Hilfsstoffe) und die Ausbeute in [%] einzugeben. Volumenangaben hingegen erzwingen stets die Angabe der Dichte. Für eine übersichtlichere Wiedergabe der Substanznamen in den Detailansichten der graphischen Darstellung der Ergebnisse (Kap. 7.9, S. 209) besteht die Möglichkeit, eine Abkürzung anzugeben - z.B. DMSO statt Dimethylsulfoxid. Durch Einstellung des Modus auf *erweitert*, können weitere Kenntnisse über die Synthese in die Untersuchung

eingbracht werden. So können *rückführbare Mengen* und aus einem Verfahren bekannte *Emissionen* als Information einfließen, sowie Angaben zum Reinheitsgrad der Einsatzstoffe gemacht werden. Mit der *Reinheit*, die sich sowohl auf eine tatsächliche, nicht näher bekannte Verunreinigung als auch auf weitere Substanzen in einem Stoffgemisch beziehen kann, können *weitere Inhaltsstoffe* spezifiziert werden (siehe Kap. 7.4.3.11, S. 179). Für Katalysatoren (Kap. 7.4.3.5, S. 169), Produkt (Kap. 7.4.3.8, S. 176), Koppel- (Kap. 7.4.3.9, S. 177) und Nebenprodukte (Kap. 7.4.3.10, S. 178) bestehen durch den erweiterten Modus spezielle Eingabeoptionen.

Über *Synthesekette* können Datenänderungen eines angewählten Stoffes einer Synthese in einer Synthesesequenz (vgl. auch Kap. 7.8.3, S. 206), der durch ein importiertes Produkt (vgl. auch Kap. 7.8.2, S. 205) einer anderen Synthese des geöffneten Projektes charakterisiert wurde, durch *reimportieren* neu übernommen werden, sofern dieser Ursprungsdatensatz noch existiert. *Rekursiv* importieren bedeutet, daß die Daten aller Stoffe der geöffneten Synthese aktualisiert werden, während *rekursiv, für alle Stoffe* eben eine Aktualisierung für alle Stoffe der gesamten Synthesesequenz nach sich zieht.

Mit ? sind die *Hilfe*, ein schematischer Überblick über die *Massenbilanzbereiche* und Informationen über das Programm *EATOS* abrufbar.

7.4.3.2 Schaltflächenleiste Wichtung, Literatur, Substanzliste

Über *Wichtung* können Stoffparameter wie R-Sätze und toxikologische Daten für die Substanzen der Synthese angegeben werden, mit denen intern Belastungsfaktoren ermittelt werden, die eine Wichtung der Materialbilanz hinsichtlich umweltrelevanter Aspekte für eine Abschätzung des Gefahrenpotentials der Synthese ermöglichen. Eine Beschreibung der *Wichtung* wird in Kapitel 7.5 (S. 183) vorgenommen. Ebenso sei auf die Kapitel 0 (S. 202) und Kapitel 7.7 (S. 203) für ausführliche Erläuterungen zur Eingabe der Literatur und zum Bearbeiten der Substanzliste verwiesen.

7.4.3.3 Kommentarfeld

Das Kommentarfeld auf einem Registerblatt des Fensters in Abbildung 28 (S. 166) dient dazu, Anmerkungen zu der jeweiligen Substanz im Zusammenhang mit der aktuell geöffneten Synthese vorzunehmen.

7.4.3.4 Edukte

Die erste Ansicht nach *Öffnen* einer (neuen) Synthese gemäß Abbildung 27 (S. 165) ist das Registerblatt *Edukte* (Abbildung 28, S. 166). Am unteren Ende ist dieses Registerblatt differenziert in die zuvor eingegebenen Edukte, die jeweils aufrufbar sind. Das mit einem blauen Punkt gekennzeichnete Edukt ist das Schlüsseledukt, auf das sich Ausbeute und ggf. Umsetzung beziehen. Sollte eine falsche Festlegung des Schlüsseledukts bei der Eingabe der stöchiometrischen Gleichung (siehe Abbildung 26, S. 164) erfolgt sein (→ überprüfen!), ist dies für die geöffnete Synthese nicht korrigierbar und die Synthese muß statt dessen nochmals eingegeben werden!

Im einfachen Modus kann zunächst - falls sinnvoll - eine Abkürzung festgelegt werden, die möglicherweise später in den Detailansichten eine übersichtlichere Orientierung erlaubt. Die Mengenangabe kann in verschiedenen Einheiten vorgenommen werden und muß ein Wert größer Null sein. Über das Symbol  können statt [g] auch [mol] oder [ml] gewählt werden. Im letzten Fall wird allerdings die Angabe der Dichte notwendig. Für das Beispiel der Synthese von p-Methoxyacetophenon werden gemäß Literatur 1 mol Anisol, 1.05 mol Acetylchlorid und 1.2 mol AlCl₃ eingetragen. Mit 500 g Eis erfolgt die notwendige Zerlegung des Keto-Aluminiumkomplexes, von denen 3 mol den Edukten und der Rest den *Hilfsstoffen* (Kap. 7.4.3.7, S. 174) zugeordnet werden.

Die Schaltfläche *Importieren* ermöglicht es, das betrachtete Edukt durch einen bereits in der Substanzliste gespeicherten Stoff mit möglicherweise umfangreichem Datensatz mit Ausnahme des Kommentarfeldes zu überschreiben, dessen Einträge dabei erhalten bleiben. Damit nicht in der gesamten Substanzliste nach dem Edukt gesucht werden muß, werden nur Substanzen mit dem gleichen Molekulargewicht angezeigt. Darüber hinaus stellt diese Schaltfläche die zentrale Schnittstelle dar, über die unter Ausbildung einer Synthesesequenz Synthesen miteinander verknüpft werden können! Zu diesem Zweck wird eine andere Synthese im selben Projekt ausgewählt, deren Produkt, nun als Zwischenprodukt betrachtet, als Edukt in die geöffnete Synthese eingeht. Ein bereits im Projekt in Form einer Synthese eingegebenes Produkt kann aber auch bereits beim Erstellen einer Folgesynthese, die dieses Produkt als Substrat verwendet, bei der Eingabe seiner stöchiometrischen Gleichung importiert werden (siehe Abbildung 26, S. 164). Weitere Informationen zum Thema Importieren vermittelt das Kapitel 7.8.2 (S. 205).

Mit der Schaltfläche *Exportieren* können Substanzen in die Substanzliste exportiert werden, damit sie für andere Anwendungen mit ihrem gesamten Datensatz zur Verfügung stehen.

Mit der Schaltfläche *Umbenennen* wird einer Substanz ein anderer Name zugewiesen und mit *Rücksetzen* die zuvor eingegebenen Daten des Registerblattes gelöscht.

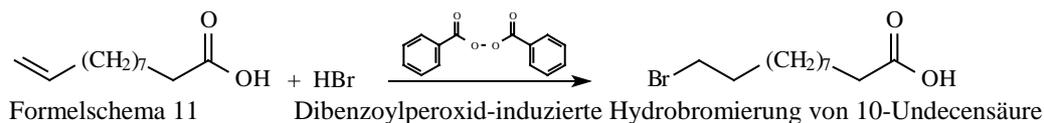
Im erweiterten Modus (Abbildung 29) können weitere Informationen über die Edukte eingebracht werden. Werden Edukte im Überschuß eingesetzt und bei der Aufarbeitung oder durch die Reaktionsführung wiedergewonnen, so kann die *Rückführbare Menge* angegeben werden. Für den Fall, daß Informationen bezüglich der bei einem Verfahren emittierten Stoffe vorliegen, können diese unter *Emissionen* eingetragen werden. Der vollständigen Charakterisierung halber besteht die Möglichkeit die *CAS-Nummer* der Substanz anzugeben, die jedoch ohne weitere programminterne Auswirkung ist. Hinsichtlich des Schlüsseledukts kann, sofern durch gaschromatographische Untersuchung bekannt, der Grad der Umsetzung eingegeben werden. Diese Angabe wird intern automatisch auch den anderen Edukten zugeordnet, woraus zusammen mit den überstöchiometrisch eingesetzten Edukten die Menge der nicht umgesetzten Edukte bestimmt wird. Generell ist zu empfehlen, daß präparative Umsetzungen gaschromatographisch verfolgt werden, um über den Verlauf der Synthese beurteilen zu können.

Darüber hinaus kann die Reinheit der eingesetzten Edukte berücksichtigt werden, mit der nicht nur die meist wenige Prozentpunkte ausmachende und nicht näher bekannte Verunreinigung gemeint ist, sondern außerdem weitere Inhaltsstoffe, die bei Stoffgemischen detailliert angegeben werden können. Weitere Informationen zu der Eingabe *weiterer Inhaltsstoffe* sind in Kapitel 7.4.3.11 (S. 179) beschrieben.

Abbildung 29 Erweiterter Modus am Beispiel der Eingabe der Edukte

7.4.3.5 Katalysatoren

Unter dem Begriff *Katalysatoren* werden in diesem Programm nicht nur echte Katalysatoren verstanden. Dieses Registerblatt ist außerdem auch für Initiatoren und Promotoren vorgesehen, die zwar in der Regel substöchiometrisch eingesetzt werden, aber z.T. verändert aus der Synthese hervorgehen. In dem gewählten Beispiel der Synthese von p-Methoxyacetophenon werden - AlCl_3 wird als Substrat betrachtet - keine Katalysatoren eingesetzt, so daß das Registerblatt *Katalysatoren* anhand eines anderen Beispiels, der Dibenzoylperoxid induzierten Hydrobromierung von 10-Undecensäure, erläutert wird (A. Vogel, 'Textbook of Practical Organic Chemistry', Longman London & New York **1978**, ISBN 0-582-44250-8). Bei dieser radikalischen Additionsreaktion unter Bildung von 11-Bromundecansäure bewirkt Dibenzoylperoxid den Kettenstart und wird dabei selbst zu Benzol und Kohlendioxid umgesetzt (Formelschema 11, S. 170).



Katalysatoren werden im entsprechenden Registerblatt eingetragen, indem zunächst der Name eingegeben wird (Abbildung 30).

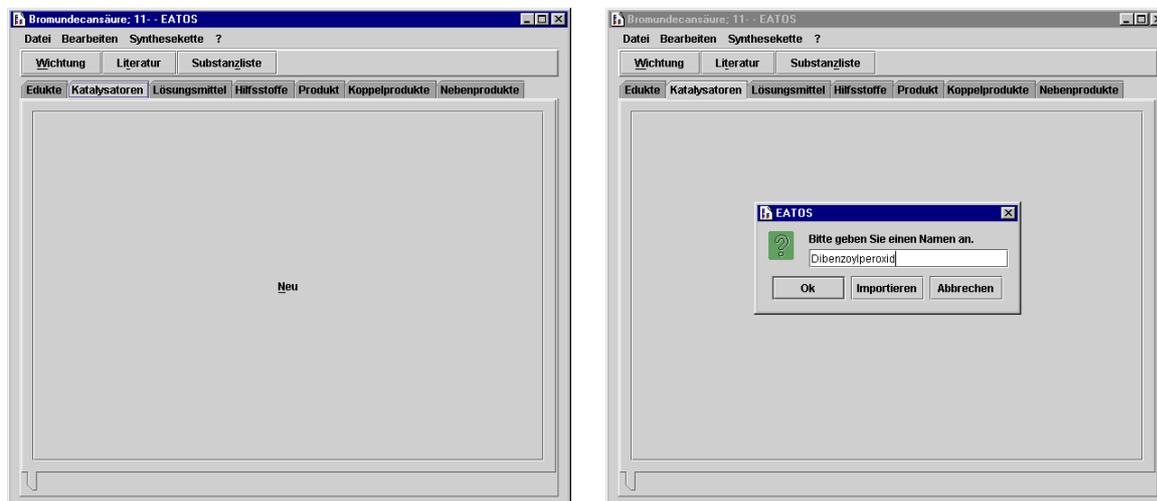


Abbildung 30 Eingabe eines Katalysators

Anschließend werden analog zu den Edukten die weiteren Angaben - auch in der Einheit [mol %] - vorgenommen. Abbildung 31 zeigt bereits den erweiterten Modus.

Abbildung 31 Registerblatt für Katalysatoren im erweiterten Modus

Zusätzlich zu den in Kapitel 7.4.3.4 (S. 167) (*Edukte*) beschriebenen Eingabemöglichkeiten können Folgeprodukte berücksichtigt werden, die sich aus dem Katalysator bilden. Die Nebenprodukte, die sich aus der Umsetzung von Dibenzoylperoxid ergeben, sind Benzol und CO₂ und können unter *Nebenprodukte (Katalysator) Spezifizieren...* eingegeben werden.

Abbildung 32 Nebenprodukte des Katalysators spezifizieren I

Nach Benennen eines Nebenproduktes (Abbildung 32) werden die gebildete Menge und/oder Emissionen (Abbildung 33, S. 172) eingegeben.

The screenshot shows the EATOS software interface for editing a byproduct. The main window is titled 'Dibenzoylperoxid - EATOS'. Below the title bar, there is a menu bar with 'Datei', 'Bearbeiten', 'Synthesekette', and '?'. The main content area is divided into several sections:

- Information:** Name: Benzol
- Summenformel:** C₆H₆ = 78,1134
- Abkürzung:** Benzol
- Menge:** 64 %
- Emissionen:** 0 %
- Kommentar:** ...
- CAS-Nummer:** (empty field)
- Dichte:** 0
- #Nebenprodukt / #Katalysator:** 2/1

On the right side, there is a vertical toolbar with the following buttons: Neu, Importieren, Exportieren, Umbenennen, Löschen, Rücksetzen, and Schließen. At the bottom of the window, there is a tab labeled 'Benzol' and another window titled 'Dibenzoylperoxid' is visible in the background.

Abbildung 33 Eingabe von Nebenprodukten, die aus dem Katalysator resultieren I

Bei dem Zerfall von Dibenzoylperoxid kann angenommen werden, daß sich rund 64 % der Menge zu Benzol umsetzen. Dieser Anteil entspricht in etwa der Masse, der zwei Benzolringe in Dibenzoylperoxid entsprechen. Auf diese Weise kann man die verbleibenden 36 % dem außerdem entstehenden Kohlendioxid zuordnen. Verzichtet man auf die Eingabe von Kohlendioxid, können jedoch auch 100 % mit der Aussage angegeben werden, daß sich sämtliches Dibenzoylperoxid mindestens zu dem Stoff Benzol umsetzt. Die Massendifferenz wird Programm intern der Menge der unbekanntenen Nebenprodukte aus dem Katalysator zugeordnet. Die Eingabe des Aspekts, daß zwei Moleküle Benzol pro Molekül Dibenzoylperoxid entstehen, erfolgt unter *#Nebenprodukt / #Katalysator*, d.h. 2/1. Das Symbol '#' repräsentiert den Begriff 'Anzahl'. Die interne Berechnung mittels der Angabe von *#Nebenprodukt / #Katalysator* greift dabei auf die Molekulargewichte zurück. In diesem Fall müssen deshalb die Summenformeln sowohl des Katalysators als auch des Nebenproduktes eingegeben werden, worauf ansonsten verzichtet werden kann. Anschließend wird entsprechend das andere Nebenprodukt Kohlendioxid über *Neu* mit einer Menge von 36 % (Abbildung 34 und Abbildung 35) eingegeben.

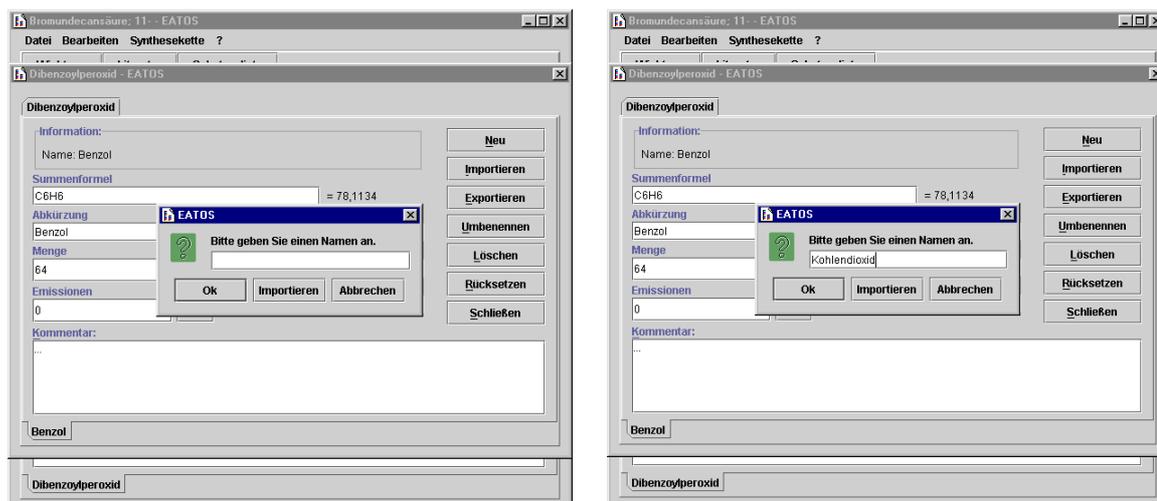


Abbildung 34 Nebenprodukte des Katalysators spezifizieren II

Selbstverständlich setzen sich die wenigsten unter *Katalysator* eingetragenen Einsatzstoffe in andere Substanzen um. Solche im wahren Sinne katalytisch wirkende Stoffe werden unter *Katalysator* eingetragen und keine weiteren Folgeprodukte beschrieben. Als Beispiel seien heterogene Katalysatoren wie Pd/C für Hydrierungen, oder Nafion H oder K 10 für säurekatalysierte Reaktionen, oder homogene Katalysatoren, wie der Grubbs'sche Metathesen-Katalysator, angeführt.

Die Schaltfläche *Importieren* (siehe Kapitel 7.8.2, S. 205) erlaubt sowohl die Einbindung einer bereits in der Substanzliste vorhandenen Substanz als auch eines im Projekt gespeicherten Produktes! Somit können synthetisierte Katalysatoren inklusive der dazu erforderlichen Aufwendungen in die betrachtete Synthese einbezogen werden. Generell ist es jedoch nicht möglich *Rückführbare Mengen* anzugeben, weshalb nur die auf eine Synthese umgerechnete tatsächlich benötigte Menge eingetragen werden sollte.

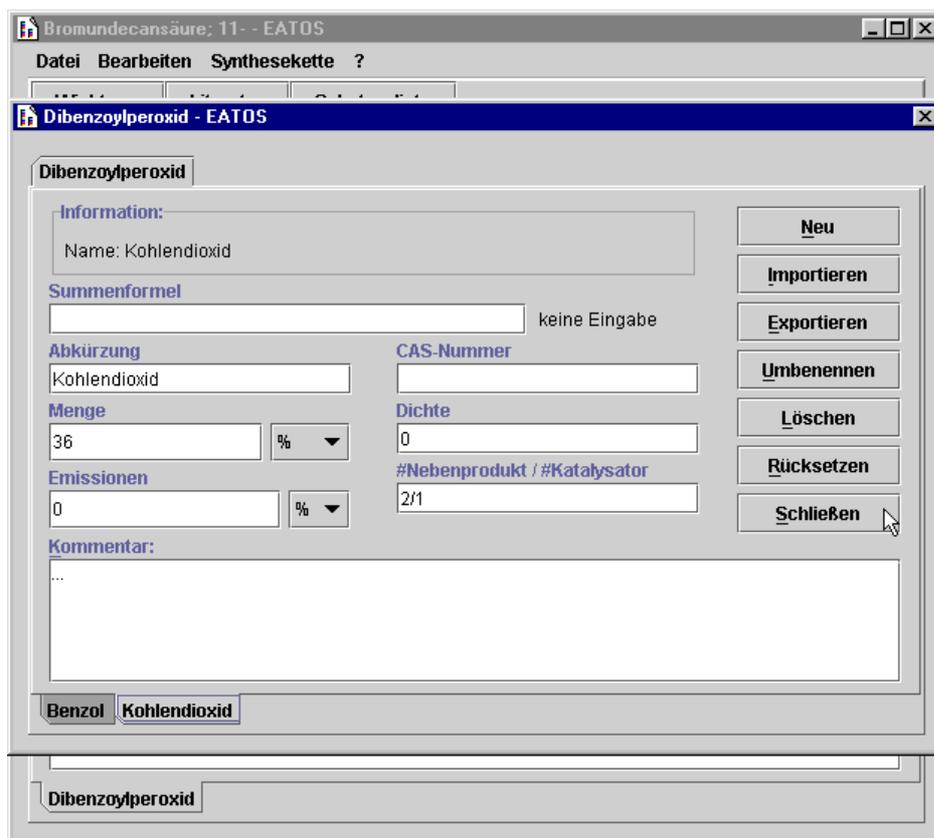


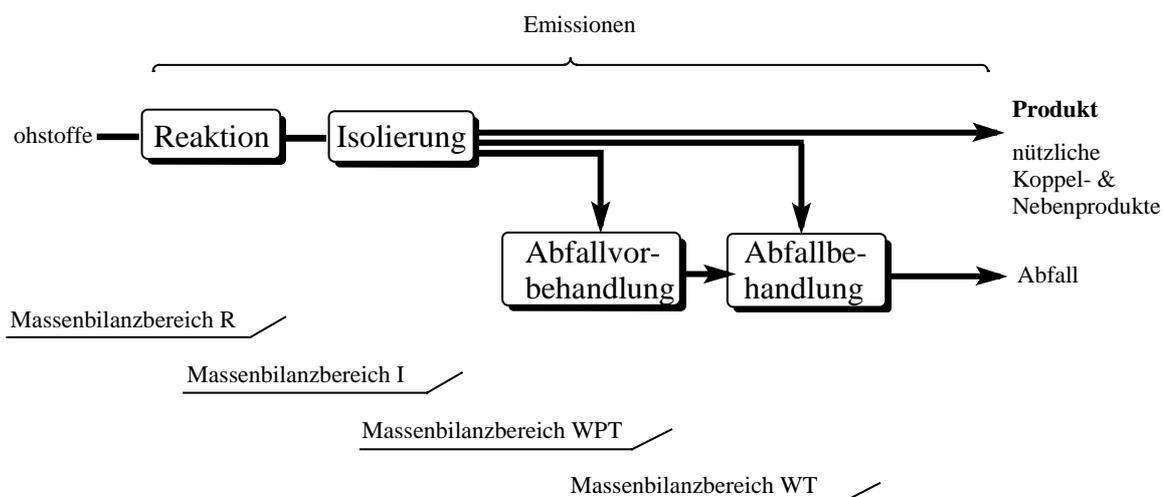
Abbildung 35 Eingabe von Nebenprodukten, die aus dem Katalysator resultieren II

7.4.3.6 Lösungsmittel

Analog wie in Kapitel *Edukte* 7.4.3.4 (S. 167) beschrieben, werden *Lösungsmittel* im entsprechenden Registerblatt eingetragen. Die Menge des bei der Synthese von p-Methoxyacetophenon eingesetzten Lösungsmittels 1,2-Dichlorethan beträgt gemäß Literatur 400 ml.

7.4.3.7 Hilfsstoffe

Unter *Hilfsstoffe* werden alle weiteren Substanzen aufgeführt, die zur Synthese des Produktes aufgewendet werden müssen. Dazu zählen u.a. sowohl im Reaktionsgefäß befindliche Reagenzien, die nicht den Katalysatoren oder Lösungsmitteln zugeschrieben werden, als auch Hilfsstoffe, die zur Isolierung des Produktes benötigt werden, wie z.B. Waschwasser, Extraktionslösungsmittel usw.. Sicherlich ist es freigestellt, beispielsweise sämtliche Lösungsmittel, auch wenn sie während der Aufarbeitung verwendet wurden, im Registerblatt Lösungsmittel einzutragen. Es wird zwischen vier verschiedenen Massenbilanzbereichen unterschieden: *Reaktion*, *Isolierung*, *Abfallvorbehandlung* und *Abfallbehandlung*. Falls Informationen vorhanden, können Stoffe, die zur Vorbehandlung oder Behandlung des Abfallstoffstromes eingesetzt werden, ebenfalls berücksichtigt werden und entsprechend den Massenbilanzbereichen zugeordnet werden. In der Kommandozeile sind unter ? die Massenbilanzbereiche in einer Übersicht dargestellt:



R = Reaction, I = Isolation, WPT = Waste pretreatment, WT = Waste treatment

Abbildung 36 Massenbilanzbereiche Reaktion, Isolierung, Abfallvorbehandlung und Abfallbehandlung

Ansonsten erfolgt auch bei den Hilfsstoffen die Eingabe analog zu den Edukten (Kap. 7.4.3.4, S. 167). In Abbildung 37 ist das Registerblatt *Hilfsstoffe* bereits vollständig ausgefüllt:

Das Screenshot zeigt das Registerblatt 'Hilfsstoffe' in der Software EATOS für 'Methoxyacetophenon; p- (Organikum)'. Die Eingabe ist für 'Kaliumcarbonat' ausgefüllt. Die Felder sind wie folgt beschriftet und ausgefüllt:

- Name:** Kaliumcarbonat
- Summenformel:** keine Eingabe
- Abkürzung:** Kaliumcarbonat
- CAS-Nummer:** (leer)
- Menge:** 11 g
- Dichte:** 0
- Rückführbare Menge:** 0 %
- Reinheit:** 100 %
- Emissionen:** 0 %
- Massenbilanzbereich:** Isolierung

Ein Kommentarfeld enthält folgende Textzeilen:

Annahme: 20 g Trockenmittel / Liter zu trocknende Substanz
 Es werden mindestens 550 ml 1,2-Dichlorethan getrocknet. Das bedeutet 11 g Trockenmittel.

Die Registerkarte zeigt eine Liste von Hilfsstoffen: Eis, Dichlorethan; 1,2-, Waschwasser, NaOH-Lösung (2%), Kaliumcarbonat.

Abbildung 37 Eingabe der Hilfsstoffe

Wenn nicht eigene Synthesen Gegenstand der Untersuchung sind, sondern Literatur beschriebene, stehen oft nicht ausreichende Informationen über die Hilfsstoffe zur Verfügung. Aus diesem Grund wurden für Literaturvorschriften folgende einheitlich geltenden Annahmen getroffen.

- Extraktion: 300 ml Lösungsmittel / Liter wäßriges Medium
- Waschwasser: 300 ml Wasser / Liter Lösungsmittel
- Wasch-Salzlösung: 100 ml Elektrolytlösung / Liter Lösungsmittel
- Trockenmittel: 20 g Trockenmittel / Liter zu trocknende Substanz

Für das Beispiel der Synthese von p-Methoxyacetophenon ergeben sich folgende Annahmen, die sinnvollerweise im jeweiligen Registerblatt unter *Kommentar* notiert werden: 500 g Eis, auf das gegossen wird → 150 ml 1,2-Dichlorethan (Extraktion), also mit den eingesetzten 400 ml 1,2-Dichlorethan folglich insgesamt 550 ml 1,2-Dichlorethan → a) 165 ml Waschwasser; b) 55 ml NaOH-Lösung (2%); c) 11 g Kaliumcarbonat.

7.4.3.8 Produkt

Die bei der Synthese erzielte Menge des Produktes wird in das entsprechende Registerblatt in [g], [ml], [mol] oder [%] (bezogen auf das Schlüsseleddukt) eingetragen, d.h. für das Beispiel der Synthese von p-Methoxyacetophenon 60 %. Die Eingabe in [ml] erfordert die Angabe der Dichte. Möglicherweise haben gaschromatographische Untersuchungen des Rohproduktes eine höhere Ausbeute ausgewiesen, als nach der Isolierung erhalten. Für die Eingabe dieser Information muß unter *Ausbeute (gaschromatographisch)* die Schaltfläche *gaschrom. Ausbeute bekannt* einen Haken erhalten und im Anschluß in der Eingabezeile darunter der Wert eingetragen werden, damit die gaschromatographisch ermittelte Ausbeute eine Bestimmung des Ausbeutenverlustes durch die Aufarbeitung ermöglicht. Die gaschromatographische Ausbeute muß naturgemäß einen größeren Wert als die isolierte Ausbeute annehmen und einen kleineren als die unter *Edukte* eingetragene *Umsetzung* (siehe Kap. 7.4.3.4, S. 167).

