

6.9 Reppe-Carbonylierungen

Es ist die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -katalysierte *Carbonylierung* von Alkenen und Alkinen bei gleichzeitiger *Addition H-acider Moleküle* unter Bildung von *Carbonsäuren, -estern* oder *-amiden* (je nach Reaktionspartner). Als Beispiel wird die Synthese von Acrylsäureestern (wichtig für Polyacrylate) aus Ethin mit CO/ROH demonstriert (vgl. Abb. 75).

Die einzelnen Reaktionsschritte:

- ⇒ Generierung des Katalysators durch oxidative Addition von HX an $\text{Ni}(\text{CO})_4$
- ⇒ Alkin-Addition zum Hydrido- η^2 -Alkin-Komplex
- ⇒ β -Addition zum σ -Alkenyl-Komplex
- ⇒ CO-Addition und -Insertion zum β -ungesättigten Acyl-Komplex
- ⇒ Eliminierung von Säure (bzw. Ester oder Amid) und Katalysator

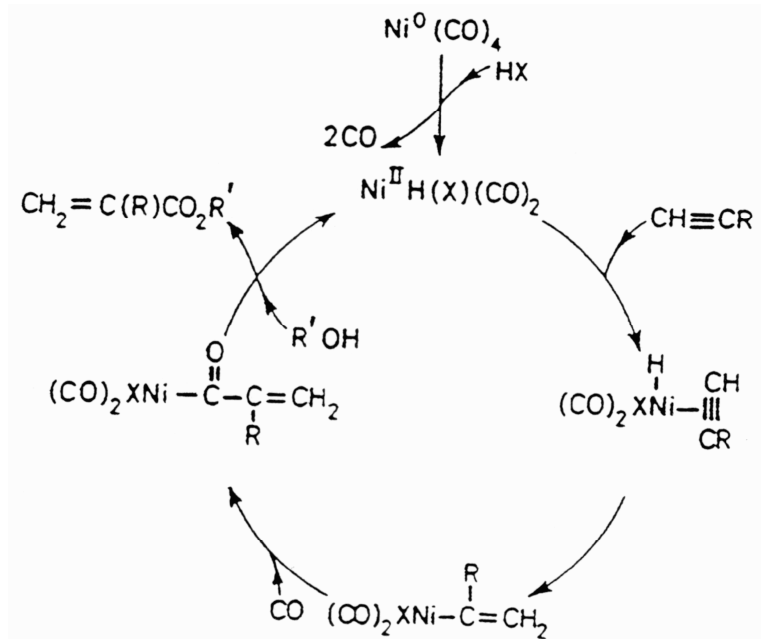


Abb. 75. Katalysezyklus für Reppe-Carbonylierung am Beispiel von Acrylsäureestern.

6.10 Homologisierungsreaktionen

Wegen der knappen Erdöl-, aber reichen Kohleresourcen sind Bestrebungen im Gange, den C_1 -Baustein Methanol (aus Synthesegas darstellbar) in „hydroformylierungsanaloger“ Weise zu *homologisieren*; die jeweiligen Reaktionsschritte ähneln sich sehr.

6.10.1 Ethylenglykol-Synthese

Es ist die *Hydroformylierung* von *Formaldehyd*, aus Methanol gewonnen, und wird bei Monsanto seit 1983 als Pilotprojekt durchgeführt; wegen des hohen Bedarfs als Frostschutzmittel und Polyester-Baustein besteht großes Interesse.

Die einzelnen Reaktionsschritte (vgl. Abb. 76):

- ⇒ Generierung des Katalysators $\text{HRh}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$
- ⇒ Addition von Formaldehyd zum $\eta^2\text{-H}_2\text{C=O}$ -Komplex
- ⇒ β -Addition zum Hydroxymethyl-Komplex
- ⇒ CO-Addition und -Insertion zum β -Hydroxyacyl-Komplex
- ⇒ Oxidative Addition von H_2 und reduktive Eliminierung des Hydroxyaldehyds
- ⇒ Weitere Reduktion mit H_2 zum Ethylenglykol (vgl. Abb. 76).