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die Bildung etwaiger unerwünschter Diastereomere oder Enantiomere zu berücksichtigen, indem zunächst unter *Isomerenverhältnis* zwischen *Enantiomerenverhältnis*, bzw. *-überschuß* oder *Diastereomerenverhältnis* gewählt wird. In der Eingabezeile darunter wird der entsprechende Wert eingetragen, z.B. 90:10 für die Angabe eines Isomerenverhältnis und 80 für einen Enantiomerenüberschuß. Das erzeugte Produkt ist stets die Default-Angabe des *Isomerenamens* und muß entsprechend verändert werden, d.h. beispielsweise 'S-' oder 'D-' vorangestellt werden. Die entsprechende Menge wird Programm intern vom Produkt abgezogen und dem Isomer zugeordnet.

Die Funktionalität der übrigen Schaltflächen entspricht der in Kapitel Edukte 7.4.3.4 (S. 167) beschriebenen.

The screenshot shows a software window titled "Methoxyacetophenon; p- (Organikum) - EATOS". The interface includes a menu bar with "Datei", "Bearbeiten", "Synthesekette", and "?". Below the menu are tabs for "Wichtung", "Literatur", and "Substanzliste". A secondary set of tabs includes "Edukte", "Katalysatoren", "Lösungsmittel", "Hilfsstoffe", "Produkt", "Koppelprodukte", and "Nebenprodukte". The "Produkt" tab is active, displaying the following information:

- Information:** Name: Methoxyacetophenon; p-, Summenformel: C₉H₁₀O₂ = 150,1788, Koeffizient: 1
- Abkürzung:** Methoxyacetophenon; p-
- CAS-Nummer:** (empty field)
- Ausbeute (isoliert):** 60 %
- Ausbeute (gaschromatographisch):** gaschrom. Ausbeute bekannt, 60 %
- Emissionen:** 0 %
- Dichte:** 0
- Isomerenverhältnis:** Enantiomerenverhältnis, 100:0
- Isomerenname:** Methoxyacetophenon; p-
- Kommentar:** (empty text area)

On the right side, there are four buttons: "Importieren", "Exportieren", "Umbenennen", and "Rücksetzen". At the bottom left, the name "Methoxyacetophenon; p-" is displayed in a small box.

Abbildung 38 Eingabe des Produktes

7.4.3.9 Koppelprodukte

Gemäß der stöchiometrischen Gleichung der Synthese zwangsläufig ebenfalls entstehende Koppelprodukte werden unter dem entsprechenden Registerblatt aufgeführt. Hier bedarf es keiner Angaben, da die bei der Synthese entstehenden, von der stöchiometrischen Gleichung und der Ausbeute abhängenden Mengen Programm intern berechnet werden. In manchen Fällen werden Koppelprodukte allerdings neben dem Produkt als Wertprodukte betrachtet. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn sie als Einsatzstoffe in anderen Prozessen eingesetzt werden oder bereits im betrachteten Synthesegang als Synton verwendet wurden und nach Rückgewinnung erneut im Kreislaufsystem zur Verfügung stehen. Durch Eingabe der *Nutzbaren Menge* der verwendbaren Koppelprodukte in der entsprechenden Eingabezeile können diese Koppelprodukte gekennzeichnet und die Mengen später bei der graphischen Darstellung angezeigt werden. Dabei bezieht sich die prozentuale Angabe auf die Umsetzung des Schlüsselprodukts und darf daher die Ausbeute nicht überschreiten.

Zur Beschreibung der übrigen Schaltflächen siehe Kapitel Edukte 7.4.3.4 (S. 167).

Abbildung 39 Registerblatt Koppelprodukte

7.4.3.10 Nebenprodukte

Die ausbeutenreduzierende Umsetzung von Eduktmaterial zu unerwünschten Nebenprodukten findet statt, wenn außer der durchgeführten Synthese zusätzlich Nebenreaktionen ablaufen, die in Konkurrenz zu ihr stehen oder Folgereaktionen stattfinden. Als Beispiel sei die Friedel-Crafts-Alkylierung erwähnt, bei der es durch weitere Alkylierungen zu einer Minderung der Ausbeute des monoalkylierten Produktes kommen kann. Ein anderes Beispiel, um die bisher verwendete Synthese von *p*-Methoxyacetophenon aufzugreifen, ist die Nebenproduktbildung von *o*-Methoxyacetophenon aus der Acylierung von Anisol an der ortho-Position.

Programm intern wird die durch stöchiometrische Gleichung und Ausbeute festgelegte Menge dieser Nebenprodukte ermittelt, so daß keine Angaben in diesem Registerblatt vorgenommen werden müssen. Sind jedoch einzelne Nebenprodukte und die Mengen ihrer Bildung bekannt, sollten diese angegeben werden, um deren stoffspezifische Eigenschaften in der Beurteilung der Synthese berücksichtigen zu können. Verwertbare Nebenprodukte können unter *Nebenprodukt verwendbar* durch Ankreuzen gekennzeichnet werden, so daß sie als Wertprodukte in den graphischen Darstellungen identifiziert werden können. In Abbildung 40 wurde zur Veranschaulichung ein fiktives Nebenprodukt 1 eingetragen, dessen Menge noch eingegeben werden muß.

Methoxyacetophenon; p- (Organikum) - EATOS

Datei Bearbeiten Synthesekette ?

Wichtung Literatur Substanzliste

Edukte Katalysatoren Lösungsmittel Hilfsstoffe Produkt Koppelprodukte Nebenprodukte

Information:
Name: Nebenprodukt 1

Summenformel
keine Eingabe

Abkürzung Nebenprodukt 1 CAS-Nummer

Menge 0 g Dichte 0

Nebenprodukt verwendbar

Neu
Importieren
Exportieren
Umbenennen
Löschen
Rücksetzen

Kommentar:
...

Nebenprodukt 1

Abbildung 40 Registerblatt Nebenprodukte

7.4.3.11 Weitere Inhaltsstoffe

Zu allen Eingangsstoffen der Synthese kann ein Reinheitsgrad angegeben werden. Mit der *Reinheit*, die sich sowohl auf eine tatsächliche, nicht näher bekannte Verunreinigung als auch auf weitere Substanzen in einem Stoffgemisch beziehen kann, können *weitere Inhaltsstoffe* - in der Beispielsynthese die eines Hilfsstoffs (2%ige NaOH-Lösung) - spezifiziert (Abbildung 41) und deren Zuordnung zu den Kategorien *Verunreinigung*, *wäßriges Medium* oder *Sonstiges* vorgenommen werden (Abbildung 42).

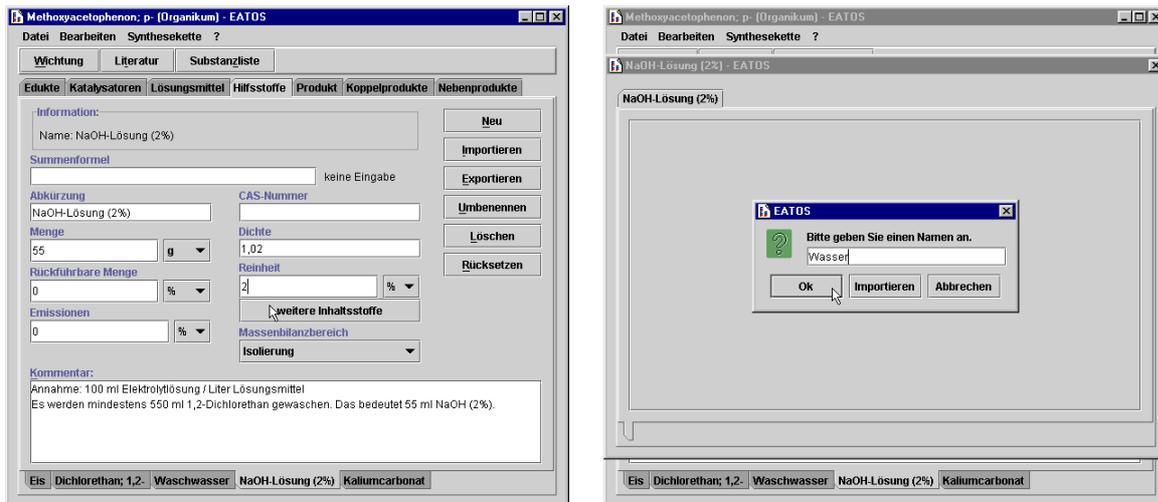


Abbildung 41 Eingabe eines weiteren Inhaltsstoffs zu einer 'verunreinigten' Substanz I

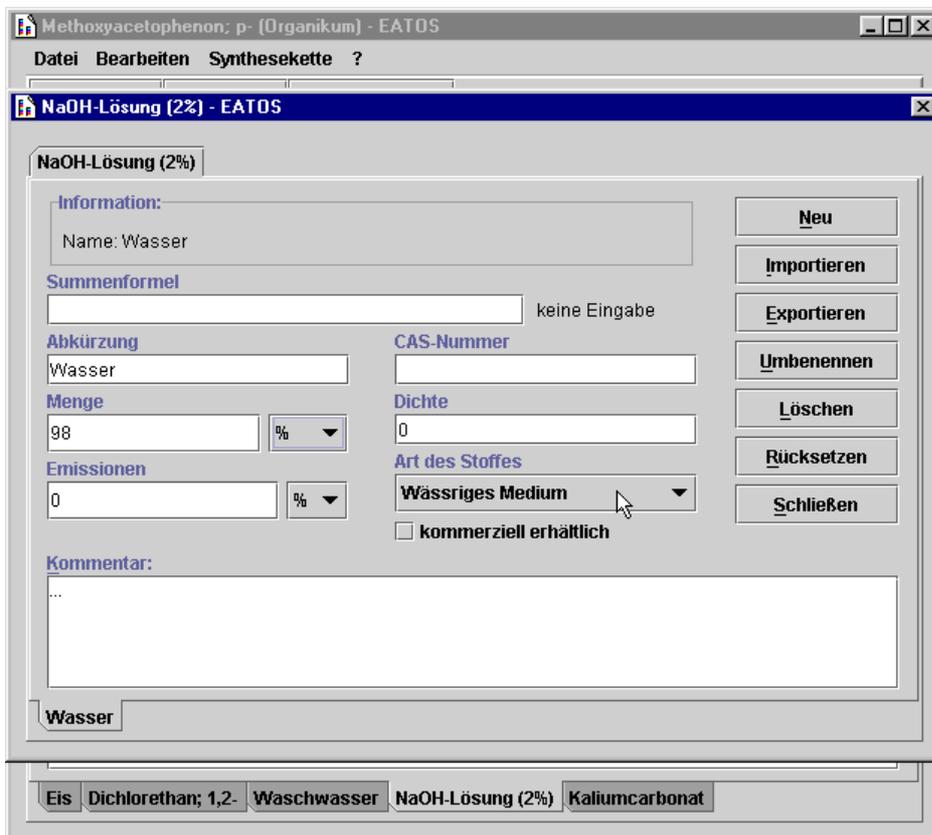


Abbildung 42 Eingabe eines weiteren Inhaltsstoffs zu einer 'verunreinigten' Substanz II

Für diese Zuordnungen existieren in der graphischen Ergebniswiedergabe eigene jeweils anwählbare Kategorien. Unter diesen Kategorien sind genau die Stoffmengen aufgeführt, die als weiterer Inhaltsstoff die entsprechende Zuordnung erhalten haben. Unter ‚(Ab)Wasser‘ beispielsweise tauchen alle Inhaltsstoffe auf, deren Zuordnung unter *Art des Stoffes* zu *wässriges Medium* vorgenommen wurde. Im Umkehrschluß bedeutet dies auch, daß nur diejenigen Stoffe unter der Kategorie ‚(Ab)Wasser‘

auftauchen können, die unter *weitere Inhaltsstoffe* eingegeben wurden. Das *Lösungsmittel* Wasser oder der *Hilfsstoff* Wasser wird demnach nicht unter ‚(Ab)Wasser‘, sondern unter der Kategorie Lösungsmittel bzw. Hilfsstoff geführt. Nur ein *weiterer Inhaltsstoff* kann derart kategorisiert werden. Prinzipiell ist es aber - über einen kleinen Umweg - möglich, als Lösungsmittel oder Hilfsstoff eingesetztes Wasser der Kategorie, ‚(Ab)Wasser‘ zuzuschreiben. Hierzu muß beispielsweise das Lösungsmittel Wasser mit einer sehr kleinen *Reinheit*, z.B. 0.001 %, eingetragen werden und unter *weiterer Inhaltsstoff* erneut Wasser mit den restlichen 99.999 % definiert werden.

Durch die Option *weitere Inhaltsstoffe* können beliebige Stoffgemische eingegeben werden. Im folgenden seien zwei Beispiele für die Eingabe von Stoffgemischen aufgeführt:

Eine kommerziell erhältliche 48%-ige essigsäure Bromwasserstofflösung hat eine Reinheit von 48% und den weiteren Inhaltsstoff Essigsäure, die unter *Art des Stoffes* zur Kategorie *Sonstiges* zu zählen ist und in einer Menge von 52% vorliegt.

Eine gesättigte wäßrige Natriumpyrosulfit-Lösung (Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ bei 20°C: 54g / 100g Wasser; siehe Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide, 73RD Edition 1992-1993, ISBN 0-8493-0473-3, S. 4-101) besitzt einen Salzanteil von $(54 / 154 =) 35.06$ %, weshalb der Anteil Wasser 64.94 % beträgt, das unter *Art des Stoffes* der Kategorie *wäßriges Medium* zugeordnet wird.

Verunreinigungen müssen jedoch nicht stets benannt werden. Es genügt die prozentuale Reinheit einzutragen, und das Programm bestimmt intern die entsprechende Masse.

7.4.4 Austauschen von Synthesen

Synthesen können wie zuvor beschrieben in das Projekt eingetragen werden oder auch über die Funktion *Austauschen* (s. Abbildung 25, S. 162) mittels der gleichnamigen Schaltfläche aus bereits erstellten Projekten durch Verschieben oder Kopieren übernommen werden. Für das Beispiel der Synthese von p-Methoxyacetophenon kann, wie in Abbildung 43 dargestellt, auf diese Weise ein weiteres Projekt (Name: Anisol+p-Methoxyacetophenon.project) hinzugezogen werden, aus dem drei weitere Synthesen von p-Methoxyacetophenon und zwei Synthesen von Anisol durch Kopieren übernommen werden können (Abbildung 43 und Abbildung 44).

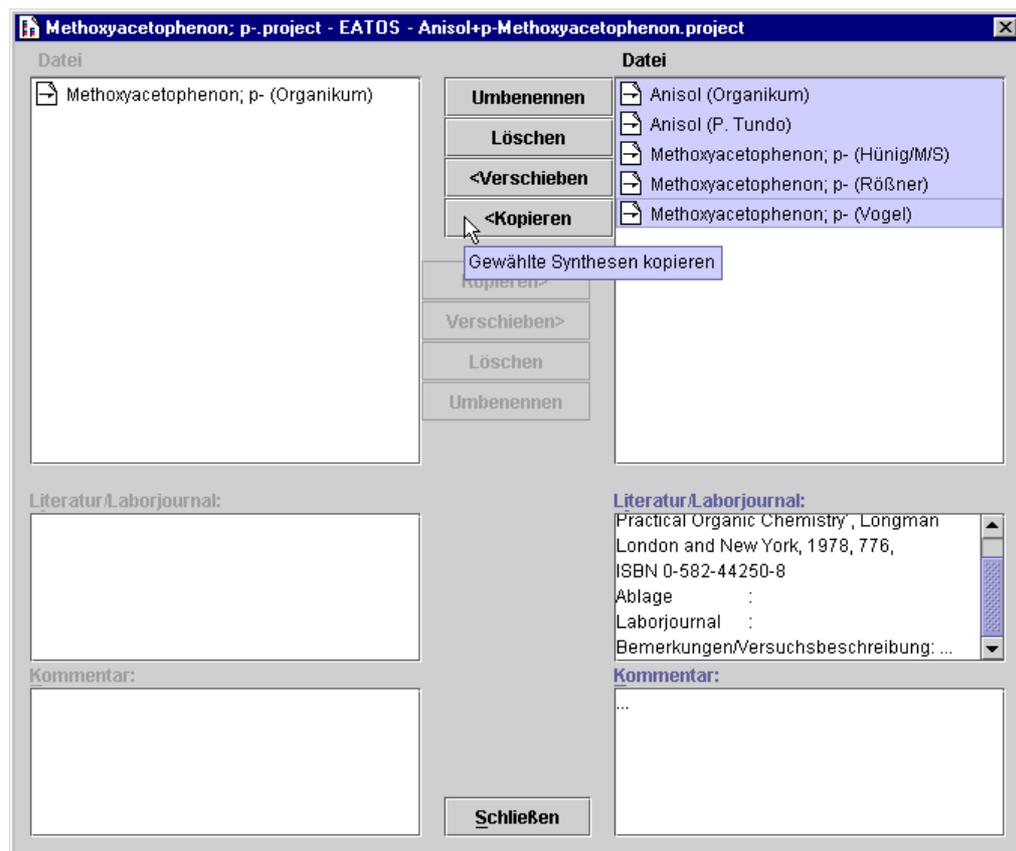


Abbildung 43 Kopieren von Synthesen von Projekt zu Projekt I

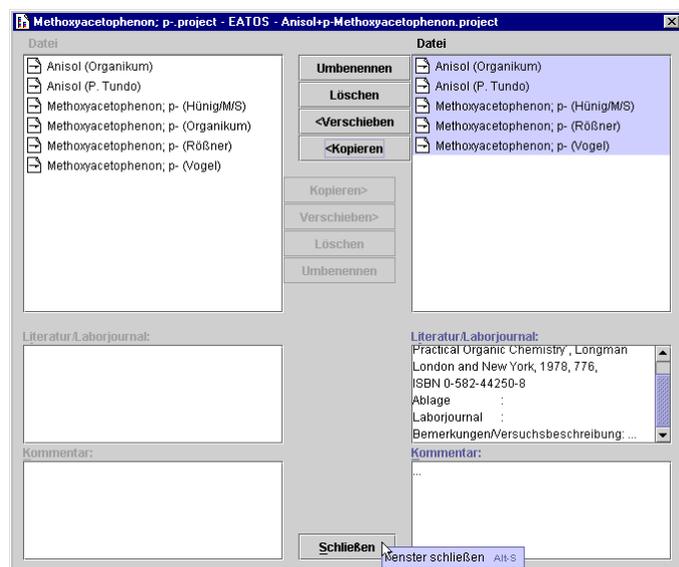


Abbildung 44 Kopieren von Synthesen von Projekt zu Projekt II

7.4.5 Projekt, Substanzliste, Programm

Über die Schaltfläche *Datei* des Projektfensters (Abbildung 25) wird das Projekt gespeichert oder zu einem anderen Projekt gewechselt. Außerdem können die Substanzliste (Kapitel 7.7, S. 203) geöffnet oder das Programm beendet werden.

Im Projektfenster kann mittels der Schaltfläche *Spracheinstellung* zwischen Deutsch und Englisch gewechselt werden. Die Änderung der Spracheinstellung wird nach einem erneutem Programmstart wirksam.

7.5 Wichtung

Eine wichtige Funktion des Programms EATOS besteht darin, durch Aufzeigen der Ressourceninanspruchnahme und des Abfallaufkommens pro Produkteinheit Schwachstellen zur Verbesserung der quantitativen Stoffströme zu identifizieren. Dies ist durch die bisher beschriebenen Eingaben bereits möglich: Materialinput und Umweltfaktor E (Abfall [kg] / Produkt [kg]) werden in der graphischen Ergebniswiedergabe angezeigt.

Die andere bedeutende Funktion des Programms ist der Einbezug der Qualität der verwendeten Substanzen in die Beurteilung einer chemischen Synthese. Die substanzspezifischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe bestimmen die potentielle Umweltrelevanz und die Gefährdung für den Menschen. Damit chemische Synthesen auch hinsichtlich dieser Aspekte untersucht und bewertet werden können, werden die quantitativen Stoffströme mit ihren qualitativen Eigenschaften nach einem Programm internen Algorithmus gewichtet. Je problematischer eine Substanz, desto stärker wird ihr Anteil in der Massenbilanz herausgestellt. Dies erfolgt durch Multiplikation der Substanzmenge mit einem substanzspezifischen Belastungsfaktor, kurz mit Q bezeichnet. Dieser substanzspezifische Belastungsfaktor Q kann Werte zwischen 1 und 10 annehmen und setzt sich dabei wahlweise aus u.a. Humantoxizität, Ökotoxizität, Ozonbildungspotential usw. zusammen. Durch Betätigen der Schaltfläche *Wichtung* (siehe z.B. Abbildung 28, S. 166) (oder über *Bearbeiten*) erhält der Benutzer Zugang zu den Wichtungskategorien (Abbildung 45), die größtenteils den aus der Ökobilanzierung entsprechen und mit einer oder mehreren Wirkkategorien repräsentiert werden.

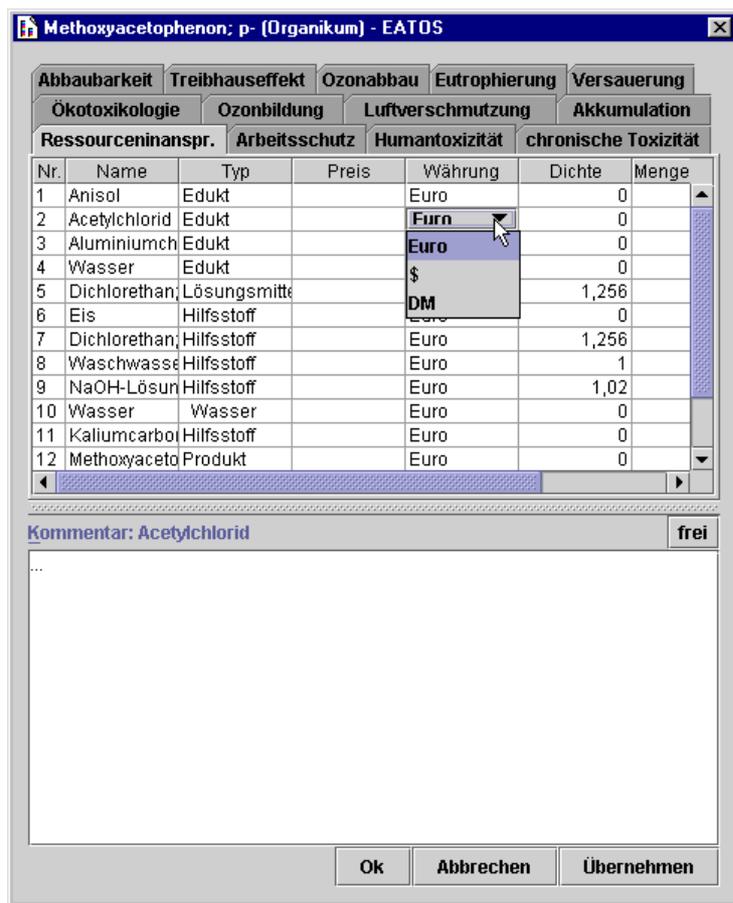


Abbildung 45 Wichtungskategorien

Der Benutzer wählt die Registerblätter der gewünschten Wichtungskategorien aus und trägt zu den bei der Synthese verwendeten Substanzen (vorgegeben: Nr., Name, Typ) die entsprechenden Substanzparameter ein, die als Wirkkategorien für diese Wichtungskategorien fungieren. Die Humantoxizität wird dabei beispielsweise durch den MAK-Wert repräsentiert und die Ökotoxizität durch den WGK-Wert. Auf alternative Substanzparameter, wie z.B. das Gefahrensymbol oder den LC₅₀-Wert, wird in den Fällen zurückgegriffen, wenn MAK-Wert bzw. WGK-Wert nicht existieren. Zu jeder Substanz können nach Betätigen der Schaltfläche *frei* einzelne Substanzen gezielt angewählt und im *Kommentar*-Feld Einträge vorgenommen werden, um die Substanzparameter näher zu erläutern und / oder Quellenangaben zu den Daten vorzunehmen. Dabei ändert sich die Schaltfläche *frei* zu *fixiert*. Erneutes Anklicken dieser Schaltfläche erzeugt wieder den vorigen Status *frei*, so daß im Kommentarfeld die Angaben zu den Substanzen erscheinen, über die sich der Cursor befindet. Zu Substanzen, die aus der Substanzliste mit vollem Datensatz importiert wurden (Kap. 7.8.2, S. 205), liegen die Substanzparameter bereits vor, so daß diese nicht erneut eingegeben werden müssen. Daher empfiehlt es sich, neu eingetragene Substanzen mit ihrem gesamten Datensatz in die Substanzliste zu exportieren (Kap. 7.8.1, S. 204), damit sie für spätere Anwendungen in anderen Untersuchungen zur Verfügung stehen und einfach importiert werden können. Durch den Aufbau einer Datenbank in Form der

Substanzliste wird auf diese Weise eine bequeme Verwendung des Programms EATOS möglich, weil die Daten einer Substanz nur ein einziges Mal eingegeben werden müssen!

Insgesamt gibt es 13 Wichtungskategorien, von denen sich zwei auf den Input der Synthese beziehen und die anderen auf den Output, ausgenommen das Produkt. Die Materialbilanz wird in Form eines Säulendiagramms wiedergegeben. Die Säulen werden mit 'S⁻¹' und 'E' bezeichnet und lehnen damit an zwei von R.A. Sheldon (*'Consider the environmental quotient'*, *CHEMTECH* **1994**, 3, 38–47) definierten Kennzahlen an – der Selektivität S und den Umweltfaktor E. Die Selektivität S ist der gewichtsbezogene Quotient von Produkt und Edukten (Substrate), d.h. ein Maß für die Effektivität bei der Umsetzung der Edukte zum gewünschten Produkt. In Anlehnung an diese Kennzahl wird eine inverse Selektivität (S⁻¹), auch als *mass intensity* bzw. Massenindex bezeichnet, definiert, die allerdings neben den Substraten auch alle weiteren Eingangsstoffe mit einbezieht. Der Exponent bei S⁻¹ zeigt an, daß im Gegensatz zur Selektivität S nicht das Verhältnis von Produkt zu den Eingangsstoffen, sondern die umgekehrte Beziehung bestimmt wird:

$$\text{Massenindex } S^{-1} = \frac{\sum \text{Substrate[g]} + \text{Lösungsmittel[g]} + \text{Hilfsstoffe[g]} + \text{Kat.[g]} + \dots}{\text{Produkt[g]}}$$

Der Massenindex S⁻¹ stellt also den Massenindex pro Produkteinheit dar - den sogenannten Input der Reaktion. Das analoge Verhältnis von Abfall zum Produkt nennt R.A. Sheldon den Umweltfaktor E (environmental factor).

$$\text{Umweltfaktor } E = \frac{\sum \text{Abfall[g]}}{\text{Produkt[g]}}$$

Die Wirkkategorien jeder Wichtungskategorie werden Programm intern den Belastungsfaktoren Q 1 bis 10 zugeordnet. Für die Bestimmung des Gesamtbelastungsfaktors Q_{gesamt} einer Substanz wird ein Mittelwert aus den Q-Werten der gewählten Wichtungskategorien gebildet. Das ist im übrigen auch der Grund dafür, daß alle Wichtungskategorien auf die uniforme Belastungsfaktorenskala 1 bis 10 normiert werden. Die Wahl bestimmter Wichtungskategorien und die Wichtung der Bedeutung der Belastungsfaktoren untereinander kann in der graphischen Ergebniswiedergabe vorgenommen werden, um eine oder mehrere Synthesen hinsichtlich einer oder mehrerer Wichtungskategorien untersuchen zu können (siehe Kap. 7.9.1, S. 213).

Im folgenden werden die einzelnen Wichtungskategorien kurz erläutert.

7.5.1 Wichtungskategorie Ressourceninanspruchnahme

Die Synthese einer chemischen Substanz ist oft auf verschiedene Weisen möglich, weshalb auf unterschiedlichste Substrate zurückgegriffen wird. Der bloße Vergleich der Synthesen, die zum Zielprodukt führen, ohne die Berücksichtigung von Material- und Produktionsaufwand zur Herstellung der möglicherweise qualitativ sehr unterschied-

lichen Substrate liefert nicht die ganze Wahrheit. Damit die Ressourceninanspruchnahme Eingang in das Blickfeld einer umweltrelevanten Betrachtungsweise findet, sollte die Geschichte der verwendeten Stoffe hinsichtlich Material- und Produktionsaufwand inklusive sicherheits- und umwelttechnischer Erfordernisse beleuchtet werden. Meist sind jedoch nähere Informationen hierüber, wie Anzahl der Syntheseschritte oder toxikologische Aspekte der dabei verwendeten Chemikalien, nicht verfügbar, gar nicht vorhanden oder - in der Regel - nur mit Aufwand zu recherchieren. Praktikabler ist die Abschätzung des Ausmaßes der Umweltbelastung bei der Herstellung der beteiligten Substanzen mit ihrem Preis. Der Substanzpreis wurde daher als Maß für die Ressourceninanspruchnahme gewählt.

Aufgrund der großen Spannweite der möglichen Substanzpreise im Vergleich zu den zu belegenden Belastungsfaktoren Q 1 bis 10 wurde mit einer logarithmischen Funktion eine Einteilung vorgenommen. Der Belastungsfaktor Q von Substanzpreisen wird mit dem folgenden Ausdruck ermittelt:

$$Q = \left\lceil \frac{\ln\left(\frac{\text{Preis}}{0.0178}\right)}{0.8635} \right\rceil; \text{ '[]' ist die Gaußsche Ganzzahlfunktion, d.h. z.B. } [2.3] = [2.98] = 2$$

Diese Formel ergibt sich aus der Umstellung der Formel $\text{Preis} = 0.0178 \cdot e^{0.8635 \cdot Q}$ nach Q , die aus den für diese Wichtungskategorie festgelegten Wertepaaren ($Q = 2 / \text{Preis} = 0.1 \text{ Euro/g}$) und ($Q = 10 / \text{Preis} = 100 \text{ Euro/g}$) mit der vorgegebenen Basis (hier $e = 2.718\dots$) eindeutig resultiert. Mit dieser Funktion (Abbildung 46) lassen sich nach Vertauschen von Ordinate und Abzisse und Anwenden der Gauß'schen Ganzzahlfunktion, die die sich ergebene logarithmische Funktion ($Q = f(\text{Preis})$) in eine Treppenfunktion verwandelt, die Preisspannen der Tabelle 36 erhalten.

Tabelle 36 Zuordnung von Substanzpreisen zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Ressourceninanspruchnahme}}$

Q	[Euro/g]		
1	umsonst	bis	0.10
2	0.10	bis	0.24
3	0.24	bis	0.56
4	0.56	bis	1.34
5	1.34	bis	3.17
6	3.17	bis	7.51
7	7.51	bis	17.80
8	17.80	bis	42.22
9	42.22	bis	100.13
10	100.13	bis	unendlich

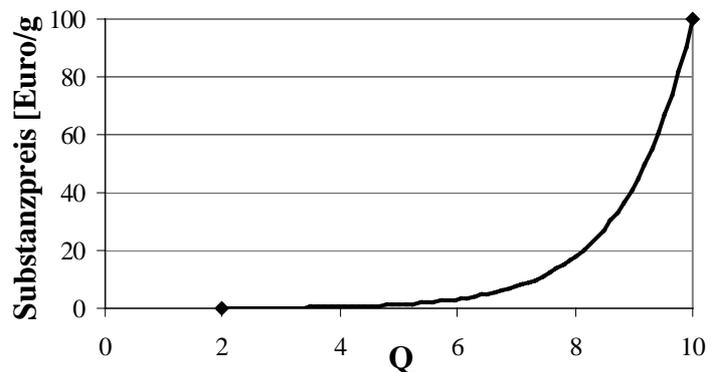


Abbildung 46 Exponentielle Funktion zur Bestimmung von $Q_{\text{Ressourceninanspruchnahme}}$

Durch Multiplikation mit den substanzspezifischen Belastungsfaktoren $Q_{\text{Ressourceninanspruchnahme}}$ wird der Massenindex S^{-1} unter Bildung des Umweltindex EI_{in} gewichtet, zu dem außerdem noch die im folgenden beschriebene Kategorie *Arbeitsschutz* einen Beitrag leisten kann.

7.5.2 Wichtungskategorie Arbeitsschutz

Für die Abschätzung des Risikopotentials, das von einer chemischen Reaktion ausgeht, sind Flammpunkt, Dampfdruck, Reaktivität (z.B. mit Luftsauerstoff und Wasser), Toxizitätsdaten u.v.a.m. wichtige Parameter. Jedoch ist eine schnelle Zusammenstellung der Informationen und Verwendung für eine frühe Beurteilung der Synthesplanung und für einen Vergleich verschiedener Optionen nicht ohne weiteres möglich. Daher ist es sinnvoll auf die für die Substanzen ermittelten, leicht zugänglichen R-Sätze zurückzugreifen, in denen diese Informationen zusammengetragen sind. Entsprechend der Dringlichkeit einer Gefährdung durch chemische Substanzen wurden alle R-Sätze den Belastungsfaktoren 0.1 bis 5 zugeordnet. In der Regel erhält die R-Satz-Bezeichnung "sehr giftig" einen höheren Wert Q als "giftig" und dieser entsprechend höher als "gesundheitsschädlich" – analog ebenso explosionsfähig und entzündlich. Je mehr Bedingungen für ein Auftreten der Gefahr erfüllt sein müssen, desto niedriger sind die Werte für Q . Gefährdungen für die Natur erhalten niedrige Werte Q , weil in dieser Kategorie der Arbeitsschutz betrachtet wird. Voraussetzung für Gefährdung durch Verschlucken ist in der Regel das aktive Selbstverschulden und erhält daher den Wert $Q = 0.5$ oder, wenn sogar längere Exposition für eine Gefahr durch Verschlucken erforderlich ist, nur den Wert $Q = 0.1$. Sind einer Substanz mehrere R-Sätze zugeschrieben, dann werden die entsprechenden Werte für Q bis maximal 10 addiert, um den unterschiedlichen, kumulativ aufzufassenden Effekten Rechnung zu tragen.

Tabelle 37 Beispielhafte Zuordnung der R-Sätze zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Arbeitsschutz}}$

Q	Nr.	R-Satz
4	R1	In trockenem Zustand explosionsgefährlich
4	R2	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich
5	R3	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich
2	R4	Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen
3	R5	Beim Erwärmen explosionsfähig
4	R6	Mit und ohne Luft explosionsfähig
3	R7	Kann Brand verursachen
4	R8	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
3	R9	Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen
1	R10	Entzündlich
2	R11	Leichtentzündlich
3	R12	Hochentzündlich
3	R13	Hochentzündliches Flüssiggas (fällt weg)
2	R14	Reagiert heftig mit Wasser
3	R14/15	Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase
3	R15	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase
3	R15/29	Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase
3	R16	Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen
4	R17	Selbstentzündlich an der Luft
3	R18	Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger/leichtentzündlicher Dampf-Luftgemische möglich
3	R19	Kann explosionsfähige Peroxide bilden
1.5	R20	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
1.5	R20/21	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
1.5	R20/21/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
1.5	R20/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken
1.5	R21	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut
1.5	R21/22	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
0.5	R22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
2.5	R23	Giftig beim Einatmen
2.5	R23/24	Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
2.5	R23/24/25	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
2.5	R23/25	Giftig beim Einatmen und Verschlucken
2.5	R24	Giftig bei Berührung mit der Haut
2.5	R24/25	Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
0.5	R25	Giftig beim Verschlucken
3.5	R26	Sehr giftig beim Einatmen
3.5	R26/27	Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
3.5	R26/27/28	Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der

		Haut
3.5	R26/28	Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken
3.5	R27	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut
3.5	R27/28	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
0.5	R28	Sehr giftig beim Verschlucken
1.5	R29	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase
1.5	R30	Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden
1.5	R31	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase
2.5	R32	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase
4	R33	Gefahr kumulativer Wirkungen
2	R34	Verursacht Verätzungen
3	R35	Verursacht schwere Verätzungen
1.5	R36	Reizt die Augen
1.5	R36/37	Reizt die Augen und die Atmungsorgane
1.5	R36/37/38	Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut
1.5	R36/38	Reizt die Augen und die Haut
1.5	R37	Reizt die Atmungsorgane
1.5	R37/38	Reizt die Atmungsorgane und die Haut
1.5	R38	Reizt die Haut
3.5	R39	Ernste Gefahr irreversiblen Schadens
3.5	R39/23	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen
3.5	R39/23/24	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
3.5	R39/23/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
3.5	R39/23/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
3.5	R39/24	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
3.5	R39/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
0.5	R39/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken
4	R39/26	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen
4	R39/26/27	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
4	R39/26/27/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
4	R39/26/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und Verschlucken
4	R39/27	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
4	R39/27/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
0.5	R39/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken
3	R40	Irreversibler Schaden möglich
3	R40/20	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen

3	R40/20/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
3	R40/20/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
3	R40/20/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
3	R40/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
3	R40/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
0.5	R40/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken
2	R41	Gefahr ernster Augenschäden
4	R42	Sensibilisierung durch Einatmen möglich
4	R42/43	Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich
4	R43	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
4	R44	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluß
5	R45	Kann Krebs erzeugen
5	R46	Kann vererbare Schäden verursachen
5	R47	Kann Mißbildungen verursachen
1.5	R48	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition
1.5	R48/20	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen
1.5	R48/20/21	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut
1.5	R48/20/21/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
1.5	R48/20/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken
1.5	R48/21	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut
1.5	R48/21/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
0.1	R48/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken
2.5	R48/23	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen
2.5	R48/23/24	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut
2.5	R48/23/24/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
2.5	R48/23/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken
2.5	R48/24	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer

		Exposition durch Berührung mit der Haut
2.5	R48/24/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
0.1	R48/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken
5	R49	Kann Krebs erzeugen beim Einatmen
0.1	R50	Sehr giftig für Wasserorganismen
0.1	R50/53	Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
0.1	R51	Giftig für Wasserorganismen
0.1	R51/53	Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
0.1	R52	Schädlich für Wasserorganismen
0.1	R52/53	Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
0.1	R53	Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
0.1	R54	Giftig für Pflanzen
0.1	R55	Giftig für Tiere
0.1	R56	Giftig für Bodenorganismen
0.1	R57	Giftig für Bienen
0.1	R58	Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben
0.1	R59	Gefährlich für die Ozonschicht
5	R60	Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
5	R61	Kann das Kind im Mutterleib schädigen
5	R62	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
5	R63	Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen
5	R64	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen
0.5	R65	Gesundheitsschädlich: kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen
0.1	R66	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen
0.1	R67	Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen

Um mit EATOS das Risikopotential für den Mitarbeiter abschätzen zu können, werden die Substanzen auf der Inputseite, die unter der Bezeichnung 'S⁻¹' in Form einer Säule dargestellt werden, mit den für sie ermittelten Belastungsfaktoren gewichtet. Dabei wird, ggf. zusammen mit der Kategorie Ressourceninanspruchnahme, der Umweltindex für den Input 'EI_in' (Environmental Index (Input)) gebildet.

7.5.3 Wichtungskategorie Humantoxizität (akut)

Die akute Toxizität chemischer Substanzen kann mit Hilfe drei Wirkkategorien beurteilt werden: MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatzkonzentrations-Grenzwert), Gefahrensymbol oder LD₅₀- bzw. LC₅₀-Werte. Analog zu der Vorgehensweise bei der Ressourceninanspruchnahme (Wirkkategorie Eduktpreis) wurden MAK-, LD₅₀- bzw. LC₅₀-Wertebereichen unter Verwendung logarithmischer Funktionen (Tabelle 38) Belastungsfaktoren Q zugeordnet, die aus den angegebenen Wertepaaren erzeugt werden.

Tabelle 38 f(MAK) und f(LX₅₀-Wert) mit X = C oder D und (x/y)-Wertepaare 1 und 2 zur Ermittlung der Funktionen f(Q). ('I' ist die Gaußsche Ganzzahlfunktion, d.h. z.B. [2.3] = [2.98] = 2)

f(MAK) und f(LX ₅₀ -Wert)	W.paar 1 (Q / LX ₅₀)	W.paar 2 (Q / LX ₅₀)
Q = [ln(MAK/28284)/-1.3246]	Q = 2 / MAK = 2000 mg/m ³	Q = 10 / MAK = 0.05 mg/m ³
Q = [ln(LC _{50 inhal.} /68.39)/-0.6148]	(Q = 2 / 20 mg/l /4h)	(Q = 8 / 0.5 mg/l /4h)
Q = [ln(LD _{50 oral} /8615)/-0.7303]	(Q = 2 / 2000 mg/kg)	(Q = 8 / 25 mg/kg)
Q = [ln(LD _{50 dermal} /17230)/-0.7303]	(Q = 2 / 4000 mg/kg)	(Q = 8 / 50 mg/kg)

f(MAK) und f(LX₅₀-Wert) ergeben sich aus den exponentiellen Funktionen f(Q) = MAK = 28284 · e^{-1.3246 · Q} LC_{50 inhal.} = 68.39 · e^{-0.6148 · Q}, LD_{50 oral} = 8615 · e^{-0.7303 · Q} und LD_{50 dermal} = 17230 · e^{-0.7303 · Q}. Die Gefahrensymbole (Xn, T oder T⁺) wurden den drei Werten Q = 4, 7 und 10 zugeordnet (Tabelle 39). Die Wertebereiche für die Maximale Arbeitsplatzkonzentration und den LD₅₀- bzw. LC₅₀-Werten sind in Tabelle 39 und Tabelle 40 dargestellt.

Tabelle 39 Zuordnung von MAK Wertebereichen und Gefahrensymbolen zum Belastungsfaktor Q_{Humantoxizität(akut)}

Q	MAK-Wertebereich [mg/m ³]		Gefahrensymbol
1	7520.98	bis 1999.90	Xn
2	1999.90	bis 531.79	
3	531.79	bis 141.41	
4	141.41	bis 37.60	
5	37.60	bis 10.00	
6	10.00	bis 2.66	
7	2.66	bis 0.71	T
8	0.71	bis 0.19	T ⁺
9	0.19	bis 0.05	
10	0.05	bis 0.00	

Tabelle 40 Zuordnung von LD₅₀- bzw. LC₅₀-Wertebereichen zu einem Belastungsfaktor Q

Q	Gefahrensymbol	Aufnahmeweg								
		LC ₅₀ inhal. [mg/l /4h]		LD ₅₀ oral [mg/kg]		LD ₅₀ dermal [mg/kg]				
1		36.98	bis	20.00	4150.40	bis	1999.52	8300.80	bis	3999.03
2	Xn ≈	20.00	bis	10.81	1999.52	bis	963.30	3999.03	bis	1926.59
3	Xn ≈	10.81	bis	5.85	963.30	bis	464.08	1926.59	bis	928.16
4	Xn ≈	5.85	bis	3.16	464.08	bis	223.58	928.16	bis	447.16
5	Xn, T ≈	3.16	bis	1.71	223.58	bis	107.71	447.16	bis	215.42
6	T ≈	1.71	bis	0.92	107.71	bis	51.89	215.42	bis	103.78
7	T ≈	0.92	bis	0.50	51.89	bis	25.00	103.78	bis	50.00
8	T ⁺ ≈	0.50	bis	0.27	25.00	bis	12.04	50.00	bis	24.09
9	T ⁺ ≈	0.27	bis	0.15	12.04	bis	5.80	24.09	bis	11.60
10	T ⁺ ≈	0.15	bis	0.00	5.80	bis	0.00	11.60	bis	0.00

Die Belastungsfaktoren Q der in Tabelle 40 dargestellten Wertebereiche stimmen ganz gut mit der in Tabelle 39 vorgenommenen Zuteilung der Belastungsfaktoren Q zu den Gefahrensymbolen Xn, T und T⁺ überein, die zur Veranschaulichung in der Spalte 'Gefahrensymbol' entsprechend der gesetzlichen Vorgabe aus Tabelle 41 notiert wurden.

Tabelle 41 Einstufungskriterien und Auswahl von Gefahrensymbolen nach 67/548/EWG Anhang 6(2)

Gefahrensymbol	Aufnahmeweg					
	inhal. [mg/l /4h]		oral [mg/kg]		dermal [mg/kg]	
T ⁺	LC ₅₀ < 0.5		LD ₅₀ < 25		LD ₅₀ < 50	
T	0.5 < LC ₅₀	2 < 25	25 < LD ₅₀	200 < 50	50 < LD ₅₀	400 < 400
Xn	2 < LC ₅₀	20 < 200	200 < LD ₅₀	2000 < 400	400 < LD ₅₀	2000 < 2000

Die Prioritätenreihenfolge gibt der Programm internen Verwendung von MAK-Werten gegenüber den Gefahrensymbolen und den Gefahrensymbolen gegenüber den LD₅₀- bzw. LC₅₀-Werten den Vorzug.

7.5.4 Wichtungskategorie chronische Toxizität

In der Wichtungskategorie 'Chronische Toxizität' können teratogene, carcinogene und mutagene Stoffe in die Klassen 1 - 3 eingeteilt werden. Jedoch wird Programm intern hinsichtlich Belastungsfaktoren nicht zwischen den jeweiligen Klassen differenziert, denn selbst bei einem Verdacht auf z.B. krebserregende Wirkung ist die Freisetzung des Stoffes zu verhindern. Daher werden allen Klassen der Belastungsfaktor Q = 10 zugeordnet! Einer gleichzeitig mutagenen und karzinogenen Verbindung wird zwei mal der Wert Q = 10 zugewiesen.

7.5.5 Wichtungskategorie Ökotoxikologie

Ökologisch bedeutsame Parameter sind Dispersionstendenz, Persistenz, die aus Abbauvorgängen hervorgehenden Umwandlungsprodukte, Kombinationswirkungen mit anderen Stoffen und toxikologische Wirkungen. Die in EATOS betrachtete Kategorie

'Ökotoxikologie' konzentriert sich vornehmlich auf den letztgenannten Parameter, die Toxikologie. In EATOS werden WGK- (Wassergefährdungsklasse), LC₅₀-, EC₅₀- und IC₅₀-Werte zur Bestimmung des Belastungsfaktors Q verwendet und den Werten 1 bis 10 zugeordnet (Tabelle 42). Die Parameter für die Bestimmung der Wassergefährdungsklasse (nicht wassergefährdend; 1, 2 oder 3) sind akute orale Säugertoxizität (LD₅₀ Ratte), akute Bakterientoxizität (Zellvermehrungshemmtest, *Pseudomonas putida*, Toxizitätsschwelle EC₀), akute Fischtoxizität (LC₀ Goldorfe 48 h) und biologisches Abbauverhalten (OECD Screening Test). Ggf. werden weitere Gesichtspunkte, wenn Anlaß zur Untersuchung besteht, wie Karzinogenität oder Mutagenität, hohe Bioakkumulation oder Toxizität gegenüber z.B. Algen oder Daphnien in die Bewertung mit einbezogen. Der WGK-Wert liefert daher eine umfassendere Aussage hinsichtlich der Ökotoxikologie einer Substanz als es ein LC₅₀-Wert vermag. Wurden sowohl WGK-Wert als auch ein anderer Toxizitätswert angegeben, so zieht EATOS die Verwendung des WGK-Wertes (1. Priorität) vor. Die Festlegung der (x,y)-Wertepaare (Q = 8 / XC₅₀ = 1 mg/l) und (Q = 2 / XC₅₀ = 100 mg/l) (mit X = L, E oder I für Fisch, Daphnia oder Alge) definiert die exponentielle Funktion $XC_{50} = 464.16 \cdot e^{0.7675 \cdot Q}$, die mit einem etwas abgeänderten Wert - verwendet wird $XC_{50} = 464 \cdot e^{0.7675 \cdot Q}$ - zu den Wertebereichen in Tabelle 42 führt, so daß die Funktion, mit der Q aus den Toxizitätswerten bestimmt wird, lautet: $Q = [\ln(w/464)/0.7675]$ mit $w := LC_{50}, EC_{50}$ oder IC_{50} .

Tabelle 42 Zuordnung von WGK und LC₅₀-, EC₅₀- oder IC₅₀-Wertebereichen zum Belastungsfaktor Q_{Ökotoxikologie}

Q	WGK	LC ₅₀ (Fisch, 96 h), EC ₅₀ (Daphnia, 48 h), IC ₅₀ (Alge, 72 h) [mg/l]			R-Satz
1		215.38	bis	99.97	
2		99.97	bis	46.40	50
3		46.40	bis	21.54	50
4	1	21.54	bis	10.00	50
5		10.00	bis	4.64	51
6		4.64	bis	2.15	51
7	2	2.15	bis	1.00	51
8		1.00	bis	0.46	52
9		0.46	bis	0.22	52
10	3	0.22	bis	0.00	52

Die Änderung erfolgte, um eine optimale Verteilung der Einteilungsgrenzen 1 mg/l, 10 mg/l und 100 mg/l der Gefahrstoffverordnung (GefstV) Anhang I 1.3.2 gemäß Tabelle 43 auf den Wertebereich 1 bis 10 zu erzielen. Dies wurde erreicht, wie in der Spalte 'R-Satz' in Tabelle 42 veranschaulicht nachzuvollziehen ist, in der gemäß Tabelle 43 die R-Sätze den Wertebereichen zugeordnet wurden.

Tabelle 43 Einstufungsgrenzen der GefstV Anhang I 1.3.2 für die Zuordnung von R-Sätzen*

#	Akute Toxizität					
	Fisch (96 h) [mg/l]		Daphnia (48 h) [mg/l]		Alge(72 h) [mg/l]	
R 50	LC ₅₀ < 1		EC ₅₀ < 1		IC ₅₀ < 1	
R 51	1 < LC ₅₀	< 10	1 < EC ₅₀	< 10	1 < IC ₅₀	< 10
R 52	10 < LC ₅₀	< 100	10 < EC ₅₀	< 100	10 < IC ₅₀	< 100

* R 50 Sehr giftig für Wasserorganismen, R 51 Giftig für Wasserorganismen, R 52 Schädlich für Wasserorganismen, R 53 Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben; § und der Stoff ist nicht leicht abbaubar oder der logPow > 3 (es sei denn, der experimentell bestimmte BCF < 100)

7.5.6 Wichtungskategorie Ozonbildung

Für eine Wichtung von beispielsweise Lösungsmitteln hinsichtlich potentieller Ozonbildung können in der gleichnamigen Kategorie Informationen über deren unterschiedliche Ozonbildungspotentiale einbezogen werden. Das Ozonbildungspotential von Substanzen wird im Verhältnis zu dem Ozonbildungspotential von Ethen betrachtet und der prozentuale Anteil mit POCP (photochemical ozone creation potential) bezeichnet. Im Programm EATOS wurden für die Belastungsfaktoren Q POCP-Bereiche festgelegt, die außer Q = 1, 10 jeweils zehn Einheiten umfassen (Tabelle 44) und den Bereich zwischen 0 und 100 aufgliedern, denn der übliche POCP-Wertebereich von organischen Substanzen rangiert in etwa von -10 bis 150. Die entsprechende Funktion, mit der aus einem POCP-Wert der Wert Q ermittelt wird, lautet: $Q = \lceil \text{POCP}/10 + 0.5 \rceil$

Tabelle 44 Zuordnung von Ozonbildungspotentialen (POCPs) zum Belastungsfaktor Q_{Ozonbildung}

Q	POCP[Ethen := 100]		
1	0	bis	15
2	15	bis	25
3	25	bis	35
4	35	bis	45
5	45	bis	55
6	55	bis	55
7	55	bis	75
8	75	bis	85
9	85	bis	95
10	95	bis	>

7.5.7 Wichtungskategorie Luftverschmutzung

In der Umweltschutzgesetzgebung der Schweiz ist u.a. die Luftreinhalteverordnung (LRV) verankert. In Art. 4 LRV und Anh. 1 Ziffer 71 LRV sind in Kategorien unterteilte Grenzwerte für den Massenstrom [g/h] organischer und anorganischer Emissionen festgelegt. Für gas- oder dampfförmige Anorganika existieren die Kategorien 1 bis 4, wobei eine höhere Kategorie einen höheren Grenzwert bedeutet.

Analog gibt es für gas-, dampf- oder partikelförmige Organika die Kategorien 1 bis 3. Diesen Kategorien werden in EATOS wie folgt Werte für Q zugeordnet.

Tabelle 45 Zuordnung von Kategorien der Luftreinhalteverordnung der Schweiz zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Luftverschmutzung}}$

Q	Kategorie
1	4
2	
3	
4	3
5	
6	
7	2
8	
9	
10	1

Für kanzerogene Stoffe, für deren Emissionsgrenzwerte in der LRV ebenfalls drei Kategorien zugeteilt sind, ist die in EATOS installierte Wichtungskategorie Luftverschmutzung nicht vorgesehen.

7.5.8 Wichtungskategorie Akkumulation

Die Anreicherung von Chemikalien in bestimmten Umweltkompartimenten bezeichnet man als Akkumulation. Organismen nehmen Substanzen durch ihre Nahrung (Biomagnifikation), über das sie umgebene Medium (Biokonzentration) oder über beide Wege (Bioakkumulation) auf. Ökologische Magnifikation, also die Konzentrationszunahme einer Substanz in einem Ökosystem oder einer Nahrungskette bei Übergang von einem niedrigeren zum nächst höheren trophischen Niveau, kann sich in Folge ergeben und insbesondere den am Ende der Nahrungskette stehenden Menschen gefährden, der meist selbst Urheber der Immissionen problematischer Substanzen ist.

Bei der Bioakkumulation werden nicht absolute Konzentrationen betrachtet, sondern das Verhältnis der Konzentration im Organismus zu der seiner Umgebung. Die Akkumulation von Substanzen im Organismus hängt von der Umgebungskonzentration, dem Grad der internen Aufnahme und der passiven (Diffusionsprozesse) oder aktiven (enzymatische Detoxifikation) Ausscheidung ab. Mit Hilfe von frei zugänglicher Software können logPow-Werte (Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten) von Substanzen ganz einfach nach Eingabe ihrer Struktur bestimmt und statt experimentell aufwendig zu ermittelnden BCF-Werten für die Abschätzung der Akkumulation verwendet werden. Eine Substanz gilt nach der internationalen Konvention als akkumulierend, wenn der $\log\text{Pow} > 3$ ist (national $\log\text{Pow} > 2.7$). Daher erfolgt die Zuordnung von logPow-Bereichen zu Belastungsfaktoren Q im Programm EATOS ab dem logPow-Wert 3 (Tabelle 46) mit der Funktion $Q = [(w + 1/3 - 3) \cdot 3]$ mit $w := \log(\text{BCF}/0.048)$ oder logPow. Die Programm interne Zuordnung des substanzspezifischen Belastungsfaktors Q hinsichtlich der Akkumulation erfolgt in

erster Linie nach dem Biokonzentrationsfaktor und - wenn dieser nicht existiert - nach dem Pow-Wert. Tabelle 46 veranschaulicht diese Zuordnung.