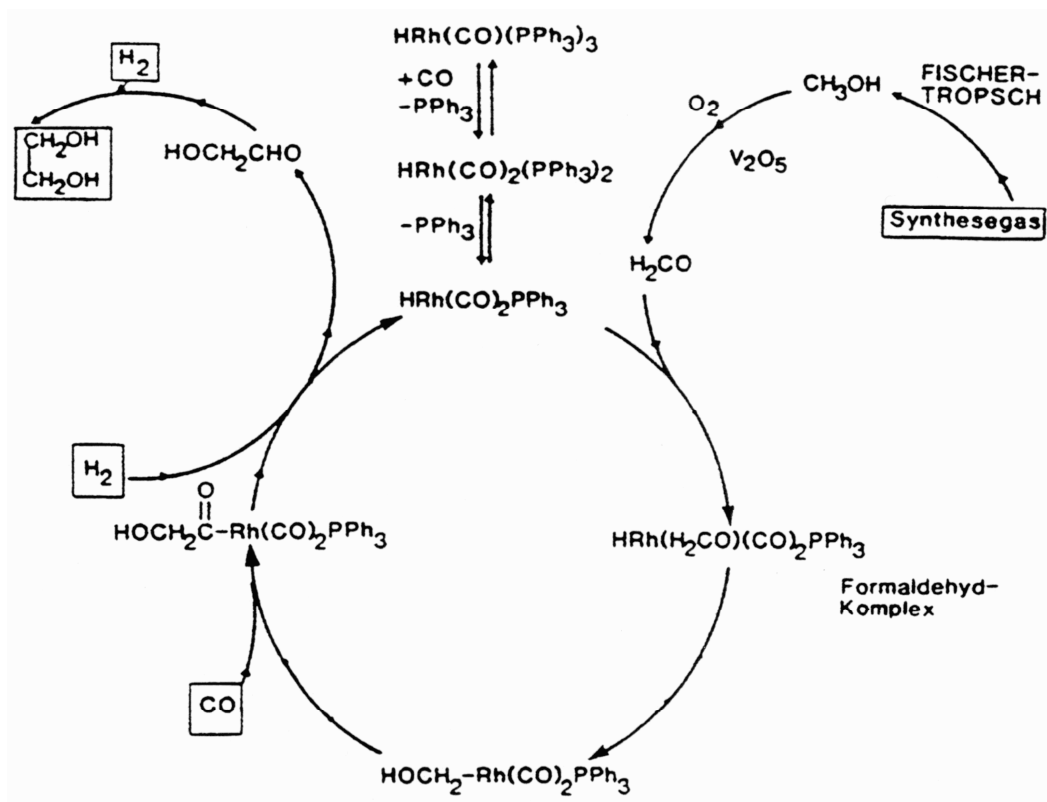


Abb. 76. Katalysezyklus für die Ethylenglykol-Synthese (Monsanto).

6.10.2 Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure

Das *Monsanto-Essigsäure-Verfahren* arbeitet mit Rh-Katalysatoren und Iodid-Zusätzen (Abb. 77).

Die einzelnen Reaktionsschritte:

- ⇒ Generierung und oxidative Addition von Methyljodid
- ⇒ CO-Addition und -Insertion zum Acetyl-Komplex
- ⇒ Eliminierung von Acetyljodid (weiter zu Essigsäure durch Hydrolyse) und Katalysator