Tabelle 46 Zuordnung von $\log(\text{BCF}/0.048)$ bzw. $\log\text{Pow}$ -Bereichen zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Akkumulation}}$

Q	$\log(\text{BCF}/0.048)$ - bzw. $\log\text{Pow}$ -Bereich		
1	3.00	bis	3.33
2	3.33	bis	3.67
3	3.67	bis	4.00
4	4.00	bis	4.33
5	4.33	bis	4.67
6	4.67	bis	5.00
7	5.00	bis	5.33
8	5.33	bis	5.67
9	5.67	bis	6.00
10	6.00	bis	<

7.5.9 Wichtungskategorie Abbaubarkeit

Die in die Natur eingebrachten Substanzen werden dort durch Photolyse, Hydrolyse oder Stoffwechselforgänge der Organismen zu anorganischen Stoffen abgebaut, die erneut in die Stoffkreisläufe, wie z.B. dem Kohlen- oder Stickstoffkreislauf, eingehen. Die Aufnahmekapazität der Natur für Stoffe vor allem anthropogener Herkunft und die Fähigkeit, sie abzubauen, ist jedoch beschränkt. Stoffe, die sich in der Natur anreichern und nur schlecht abgebaut werden, nennt man persistent. Beispielfhaft seien die zu den persistenten halbflüchtigen Verbindungen (POPs, Persistent Organic Pollutants) zählenden Pflanzenschutzmittel Aldrin, Chlordan und die Industriechemikalie Hexachlorbenzol angeführt, deren Herstellung seit kurzem sogar verboten wurde. Ein Maß für die Abbaubarkeit ist die Halbwertszeit. Substanzen gelten als schnell abbaubar, wenn die Halbwertszeit (HWZ) bis zu einer Woche beträgt und als resistent, wenn sie ein Jahr ist. Daher wurde in EATOS dem Zeitraum von Woche der Belastungsfaktor $Q = 2$ zugeordnet und über einem Jahr den Wert 10. Eine lineare Aufteilung der Wertebereiche für Q ist in Tabelle 47 abgebildet.

Tabelle 47 Zuordnung von Halbwertszeiten zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Abbaubarkeit}}$

Q	Halbwertszeit [h]						
1	0	bis	168	≈	7	Tage	schnell (1 - 7 Tage)
2	168	bis	1242	≈	52	Tage	mäßig schnell (1 - 4 Wochen)
3	1242	bis	2316	≈	97	Tage	
4	2316	bis	3390	≈	141	Tage	
5	3390	bis	4464	≈	186	Tage	langsam (1 - 6 Monate)
6	4464	bis	5538	≈	231	Tage	
7	5538	bis	6612	≈	276	Tage	
8	6612	bis	7686	≈	320	Tage	
9	7686	bis	8760	≈	365	Tage	resistent (6 - 12 Monate)
10	8760	bis	<				

Aus den Koordinaten ($Q = 2 / \text{HWZ} = 186 \text{ h}$) und ($Q = 10 / \text{HWZ} = 8760 \text{ h}$) ergibt sich die Funktion $\text{HWZ} = 1074 \cdot Q - 1980$, woraus sich der Belastungsfaktor Q bei gegebener HWZ mit $Q = [(\text{HWZ} + 1980) / 1074]$ errechnet.

Der Abbau von Chemikalien findet in verschiedenen Kompartimenten statt. Die Art des Abbaus kann in EATOS angegeben werden, um die Datenzugehörigkeit zuordnen zu können, jedoch erfolgt keine unterschiedlich differenzierte Zuordnung des Belastungsfaktors Q .

7.5.10 Wichtungskategorie Treibhauseffekt

Treibhauswirksame Gase tragen zur Erwärmung der Erde und zum Klimawandel bei. Den größten Anteil am Treibhauseffekt haben die natürlichen Treibhausgase Kohlendioxid und Wasserdampf. Aber auch Methan und andere Spurengase wie Stickoxide und fluorierte Kohlenwasserstoffe mit u.a. anthropogener Herkunft sind ihrerseits treibhauswirksam. Das globale Erderwärmungspotential (Global warming potential, GWP) wird in Kohlendioxidäquivalenten ausgedrückt; $\text{GWP}_{\text{CO}_2} := 1$. In Tabelle 48 sind die spezifischen Belastungsfaktoren Q hinsichtlich des Treibhauseffektes zusammengetragen.

Tabelle 48 Zuordnung von Erderwärmungspotentialen (GWP) zum Belastungsfaktoren $Q_{\text{Treibhauseffekt}}$

Q	GWP [$\text{CO}_2 := 1$]		
1	0.00	bis	1.00
2	1.00	bis	2.96
3	2.96	bis	8.77
4	8.77	bis	25.98
5	25.98	bis	76.96
6	76.96	bis	227.93
7	227.93	bis	675.09
8	675.09	bis	1999.48
9	1999.48	bis	5922.08
10	5922.08	bis	<

Aus den Koordinaten ($Q = 2 / \text{GWP} = 1$ (CO_2 -Äquivalent)) und ($Q = 9 / \text{GWP} = 2000$ (CO_2 -Äquivalente)) ergibt sich die exponentielle Funktion $\text{GWP} = 0.114 \cdot e^{1.0858 \cdot Q}$, woraus sich der Belastungsfaktor Q bei gegebenem GWP mit $Q = [\ln(\text{GWP} / 0.114) / 1.0858]$ errechnet.

Im wesentlichen wirken sich die bei der Energiebereitstellung erzeugten Treibhausgase auf den Treibhauseffekt eines Verfahrens aus. Von wesentlich geringerer Bedeutung sind bei einer Synthese etwaig frei werdendes CO_2 und N_2O . Daher ist die Wichtungskategorie vor allem für Daten aus der Energiebereitstellung vorgesehen.

7.5.11 Wichtungskategorie Ozonabbau

In der Stratosphäre ist Ozon mit einem maximalen Volumenanteil von 10^{-5} angereichert (Ozonschicht) und absorbiert UVB- und UVA-Strahlen der Sonne, die u.a. beim Menschen Hautkrebs auslösen können. Die Ozonschicht wird vor allem durch von Menschen hergestellten Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) zerstört, die als Aerosoltreibmittel produziert werden oder aus der Verwendung von Lösungsmitteln (z.B. Tetrachlorkohlenstoff) stammen. Das Ozonzerstörungspotential (Ozone depletion potential, ODP) von Stoffen wird in Relation zu CCl_3F (FCKW 11) betrachtet, dessen Potential mit 1 definiert wird. Für das Programm EATOS wurde das Ozonzerstörungspotential von CF_2BrCl (Halon 1211) ($\text{ODP} = 4$) für die Zuordnung eines hohen Wertes Q herangezogen.

Aus den Koordinaten ($Q = 1 / \text{ODP} = 0,01$ (FCKW 11-Äquivalente)) und ($Q = 9 / \text{ODP} = 4$ (FCKW 11-Äquivalente)) ergibt sich die exponentielle Funktion $\text{ODP} = 0.0047 \cdot e^{0.7489 \cdot Q}$, woraus sich der Belastungsfaktor Q bei gegebenem ODP mit $Q = [\ln(\text{ODP} / 0.0047) / 0.7489]$ errechnet.

Tabelle 49 Zuordnung von Ozonabbaupotentialen (ODP) zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Ozonabbau}}$

Q	ODP [FCKW 11 := 1]		
1	0.00	bis	0.02
2	0.02	bis	0.04
3	0.04	bis	0.09
4	0.09	bis	0.20
5	0.20	bis	0.42
6	0.42	bis	0.89
7	0.89	bis	1.88
8	1.88	bis	3.97
9	3.97	bis	8.40
10	8.40	<	

7.5.12 Wichtungskategorie Eutrophierung

Der Eintrag von meist anorganischen (häufig Stickstoff- oder Phosphor-) Verbindungen in die Umwelt durch Industrieabwässer oder gasförmige Emissionen, von z.B. Stickoxiden, kann zu einer Störung des biologischen Gleichgewichts führen, in deren Folge die Eutrophierung von Gewässern voranschreitet. Das Eutrophierungspotential (Nutrification potential, NP) von Substanzen werden in Relation zum Eutrophierungspotential von Phosphat (PO_4^-) ausgedrückt, dessen Potential mit dem Wert 1 definiert wird. In EATOS wird diesem Wert 1 der höchste Belastungsfaktor $Q = 10$ zugeordnet und den übrigen Belastungsfaktoren Q äquidistante Wertebereiche bis 0.2 für $Q = 1$. Aus einem Eutrophierungspotential wird Q mit folgendem Ausdruck ermittelt: $Q = [\text{NP} \cdot 10]$. In Tabelle 50 wird die Zuordnung dargestellt.

Tabelle 50 Zuordnung von Eutrophierungspotentialen (NP) zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Eutrophierung}}$

Q	NP [PO_4^- := 1]		
1	<		0.2
2	0.2	bis	0.3
3	0.3	bis	0.4
4	0.4	bis	0.5
5	0.5	bis	0.6
6	0.6	bis	0.7
7	0.7	bis	0.8
8	0.8	bis	0.9
9	0.9	bis	1
10	1		<

7.5.13 Wichtungskategorie Versauerung

Saurer Regen (pH-Wert < 5,6) resultiert aus der Bildung von Säure in der Atmosphäre, die durch Schwefel- und Stickstoffoxidemissionen verursacht wird. Schäden an der Vegetation (z.B. Waldschäden) und korrosionsbedingt an Bauwerken sind die Folge. Das Versauerungspotential (acidification potential, AP) von Schwefeldioxid wird mit dem Wert 1 definiert und andere Gase in ihrem Versauerungspotential in Bezug zu

Schwefeldioxid betrachtet. In EATOS wurde für den Wert $Q = 10$ der AP-Wert 1.9 festgelegt, weil der höchste AP-Wert 1.88 beträgt (Ammoniak). Die Einteilung der übrigen Q-Werte ist der Tabelle 51 zu entnehmen, in der sich Q nach $Q = [AP \cdot 5 + 0.5]$ aus einem AP-Wert errechnet.

Tabelle 51 Zuordnung von Versauerungspotentialen (AP) zum Belastungsfaktor $Q_{\text{Versauerung}}$

Q	AP [$\text{SO}_2 := 1$]	
1	<	0.3
2	0.3	bis 0.5
3	0.5	bis 0.7
4	0.7	bis 0.9
5	0.9	bis 1.1
6	1.1	bis 1.3
7	1.3	bis 1.5
8	1.5	bis 1.7
9	1.7	bis 1.9
10	1.9	<

7.6 Angabe der Literaturquelle und / oder Versuchsbeschreibung

Zu jedem Eintrag einer Synthese gehört die ihr zugrundeliegende Literaturquelle und / oder experimentelle Versuchsbeschreibung, die durch Anwählen der Schaltfläche *Literatur* (siehe z.B. Abbildung 28, S. 166) (oder über *Bearbeiten*) eingegeben werden kann. Zum einen wird dadurch eine stets nachvollziehbare eindeutige Quellenzuordnung gewährleistet und zum anderen die Information über den Quellenbezug in der graphischen Ergebnisdarstellung ermöglicht. Außerdem wird durch die Wiedergabe der Literatur bei Anwählen einzelner Synthesen im Projektfenster (vgl. Abbildung 25, S. 162) der Überblick über die in ihm enthaltenen Synthesen gewährt. Dies ist insbesondere dann erforderlich, wenn mehrere Synthesen ähnlich bezeichnet worden sind, weil aus ihnen dasselbe Produkt hervorgeht, das auf verschiedene Literatur beschriebene Weisen erhalten wurde.

The screenshot shows a window titled "Methoxyacetophenon; p- (Organikum) - EATOS". The main instruction is "Bitte geben Sie die Literatur und/oder eine Versuchsbeschreibung an." Below this, there are several input fields:

- Synthese von:** Methoxyacetophenon; p- (pre-filled)
- Eingabe von:** Eissen, M. (pre-filled)
- Literatur section:**
 - Ablage:** (empty)
 - Stichworte:** Friedel-Crafts-Acylierung (pre-filled)
 - Verfasser:** Autorenkollektiv (pre-filled)
 - Titel:** Organikum (pre-filled)
 - Verlag/Zeitschrift:** Deutscher Verlag der Wissenschaften (pre-filled)
 - Sonstiges:** Berlin (pre-filled)
 - Datum/Jahr:** (empty) (empty) 1996 (pre-filled)
 - Band:** (empty)
 - Heft:** (empty)
 - Seite(n):** (empty)
 - ISBN:** 3-335-00492-2 (pre-filled)
 - ISSN:** (empty)
- Laborjournal section:**
 - Laborjournal-Nr.:** (empty)
 - Laborjournal-Seite:** (empty)
 - Datum/Jahr:** (empty) (empty) (empty)
- Bemerkungen/Versuchsbeschreibung:** A large empty text area for notes.

At the bottom right, there are two buttons: "Ok" and "Abbruch".

Abbildung 47 Eingabe der Literaturquelle und / oder Versuchsbeschreibung

7.7 Substanzliste

Die Substanzliste enthält alle Substanzen, die hierin exportiert (s. hierzu Kap. 7.8) oder erstellt wurden, und stellt somit eine Datenbank dar. Sie kann mit der Schaltfläche *Substanzliste* (vgl. Abbildung 49) (oder über *Bearbeiten*) aufgerufen werden, so daß auch direkt Substanzen eingetragen werden können.

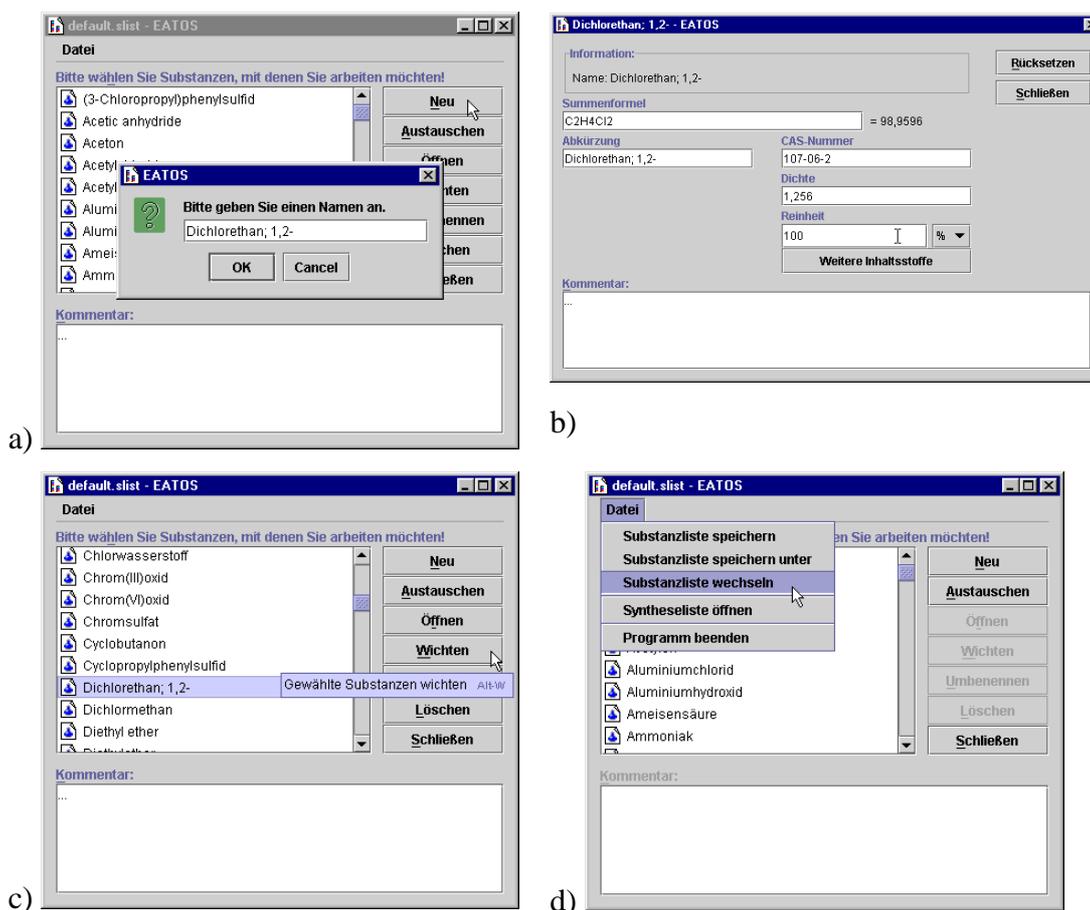


Abbildung 48 Eingabe von Substanzen in die Substanzliste

Über die Schaltfläche *Neu* (Abbildung 48a)) läßt sich eine neue Verbindung eintragen, die über die Schaltfläche *Öffnen* weiter spezifiziert werden kann (Abbildung 48b)) inklusive toxikologischer und anderer wichtungsrelevanter (vgl. Kap. 7.5) Daten, die nach Betätigen der Schaltfläche *Wichten* (Abbildung 48c)), wie beschrieben, eingetragen werden können (s. Abbildung 45, S. 184). Generell können unterschiedliche Substanzlisten (z.B. ausschließliche Lösungsmittel- oder Katalysatorensubstanzlisten) erstellt werden, auf die über *Datei* und *Substanzliste wechseln* zugegriffen werden kann (Abbildung 48d)).

7.8 Importieren und Exportieren

Eine äußerst bedeutende Funktion in EATOS ist das Importieren und Exportieren von Substanzen und das Importieren von Produkten anderer Synthesen. Dadurch wird es möglich, Substanzen mit sämtlichen substanzspezifischen Daten in die Substanzliste zu exportieren, die somit mit vollem Datensatz anderen Anwendungen zur Verfügung stehen, ohne daß für diese erneut Daten eingegeben werden müssen.

Wenn ein Produkt einer Synthese in einer anschließenden Reaktion erneut umgesetzt wird, so spricht man einer Synthesesequenz, bzw. -kette. Das Edukt in der Folgesynthese ist also das aus der vorhergehenden Reaktion resultierende Produkt, das mit allen Synthesedaten durch die Schaltfläche *Importieren* importiert werden kann. Diese Verknüpfungsmöglichkeit erlaubt die Konstruktion komplexer Synthesesequenzen. Diese Verknüpfung kann sowohl für Edukte als auch für Katalysatoren vorgenommen werden, so daß der Aufwand zur Herstellung von Katalysatoren ebenfalls berücksichtigt werden kann.

7.8.1 Exportieren von Substanzen in die Substanzliste

Substanzen können durch Betätigen der Schaltfläche *Exportieren* mit sämtlichen Daten in die Substanzliste (default.slist) exportiert werden.

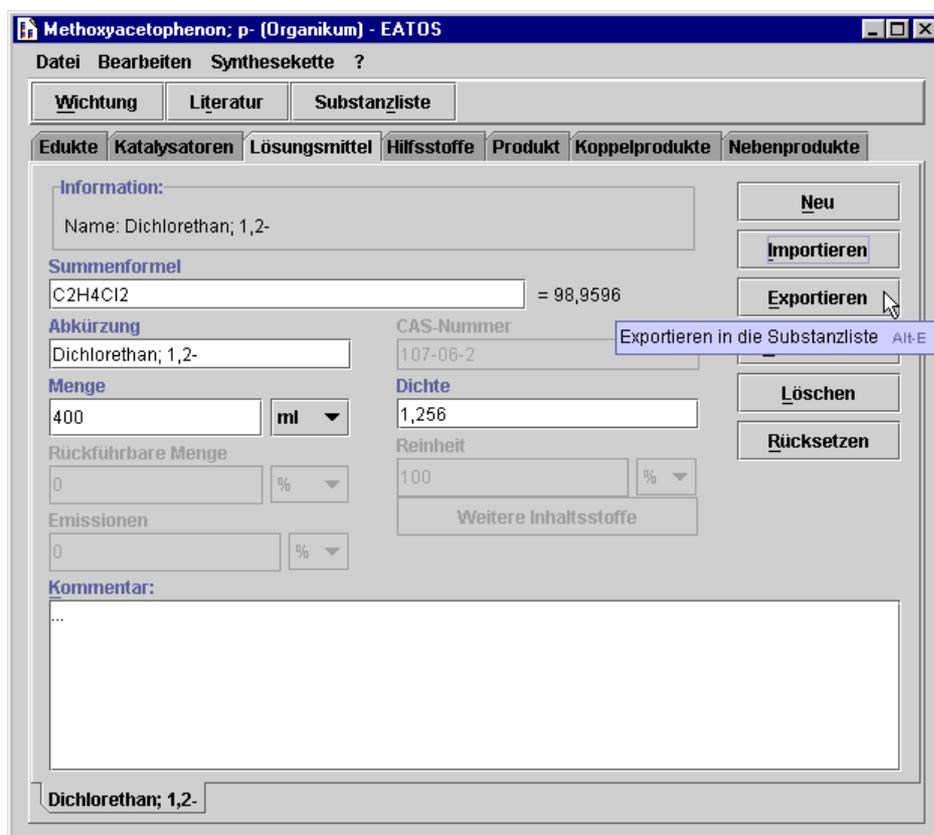


Abbildung 49 Exportieren von Substanzen in die Substanzliste

7.8.2 Importieren von Substanzen aus der Substanzliste und von Produkten

Die Eingabe von Substanzen und zugehöriger Daten in die Eingabezeilen des Programms kann manuell erfolgen oder durch Importieren aus der Substanzliste, wenn die Substanz bereits einmal eingegeben und in die Substanzliste exportiert oder dort direkt eingetragen wurde. Bei jeder Gelegenheit, eine Substanz einzutragen, besteht die Möglichkeit, die Schaltfläche *Importieren* anzuwählen. Dabei wird ein Fenster geöffnet, das unterschiedliche Ansichten besitzen kann. Wird nach Betätigen der Schaltfläche *Neu* (außer im Registerblatt *Katalysatoren*) über *Importieren* (siehe z.B. Abbildung 30, S. 170) die Substanzliste geöffnet, so erscheint ausschließlich diese mit sämtlichen eingetragenen Substanzen (Abbildung 50a)). Nach Anwählen einer Substanz kann diese importiert werden. Dieselbe Vorgehensweise im Registerblatt *Katalysatoren* eröffnet die Möglichkeit, Syntheseprodukte mit sämtlichen Daten zu importieren, die in dem geöffneten Projekt eingetragen sind. Im bisher verfolgten Beispiel handelt es sich um das Projekt *Methoxyacetophenon; p-project* (Abbildung 50b)). Gleiches gilt für Importieren von Substanzen bei der Eingabe der stöchiometrischen Gleichung (vgl. Abbildung 26, S. 164), wenn eine Synthesesequenz erstellt werden soll.

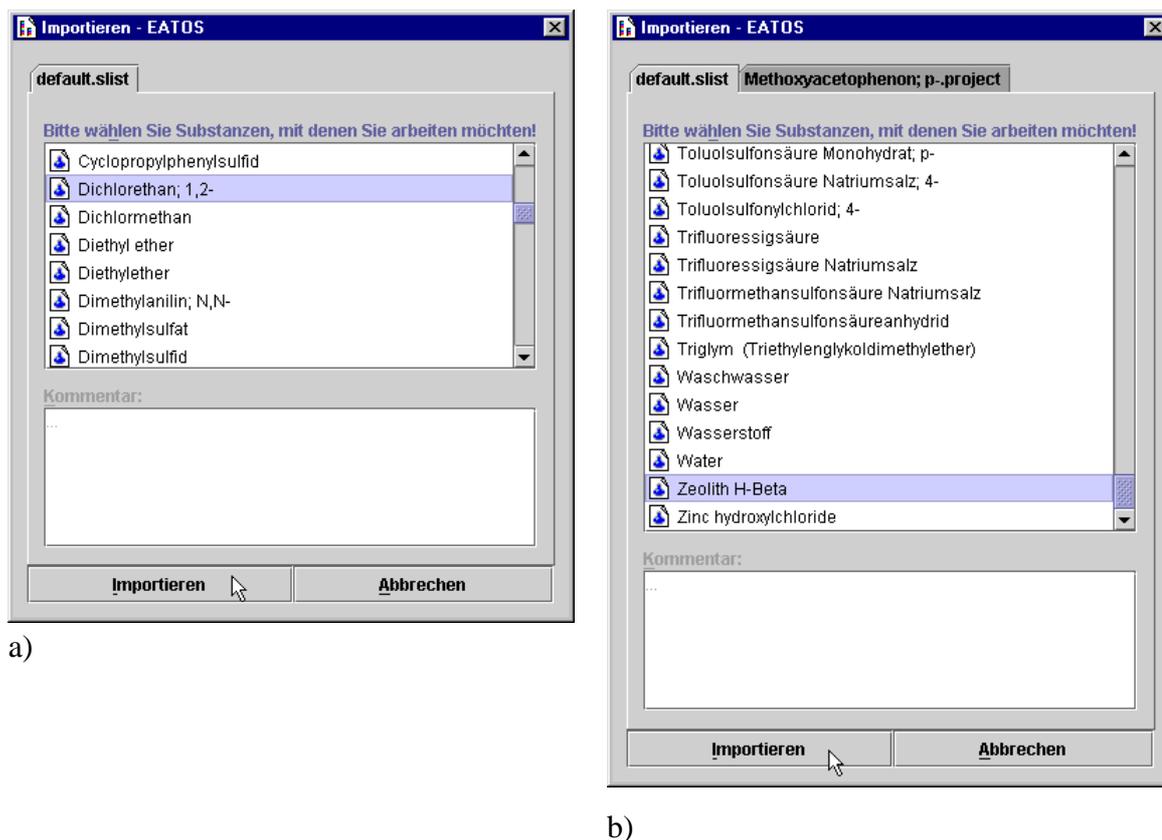


Abbildung 50 Importieren von Substanzen aus der Substanzliste

Importieren kann auch dann angewählt werden, wenn bereits eine Substanz eingetragen ist. In diesem Fall werden außer dem Kommentarfeld im Registerblatt sämtliche bereits eingetragene Daten mit denen aus der Substanzliste überschrieben. Diese Funktion erlaubt es, im nachhinein Substanzen mit wenigen eingetragenen Daten durch zwischen-

zeitlich in die Substanzliste eingebrachte datenreichere Neueingaben zu ersetzen. Außerdem können Edukte oder Katalysatoren durch Synthesen zu ihrer Herstellung ausgetauscht werden, die im geöffneten Projekt eingetragen wurden. Synthesesequenz können auf diese Weise aufgebaut werden. Um einen raschen Zugriff auf die alternative Neueingabe zu ermöglichen, werden in der Substanzliste nur Substanzen angeboten, die mit den ersten drei Buchstaben der bereits eingetragenen Substanz übereinstimmen. In den Registerblättern *Edukte* und *Katalysatoren* können jedoch lediglich Substanzen mit der identischen Summenformel bzw. mit dem identischen Molekulargewicht ausgewählt werden; andere werden nicht angezeigt (vgl. Abbildung 51).

7.8.3 Synthesesequenzen

Wenn Synthesen Produkte hervorbringen, die als Edukte in anderen erneut eingehen, können diese miteinander verknüpft werden. Voraussetzung ist, daß sich die betrachteten Synthesen im selben Projekt befinden. Beispielsweise können bereits in anderen Projekten eingetragene Synthese über die Funktion *Austauschen* in das geöffnete Projekt kopiert werden. Synthesen werden miteinander verknüpft, indem Edukte nicht manuell eingetragen werden, sondern über die Schaltfläche *Importieren* aus dem Projekt eingebunden werden (s. voriges Kapitel 7.8.2). Bereits eingetragene Substanzen können, außer dem Kommentarfeld, überschrieben werden. Abbildung 51 zeigt, wie beispielsweise das Edukt Anisol als Produkt aus einer anderen Synthese mit dem Namen '*Anisol (Organikum)*' importiert wird.

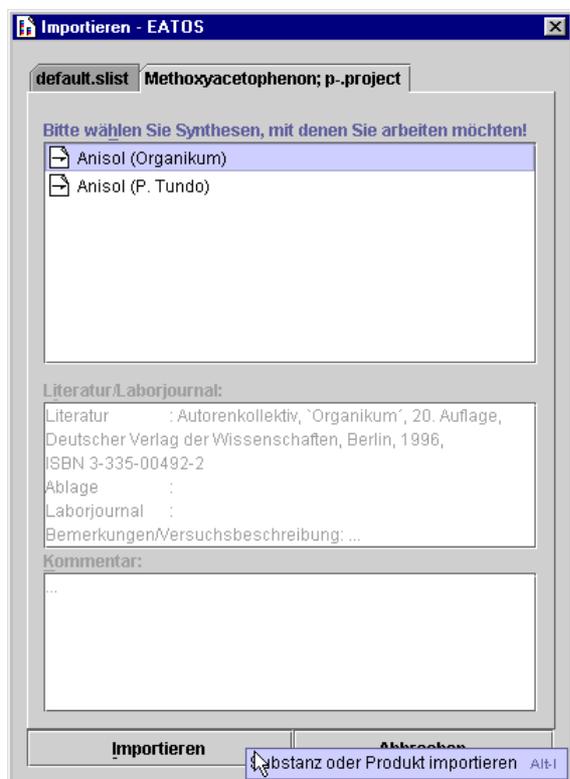
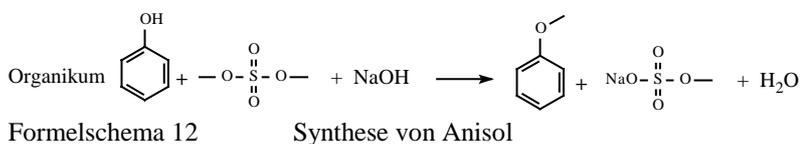


Abbildung 51 Importieren eines Produkts einer anderen Synthese des Projekts

Bei der importierten Synthese von Anisol handelt es sich um die im Organikum (20. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1996, ISBN 3-335-00492-2) beschriebenen Methylierung von Phenol mit Dimethylsulfat.



Im Registerblatt Anisol der Synthese 'Methoxyacetophenon; p- (Organikum)', in das die Synthese von Anisol importiert wurde, taucht im Informationsfeld neben dem Substanznamen der Zusatz 'importiert aus "Anisol (Organikum)"' auf (Abbildung 53, S. 208).

Dem Synthesenamen - im verfolgten Beispiel 'Methoxyacetophenon; p- (Organikum)' - wird ein modifiziertes Symbol vorangestellt, das anzeigen soll, daß es sich um eine Synthesesequenz handelt:

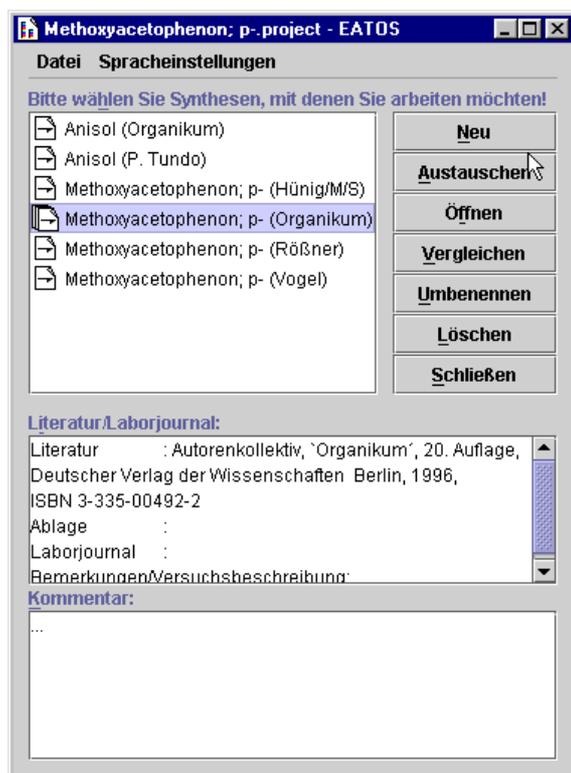


Abbildung 52 Projekt mit Synthesen und einer Synthesesequenz (markiert)

Nebenbei sei erwähnt, daß abgesehen von der Erstellung von Synthesesequenzen, auch Katalysatoren als Produkte anderer Synthesen importiert werden können.

Nach Erstellen von Synthesesequenzen besteht nach wie vor die Möglichkeit, in jeder einzelnen Synthese Daten mit entsprechenden Folgen für die gesamte Synthesesequenz bzw. -kette zu ändern. Die Änderung wirkt sich in der Berechnung jedoch nicht

unmittelbar aus. Die Aktualisierung wird über *Synthesekette* in der Kommandozeile vorgenommen:

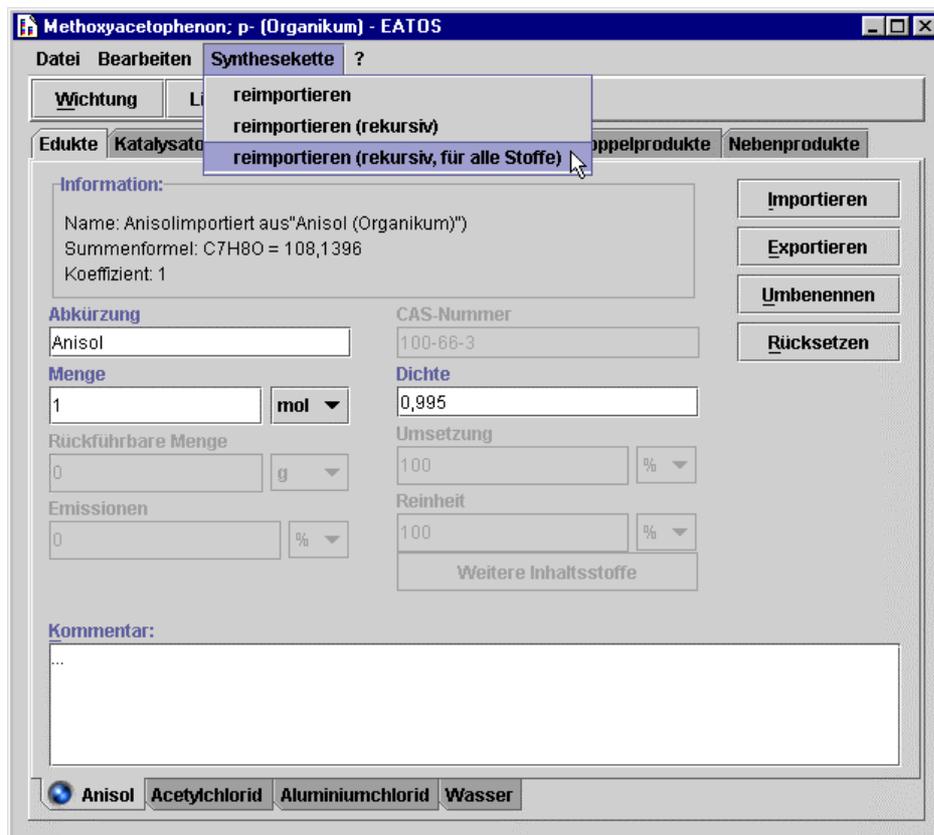


Abbildung 53 Reimportieren von Synthesen vorhergehender Syntheseschritte

Reimportieren bedeutet, daß der Syntheseschritt zur Herstellung der Substanz des geöffneten Registerblattes erneut importiert und damit dessen Datensatz aktualisiert wird. Soll die gesamte Synthesesequenz zur Herstellung der Substanz aktualisiert werden, wird *reimportieren (rekursiv)* gewählt. Sollen dabei auch sämtliche andere Substanzen, deren Registerblatt nicht geöffnet ist, ebenfalls aktualisiert werden, wird *reimportieren (rekursiv, für alle Stoffe)* gewählt.

7.9 Darstellung der Ergebnisse

Die graphische Darstellung der Materialflüsse durch interaktive Säulendiagramme kann entweder ausgehend von einer geöffneten Synthese (s. z.B. Abbildung 28, S.166) über *Bearbeiten* und *Berechnen* erfolgen, oder ausgehend vom Projektfenster (s. Abbildung 54) über *Vergleichen*. Im ersten Fall werden Daten ausschließlich von der geöffneten Synthese graphisch dargestellt, während im zweiten Fall mehrere Synthesen angewählt und gemeinsam graphisch wiedergegeben werden können. Im vorliegenden Beispiel sollen vier verschiedene in Formelschema 13 dargestellte Synthesen von p-Methoxyacetophenon miteinander verglichen werden.

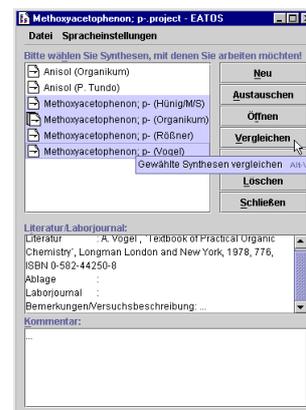
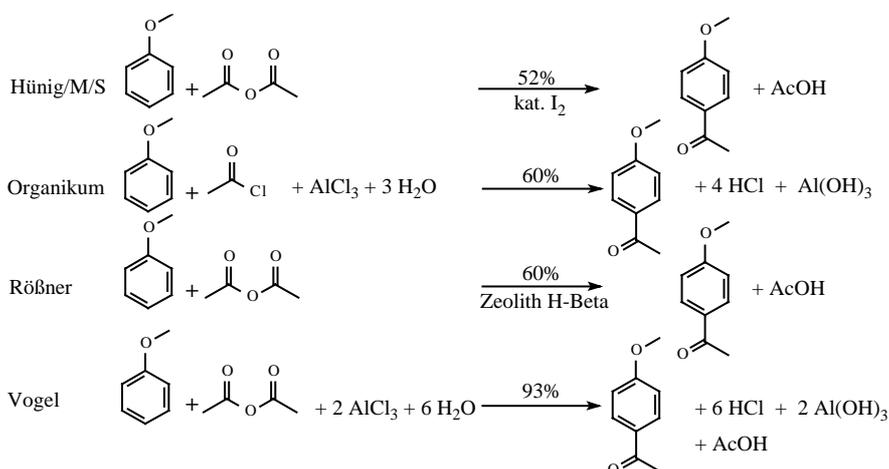


Abbildung 54 Vergleichen von Synthesen



Formelschema 13 Synthese von p-Methoxyacetophenon gemäß a) S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, Integriertes organisches Praktikum, Verl. Chemie, Weinheim [u.a.], **1979**, ISBN 3-527-25473-0; b) Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum, 21., neu bearb. und erw. Aufl., (Hrsg.: H.G.O. Becker), WILEY-VCH, Weinheim [u.a.], **2001**, ISBN 3-527-29985-8; c) 10 g Anisol (92.5 mmol), 10.39 g Essigsäureanhydrid (101.7 mmol) und 1.33 g Zeolith H-Beta (Südchemie, München) werden 24 Std. gerührt und unter Rückfluß erhitzt. Der Katalysator wird abfiltriert, mit 5 ml Ethanol gewaschen und das Produkt im Vakuum fraktionierend destilliert. Die Ausbeute an p-Methoxyacetophenon beträgt 8.34 g \cong 60%, vgl. [e,f]; d) Vogel's textbook of practical organic chemistry : including qualitative organic analysis, 4. ed. / rev. by B. S. Furniss, (Hrsg.: A.I. Vogel), Longman, London [u.a.], **1978**, ISBN 0-582-44250-8; e) U. Freese, F. Heinrich, F. Rößner, Acylation of aromatic compounds on H-Beta zeolites, Catalysis Today **1999**, 49, 237–244; f) S. Ratton, Heterogeneous catalysis in the fine chemicals industry: From dream to reality, Chimica Oggi-Chemistry Today **1998**, 16(3-4), 33–37

Im graphischen Vergleich werden zu allen angewählten Synthesen die Kennzahlen S^{-1} (Input [kg] / kg Produkt), Umweltfaktor E (Abfall [kg] / kg Produkt), Umweltindex EI_in (mit Belastungsfaktoren gewichtetes S^{-1}) und Umweltindex EI_out (mit Belastungsfaktoren gewichtetes E) dargestellt (Abbildung 55). Der Platz für die Wiedergabe des Synthesenamens ist begrenzt, weshalb sich eine kurze Bezeichnung wie

z.B. a), b) usw. anbietet. Die Abbildung 55 zeigt die Reihenfolge der in Formelschema 13 angegebenen Synthesen. Die verschiedenfarbigen Säulensegmente repräsentieren u.a. die Kategorien Edukte, Koppelprodukte, Nebenprodukte, usw. Unter **Säulen** kann die darzustellende Kennzahl ausgewählt werden. Neben den vier genannten Kennzahlen können auch mit dem Ökonomischen Index (Cost index, CI) die Kosten bestimmt werden. Mit ? in der entsprechenden Abbildung 56 (S. 210) sind die *Hilfe*, ein schematischer Überblick über die *Massenbilanzbereiche* (Abbildung 36, S. 175) und Informationen über das Programm *EATOS* abrufbar.

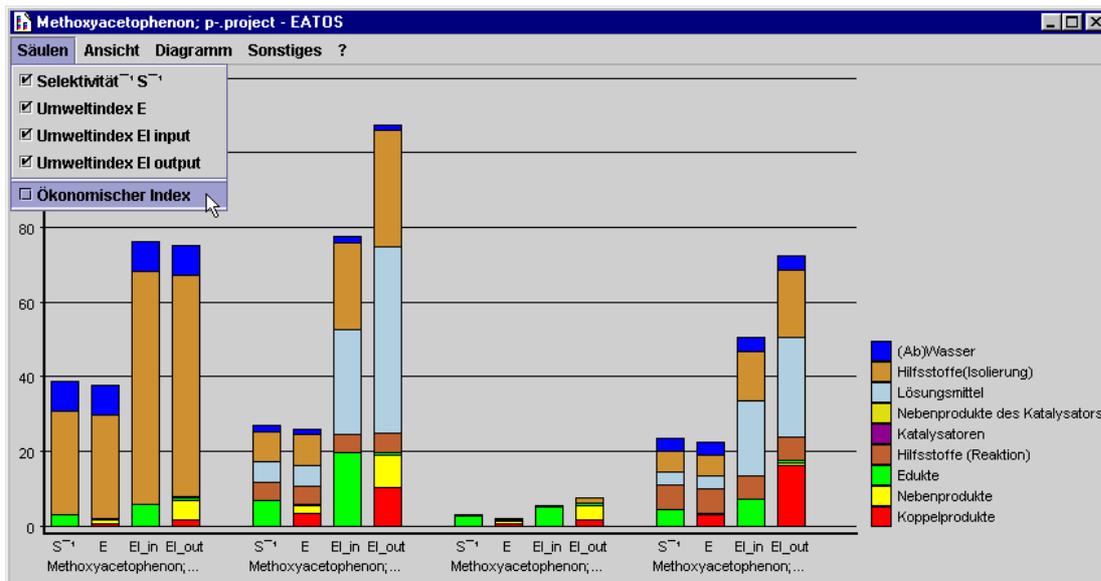


Abbildung 55 Graphische Darstellung von vier Kennzahlen zu vier Synthesen von p-Methoxyacetophenon

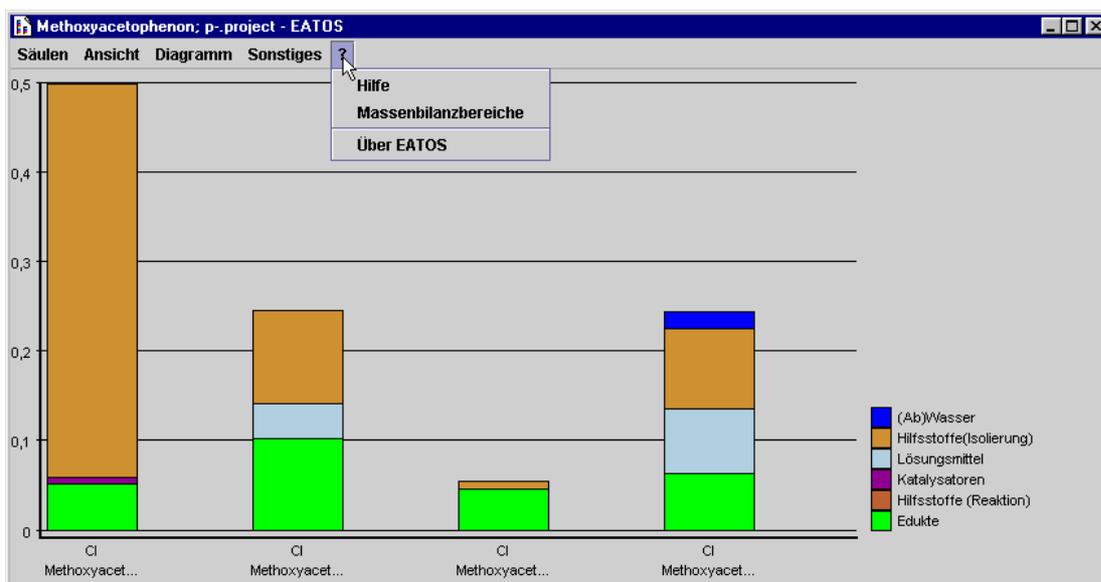


Abbildung 56 Ökonomischer Index (CI) von vier Synthesen von p-Methoxyacetophenon

Von wirtschaftlicher Seite sind Substanzpreise in Hinsicht auf die Bestimmung der Materialkosten pro Produktionseinheit interessant. Daher ermöglicht EATOS die

Berechnung und differenzierte Wiedergabe der verschiedenen Eingangsposten, wie Substrate, Lösemittel usw., durch den sogenannten Ökonomischen Index.

Unter *Ansicht* erfolgt die Einstellung der Wiedergabe der berechneten Daten im Säulendiagramm. So können beispielsweise Hilfsstoffe über *Massenbilanzbereiche* ausgeblendet werden, um das möglicherweise unterschiedliche Informationsniveau von zu vergleichenden Synthesen anzugleichen. Liegen zu einer Synthese nur Daten zu Hilfsstoffen der Reaktion(sführung) vor, während die nötigen Hilfsstoffe zur Isolierung einer anderen Synthese bekannt sind, können diese durch Anwählen von *Reaktion* ausgeblendet werden, um einen Vergleich auf gleichem Informationsniveau zu ermöglichen. Default-Einstellung ist jedoch Abfallbehandlung, so daß zunächst sämtliche Hilfsstoffe stets angezeigt werden.

Substanzen, zu denen bei deren Eingabe rezyklierbare Mengen eingetragen wurden, können unter *Wiedergewinnung* in der graphischen Wiedergabe entweder *nicht* (Default-Einstellung), *gesondert* oder *integriert wiedergegeben* werden. Im Falle der gesonderten Darstellung tauchen diese Substanzen in einer für sie vorgegebenen Kategorie oberhalb der übrigen Kategorien auf, um ihren Anteil an dem gesamten Stoffumsatz ermessen zu können.

Die bei der Umsetzung verwendeten Substanzen werden in der Regel in bezug auf die erzeugte Produktmenge standardisiert (d.h. ihre Masse wird durch die Produktmasse geteilt), um einen Ausdruck Substanz [kg] / kg Produkt zu erhalten, der überhaupt erst den Vergleich verschiedener Synthesen ermöglicht. Diese Default-Einstellung kann jedoch unter *Normierung* verändert werden. In dem Registerblatt Koppelprodukte (vgl. Abbildung 39, S. 178) können nutzbare Mengen angegeben werden, und in dem Registerblatt Nebenprodukte (vgl. Abbildung 40, S. 179) können diese als verwendbar gekennzeichnet werden. Diese Mengen können auf verschiedene Weise berücksichtigt werden. Werden sie als Produkte aufgefaßt, können sie unter *Normierung* entweder nur der Kategorie Produkt(e) zugeordnet werden (*nützliche Koppelprodukte anzeigen* oder *nützliche Koppel- und Nebenprodukte anzeigen*) oder sogar in den Standardisierungsprozeß einbezogen werden (*Normierung auf Produkt und nützliche Koppelprodukte bzw. und Nebenprodukte*). Im letzteren Fall werden alle Substanzmengen nicht nur durch die Produktmenge, sondern auch durch die Menge der nützlichen Koppel- und ggf. durch die nützlichen Nebenprodukte geteilt. Die sich daraus ergebene Darstellung vermittelt daher die Relation von aufgewendetem Input und von erzeugtem Abfall zur hergestellten Menge der Produkte. Produkt und ggf. hergestellte nützliche Koppel- und Nebenprodukte können unter *Produkt* angezeigt werden. In diesem Fall taucht eine weitere Kategorie mit dieser Bezeichnung auf.

Analog zur zuvor erläuterten *Wiedergewinnung* können *Emissionen* ebenfalls *nicht*, *integriert* oder *gesondert* wiedergegeben werden. Zudem besteht die Möglichkeit, Emissionen ausschließlich anzuzeigen, wenn entsprechendes Datenmaterial zur Verfügung steht und isoliert von anderen Massenumsätzen betrachtet werden soll.

Die optische Wiedergabe der berechneten Daten läßt sich über *Diagramm* verändern. Die *Legende* kann entweder in Deutsch oder Englisch (jeweils kurz oder ausgeschrieben) erscheinen. Dies ist notwendig, damit englisch sprachige Diagramme in andere Anwendungen exportiert werden können.

Zunächst werden die Ausgabedaten entsprechend der betrachteten Synthesen gruppiert. Die Säulengruppierung kann über *Gruppieren* verändert werden. Durch Anwählen von *nach Index* werden die verschiedenen Säulentypen (S^{-1} , E, EI_in und EI_out) sortiert, so daß unterschiedliche Synthesen hinsichtlich dieser Säulentypen verglichen werden können.

Innerhalb einer Säule kann über *Ordnen* nach Kategorien (Substrate, Lösungsmittel usw.) oder Syntheseschritten geordnet werden. Im zweiten Fall wird eine Synthesesequenz in seine Reaktionsschritte aufgegliedert dargestellt, wodurch besonders anteilsstarke Synthesen identifiziert werden können. Die Unterscheidung der Ordnung nach Kategorien hinsichtlich (*Synthesekette*) bzw. (*letzter Syntheseschritt*) wird ermöglicht, damit die Zielprodukt bildenden Synthesen unabhängig von der ihnen zugrundeliegenden Synthesesequenzen verglichen werden können.

Oft ist von Synthesesequenzen nur die Hauptsynthesekette beginnend bei einem Schlüsseleddukt von Interesse. Weitere in diese Hauptsynthesekette einfließende Synthese(kette)n, die die Darstellung von Nicht-Schlüsseleddukten beschreiben, werden unter *weitere Synthesen* gefaßt. Unter *Diagramm* und anschließend *Weitere Synthesen* können sie entweder *integriert*, *gesondert* oder *nicht wiedergegeben* werden.

Die Skalierung des Diagramms wird intern nach der höchsten Säule vorgenommen. Ausgesprochen hohe Säulen können daher die interaktive Bearbeitung erschweren, wenn kleinere Segmente dadurch mit dem Cursor nicht mehr anwählbar werden. Deshalb können weniger ausgeprägte Diagrammbereiche über *Skalieren nach maximal der fünft höchsten Säule* in ihrer Darstellung vergrößert dargestellt werden. Der Vergleich des relativen Einflusses von Kategorien untereinander wird durch *Skalieren alle Säulen auf 100%* vereinfacht.

Die Säulen können über *Stil* entweder schwarz-weiß oder auf verschiedene Weisen farbig wiedergegeben werden. Durch *Kippen* werden die Säulen nicht nach oben, sondern nach unten ausgerichtet.

Die Graphik wird über *Exportieren* in eine .bmp-Datei verwandelt und abgespeichert. Die Graphik wird also aus der Anwendung exportiert, um anderen Anwendungen zur Verfügung zu stehen, in die sie eingefügt werden kann.

Sonstiges dient in der Kommandozeile u.a. dazu, sich die den Synthesen zugrundeliegende *Literatur anzeigen* zu lassen, deren Wiedergabe zuvor über *Literatur konfigurieren* voreingestellt werden kann. Ebenso können die stöchiometrischen Synthesegleichungen visualisiert werden. Darin tauchen auch die Atomselektivitäten mit der Abkürzung AS auf. Hierbei gibt es immer zwei Angaben: Zum einen die AS von der in der folgenden Zeile wiedergegebenen Synthese und zum anderen die AS

einschließlich der dieser Synthese zugrundeliegenden Synthesesequenz. Wurde unter *Ansicht Normieren auf Produkt und nützliche Koppelprodukte* gewählt, so werden als nützlich bezeichnete Koppelprodukte in die Bestimmung der Atomselektivität mit einbezogen. Dann wird die AS nicht mehr gemäß $AS = \text{FG Produkt} / \sum \text{FG Edukte}$, sondern gemäß $AS = (\text{FG Produkt} + \text{FG nützlich Koppelprodukt}) / \sum \text{FG Edukte}$ errechnet. Die Genauigkeit der dargestellten Angaben kann über *Nachkommastellen* verändert werden, ebenso wie die Default-Einstellung der *Wichtung der Wichtung* über die entsprechende Schaltfläche (vgl. Kapitel 7.9.1, S. 213).

7.9.1 Wichtung der Wichtung

In Kapitel 7.5 (S. 183ff) sind die 13 Wichtungskategorien beschrieben, die zur Bewertung der Materialströme herangezogen werden können. Ihr jeweiliger Einfluß kann in der graphischen Darstellung, die über *Bearbeiten Berechnen* oder über *Vergleichen* aufgerufen wird, unter *Sonstiges Wichtung der Wichtung* verändert werden.

Abbildung 57 Wichtung der Wichtung

Die Wichtung des Inputs erfolgt zu gleichen Teilen über die Kategorie Ressourceninanspruchnahme und Risiko und die des Abfalls über Humantoxizität (akut), chronische Toxizität, Ökotoxizität und Ozonbildung.

Einerseits ist der Preis die Wirkkategorie für die Ressourceninanspruchnahme und andererseits dient er der Bestimmung des Ökonomischen Index (CI), der unter *Säulen* aufgerufen werden kann.

Unter den Wichtungskategorien können diejenigen mit einem Haken versehen werden, die zur Bildung des Belastungsfaktors beitragen sollen. In den Eingabefeldern kann die im Ausdruck Q_{gesamt} mit 'k' bezeichnete Einflußgröße der angewählten Wichtungskategorien verändert werden; der jeweilige prozentuale Beitrag wird rechts davon wiedergegeben. Im Beispiel der Abbildung 57 sind für die Bestimmung der Outputkategorien Anteile von jeweils 25% wiedergegeben, d.h. $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 0.25$.

$$Q_{\text{gesamt}} = k_1 \cdot Q_{\text{Humantox.}} + k_2 \cdot Q_{\text{Chronische Tox.}} + k_3 \cdot Q_{\text{Ökotox.}} + k_4 \cdot Q_{\text{Ozonbildung}} \quad \text{mit} \quad \sum_{i=1}^4 k_i = 1$$

Substanzen, deren Beurteilungskategorien unproblematische Werte aufweisen, werden mit einem Belastungsfaktor $Q = 1$ gewichtet, so daß die Größenordnung der Masse stets

erhalten bleibt. Sollen allerdings alle Substanzen ausgeblendet werden, die zu ausgewählten Kategorien keinen Beitrag leisten, kann diesen der Belastungsfaktor $Q = 0$ zugeordnet werden, indem $Q=0$ *zulassen* angewählt wird. Durch *Aktualisieren* oder *Schließen* wirken sich die Veränderungen auf das vorliegende Säulendiagramm aus.

7.10 Fehlermeldungen

Die Software EATOS wurde dafür entwickelt, komplexe Berechnungen auf der Basis eines geringen Informationsstandes bzw. geringen Datensatzes des Benutzers durchzuführen. Im Zentrum aller Kalkulationen stehen die vom Benutzer eingegebene stöchiometrische Synthesgleichung und die Ausbeute. Nach Eingabe der eingesetzten Substanzmengen werden aus ihnen z.B. die resultierenden Mengen an Koppelprodukte oder Nebenprodukte bestimmt. Dabei wird die der Realität entsprechende Bedingung erfüllt, daß die Masse des Inputs stets genauso groß ist wie die Masse des Outputs. Sollten Eingaben des Benutzers diese Bedingungen nicht erfüllen, weist eine Fehlermeldung auf die Ursache des Problems hin. In dieser Bedienungsanleitung wurden in den jeweiligen Kapiteln entsprechende Hinweise auf die Kalkulationen gegeben, so daß eine Problemlösung nachvollziehbar wird.