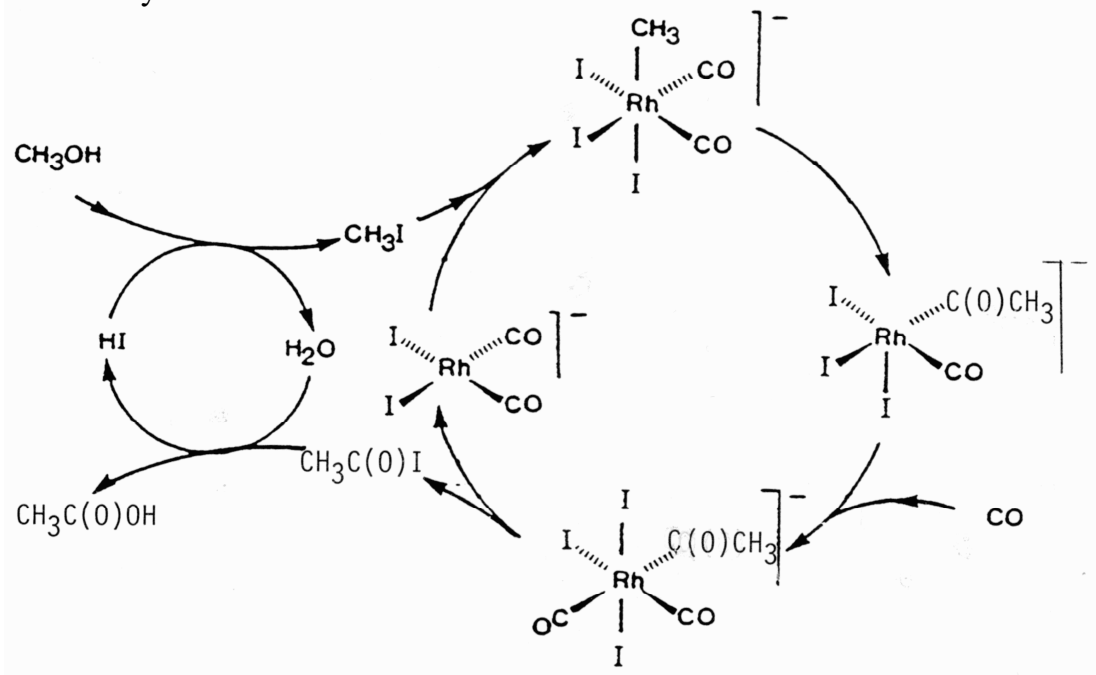


Abb. 77. Katalysezyklus für die Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure (Monsanto).

6.11 Alken-Metathese

Es ist formal der C=C-Bindungsbruch in unsymmetrischen Alkenen und das statistische bzw. eigentlich *gezielte* Zusammenfügen der Alkylden-Einheiten zu symmetrischen Alkenen:



Typische Katalysatoren sind:

MoO ₃ /Al ₂ O ₃	Heterogen-Katalyse	1960
WCl ₆ /EtOH/Et ₂ AlCl	Homogen-Katalyse	1967

Bei homogenkatalytischer Reaktionsführung spielen vmtl. intermediäre *Carben-Komplexe* eine Rolle, die durch α -Eliminierung entstehen können

und mit koordinierten Alkenliganden über *Metallacyclobutane* weiterreagieren (*Chauvin-Mechanismus*, der durch *Casey's* Carben-Reaktionen mit Alkenen (1974) unterstützt wird; vgl. Abb. 78).

Die einzelnen Reaktionsschritte:

- ⇒ Carben-Generierung durch α -Eliminierung
- ⇒ Alken-Addition zum π -Alken-Komplex
- ⇒ Metallacyclobutan-Intermediat, Ringöffnung zu neuen Carben- und Alken-Liganden
- ⇒ Alken-Dissoziation und erneute Alken-Addition