In einigen wenigen Fällen prüft das Programm vor der Berechnung nicht auf Vollständigkeit der Daten. So wird z.B. eine Berechnung des Ökonomischen Index (CI) ohne Fehlermeldung durchgeführt (oder auch gar nicht durchgeführt), auch wenn zu einzelnen Substanzen zwar die Preise angegeben wurden, nicht aber die zugrundeliegende Menge. In diesen Fällen wird die Kategorie Preis für die jeweiligen Substanzen nicht berücksichtigt.

8 Anhang II Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AP	Acidification potential (Versauerung)
AS	Atom selectivity (Atomselektivität oder -ökonomie; auf die Stöchiometrie bezogenes molares Verhältnis von Produkt zu den Edukten)
BCF	Bioconcentration Factor (Biokonzentrationsfaktor)
BOD	siehe BSB
BSB ₅	Biologischer Sauerstoffbedarf (engl. BOD, Biological Oxygen Demand). Der BSB ₅ ist definiert als diejenige Menge Sauerstoff, die von Mikroorganismen benötigt wird, um die im Wasser enthaltenen organischen Substanzen bei 20°C oxidativ abzubauen.
CHEM-	
RAWN	Chemical Research Applied to World Needs
CTAM	Critical Air Mass
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan (Insektizid)
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DHPMs	Dihydropyrimidin-2(1 <i>H</i>)-ones
E	Umweltfaktor (Environmental factor, auf die Massen bezogenes Verhältnis von Abfall zum Produkt)
EATOS	Environmental Assessment Tool for Organic Syntheses
EC ₀	Konzentration bei der keine Effekte auftreten (No effect concentration)
EC ₅₀	Mittlere effektive Konzentration, die 50% der Daphnien innerhalb der Prüfzeit schwimmunfähig macht.
EE	Essigsäureethylester
EI	Environmental index (oder quotient) (Umweltindex)
EI _{in}	Umweltindex auf den Input bezogen
EI _{out}	Umweltindex auf den Output bezogen
EPA	Environmental Protecting Agency (Umweltbehörde der USA)
EUR	Euro
F&E	Forschung und Entwicklung

FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FG	Formelgewicht
GCES	Green Chemistry Expert System der EPA
GefstV	Gefahrstoffverordnung
ggT	größter gemeinsamer Teiler
GWP	Global warming potential (Treibhauseffekt)
HLP	Halflife period (Halbwertszeit)
HWZ	Halbwertszeit
ICEM	International Federation of Chemical, Energy, Mine & General Workers' Union
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
K _w	siehe Pow
LC ₁₀	Letale Konzentration für 10% der Versuchstiere
LC ₅₀	Letale Konzentration für 50% der Versuchstiere
LD ₅₀	Letale Dosis für 50% der Versuchstiere
logPow	Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
LRV	Luftreinhalteverordnung
MAK	Maximale Arbeitsplatz Konzentration
MCM	Mult-component-metal-oxid-Katalysator
MEIM	Methodology for environmental impact minimization
MG	Molekulargewicht
MTBE	Methyl-tert.-Butylether
MW	Molecular weight (Molekulargewicht, Formelgewicht)
NASH	Nucleophilic aromatic substitution for hydrogen
NOEL	No Effect Level (Dosis, bei der auch bei den Nachkommen kein Effekt beobachtet wird)
NP	Nitrification potential (Eutrophierung)
ODP	Ozone depletion potential (Ozonabbau)
OECD	Organisation for Economic Cooperation and Development
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCAST	President's Committee of Advisors on Science and Technology

PE	Petrolether
PEI	Potential environmental impact (Potentielle Umweltbelastung)
PGCC	Presidential Green Chemistry Challenge
POCP	Photochemical ozone creation potential (Ozonbildungspotential)
POP	Persistent Organic Pollutant (persistente organische Schadstoffe, z.B. DDT)
Pow	Partition coefficient (Verteilungskoeffizient <i>n</i> -Octanol/Wasser)
Q	Environmental quotient (Belastungsfaktor)
QSAR	Quantitative Structure-Activity Relationship (Quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehung)
R&D	Research and development (siehe F&E)
S ⁻¹	Massenindex (Mass intensity, (auf die Massen bezogenes Verhältnis der Eingangsstoffe zum Produkt)
SAPO-n	Silicoaluminophosphat-Molekularsieb
TMA(OH)	Tetramethylammoniumhydroxid
W.paar	Wertepaar
WGK	Wassergefährdungsklasse

9 Literaturverzeichnis

- [1] Report of the United Nations Conference on Environment and Development , Rio de Janeiro, 3-14 June **1992**; <http://www.un.org/esa/sustdev>.
- [2] Beyond Six Billion: Forecasting the World's Population (Hrsg: J. Bongaarts, R.A. Bulatao; Panel on Population Projections, Committee on Population, National Research Council, Washington, D.C., **2000**, ISBN 0-309-06990-4; <http://www.nationalacademies.org>.
- [3] G. Brundtland, Our Common Future, Oxford University Press, Oxford, **1987**, ISBN 0-19-2822080-X.
- [4] E.U. von Weizäcker, A. B. Lovins, L. Hunter Lovins, Faktor vier: Doppelter Wohlstand- halbiertes Verbrauch; Der neue Bericht an den Club of Rome, München, **1995**, ISBN 3-426-26877-9.
- [5] F. Schmidt-Bleek, Das MIPS-Konzept, Weniger Naturverbrauch- mehr Lebensqualität durch Faktor 10, München, **1998**, ISBN 3-426-26-26982-1.
- [6] J. Schindler, W. Zittel, „Weltweite Entwicklung der Energienachfrage und der Ressourcenverfügbarkeit“, Öffentliche Anhörung von Sachverständigen durch die Enquête Kommission des Deutschen Bundestages „Nachhaltige Energieversorgung unter den Bedingungen der Globalisierung und der Liberalisierung“, Oktober **2000**.
- [7] Konferenz der Vereinten Nationen für Umwelt und Entwicklung im Juni 1992 in Rio de Janeiro – Dokumente – Agenda 21 (Hrsg.: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit), Bonn, o.J.; s.a.: <http://www.un.org/esa/sustdev>; Vorbereitungspapier der Rio + 10 Konferenz unter http://www.johannesburgsummit.org/web_pages/prepcom1doclist.htm.
- [8] a) J.O. Metzger, M. Eissen, U. Schneidewind, Nachhaltig zukunftsverträgliche Entwicklung - was kann die Chemie leisten? *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **2000**, 928–931; b) Konzepte zum Beitrag der Chemie zu einer nachhaltig zukunftsverträglichen Entwicklung, Symposium: 21. - 23.02.2000 (Hrsg.: M. Eissen, J.O. Metzger), BIS-Verlag, Oldenburg, **2000**, ISBN 3-8142-0709-2.; s. a. <http://www.uni-oldenburg.de/chemie/oc/metzger/>.
- [9] Die Industriegesellschaft gestalten, Perspektiven für einen nachhaltigen Umgang mit Stoff- und Materialströmen, (Hrsg.: Enquete-Kommission „Schutz des Menschen und der Umwelt“ des Deutschen Bundestages), Economica Verlag, Bonn, **1994**, ISBN 3-87081-364-4; a) S.400- 425; b) S.414- 416; c) S. 7.
- [10] Konzept Nachhaltigkeit. Vom Leitbild zur Umsetzung (Hrsg.: Deutscher Bundestag), Bonner Universitäts-Buchdruckerei, Bonn **1998**; Abschlußbericht der

- Enquete-Kommission „Schutz des Menschen und der Umwelt“ des 13. Deutschen Bundestages, ISBN 3-930341-42-5; a) S. 33; b) S. 360; c) S. 48.
- [¹¹] B.U. Hildebrandt, U. Schlottmann, Chemikaliensicherheit - eine internationale Herausforderung, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1382-1393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1316-1326.
- [¹²] Responsible Care: A Public Commitment (Hrsg.: Chemical Manufacturers Association), Washington, D.C., **1998**; <http://www.cmahq.com>.
- [¹³] Chemistry - Europe and the future, <http://www.cefic.be/allcheme>.
- [¹⁴] Technology Vision 2020, The U.S. Chemical Industry, **1996**, <http://www.ccrhq.org/vision>; a) M. Reisch, Uncertain Road for Vision 2020, *Chem. Engn. News* 26.02.2001, 10.
- [¹⁵] Production-Integrated Environmental Protection and Waste Management in the Chemical Industry (Hrsg.: C. Christ), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, ISBN 3-527-28854-6.
- [¹⁶] H. Hulpke, H. Wendt, H. Henkel, Chemie und Umwelt- Ursache oder Lösung der Probleme, in Chemie: Eine reife Industrie oder weiterhin Innovationsmotor? (Hrsg.: U.-H. Felcht), Verlag der Universitätsbuchhandlung Blazek und Bergmann seit 1891, Frankfurt, **2000**, S. 213- 253; a) S.224-226; b) 231- 233.
- [¹⁷] K. Hungerbühler, J. Ranke, T. Mettier, Chemische Produkte und Prozesse, Grundkonzepte zum umweltorientierten Design, Springer, Berlin, **1998**, ISBN 3-540-64854-2.
- [¹⁸] P.T. Anastas, J.C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, Oxford, **1998**, ISBN 0-19 850234 6; a) S. 11; b) S. 14, c) S. 30; d) S. 10.
- [¹⁹] Produktions- und produktintegrierter Umweltschutz, Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik; Bd. 2, (Hrsg.: Heinz Brauer), Springer, Berlin [u.a.], **1996**, ISBN 3-540-58059-X.
- [²⁰] a) DECHEMA, GVC, SATW, Produktionsintegrierter Umweltschutz in der chemischen Industrie, Brönners Druckerei Breidenstein GmbH 1990 Frankfurt a.M., ISBN 3-926959-21-5; a) S. 11; b) S. 12; c) Umweltleitlinien , herausgegeben vom deutschen „Verband der Chemischen Industrie“ bzw. von der „Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie“ zitiert nach [20a].
- [²¹] P.T. Anastas, T.C. Williamson, Green Chemistry, American Chemical Society, Washington, DC, **1996**, ISBN 0-8412-3399-2; a) S. 2.
- [²²] Beispiele von DuPont: P.V. Tebo, The technology of today - and tomorrow, *Chemtech* **1998**, *3*, 8–11.

-
- [23] E. Weise, H. Friege, K.O. Henseling, I.C. Meerkamp, Wie die Chemie „grün“ wurde, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, 47(8), 914–917.
- [24] P.A. Wender, Introduction: Frontiers in Organic Synthesis, *Chemical Reviews* **1996**, 96(1), 1–2 (Editorial).
- [25] a) S.I. Wilkinson, 'Green' Is Practical, Even Profitable: No longer a luxury, green chemistry becomes a central strategy for sustainable firms, *Chem. Engn. News* 04.08.1997, 75(31), 35–43; b) R. Breslow, The Greening of Chemistry, *Chem. Engn. News* 26.08.1996, 74(35), 72.
- [26] M. Misono, Acid catalysts for clean production. Green aspects of heteropolyacid catalysts, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC, Chimie/ Chemistry* **2000**, 3, 471–475.
- [27] J. Lubchenco, Entering the Century of the Environment: A New Social Contract for Science, *Science* **1998**, 279, 491–497.
- [28] R.W. Kates, W.C. Clark, R. Corell, J.M. Hall, C.C. Jaeger, I. Lowe, J.J. McCarthy, H.J. Schellnhuber, B. Bolin, N.M. Dickson, S. Faucheux, G.C. Gallopin, A. Grubler, B. Huntley, J. Jäger, N.S. Jodha, R.E. Kasperson, A. Mabogunje, P. Matson, H. Mooney, B. Moore III, T.O'Riordan, U. Svedin, Sustainability Science, *Science* **2001**, 292, 641–642.
- [29] H. Markl, Vom Unbekannten herausgefordert, *Frankfurter Allgemeine Zeitung* 23.10.1999, Nummer 247 · III.
- [30] H. Rademacher, Einig in der Diagnose Geteilter Ansicht bei der Therapie, *Frankfurter Allgemeine Zeitung* 16.07.2001, 6.
- [31] Harald Heinrichs, Politikberatung in der Wissensgesellschaft. Eine Analyse umweltpolitischer Beratungssysteme, Dissertation, Akademie für Technikfolgenabschätzung Stuttgart-Vaihingen, in Vorbereitung. Erscheinen voraussichtlich im Winter 2001/2002.
- [32] a) E.O. Fischer, H. Nöth, W.A. Herrmann, W. Simson, U. Fredenhagen, R. Full, Die Chemie muß in der Schule stimmen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1998**, 46(12), 1166–1167; b) GDCh, BAVC, DBG, Dechema, GBM, IG BCE, VAA, VCI, FCI, Plädoyer für die Naturwissenschaften, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, 47(1), 67–70; c) R.R. Colwell, E.M. Kelly, Science Learning, Science Opportunity, *Science* **1999**, 286, 237; d) W.A. Herrmann, H. Nöth, W. Simson, U.-H. Felcht, E.O. Fischer, J. Kammer, R. Staudigl, R. Full, U. Fredenhagen, Stellungnahme: Memorandum zur Gymnasialreform: Die Chemie muss wieder stimmen!, *Chemkon* **2001**, 1, 40–41.
- [33] K. Reumann, Betrogene Naturwissenschaften, *Frankfurter Allgemeine Zeitung* 29.03.2000, 1.
- [34] E. Heilbronner, E. Wyss, Bild einer Wissenschaft: Chemie, *Chemie in unserer Zeit* **1983**, 3, 69–76.

- [35] 12. Shell-Jugendstudie, **1997**, <http://www.shell-jugend2000.de/html/12studie01.htm>.
- [36] T. Collins, Toward Sustainable Chemistry, *Science* **2001**, *291*, 48–49.
- [37] T.J. Collins, Introducing Green Chemistry in Teaching and Research, *Journal of Chemical Education* **1995**, *72(11)*, 965–966; J.A. Swan, T.G. Spiro, Context in Chemistry: Integrating Environmental Chemistry with the Chemistry Curriculum, *Journal of Chemical Education* **1995**, *72(11)*, 967–970.
- [38] H.-D. Barke, C. Hilbing, Image von Chemie und Chemieunterricht, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, 17–23.
- [39] H. Eilingsfeld, Gesellschaftliche Fronten der Wissenschaft, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1998**, *46(1)*, 18–20.
- [40] R. Baum, Why is chemistry the forgotten science?, *Chem. Engn. News* 24.04.1995, 49.
- [41] A. Lehmann-Riekert, Chemie und Öffentlichkeit – der (leicht) gestörte Frieden, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, *47(7)*, 797–800.
- [42] R. Koenig, Science and society - Germany waves a flag for science, *Science* **1999**, *284*, 1748–1749.
- [43] K. Adam, Die Sprachkrankheit mit Namen BSE • Warum es lohnt, als Wissenschaftler Deutsch zu reden, *Frankfurter Allgemeine Zeitung* 19.02.2000, Nummer 42 · III.
- [44] F.E. Bloom, Successful priority-setting initiatives, *Science* **1999**, *283*, 485–485
- [45] G.E. Keller, II, P.F. Bryan, Process Engineering: Moving in New Directions, *Chemical Engineering Progress* **2000**, *1*, 41–50.
- [46] Committee on Industrial Environmental Performance Metrics, National Academy of Engineering, National Research Council, Industrial environmental performance metrics: challenges and opportunities, National Academy Press, Washington, D.C., **1999**, ISBN 0-309-06242-X; a) S. 101–102; b) S. 89; c) S. 92; d) S. 90; e) S. 95; f) S. 93; g) 94.
- [47] Betriebswirtschaftlich-Technisches Controlling Dr.Dr. Steinbach GmbH, Gottlieb-Daimler-Str. 12a, 0049(0)621/43603-0, btc-ma@t-online.de; A. Steinbach, R. Winkenbach, Choose Processes for Their Productivity, *Chemical Engineering* **2000**, *4*, 94–100.
- [48] a) B.M. Trost, The atom economy - a search for synthetic efficiency, *Science* **1991**, *251*, 1471–1477; b) B.M. Trost, Atom Economy - A Challenge for Organic Synthesis - Homogenous Catalysis Leads the Way, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281.
- [49] R.A. Sheldon, Consider the environmental quotient, *Chemtech* **1994**, *3*, 38–47.

-
- [50] A.D. Curzons, D.J.C. Constable, D.N. Mortimer, V.L. Cunningham, So you think your process is green, how do you know? - Using principles of sustainability to determine what is green - a corporate perspective, *Green Chemistry* **2001**, *3*, 1–6.
- [51] M. Glauser, P. Müller, Eco-Efficiency: A Prerequisite for Future Success, *Chimia* **1997**, *51*, 201–206.
- [52] D. Morsey, M. Nishioka, G. Suter, P. Stahala, Improvements in Waste Minimization, Process Safety, and Running Cost by Integrated Process Development, *Chimia* **1997**, *51*, 270–210.
- [53] a) E.N. Pistikopoulos, S.K. Stefanis, A.G. Livingston, A Methodology For Minimum Environmental Impact Analysis, *Aiche symposium series* **1994**, *90*, 139–151; b) S.K. Stefanis, E.N. Pistikopoulos, Methodology for Environmental Risk Assessment of Industrial Nonroutine Releases, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 3694–3707; c) C.G. Vassiliadis, E.N. Pistikopoulos, Maintenance-based strategies for environmental risk minimisation in the process industries, *Journal of Hazardous Materials* **2000**, *71*, 481–501; d) O. Romero-Hernandez, E.N. Pistikopoulos, A.G. Livingston, Waste Treatment and Optimal Degree of Pollution Abatement, *Environmental Progress* **1998**, *17*(4), 207–277.
- [54] K. Wintermantel, Process and Product Engineering: Achievements, Present and Future Challenges, *Trans IChemE* **1999**, *77*, Part A, 175–188.
- [55] a) C. Christ, Produktionsintegrierter Umweltschutz: Konzept zur Verminderung der Abwasserbelastung, *WasserAbwasser Praxis* **1996**, *6*, 26–30; b) C. Christ, Integrated Environmental Protection Reduces Environmental Impact, *Chemical Technology Europe* **1996**, *3*(3).
- [56] C.-P. Mak, H. Mühle, R. Achini, Integrated Solutions to Environmental Protection in Process R&D, *Chimia* **1997**, *51*, 184–188.
- [57] a) E. Heinzle, D. Weirich, F. Brogli, V.H. Hoffmann, G. Koller, M.A. Verduyn, K. Hungerbühler, Ecological and Economic Objective Functions for Screening in Integrated Development of Fine Chemical Processes. 1. Flexible and Expandable Framework Using Indices, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 3395–3407; b) G. Koller, D. Weirich, F. Brogli, E. Heinzle, V.H. Hoffmann, M.A. Verduyn, K. Hungerbühler, Ecological and Economic Objective Functions for Screening in Integrated Development of Fine Chemical Processes. 2. Stream Allocation and Case Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 3408–3413; c) G. Koller, U. Fischer, K. Hungerbühler, Assessing Safety, Health, and Environmental Impact Early during Process Development, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *37*, 960–972.
- [58] a) R. Walz, M. Herrchen, D. Keller, B. Stahl, Impact Category Ecotoxicity and Valuation Procedure, *Int. J. LCA* **1996**, *1*(4), 193–198; b) M. Herrchen, D. Keller, P. Lepper, I. Mangelsdorf, U. Wahnschaffe, ELA 1.0 - A Framework for Life-

- Cycle Impact Assessment Developed by the Fraunhofer Gesellschaft Part A: The conceptual framework, *Chemosphere* **1997**, 35(11), 2589–2601; c) P. Lepper, D. Keller, M. Herrchen, U. Wahnschaffe, I. Mangelsdorf, ELA - A Framework for Life-Cycle Impact Assessment Developed by the Fraunhofer Gesellschaft Part B - Basic Functionality of ELA Explained with an Example: Impact Assessment of Alcohol Sulfates Based on Oleochemical and Petrochemical Sources, *Chemosphere* **1997**, 35(11), 2603–2618; d) M. Herrchen, W. Klein, Use of the life-cycle assessment (LCA) toolbox for an environmental evaluation of production processes, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72(7), 1247–1252.
- ^[59] a) H. Cabezas, J.C. Bare, S.K. Mallick, Pollution Prevention with Chemical Process Simulators: The Generalized Waste Reduction (WAR) Algorithm, *Computers chem. Engng* **1997**, 21, S305–S310; b) H. Cabezas, J.C. Bare S.K. Mallick, Pollution prevention with chemical process simulators: the generalized waste reduction (WAR) algorithm – full version, *Computers and Chemical Engineering* **1999**, 23, 623–634; c) D.M. Young, H. Cabezas, Designing sustainable processes with simulation: the waste reduction (WAR) algorithm, *Computers and Chemical Engineering* **1999**, 23, 1477–1491; d) D. Young; R. Scharp; H. Cabezas, The waste reduction (WAR) algorithm: environmental impacts, energy consumption, and engineering economics, *Waste Management* **2000**, 20(8), 605–615; e) S.K. Mallick, H. Cabezas, J.C. Bare, S.K. Sikdar, A Pollution Reduction Methodology for Chemical Process Simulators, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 4128–4138.
- ^[60] a) A.A. Linninger, E. Salomone, S.A. Ali, E. Stephanopoulos, G. Stephanopoulos, Pollution Prevention for Production Systems of Energetic Materials, *Waste Management* **1997**, 17(2/3), 165–173; b) A.A. Linninger, S.A. Ali, G. Stephanopoulos, Knowledge-based Validation and Waste Management of Batch Pharmaceutical Process Designs, *Computers chem. Engng* **1996**, 20, S1431–S1436; c) A.A. Linninger, E. Stephanopoulos, S.A. Ali, C. Han, G. Stephanopoulos, Generation and Assessment of Batch Processes with Ecological Consideration, *Computers chem. Engng* **1995**, 19, S7–S13; d) <http://www.hyprotech.com/index.html>.
- ^[61] G. Koller, Identification and Assessment of Relevant Environmental, Health and Safety Aspects During Early Phases of Process Development, Dissertation, Zürich, **2000**, ETH Nr. 13607, ISBN 3-906734-18-8.
- ^[62] G.A. Davis, L. Kincaid, M. Swanson, T. Schulz, J. Bartmess, B. Griffith, S. Jones, Chemical Hazard Evaluation for Management Strategies: A Method for Ranking and Scoring Chemicals by Potential Human Health and Environmental Impacts. Final Report, EPA/600/R-94/177, EPA Cooperative Agreement No. CR-816735-01-1 with The University of Tennessee, Knoxville, TN; U.S. Environmental Protection Agency: Cincinnati, OH, **1994**.

-
- [63] G. Fuhs, 'Environmental Sustainability Index' To Measure Global Environmental Progress, *WE&T* **2000**, *12(5)*, 28–30.
- [64] G. Koller, K. Hungerbühler, K. Fent, Data Ranges in Aquatic Toxicity of Chemicals Consequences for Environmental Risk Analysis, *Environ. Sci. & Pollut. Res.* **2000**, *7(3)*, 135–143.
- [65] a) P. Janich, P.C. Thieme, N. Psarros, Chemische Grenzwerte Eine Standortbestimmung von Chemikern, Juristen, Soziologen und Philosophen, Wiley-VCH Verlag GmbH **1999**, ISBN 3-527-29815-0; b) Buchbesprechung H. Hulpke, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1384–1385.
- [66] S. Schaltegger, A. Sturm, Ökologieorientierte Entscheidungen in Unternehmen, 2. aktualisierte und erw. Aufl., Verlag Paul Haupt, **1994**, ISBN 3-258-05039-2; a) siehe z.B. S. 108ff; b) S. 163; c) S. 113–130; d) S. 113–119; e) S. 135.
- [67] <http://www.aspentech.com/>.
- [68] D.P. Petrides, K.G. Abeliotis, V. Aelion, E. Venkat, S.K. Mallick, EnviroCAD: A computer tool for analysis and evaluation of waste recovery, treatment and disposal processes, *Journal of Hazardous Materials* **1995**, *42*, 225–246.
- [69] a) J.A. Cano-Ruiz, G.J. McRae, Environmental conscious chemical process design, *Annual Review of Energy and the Environment* **1998**, *23*, 499–536; b) H. Brauer, Produktions- und produktintegrierter Umweltschutz, Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik, Band 2, Springer Verlag Berlin Heidelberg, **1996**; c) K. Hungerbühler, Produkt- und prozessintegrierter Umweltschutz in der chemischen Industrie, *Chimia* **1995**, *49*, 93–101; d) H. Hulpke, U. Müller-Eisen, The Prevention Principle, *Environ. Sci. & Pollut. Res.* **1997**, *4(3)*, 146–153.
- [70] R. Bretz, P. Fankhauser, Life-Cycle Assessment of Chemical Production Processes: A Tool for Ecological Optimization, *Chimia* **1997**, *51*, 213–217.
- [71] Diskussion zu möglichen Wirkkategorien und Kriterien auch in P. Sharratt, Environmental criteria in design, *Computers and Chemical Engineering* **1999**, *23*, 1496–1475.
- [72] A. Azapagic, R. Clift, The application of life cycle assessment to process optimisation, *Computers and Chemical Engineering* **1999**, *23*, 1509–1526; eine integrative Vorgehensweise, die LCA und Risikomanagement kombiniert, siehe in [58d].
- [73] <http://www.epa.gov/greenchemistry/gces.htm>.
- [74] Eine Pinch-Analyse erlaubt eine optimale Wiederverwendung von Energie und Wasser und kann daher einen bedeutenden Beitrag zur Verminderung von Emissionen und Kostenreduktion beitragen. (Linnhoff March Limited Targeting House, Gadbrook Park, Northwich, Cheshire, CW9 7UZ. UK oder

- <http://www.linnhoffmarch.com>); B. Linnhoff, Use Pinch Analysis to Knock Down Capital Cost and Emissions, *Chemical Engineering Progress* **1994**, 90(8), 32–57.
- [75] Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Vol. B8, fifth, completely revised Edition (Hrsg.: B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey), VCH, Weinheim, **1995**, ISBN 3-527-20138-6; a) R. Kola, O. von Elsner, W. Riepe, K. Reuter, Raw Materials and Energy, S. 153–179; b) O. von Elsner, W. Riepe, Oil, Gas, and Coal, S. 159–169; c) K. Reuter, Renewable Resources, S. 169–179; d) Allgemeines zum Thema Wasser(behandlung): W. Simmler, T. Mann, M. Berger, G. Kern, J. Lemke, D. Klockner, E. Neuber, G.-W. Hebbel, U. Werthmann, G. Klinsmann, J.F. Lawson, H.G. Meyer, W. Maier, M. Thüer, J. Malaszkiwicz, A. Aivasidis, B. Koglin, H. von Kienle, W. Wegmann, W. Weisbrodt, W. Moldenhauer, G. Mischer, Water, S. 1–152.
- [76] Die Ausgabe *Science* **1999**, 285, 662 + 677–711 highlightete das Thema 'Energie' u.a. mit den folgenden Artikeln: a) R. Holt, A Responsible Energy Future, *Science* **1999**, 285, 662; b) A. Hellemans, Bright Future—or Brief Flare—For Renewable Energy, *Science* **1999**, 285, 678–679; c) J.A. Turner, A Realizable Renewable Energy Future, *Science* **1999**, 285, 687–689; d) R. Iranpour, M. Stenstrom, G. Tchobanoglous, D. Miller, J. Wright, M. Vossoughi, Environmental Engineering: Energy Value of Replacing Waste Disposal with Resource Recovery, *Science* **1999**, 285, 706–711.
- [77] Energetics Incorporated Columbia, Maryland for the U.S. Department of Energy, Office of Industrial Technologies, Energy and Environmental Profile of the U.S. Chemical Industry, May **2000**.
- [78] a) Chemistry for the Energy Future (Hrsg.: V.N.Parmon, H.Tributsch, A. V. Bridgwater, D. O. Hall), Blackwell Science Ltd., Oxford, 1999;b) G. Kreysa, Chemie als Wegbereiter einer innovativen Energietechnik, in Chemie: Eine reife Industrie oder weiterhin Innovationsmotor? (Hrsg.: U.-H. Felcht), Verlag der Universitätsbuchhandlung Blazek und Bergmann seit 1891, Frankfurt, **2000**, S. 153- 176.
- [79] P. Hofstetter, Perspectives in Life Cycle Impact Assessment, Kluwer Academic Publishers Boston, **1998**, ISBN 0-7923-8377-X; a) S. 5, b) S. 124.
- [80] Eine lange Lebensdauer ist allerdings dann nicht vorteilhaft, wenn ein technologischer Fortschritt veraltende Maschinen mit hohem Verbrauch ersetzen könnte. Denn in Ökobilanzen zeigt sich immer wieder, daß bei langen Laufzeiten die Emissionen aus dem Betrieb einer Maschine größer sind als die der Herstellung.
- [81] neuere Publikation hierzu: P. Frankl, F. Rubik, Life cycle assessment in industry and business: adoption patterns, applications and implications, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2000**, ISBN 3-540-66469-6; a) Kap. 2.1; b) Kap. 3.5.

- [82] siehe auch a) S.K. Sikdar, U. Diwekar, Tools and Methods for Pollution Prevention, Kluwer Academic Publishers **1999**, ISBN 0-7923-5925-9 (HB); ISBN 0-7923-5926-7 (PB); b) J.A. Todd, Environmental impact in a life-cycle framework: practical approaches for decision making, S. 131–140 in [82a]; c) M.J. Goedkoop, The Eco-indicator 98 explained, S. 141–155 in [82a].
- [83] D.T. Allen, K.S. Rosselot, Pollution Prevention for Chemical Processes, John Wiley & Sons, Inc., New York [u.a.], **1997**, ISBN 0-471-11587-8; a) S. 91ff; b) S. 103; c) S. 105; d) S. 78.
- [84] a) L. Schimmelpfeng, P. Lück, Ökologische Produktgestaltung: Stoffstromanalysen und Ökobilanzen als Instrumente der Beurteilung, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1999**, ISBN 3-540-65750-9; b) A. Schorb, Grundzüge der Ökobilanzierung in [84a]; c) siehe auch E. Schmincke, Internationale und europäische Leitfäden zur Produktgestaltung, Perspektiven für eine Normierung in [84a]; d) M. Dietzsch, Grundzüge einer ökologischen Produktgestaltung in [84a]; e) J. Hosseinpour, M. Schlummer, Umweltbezogene Produktinformation und Produktkennzeichnung in [84a].
- [85] Umweltbundesamt, T e x t e 23/95, Methodik der produktbezogenen Ökobilanzen, Juli **1995**, ISSN 0722-186X; a) S. 15; b) S. 24; c) S. 32f; d) S. 35; e) S. 42; f) S. 44; g) S. 51; h) S. 52; i) S. 23; j) S. 14; k) S. 12.
- [86] F. Hirsinger, Zur Ökobilanz von nachwachsenden Rohstoffen im Chemiesektor, *MNU* **1997**, 50(2), 69–73.
- [87] A. Beck, M. Scheringer, K. Hungerbühler, Fate Modelling Within LCA, *Int. J. LCA* **2000**, 5, 1-9
- [88] Liste von einigen LCIA-Methoden in A. Weidenhaupt, K. Hungerbühler, Integrated Product Design in Chemical Industry. A Plea for Adequate Life-Cycle Screening Indicators, *Chimia* **1997**, 51, 217–221.
- [89] zu USES-LCA siehe z.B. a) RIVM, VROM, WVC, Uniform System for the Evaluation of Substances (USES), Version 1.0, Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, The Hague, NL, **1994**; b) M. Huijbregts, U. Thissen, J.B. Guinée, T. Jager, D. Kalf, D. van de Meent, A.M.J. Ragas, A. Wegener-Sleeswijk, L. Reijnders, Priority Assessment of Toxic Substances in the Frame of LCA. Part I: Calculation of Toxicity Potentials for 181 Substances with the Nested Multi-Media Fate, Exposure and Effects Model USES-LCA, *Chemosphere* **2000**, 41, 541–573; c) J. Guinée, R. Heijungs, L. van Oers, D. van de Meent, T. Vermeire, M. Rikken, LCA impact assessment of toxic releases, Den Haag : Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Centrale Directie Voorlichting en Externe Betrekkingen, **1996**, Publikatiereeks produktenbeleid; 21.

- ^[90] siehe http://europa.eu.int/comm/off/com/health_consumer/precaution.htm zum Begriff 'Vorsorgeprinzip'; K.R. Foster, P. Vecchia, M.H. Repacholi, Science and the Precautionary Principle, *Science* **2000**, 288, 979–981.
- ^[91] H. Parlar, D. Angerhöfer, Chemische Ökotoxikologie, 2. Auflage, SpringerVerlag, New York [u.a.], **1995**, ISBN 3-540-59150-8; a) S. 3 ; b) S. 47ff.
- ^[92] A.C. Adler, H. Siegrist, K. Fent, T. Egli, E. Molmar, T. Poiger, C. Schaffner, W. Giger, The Fate of Organic Pollutants in Wastewater and Sludge Treatment: Significant Processes and Impact of Compound Properties, *Chimia* **1997**, 51, 922–928.
- ^[93] H. Hulpke, Wege und Beiträge der Chemie zum Sustainable Development: Stoffe und Umwelt, Mitteilungsblatt der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie/4. Jahrg. **1998**, 2, 4–9.
- ^[94] M. Narodoslowsky, C. Krotscheck, The sustainable process index (SPI): evaluating processes according to environmental compatibility, *Journal of Hazardous Materials* **1995**, 41, 383–397.
- ^[95] S. Behrendt, C. Jasch, M.C. Peneda, H. van Weenen, Life Cycle Design: a manual for small and medium-sized enterprises, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1997**, ISBN 3-540-62793-6; Hinweise auf LCA-Software und -Internetadressen befinden sich auf Seite 187ff und 190.
- ^[96] M. Frei, Öko-effektive Produktentwicklung: Grundlagen – Innovationsprozeß – Umsetzung, Betriebswirtschaftlicher Verlag Dr. Th. Gabler GmbH, Wiesbaden, **1999**, ISBN 3-409-11425-4.
- ^[97] K. Wagemann, Polymere und Umwelt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, 42(1), 28–34
- ^[98] Ein entwicklungsbegleitendes Instrument für umwelt und recyclingorientierte Materiallösungen (euroMat) siehe in G. Fleischer, Eco-Design: effiziente Entwicklung nachhaltiger Produkte mit euroMat, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2000**, ISBN 3-540-65814-9.
- ^[99] a) E. Gärtner, Computer und Indigo – Alles öko ?, *Nachrichten aus der Chemie* **2000**, 48, 1357–1360; b) H.G. Hauthal, Ökoeffizienzanalyse, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, 47(11), 1340.
- ^[100] a) M. Steven, E.J. Schwarz, P. Letmathe, Umweltberichterstattung und Umwelterklärung nach der EG-Öko-Audit-Verordnung, Springer Verlag, Berlin **1997**, ISBN 3-540-62011-7; b) chd, Vom Umweltbericht zum ökologischen Rechnungswesen, *Frankfurter Allgemeine Zeitung* 03.01.2000, S. 24.
- ^[101] a) in Bezug auf kontaminierte Böden und Grundwasser siehe: Committee on Innovative Remediation Technologies, National Research Council, Encouraging innovative cleanup technologies, *Chemtech* **1998**, 12, 46–52; b) T. Lester, Cleaner

- Synthesis: Chemical companies are coming under increasing pressure to clean up their activities by finding alternative cleaner syntheses rather than by dealing with the after-effects, *Chemistry in Britain* **1996**, 12, 45–48; c) R. Clift, Clean Technology – The Idea and the Practice, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, 68, 347–350.
- [102] Ein Beitrag zur Bestimmung der rohstoffunabhängigen Kosten von Feinchemikalien und Pharmazeutika stammt von A. Hahn, Estimating the cost of a multistep process, *Chemtech* **1999**, 5, 58–60.
- [103] G.E. Keller, Process Engineering Challenges of the 21st Century, presented at AIChE Ann. Mtg., Miami, Nov. **1998**, zitiert nach [45].
- [104] a) <http://www.worldwaterforum.org>; b) C.J. Vörösmarty, P. Green, J. Salisbury, R.B. Lammers, Global Water Resources: Vulnerability from Climate Change and Population Growth, *Science* **2000**, 289, 284–288; siehe auch die Presse c) C.K., Kostbarer als Öl, *Frankfurter Allgemeine Zeitung* 14.03.2000, 7; d) R. Petrella, Weltwasserpolitik: Der Kampf um eine knappe Ressource, *Le Monde diplomatique* 17.03.2000, 17; e) Her., Das Wasser in Nahost wird immer knapper, *Frankfurter Allgemeine Zeitung* 18.03.2000, 14; f) N. Busse., Der Wert des Wassers, *Frankfurter Allgemeine Zeitung* 22.03.2000, 7; g) weitere Links zum Thema (Ab)wasser unter <http://www.itas.fzk.de/deu/ressler/Abwasserlexikon.htm>.
- [105] Mit Blick auf die in bestimmten Regionen der Welt knappe Ressource Wasser (vgl. [104]) sei auf den Regen unterdrückenden Einfluß der städtischen und industriellen Luftverschmutzung hingewiesen: a) O.B. Toon, Atmospheric science - How pollution suppresses rain, *Science* **2000**, 287, 1763; b) D. Rosenfeld, Suppression of Rain and Snow by Urban and Industrial Air Pollution, *Science* **2000**, 287, 1793–1796.
- [106] Zum Thema Wasser im 21. Jahrhundert wurde im Jahr 2001 ein Statusseminar unter der Leitung der Deutschen Bundesstiftung Umwelt durchgeführt: Wasser im 21. Jahrhundert: Perspektiven, Handlungsfelder, Strategien / 6. Internationale Sommerakademie St. Marienthal, (Hrsg.: F. Brickwedde), Druckerei Rasch, Bramsche, **2001**, ISBN 3-93526-17-3.
- [107] J.G. Mann, Y.A. Liu., Industrial water reuse and wastewater Minimization, McGraw-Hill professional engineering, New York [u.a.], **1999**, ISBN 0-07-134855-7 zitiert nach [45].
- [108] J. Evans, Call out the reserves, *Chemistry in Britain* **1999**, 8, 38–41.
- [109] E. Hertwich, Resource Depletion in Life-Cycle Assessment, *Environmental Toxicology and Chemistry* **1996**, 15(9), 1442–1444.
- [110] Einen Überblick über den Stand der Technik der Risikoanalyse in der chemischen Industrie geben F.I. Khan, S.A. Abbasi, Techniques and methodologies for risk

- analysis in chemical process industries, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **1998**, *11*, 261–277.
- [111] a) A. Hartwig, Metallionen zwischen Essenzialität und Toxizität, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, *4*, 224–231; b) M. Pascaly, I. Jolk, B. Krebs, Kupfer – Die biochemische Bedeutung eines Metalls, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, *6*, 334–341.
- [112] J. Thornton, Pandora's Poison: Chlorine, Health, and a New Environmental Strategy, MIT Press, Cambridge [u.a.], **2000**, ISBN 0-262-20124-0.
- [113] CD Römpp Chemie Lexikon - Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag, **1995**.
- [114] a) M. Jo, T.-H. Kim, D.W. Seol, J.E. Esplen, K. Dorko, T.R. Billiar, S.C. Strom, Apoptosis induced in normal human hepatocytes by tumor necrosis factor-related apoptosis-inducing ligand, *Nature Medicine* **2000**, *6*(5), 564–567; b) S. Nagata, Steering anti-cancer drugs away from the TRAIL, *Nature Medicine* **2000**, *6*(5), 502–503.
- [115] a) Toxicology of Chemical Mixtures, (Hrsg.: R.S.H. Yang), Academic Press, New York, **1994**, ISBN 0-12-768350-X; b) H. Jacobi, G. Leier, I. Witte, Correlation of the lipophilicity of xenobiotics with their synergistic effects on DNA synthesis in human fibroblasts, *Chemosphere* **1996**, *32*, 1251–1259; c) M. Hömme, H. Jacobi, U. Juhl-Strauss, I. Witte, Synergistic genotoxicity of 4-Nitroquinoline-1-oxide and subgenotoxic concentrations of methyl methanesulfonate in human fibroblasts, *Mutat. Res.* **2000**, *461*, 211–219; d) H. Jacobi, I. Witte, O. Hostrup, Regulatorische Genotoxikologie, *Umweltmed Forsch Prax* **1997**, *2*(3), 193–201.
- [116] Eine CD mit einem großen Datensatz zur Abschätzung des Risikos der Umweltverschmutzung ist von der EPA erhältlich: J. Johnson, Linking Emissions, Toxicity, People: Now air pollution risk can be ranked on a home computer, *Chem. Engn. News* 23.08.1999, 31–40.
- [117] F. Korte, Lehrbuch der Ökologischen Chemie, 2. neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart; New York, **1987**, ISBN 3-13-586702-1; a) S. 9; b) S. 52ff.
- [118] ECETOC, Monitoring and Modelling of Industrial Organic Chemicals, with Particular Reference to Aquatic Risk Assessment, Technical Report No. 76, Brussels, Januar **1999**, ISSN 0773-8072-76; siehe auch [122b] zu ECETOC.
- [119] B. Escher, R. Behra, R.I.L. Eggen, K. Fent, Molecular Mechanisms in Ecotoxicology: An Interplay between Environmental Chemistry and Biology, *Chimia* **1997**, *51*, 915–921.
- [120] Weitere Informationen zum WGK siehe z.B. in G. Rippen, Handbuch Umweltchemikalien, 1984 ecomed verlagsgesellschaft mbH, Justus-von Liebig Str. 1, 8910

- Landsberg/Lech, Redaktioneller Stand April **1999**, 46. Erg. Lfg., ISBN 3-609-73210-5, II-1.1, S. 19ff.
- [121] Umweltbundesamt, T e x t e 42/91, Bioakkumulation: Bewertungskonzept und Strategien im Gesetzesvollzug, Oktober **1991**; a) S. 3; b) S. 15, S. 91; c) S. 41; d) S. 55; e) S. 47.
- [122] a) ECETOC, The Role of Bioaccumulation in Environmental Risk Assessment: The Aquatic Environment and Related Food Webs, Technical Report No. 67, Oktober 1995, Brussels, March **1996**, ISSN 0773-8072-67 (zitiert in [79, S. 126]); b) Das European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals ist im Internet unter <http://www.ecetoc.org/entry.htm> zu finden.
- [123] D. Mackay, Correlation of Bioconcentration Factors, *Environ. Sci. Technol.* **1982**, 16, 274–278.
- [124] I. Witte, R. Jähne, R. Weinert, K. Köbrich, H. Jacobi, Gefährdung der Gesundheit durch Pestizide, Fischer Taschenbuch Verlag, Frankfurt/M, **1988**, ISBN 3-596-24117-0.
- [125] M. Scheringer, Persistenz und Reichweite von Umweltchemikalien, Wiley-VCH Weinheim [u.a.], **1999**, ISBN 3-527-29752-9; Buchbesprechung: W. Klöpffer, *Z. Umweltchem. Ökotox.* **1999**, 11(5), 289–290.
- [126] Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie, Band 1A: Atmosphäre, (Hrsg.: R. Guderian), Springer Verlag, Berlin [u.a.], **2000**, ISBN 3-540-66184-0; a) Kapitel 2.4 Stickstoffoxide, S. 83–106; b) Kapitel 2.8 Flüchtige organische Kohlenwasserstoffe (VOC), S. 129–165; c) R. Zellner, Kapitel 3.3 Chemie der Stratosphäre und der Ozonabbau, S. 342–382.
- [127] a) J. Müller-Jung, Reichlich Lachgas aus Flüssen und Meeren, *Frankfurter Allgemeine Zeitung* 20.01.1999, N1 b) *Nature*, 395, S. 63 und *Nature*, 394, S. 462 zitiert nach [127a]; c) P. McMalon, K. Dennehy, *Environmental Science and Technology*, 33, S. 21 zitiert nach [127a]; d) G. Werner, J. Kastler, R. Looser, K. Ballschmiter, Organische Nitrate des Isoprens als atmosphärische Spurenstoffe, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1742–1745; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1634–1637; e) I.G. Kavouras, N. Mihalopoulos, E.G. Stephanou, Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests, *Nature* **1998**, 395, 683–686; f) Anonymus, Curbing VOCs from solvents, *Chemistry in Britain* **1999**, 1, 12; g) P.M. Morse, Paints & Coatings, *Chem. Engn. News* **1998**, 10, 42–43.
- [128] a) P.M. Vitousek, J.D. Aber, R.W. Howarth, G.E. Likens, P.A. Matson, D.W. Schindler, W.H. Schlesinger, D.G. Tilman, Human alteration of the global nitrogen cycle: Sources and consequences, *Ecological Applications* **1997**, 7(3), 737–750 zitiert nach K.J. Nadelhoffer, B.A. Emmett, P. Gundersen, O.J. Kjønaas, C.J. Koopmans, P. Schleppi, A. Tietema, R.F. Wright, Nitrogen deposition makes a

- minor contribution to carbon sequestration in temperate forests, *Nature* **1999**, 398 (6723), 145–148; b) siehe auch einen früheren Kongreßbericht in der Frankfurter Allgemeinen Zeitung: J. Müller-Jung, Planet Erde von Stickstoff überschwemmt?, *Frankfurter Allgemeine Zeitung* 30.09.1998, N3; c) S.J. Hall, P.A. Matson, Nitrogen oxide emissions after nitrogen additions in tropical forests, *Nature* **1999**, 400, 152–155; d) L. Raber, EPA air rule takes aim at NO_x emissions, *Chem. Engn. News* 05.10.1998, 11; e) [83]; f) siehe hierzu auch Kapitel 10.2 Prevention of Nitrogen Oxide Emissions from Process Heaters (S. 364) in [83]; g) M. Radojevic, Opportunity NO_x, *Chemistry in Britain* **1998**, 3, 30–33; h) M.H. Thiemens, W.C. Troglor, Nylon Production: An Unknown Source of Atmospheric Nitrous Oxide, *Science* **1991**, 251, 932–934; i) L. Raber: EPA Issues Guidance On Ozone, Particulates Rules, *Chem. Engn News* 07.09.1998, 27.
- [129] National Oceanic and Atmospheric Administration.- Geneva : World Meteorological Organization, Scientific assessment of ozone depletion: 1998, **1999**, Schriftenreihe: Report / World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project; no. 44, ISBN 92-807-1722-7; Kapitel 8 Tropospheric Ozone and related Processes.
- [130] J. Wolf, G. Manier, T. Eikmann, G. Scholl, G. Feldhaus, K. Grefen, P. Bruckmann, H.-U. Pfeffer, K. Lütze, E. Schmidt, T. Schmidt, T. Pilhofer, H. Krill, H. Menig, S. Schirz, H. Pollack, W. Simmler, in Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Vol. B7, fifth, completely revised Edition (Hrsg.: B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey), VCH, Weinheim, **1995**, ISBN 3-527-20137-8; a) Introduction: Emissions due to the Chemical Industry, S. 405–408; b) Mechanismus der Ozonbildung und des Ozonabbaus: Reaction Cycles in the Atmosphere, S. 588–593; c) Air, S. 403–612; d) Acid Rain, S. 450–451.
- [131] a) J. Benton, J. Fuhrer, B.S. Gimeno, L. Skärby, D. Palmer-Brown, G. Ball, C. Roadknight, G. Mills, An international cooperative programme indicates the widespread occurrence of ozone injury on crops, *Agriculture, Ecosystems and Environment* **2000**, 78, 19–30; b) U. Meyer, B. Kollner, J. Willenbrink, G.H.M. Krause, Effects of different ozone exposure regimes on photosynthesis, assimilates and thousand grain weight in spring wheat, *Agriculture Ecosystems & Environment* **2000**, 78, 49–55.
- [132] R.G. Derwent, M.E. Jenkin, S.M. Saunders, Photochemical Ozone Creation Potentials for a large Number of Reactive Hydrocarbons under European Conditions, *Atmospheric Environment* **1996**, 30(2), 181–199.
- [133] Scientific assessment of ozone depletion: 1998 / National Oceanic and Atmospheric Administration, World Meteorological Organization, Geneva, **1999**, Schriftenreihe: Report / World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project; no. 44, ISBN 92-807-1722-7.

-
- [134] J.H. Butler, M. Battle, M.L. Bender, S.A. Montzka, A.D. Clarke, E.S. Saltzman, S.M. Sucher, J.P. Severinghaus, J.W. Elkins, A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air, *Nature* **1999**, 399, 749–755; Den Beitrag von halogenierten Naturstoffen zur Ozonproblematik erwähnt K. Naumann in [190e].
- [135] a) P.J. Fraser, M.J. Prather, Uncertain road to ozone recovery, *Nature* **1999**, 398, 663–664; b) S.A. Montzka, J.H. Butler, J.W. Elkins, T.M. Thompson, A.D. Clarke, L.T. Lock, Present and future trends in the atmospheric burden of ozone-depleting halogens, *Nature* **1999**, 398, 690–694; c) A.E. Waibel, Th. Peter, K.S. Carslaw, H. Oelhaf, G. Wetzel, P.J. Crutzen, U. Pöschl, A. Tsias, E. Reimer, H. Fischer, Arctic Ozone Loss Due to Denitrification, *Science* **1999**, 283, 2064–2069.
- [136] W. Trogler, The Environmental Chemistry of Trace Atmospheric Gases, *J. Chem. Educ.* **1995**, 72(11), 973–976.
- [137] Ökologische Auswirkungen des Klimawandels z.B.: a) B. Wuethrich, How Climate Change Alters Rhythms of the Wild, *Science* **2000**, 287, 793–794; b) B.-E. Sæther, J. Tufto, S. Engen, K. Jerstad, O.W. Røstad, J.E. Skåtan, Population Dynamical Consequences of Climate Change for a Small Temperate Songbird, *Science* **2000**, 287, 854–856; c) C. Barbraud, H. Weimerskirch, Emperor penguins and climate change, *Nature* **2001**, 411, 183–186; d) C. Both, M.E. Visser, Adjustment to climate change is constrained by arrival date in a long-distance migrant bird, *Nature* **2001**, 411, 296–299.
- [138] Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie, Band 1B: Atmosphäre, (Hrsg.: R. Guderian), Springer Verlag, Berlin [u.a.], **2000**, ISBN 3-540-66185-9; a) Kapitel 2.8 Treibhauseffekt und Klimaänderungen, S. 331–358; b) S. 490; c) S. 131.
- [139] a) M. Hulme, E.M. Barrow, N.W. Arnell, P.A. Harrison, T.C. Johns, T.E. Downing, Relative impacts of human-induced climate change and natural climate variability, *Nature* **1999**, 397, 688–691; b) W.H. Schlesinger, J. Lichter, Limited carbon storage in soil and litter of experimental forest plots under increased atmospheric CO₂, *Nature* **2001**, 411, 466–469; c) R. Oren, D.S. Ellsworth, K.H. Johnsen, N. Phillips, B.E. Ewers, C. Maier, K.V.R. Schäfer, H. McCarthy, G. Hendrey, S.G. McNulty, G.G. Katul, Soil fertility limits carbon sequestration by forest ecosystems in a CO₂-enriched atmosphere, *Nature* **2001**, 411, 469–472.
- [140] U. Riebesell, I. Zondervan, B. Rost, P.D. Tortell, R.E. Zeebe, F.M.M. Morel, Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO₂, *Nature* **2000**, 407, 364–367.
- [141] R.E. Dickinson, R.J. Cicerone, Future global warming from atmospheric trace gases, *Nature* **1986**, 319, 109–115.

- [142] Climate Change 1995, Contribution of the Working Group I to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, (Hrsg.: J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, B.A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg, K. Maskell), Cambridge University Press, New York, **1996**, ISBN 0-521-56433-6, 0-521-56436-0; a) S. 22; b) <http://esc.syrres.com/ozone.asp>.
- [143] Climate change 2001: the scientific basis; contribution of Working Group I to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, (Hrsg.: J.T. Houghton [et al.]) Cambridge University Press, New York, **2001**, ISBN: 0-521-80767-0, 0-521-01495-6.
- [144] a) J.C. White, Acid Rain: The Relationship between Sources and Receptors, Elsevier New York, Amsterdam, London 1988, ISBN 0-444-01277; b) J.G. Calvert, SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanisms, Butterworth Publishers, **1984**, Vol. 3, ISBN 0-250-40568-7; c) Politische Aspekte: T. Schneider, Acidification and its policy implications, Elsevier Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1986**, Vol. 30, ISBN 0-444-42725-2.
- [145] a) Eutrophication research : State-of-the Art: Inputs, Processes, Effects, Modelling, Management; Specialist Symposium dedicated to Lambertus Lijklema, held in Wageningen, The Netherlands, 28 - 29 August 1997, (Hrsg.: R. Roijackers, R.H. Aalderink, G. Blom), 1.ed., Pergamon, Oxford [u.a.], **1998**; Schriftenreihe: *Water science and technology* **1998**, 37(3); ISSN 0273 1223, ISBN: 0-08-043381-2; b) Life cycle assessments and eutrophication : a concept for calculation of the potential effects of nitrogen and phosphorus /Matts-Ola Samuelsson. - Stockholm : Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning, **1993**, Schriftenreihe: IVL-report : B ; 1119.
- [146] Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Vol. A10, fifth, completely revised Edition (Hrsg.: W. Gerhartz), VCH, Weinheim, Basel, **1987**, ISBN 3-527-20110-6; a) K. Mengel, H. Sturm, W. Hauße, G. Jürgens, E. Rother, H. Rasp, H. Aigner, H. Vetter, G. Steffens, H. Dittmar, T. Niedermaier, H. Prün, H. Mühlfeld, K.-H. Ullrich, K. Isermann, G. Kluge, H. Steinhauser, A. Kling, W. Brändlein, H. Knittel, Phosphorus: Eutrophication, S. 408–409.
- [147] S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, Integriertes organisches Praktikum, Verl. Chemie, Weinheim [u.a.], **1979**, ISBN 3-527-25473-0.
- [148] Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum, 21., neu bearb. und erw. Aufl., (Hrsg.: H.G.O. Becker), WILEY-VCH, Weinheim [u.a.], **2001**, ISBN 3-527-29985-8.
- [149] Vogel's textbook of practical organic chemistry : including qualitative organic analysis, 4. ed. / rev. by B. S. Furniss, (Hrsg.: A.I. Vogel), Longman, London [u.a.], **1978**, ISBN 0-582-44250-8.