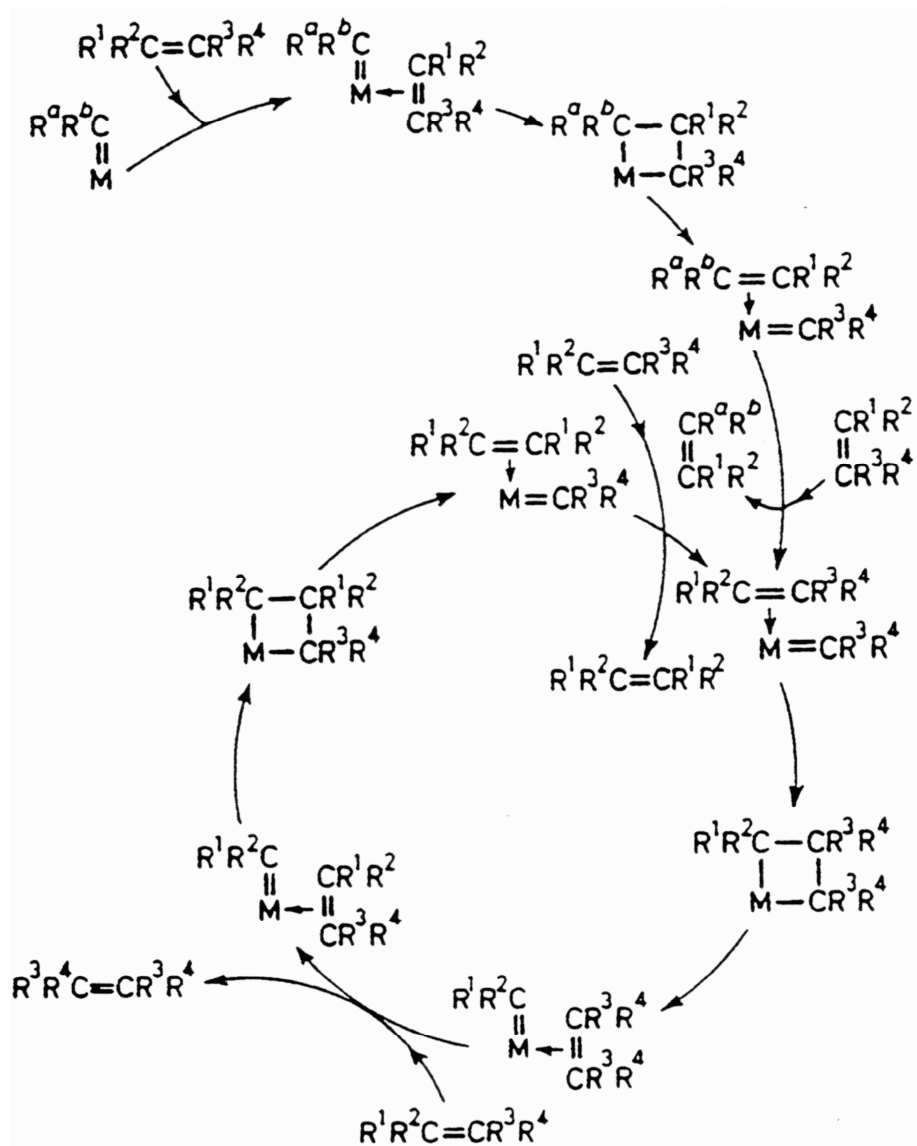
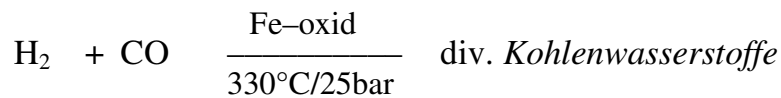


Abb. 78. Katalysezyklus für die Alken-Metathese-Reaktion.

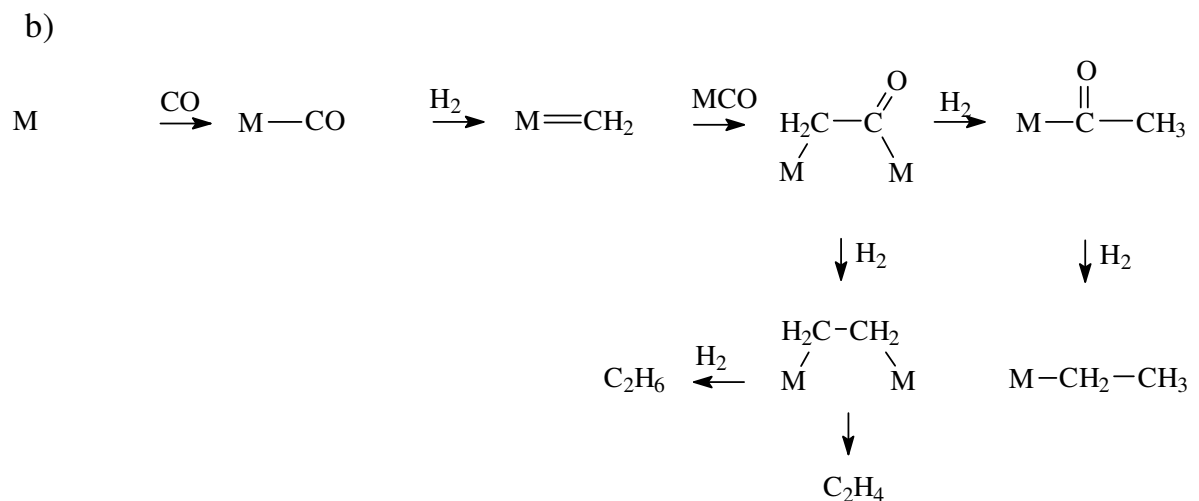
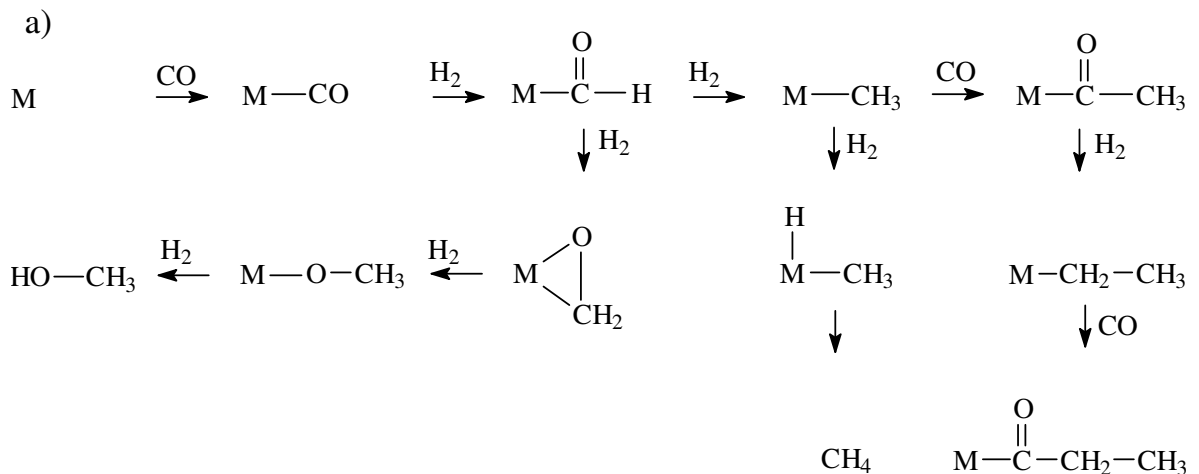
6.12 Fischer-Tropsch-Synthesen (C₁-Chemie)