- [150] a) U. Freese, F. Heinrich, F. Rößner, Acylation of aromatic compounds on H-Beta zeolites, *Catalysis Today* **1999**, 49, 237–244; b) S. Ratton, Heterogeneous catalysis in the fine chemicals industry: From dream to reality, *Chimica Oggi-Chemistry Today* **1998**, 16(3-4), 33–37.
- [151] Reaktionen und Synthesen, 2. Auflage, (Hrsg.: L.F. Tietze, Th. Eicher), Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, **1991**, ISBN 3-13-612302-6.
- [152] vgl. auch W. Dekant, S. Vamvakas, Toxicology, in Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Vol. B7, fifth, completely revised Edition (Hrsg.: B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey), VCH, Weinheim, **1995**, S. 155–297.
- [153] H. Greim, Vortrag bei der DECHEMA, Frankfurt am Main, 11. März **1993** zitiert in [85k].
- [154] U. Welzbacher, Gefahrstoffe, Datenblätter, Vorschriften, Arbeitshilfen, Stand Juni **1999**, WEKA Fachverlag für technische Führungskräfte GmbH, Grundwerk 1987, ISBN 3-8111-6550-X.
- [155] siehe im Internet unter http://www.umwelt-online.de:80/regelwerk/eu/65_69/an6b.htm.
- [156] vgl. auch O. Fränzle, M. Straškraba, Ecology and Ecotoxicology, in Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Vol. B7, fifth, completely revised Edition (Hrsg.: B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey), VCH, Weinheim, **1995**, S. 19–154.
- [157] Beirat beim Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe (LTwS), Einstufung wassergefährdender Stoffe auf der Basis der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe (VwVwS) vom 17.05.1999, (Hrsg.: Umweltbundesamt) Dez./**1999**, LTwS-Nr. 10; a) S. 13.
- [158] Gefahrstoffverordnung im Internet unter http://www.umwelt-online.de/recht/gefstoff/gefahrst.vo/gfv_ges.htm.
- [159] Kow im Internet unter <http://esc.syrres.com/interkow/kowdemo.htm>.
- [160] OECD, Guidelines für Testing of Chemicals 305A und E (oder siehe [121e]).
- [161] P.H. Howard, R.S. Boethling, W.F. Jarvis, W.M. Meylan, E.M. Michalenko, Handbook of Environmental Degradation Rates, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Michigan, **1991**, ISBN 0-87371-358-3.
- [162] H. Axelsson, A. Åsblad, T. Berntsson, A new methodology for greenhouse gas reduction in industry through improved heat exchanging and/or integration of combined heat and power, *Applied Thermal Engineering* **1999**, 19, 707–731.
- [163] Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Vol. B8, fifth, completely revised Edition (Hrsg.: B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey), VCH, Weinheim, **1995**, ISBN

- 3-527-20138-6; a) K.J. Thomé-Kozmiensky, S. Willnow, G. Fleischer, W.-P. Schmidt, C. Christ, G. Menges, B. Bilitewski, U. Loll, H. Gromotka, N. Amsoneit, M. Baerns, F. Majunke, H.-J. Ehrig, H.-J. Schneider, V. Gossow, *Waste : Acidification Eutrophication*, S. 597–598.
- ^[164] a) G.V. Smith, F. Notheisz, *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*, Academic Press, San Diego [u.a.], **1999**, ISBN 0-12-651645-6, S. 232ff; b) Buchbesprechung zu (a): H.-U. Blaser, M. Studer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1766; c) M.G. Clerici, P. Ingallina, Epoxidation of Lower Olefins with Hydrogen Peroxide and Titanium Silicalite, *J. Catal.* **1993**, *140*, 71–83; d) I. Schmidt, A. Krogh, K. Wienber, A. Carlsson, M. Brorson, C.J.H. Jacobsen, Catalytic epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide over first mesoporous titanium-containing zeolite, *Chem. Commun.* **2000**, 2157–2158; e) H. Nur, S. Ikeda, B. Ohtani, Phase-boundary catalysis: a new approach in alkene epoxidation with hydrogen peroxide by zeolite loaded with alkylsilane-covered titanium oxide, *Chem. Commun.* **2000**, 2235–2236; f) M.C. Capel-Sanchez, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, M.P. de Frutos, A. Padilla Polo, Effective alkene epoxidation with dilute hydrogen peroxide on amorphous silica-supported titanium catalysts, *Chem. Commun.* **2000**, 855–856; g) R.A. Sheldon, M. Wallan, I.W.C.E. Arends, U. Schuchardt, Heterogeneous Catalysis for Liquid-Phase Oxidations: Philosophers' Stones or Trojan Horses?, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 485–493; h) R.S. Downing, H. van Bekkum, R.A. Sheldon, Zeolites and related materials for the solid-acid catalyzed production of fine chemicals: a view from Delft, *Cattech* **1997**, *12*, 95–109; i) C.M. Freeman, G. Fitzgerald, D. King-Smith, J.M. Newsam, Molecular simulations in heterogeneous catalysis, *Chemtech* **1999**, *9*, 27–33.
- ^[165] a) Contract Chemicals Limited, Penrhyn Road, Knowsley Business Park, Prescott, Merseyside, L34 9HY, UK; Tel: +44 (0)151 5488840; Fax: +44 (0)151 5486548; Website: <http://www.contract-chemicals.com>; b) Der Envirocat EPZG wird durch azeotropes Trocknen in einem inertem Kohlenwasserstoff über Nacht aktiviert. Alternativ kann auch bei 300-350°C für eine Stunde (und Kühlen) in einem N₂-Strom aktiviert werden. Erhitzen und Kühlen in Luft kann den Katalysator denaturieren, wobei er inaktiv wird.; c) Bis Ende 1999 sind bereits über 50 Publikationen zur Anwendung von Envirocat-Katalysatoren erschienen.; d) Hinweise zu Inhaltsstoffen: Eisen(III)chlorid (CAS 7705-08-0) 19,6% (C, Xn) R-Sätze 34-20/21/22; e) Oberfläche: ca. 250 m²/g.
- ^[166] siehe z.B. Z. Rappoport, *The chemistry of enamines*, John Wiley & Sons, 605 Third Avenue, New York, NY 10158-0012, USA, **1994**, ISBN 0471933392.
- ^[167] a) R. Noyori, K. Yokoyama, Y. Hayakawa, Cyclopentenones from α, α' -Dibromoketones and Enamines: 2,5-Dimethyl-3-phenyl-2-cyclopenten-1-one, *Org. Synth.* **1978**, *58*; 56–61; b) S. Hünig, K. Hübner, E. Benzing, Addition von Isocyanaten und Isothiocyanaten an Enamine, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 926–936.

- [168] a) J. Christoffers, Transition-Metal Catalysis of the Michael Reaction of 1,3-Dicarbonyl Compounds and Acceptor-Activated Alkenes, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1259–1266; b) J. Christoffers, Novel chemoselective and diastereoselective iron(III)-catalysed Michael reactions of 1,3-dicarbonyl compounds and enones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 3141–3149; c) J. Christoffers, 2-(3-Oxobutyl)-cyclopentanone-2-carboxylic acid ethyl ester, in *Organic Syntheses, Vol 78* (Hrsg.: W.R. Roush), **1998**, 249–253; d) D.J. Baisted, J.S. Whitehurst, The Tautomerism of $\Delta^{1(9)}$ -Octal-2-one, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4089–4091.
- [169] P. Biginelli, Derivati aldeidureidici degli eteri acetil- ed ossal-acetico, *Gazz. Chim. Ital.* **1893**, 23, 360–416.
- [170] a) C.O. Kappe, Recent Advances in the Biginelli Dihydropyrimidine Synthesis. New Tricks from an Old Dog, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 879–888; b) J. Lu, H. Ma, Iron(III)-Catalyzed Synthesis of Dihydropyrimidinones. Improved Conditions for the Biginelli Reaction, *Synlett* **2000**, 1, 63–64; c) F.S. Falsone, C.O. Kappe, The Biginelli dihydropyrimidinone synthesis using polyphosphate ester as a mild and efficient cyclocondensation/dehydration reagent, <http://www.arkat.org/arkat/journal/Issue8/ms0105.htm>; d) F. Sweet, J.D. Fissekis, On the Synthesis of 3,4-Dihydro-2(1H)-pyrimidinones and the Mechanism of the Biginelli Reaction, *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, 95(26), 8741–8749; e) E.H. Hu, D.R. Sidler, U.-H. Dolling, Unprecedented Catalytic Three Component One-Pot Condensation Reaction: An Efficient Synthesis of 5-Alkoxy-carbonyl-4-aryl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3454–3457.
- [171] a) C.V. Kumar, D. Ramaiah, P.K. Das, M.V. George, Photochemistry of Aromatic α,β -Epoxy Ketones. Substituent Effects on Oxirane Ring-Opening and Related Ylide Behavior, *J. Org. Chem.* **1985**, 50(16), 2818–2825; b) R.H. Wiley, C.H. Jarboe, F.N. Hayes, E. Hansbury, J.T. Nielsen, P.X. Callahan, M.C. Sellars, 1,3,5-Triaryl-2-pyrazolines for Use as Scintillation Solutes, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 732–738; c) K. Irie, A. Imazawa, K.-i. Watanabe, Aldol Condensations with Co(II)-Polymer Complex Catalysts, *Chem. Lett.* **1979**, 1401–1404; d) Sipos et al., *Acta Phys. Chem.* **1969**, 16, 45–46; e) Lab. Hermes, S.A., *Chem Abstr.* **1969**, 70, 96422h; f) E. Bulka, K.-D. Ahlers, H. Beyer, Über die Umsetzung von 5-Phenyl-1.3.4-thiodiazinen mit *p*-Nitrobenzaldehyd zu 4-Nitro-chalkon-semicarbazonen, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1122–1126; g) W. Dilthey, Über Pyryliumverbindungen, *J. Prakt. Chem.* **1921**, 101, 177–212 (202); h) Mekhotilo, Tishchenko, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1973**, 9, 1752; i) M. Cossentini, B. Deschamps, N.T. Anh, J. Seyden-Penne, Factors controlling the Regioselectivity of Additions to α -Enones with Phosphorylated Anions, *Tetrahedron* **1977**, 33, 409–412; j) G.B. Singh, G.D.H. Leach, C.K. Atal, Antiinflammatory Actions of Methyl- and Phenyl-3-methoxy-4-hydroxy Styryl Ketones, *Arzheim.-Forsch.* **1987**, 37, 435–440; k) G.B. Singh, G.D.H. Leach, C.K. Atal, *Arzheim.-Forsch.* **1987**, 37, 708–712; l) C.V.

- Ananthanarayanan, N. Anand, J.S. Bindra, A.T. Neyyarapally, S.N. Rastogi, Studies in Antifertility Agents: Part XV – Synthesis of 1,2-trans-7-Hydroxy-1,2,3,4,9,10-hexahydrophenanthrene-2-carboxylic Acid, 1,10a-trans-1-[p-(ω -t-Aminoalkoxy)phenyl]- & 1,10a-trans-7-[p-(ω -t-Amino)alkoxy-1-phenyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydrophenanthrenes & 1,10a-trans-(B/C-cis & B/C-trans)-1,2,3,4,4a,9,10,10a-Octahydro-1-phenylphenanthrenes, *Indian J. Chem. Sect. B* **1977**, *15B*, 154–162; m) N.R. El-Rayyes, A. Al-Jawhary, Heterocycles. Part. VIII. Synthesis of New Substituted Benz[g]indazoles, *J. Heterocycl. Chem.* **1986**, *23*, 135–140.; n) M. Varache-Beranger, A. Nuhrich, G. Devaux, A. H`Naifi, Arylidène-2 dihydro-3,4 (2H) naphtaléone-1 à visée antiagrégante plaquettaire: synthèse, étude pharmacologique et structurale, *Farmaco Ed. Sci.* **1986**, *41(2)*, 156–167; o) C.H. Bheemasankara, P.V. Narasimha Raju, Syntheses & Pyrolysis of Some α,α' -Bis[spiro(4-aryl-1-pyrazoline)]cycloalkanones, *Indian J. Chem.* **1984**, *23B(4)*, 321–327; p) K. Bowden, A.D. Pozzo, C.K. Duah, Structure-Activity Relations. Part 51. Antibacterial Activity of a Series of Substituted E-3-(4-Phenylbenzoyl)acrylic Acids, -Chalcone, -2-Hydroxy chalcone, and - α -Bromochalcones; and the Additions of Cysteins to Substituted 3-Benzoylacrylic Acids and Related Compounds, *J. Chem. Research (M)* **1990**, 2801–2830; q) T. Al Nakib, V. Bezjak, M.J. Meegan, R. Chandy, Synthesis and antifungal activity of some 3-benzylidenechroman-4-ones, 3-benzylidenethiochroman-4-ones and 2-benzylidene-1-tetralones, *Eur. J. Med. Chem.* **1990**, *25*, 455–462.
- ^[172] a) M.A. Harmer, W.E. Farneth, Q. Sun, High Surface Area Nafion Resin/Silica Nanocomposites: A New Class of Solid Acid Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7708–7715; b) Q. Sun, W.E. Farneth, But-1-ene isomerization over Nafion® resin/silica composite catalyst, *Chem. Commun.* **1996**, 1201–1202.
- ^[173] a) siehe z.B. A.R. Butler, I. Hussain, Mechanistic Studies in the Chemistry of Urea. Part 6. Reaction of Urea, 1-Methylurea, and 1,3-Dimethylurea with Acetophenone in Acid Solution, *Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1980**, 229–231; b) E.J. Corey, H. Uda, The Acetolysis of 1,5-Diphenyl-cis-3-bicyclo[3.1.0]hexyl p-Toluenesulfonate, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1788–1792; c) siehe z.B. R. Berkous, G. Dupas, J. Bourguignon, G. Quéguiner, Behavior and extension of the scope of NADH models to the reduction of non-activated ketones by a stable indolo NADH model compound in the presence of Lewis acids, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1994**, *131*, 632–635.
- ^[174] G.A. Olah, R. Malhotra, S.C. Narang, J.A. Olah, Heterogenous Catalysis by Solid Superacids; 11. Perfluorinated Resinsulfonic Acid (Nafion H) Catalyzed Friedel-Crafts Acylation of Benzene and Substituted Benzenes, *Synthesis* **1978**, 672–673.
- ^[175] L. Gattermann, T. Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 43. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1982**, ISBN 3-11-006654-8; a) S. 581; b) S. 584.

- [176] a) J. Golstein-Golaire, M. Renson, Étude de la Structure et des Propriétés du Chlorure d'Ortho Mésitoylbenzoyle et de Quelques Homologues, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1962**, *71*, 159–176; b) G. Cauquil, H. Barrera, R. Barrera, N°111.– Etudes sur l'acylation et l'alkylation des substances aromatiques et éthyléniques. (3e mémoire) Obtention de phtalides en présence de perchlorate d'argent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1955**, 550–554; c) H. Burton, D.A. Munday, The Alleged Activity of Silver Perchlorate as a Catalyst for the Formation of Phthalides from O-Benzoylbenzoic Acid, *Chemistry and Industry* **1956**, 316.
- [177] A.D. Curzons, D.C. Constable, V.L. Cunningham, Solvent selection guide: a guide to the integration of environmental, health and safety criteria into the selection of solvents, *Clean Products and Prozesses* **1999**, *1*, 82–90.
- [178] J.O. Metzger, Solvent-Free Organic Syntheses, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3145–3148; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2975–2978.
- [179] a) J.O. Metzger, Ralf Mahler, Radical Additions of Activated Haloalkanes to Alkenes Initiated by Electron Transfer from Copper on Solvent-Free Systems, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1012–1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 902–904; b) R. Mahler, Elektronentransfer initiierte radikalische Additionen an ungesättigte Fettstoffe, Dissertation Universität Oldenburg, **1994**; c) J.O. Metzger, R. Mahler, G. Francke, Radical Additions of Alkyl 2-Haloalkanoates and 2-Haloalkanenitriles to Alkenes Initiated by Electron Transfer from Copper in Solvent-Free Systems, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 2303–2313.
- [180] C. Ferri, Reaktionen der organischen Synthese; Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1978**; ISBN 3-13-487401-6; a) S. 452; b) S. 502.
- [181] a) Fittig, Schneegans, Die Perkin'sche Reaction in der Fettkörperreihe, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1885**, *227*, 79–96; b) R. Delaby, J. Lecomte, N° 120. - Spectres d'absorption infrarouges et composés éthyléniques. III. Acides éthyléniques β, γ et lactones γ , *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1937**, *4*, 1007–1016; c) Ad. Grün, Th. Wirth, Synthese der δ, ϵ -Decylensäure", *Chem. Ber.* **1922**, *55*, 2206–2218; d) Patrick, Erickson; *Org. Synth. Coll. Vol. IV*; **1963**; 432; e) G. Midgley, C. Barry Thomas, Factors governing Product Distribution in the Oxidation of Alkenes by Manganese(III) Acetate in Acetic Acid and Acetic Anhydride, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1984**, 1537–1544; f) M.P. Doyle, V. Bagheri, Regioselective Oxidations of Primary Alcohols in 1,4-Diols, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4806–4808; g) R. Rathore, P.S. Vankar, S. Chandrasekaran, Substituent Directed Oxidative Cyclisation with Cetyltrimethylammonium Permanganate: A General Approach to the Synthesis of γ - and δ -Lactones, *Tetrahedron Letters* **1986**, *27(34)*, 4079–4082; h) M.-D. Wang, S. Calet, H. Alper, Regiospecific Carbonylation and Ring Expansion of Thietanes and Oxetanes Catalysed by Cobalt and/or Ruthenium Carbonyls, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 20–21; i) H. Hebri, E. Duñach, J. Périchon, SmCl_3 -catalysed

- Electrosynthesis of γ -Butyrolactones from 3-Chloroesters and Carbonyl Compounds, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 499–500; j) C. Arnoldi, A. Citterio, F. Minisci, Electron-transfer Processes: Metal Salt Catalysed Oxidation of Olefins by Peroxydisulphate, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1983**, 531–541; k) C. Giordano, A. Belli, F. Casgrande, G. Guglielmetti, Electron-Transfer Processes. New Synthesis of γ -Lactones by Peroxydisulfate Oxidation of Aliphatic Carboxylic Acids in the Presence of Olefins, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3149–3151; l) G. Midgley, C. Barry Thomas, Factors governing Product Distribution in the Oxidation of Alkenes by Manganese(III) Acetate in Acetic Acid and Acetic Anhydride, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1984**, 1537–1544; m) J.B. Bush, Jr., H. Finkbeiner, Oxidation Reactions of Manganese(III) Acetate. II. Formation of γ -Lactones from Olefins and Acetic Acid, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5903–5905; n) E.I. Heiba, R.M. Dessau, W.J. Koehl, Jr., Oxidation by Metal Salts. IV. A New Method for the Preparation of γ -Lactones by the Reaction of Manganic Acetate with Olefins, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5905–5906; o) E.I. Heiba, R.M. Dessau, P.G. Rodewald, Oxidation by Metal Salts. X. One-Step Synthesis of γ -Lactones from Olefins, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7977–7981; p) E.I. Heiba, R.M. Dessau, Oxidation by Metal Salts. VIII. The Decomposition of Ceric Carboxylates in the Presence of Olefins and Aromatic Hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 995–999; q) B. Giese, T. Haßkerl, U. Lüning, Synthese von γ - und δ -Lactonen über radikalische CC-Verknüpfung, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 859–861.
- [182] a) S. Bonsignore, E. Dalcanale, T. Martinengo, A new facile synthesis of 2-Alkylcyclopent-2 enones, *Synth. Commun.* **1988**, *18(18)*, 2241–2249; b) M.S. Kharasch, P.S. Skell, P. Fischer, Reactions of Atoms and Free Radicals in Solution. XII. The Addition of Bromo Esters to Olefins, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1055–1059; c) T. Nakano, M. Kayama, H. Matsumoto, Y. Nagai, Free Radical Addition of α -Bromocarboxylic Acids to Olefins Leading to γ -Butyrolactones, *Chem. Lett.* **1981**, 415–418; d) siehe experimentellen Teil Kap. 6.3.4, S. 139; e) G.I. Nikishin, V.D. Vorob'ev, A.D. Petrov, Free-Radical Addition of Alcohols do Acrylic Acid and its Methyl Ester, *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **1961**, *136*, 55–58; f) E.I. Heiba, R.M. Dessau, P.G. Rodewald, Oxidation by Metal Salts. X. One-Step Synthesis of γ -Lactones from Olefins, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7977–7981.
- [183] T. Nakano, M. Kayama, Y. Nagai, Free Radical Addition of 2-Bromoalkanoic Acids to Alkenes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 1049–1052 vgl. Zitat 5.
- [184] Zur Umsetzung des in [182b] intermediär entstehenden 4-Bromdecansäureesters siehe auch S. Tsuboi, K. Muranaka, H. Fujita, K. Seko, A. Takeda, Silica Gel-promoted γ -Lactonization of γ -Halo Esters; *Heterocycles* **1984**, *21(2)*, 602.
- [185] a) W.R. Thiel, Neue Wege zu Wasserstoffperoxid: Alternativen zu etablierten Prozessen?, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3349–3351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*,

- 3157–3158; b) A.P. Gelbein, Musings on hydrogen peroxide, *Chemtech* **1998**, *12*, 1–2.
- [186] M. Kirihara, Y. Ochiai, S. Takizawa, H. Takahata, H. Nemoto, Aerobic oxidation of α -hydroxycarbonyls catalysed by trichlorovanadium: efficient synthesis of α -dicarbonyl compounds, *Chem. Commun.* **1999**, 1387–1388.
- [187] K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, A "Green" Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexenes with 30 Percent Hydrogen Peroxide, *Science* **1998**, *281*, 1646–1647.
- [188] a) K. Kaneda, T. Yamashita, T. Matsushita, K. Ebitani, Heterogeneous Oxidation of Allylic and Benzylic Alcohols Catalyzed by Ru-Al-Mg Hydrotalcites in the Presence of Molecular Oxygen, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1750–1751; b) K. Matsushita, K. Ebitani, K. Kaneda, Highly efficient oxidation of alcohols and aromatic compounds catalysed by the Ru-Co-Al hydrotalcite in the presence of molecular oxygen, *Chem. Commun.* **1999**, 265–266; c) T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura, Palladium(II)-Catalysed Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones by Molecular Oxygen, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6750–6755.
- [189] a) K. Sato, M. Aoki, J. Takagi, R. Noyori, Organic Solvent- and Halide-Free Oxidation of Alcohols with Aqueous Hydrogen Peroxide, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12386–12387.
- [190] a) Anonymus, Chlorine demand still high, *Chemistry in Britain* 1999, *5*, 16; b) B. Hileman, D. Hanson, Curbs on chlorine sought: EPA plan outrages chemical makers, *Chem. Engn. News* 07.02.1994, 4–5; zur Auseinandersetzung von EPA und dem Chlorine Chemistry Council über den Grenzwert von Chloroform im Abwasser siehe [190d] c) M. McCoy, Unions and industry cooperate, hesitantly, on future of chlorine, *Chem. Engn. News* 23.11.1998, 26; d) T. Reichhardt, Chlorine industry says EPA rules ignore good science, *Nature* **1999**, *399*, 718; e) K. Naumann, Influence of Chlorine Substituents on Biological Activity of Chemicals, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341(5)*, 417–435; f) D. Henschler, Toxikologie chlororganischer Verbindungen: Der Einfluß von Chlorsubstituenten auf die Toxizität organischer Moleküle, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim [u.a.], **1994**, ISBN 3-527-29262-4; g) K. Naumann, Chlorchemie der Natur, *Chemie in unserer Zeit* **1993**, *1*, 32–41; h) G.W Gribble, Naturally Occuring Organohalogen Compounds, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 141–152; i) S.A. Tittlemier, M. Simon, W.M. Jarman, J.E. Elliott, R.J. Norstrom, Identification of a novel C₁₀H₆N₂Br₄Cl₂ heterocyclic compound in seabird eggs. A bioaccumulating marine natural product?, *Environmental Science & Technology* **1999**, *33(1)*, 26–33; j) G.D. Crouse, Pesticide leads form nature, *Chemtech* **1998**, *11*, 36–45; k) K. Monde, H. Satoh, M. Nakamura, M. Tamura, M. Takasugi, Organochlorine compounds from a terrestrial higher plant: Structures and origin of chlorinated

- orcinol derivatives from diseased bulbs of *Lilium maximowiczii*, *Journal of Natural Products* **1998**, *61*(7), 913–921.
- [¹⁹¹] a) M.K. Stern, B.K. Cheng, J. Clark, Eliminating chlorine in the Synthesis of aromatic amines: new routes which utilize nucleophilic aromatic substitution for hydrogen, *New J. Chem.* **1996**, *20*, 259–268; b) M.K. Stern, B.K. Cheng, Amination of Nitrobenzene via Nucleophilic Aromatic Substitution for Hydrogen: Direct Formation of Aromatic Amide Bonds, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6883–6888; c) M.K. Stern, B.K. Cheng, F.D. Hileman, J.A. Allman, A New Route to 4-Aminodiphenylamine via Nucleophilic Aromatic Substitution for Hydrogen: Reaction of Aniline and Azobenzene, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5627–5632; d) D.L. Boger, H. Zarrinmayeh, Regiocontrolled Nucleophilic Addition to the Selectively Activated p-Quinone Diimines: Alternative Preparation of a Key Intermediate Employed in the Preparation of the CC-1065 Left-Hand Subunit, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1379–1390.
- [¹⁹²] T. Pöpken, S. Steinigeweg, J. Gmehling, Synthesis and Hydrolysis of Methyl Acetate by Reactive Distillation Using Structured Catalytic Packings: Experiments and Simulation, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1566–1574.
- [¹⁹³] A. Perosa, M. Selva, P. Tundo, F. Zordan, Alkyl Methyl Carbonates as Methylating Agents. The *O*-Methylation of Phenols, *Synlett* **2000**, 272–274.
- [¹⁹⁴] a) K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, R. Noyori, A Practical Method for Epoxidation of Terminal Olefins with 30% Hydrogen Peroxide under Halide-Free Conditions, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8310–8311; b) K. Sato, Nagoya University, Japan, persönliche Mitteilung.
- [¹⁹⁵] Aldrich Katalog Handbuch Feinchemikalien und Laborgeräte **2000-2001**.
- [¹⁹⁶] U. Linker, Funktionalisierung ungesättigter Fettsäuren durch radikalische C,C-Verknüpfungsreaktionen, Dissertation, Universität Oldenburg **1991**, S.122.
- [¹⁹⁷] F. Asinger, K. Halcour, Über die Einwirkung von elementarem Schwefel und Schwefelwasserstoff auf Acetophenon oder Propiophenon in Gegenwart von Aminen oder Ammoniak, *Monatsh. Chem.* **1963**, *94*, 1029–1046.
- [¹⁹⁸] Y. Ozaki, A. Kubo, K. Okamura, S.-W. Kim, A new method for the preparation of michael adducts and cyclic enones using lithium chloride-hexamethylphosphoramide system, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* **1995**, *43*(5), 734–737.
- [¹⁹⁹] a) T.-S. Li, Z.-H. Zhang, Y.-J. Gao, A Rapid Preparation of Acylals of Aldehydes Catalysed by Fe³⁺-Montmorillonite, *Synthetic Communications* **1998**, *28*(24), 4665–4671; b) Vorschlag von der Firma Süd-Chemie, München.
- [²⁰⁰] a) U.R. Bapat, P.P. Manjrekar, B.D. Hosangadi, Synthesis of isomeric 6-acetyl-3,5-diaryl-2-and 3-cyclohexen-1-ones, *Indian Journal of Chemistry* **1989**, 810–813; b)

F. Kröhnke, The Specific Synthesis of Pyridines and Oligopyridines; *Synthesis* **1976**, 1-24.

- ^[201] a) G. Pfister, J. Bonastre, N° 342. – Étude polarographique de quelques méthylbenzophénones, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 2053–2058; b) D.J. Reiding, W.Th. Nauta, Synthesis of substituted benzophenones by a direct condensation of substituted benzoic acids with benzene in the presence of aluminium chloride, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1961**, 80, 399–402; c) A. Fischer, A. Grigor, J. Packer, J. Vaughan, Dissociation Constants of the Conjugate Acids of Substituted Benzyl Phenyl Ketones and of Alkyl-substituted Benzophenones, *J. Amer. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4208–4210; d) B. Baddeley, The Isomerisation of some Aromatic Ketones with Aluminium Chloride, *J. Chem. Soc.* **1944**, 232–236.