Eigentlich handelt es sich um die *reduktive Oligo- bzw. Polymerisation* von *Kohlenmonoxid CO* mit *H₂*, die beide als Synthesegas aus Erdöl, Erdgas oder Kohle d.h. durch Kohlevergasung (Konvertierung von Kohle in Kohlenwasserstoffe bzw. CHO-Produkte, vgl. auch Kap. 6.10) zugänglich sind.

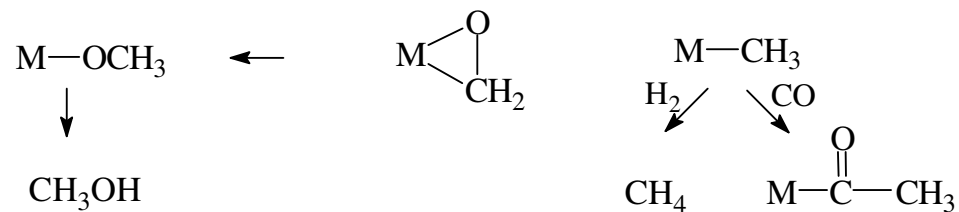
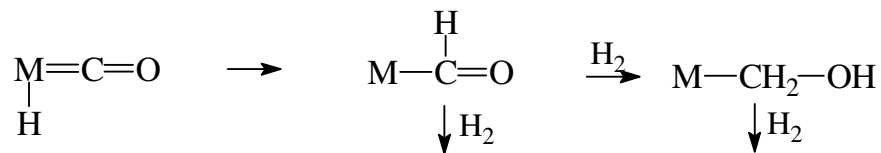
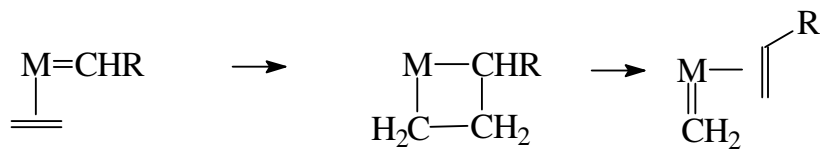
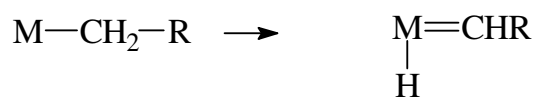
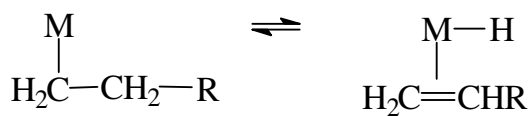
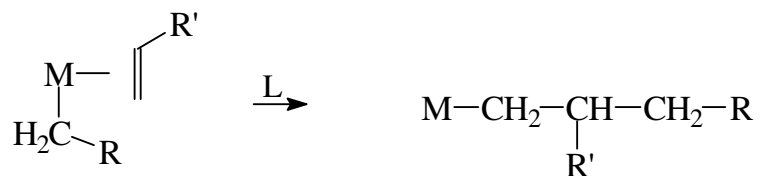
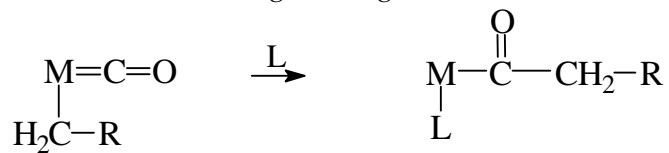
Das SASOL-Verfahren (Südafrika, reichlich Kohle) arbeitet heterogenkatalytisch:



Mechanistische Vorstellungen schließen sowohl intermediäre *η¹-Formyl-Komplexe* (a) als auch intermediäre *Carben-Komplexe* (b) ein, die jeweils schrittweise weiter hydriert werden:



Zur Veranschaulichung des o.g. Schemas:



7. Literatur

Zwischen 1970 und 1990 ist eine größere Zahl von Text- und Lehrbüchern unterschiedlicher Qualität und Quantität über die Organometallchemie im allgemeinen und über die von Übergangsmetallen im besonderen erschienen; sie wurden aufmerksam studiert und werden nachstehend aufgeführt. Von diesen muss der „Salzer/Elschenbroich“, der in Form und Inhalt Maßstäbe gesetzt hat, für den an der allgemeinen Organometallchemie Interessierten besonders hervorgehoben werden. Ihr Werk diene deshalb als Vorbild für die formale Gestaltung des vorliegenden Textbuches, das zwar „nur“ den *Übergangsmetallen* gewidmet ist, aber neben den *rein organischen auch einige anorganische*, weil sehr verwandte Komplexliganden behandelt. Demnächst erscheint eine lang erwartete Neuauflage dieses Standardwerks von Elschenbroich als alleinigem Autor.

7.1 Allgemeine Übersicht und Historische Entwicklung

1. J. S. Thayer, Adv. Organomet. Chem. 13 (1975) 1: *Organosilicon Chemistry, A Historical Perspective*.
2. J. S. Thayer, Academic Press, New York (1984): *Organometallic Compounds and Living Organisms*.
3. P. J. Craig (Ed.), Longman, Harlow (1986): *Organometallic Compounds in the Environment, Principles and Reactions*.
4. G. W. Parshall, Organometallics 6 (1987) 687: *Trends and Opportunities for Organometallic Chemistry in Industry*.
5. J. S. Thayer, Verlag Chemie, Weinheim (1988): *Organosilicon Chemistry – An Overview*.
6. W. A. Herrmann, Comments Inorg. Chem. 7 (1988) 73: *Low and High Oxidation States in Organometallic Chemistry*; Angew. Chem. 100 (1988) 1269: *Organometallchemie in hohen Oxidationsstufen, eine Herausforderung – das Beispiel Rhenium*; Kontakte (Darmstadt) 1988, 3: *Metallorganische Chemie: Stationen, Standorte, Richtungen*.

7.2 Ausführliche Nachschlagwerke

7. J. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel; Pergamon Press, Oxford (1995): *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 1-14.
8. G. W. Wilkinson, R. D. Gillard, J. E. McCleverty; Pergamon Press, Oxford (2003): *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 1-10.
9. J. Buckingham (Ed.); Chapman and Hall, London (1995): *Dictionary of Organometallic Compounds*, 2. ed., Vol. 1-6.
10. F. R. Hartley, S. Patal, Wiley, New York (1982 – 1986): *The Chemistry of the Metal-Carbon-Bond*, Vol. 1-4.

11. *Römpp Chemielexikon* (Hrsg. J. Falbe, M. Regitz), Thieme, Stuttgart (1989 – 1992), Bd. 1-6.

7.3 Allgemeine Lehrbücher

12. I. Wender, P. Pino; Wiley, New York (1968, 1977): *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol. 1 + 2.
13. K. F. Purcell, J. C. Kotz; W. B. Saunders, Philadelphia (1977): *Inorganic Chemistry*.
14. A. Nakamura, A. Tsutsui; Wiley, New York (1980): *Principles and Applications of Homogeneous Catalysis*.
15. C. Masters; Chapman and Hall, London (1981): *Homogeneous Transition-Metal Catalysis – A Gentle Art*.
16. F. A. Cotton, G. Wilkinson; Verlag Wiley, New York (1999): *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. ed.
17. S. G. Davies; Pergamon Press, Oxford (1982): *Organotransition Metal Chemistry: Application to Organic Synthesis*.
18. N. N. Greenwood, A. Earnshaw; Pergamon Press, Oxford (1985): *Chemistry of the Elements*.
19. A. F. Hollemann, E. Wiberg; Walter de Gruyter, Berlin (1995): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 91. – 100. Aufl.
20. I. Haiduc, J. J. Zuckerman; Walter de Gruyter, Berlin (1985): *Basic Organometallic Chemistry*.
21. C. M. Lukehart; Brooks/Cole, Monterey (1985): *Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*.
22. A. J. Pearson; Wiley, New York (1985): *Metallo-Organic Chemistry*.
23. A. Yamamoto; Wiley, New York (1986): *Organotransition Metal Chemistry*.
24. J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke; University Science Book, Mill Valley (1987): *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2. Ed.
25. P. Powell; Methuen, London (1987): *Principles of Organometallic Chemistry*, 2. Ed.
26. J. E. Huheey; Walter de Gruyter, Berlin (1988): *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*.
27. R. H. Crabtree; Wiley, New York (1988): *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*.
28. C. Elschenbroich, A. Salzer; B. G. Teubner, Stuttgart (1988): *Organometallchemie – eine kurze Einführung*, 2. Aufl.
29. C. Elschenbroich, A. Salzer; Verlag Chemie, Weinheim (1989): *Organometallics – A Concise Introduction*.

7.4 Spezialbücher

30. C. A. McAuliffe, W. Levason, Elsevier, Amsterdam (1979): *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*.
31. A. Müller, E. Diemann, Verlag Chemie, Weinheim (1981): *Transition Metal Chemistry – Current Problems of General, Biological and Catalytical Relevance*.
32. H. Fischer, F. R. Kreißl, U. Schubert, P. Hofmann, K. H. Dötz, K. Weiss, Verlag Chemie, Weinheim (1984): *Transition Metal Carbene Complexes*.
33. T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo; Wiley, New York (1985): *Orbital Interactions in Chemistry*.
34. H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, Verlag Chemie, Weinheim (1988).
35. W. A. Nugent, Wiley, New York (1988): *Metal-Ligand Multiple Bonds – The Chemistry of Transition Metal Complexes Containing Oxi, Nitrido, Imido, Alkylidene or Alkylidene Ligands*.
36. F. A. Cotton, Wiley, New York (1990): *Chemical Applications of Group Theory*, 3. Ed.
37. S. Komiyama, Wiley, Chichester (1997): *Synthesis of Organometallic Compounds: A Practical Guide*.
38. A. Togni, R. L. Halterman, Wiley, Weinheim, Vol. 1 + 2 (1998): *Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications*.
39. B. Cornils, W. A. Herrmann, Wiley, Weinheim (2000): *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*.

7.5 Fortschrittsberichte/Übersichten

In den folgenden Fachzeitschriften (die mit * gekennzeichneten wenden sich an eine breitere Basis) werden regelmäßig^r bzw. unregelmäßig^u interessante und ausgezeichnete *Zusammenfassungen und Fortschrittsberichte* über so wichtige Themenbereiche der anorganischen und metallorganischen Komplexchemie, wie sie hier behandelt wurden, publiziert. Diese Aufsätze sollen hier nicht gesondert aufgeführt werden, können aber bei Interesse sehr rasch beim Durchblättern der jeweiligen Jahresregister aufgefunden werden:

Accounts of Chemical Research^u

Advances in Organometallic Chemistry^r

Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry^r

Angewandte Chemie^u

Chemical Review^u
Chemical Society Reviews^u
Chemie in unserer Zeit^u
Chemistry, A European Journal^u
Comments on Inorganic Chemistry^r
Coordination Chemistry Reviews^r
Journal of Chemical Education^{*}
Journal of Organometallic Chemistry^{u/r}
Nature^{*}
Naturwissenschaften^{*}
Organometallic Chemistry (Specialist Periodical Report, ab 1971)^r
Organometallics^{u/r}
Polyhedron^r
Progress in Inorganic Chemistry^r
Pure and Applied Chemistry^u
Science^{*}
Structure and Bonding^r
Tetrahedron^u
Topics in Current Chemistry^u
Topics in Stereochemistry^u