

INAUGURAL – DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich – Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht – Karls – Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Stephan Flicker
aus Mannheim
Tag der mündlichen Prüfung: 21-11-2003

Metallorganische Katalyse in überkritischem Wasser

Gutachter:

Prof. Dr. Eckhard Dinjus

Prof. Dr. Peter Comba

Für Annette.

Du weißt, was Du mir bedeutest.

Der präparative Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2000 bis Dezember 2002 am Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Chemisch-Physikalische Verfahren, unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. Dinjus sowie Herrn Dr. O. Walter angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. E. Dinjus für die Überlassung des interessanten Themas und Herrn Dr. O. Walter für die stets gute Betreuung und Unterstützung, die das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglichten.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

.....

Stephan Flicker

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden grundlegende Untersuchungen zum Synthesepotential von überkritischem Wasser (SCW, $p > 250$ bar, $T > 374$ °C) bei metallorganischen Reaktionen durchgeführt. Besonderer Wert wird dabei auf bisher wenig bis gar nicht beachtete Eigenschaften des überkritischen Wassers (z.B.: hohe Raum-Zeit-Ausbeuten oder sein ausgezeichnetes Lösevermögen für gasförmige Substanzen) gelegt.

Um effektive Synthesestrategien aufbauen zu können, ist es wichtig, eine klare mechanistische Vorstellung über die ablaufende Reaktion zu besitzen. Daher wird in dieser Arbeit großer Wert auf die Aufklärung der Mechanismen der untersuchten Reaktionen gelegt.

Um das Potential von SCW hinsichtlich gleichzeitiger Löslichkeit von organischen Stoffen, Gasen und Präkatalysatoren sowie Beschleunigung von Reaktionen voll ausschöpfen zu können, wird die Hydroformylierung von Alkenen mit diversen kobalt- bzw. rhodiumhaltigen Präkatalysatoren untersucht. Die benötigte Reaktionszeit wird dabei stark verkürzt. Die Produktverteilung und der Einfluß der Substrate darauf werden im Detail untersucht.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Cyclotrimerisierung von mono- und disubstituierten Acetylenen in SCW unter Aspekten wie der Variation der Acetylene oder des Katalysatorsystems von kobalt- auf rutheniumhaltige Katalysatorvorstufen. Dabei wird besonderer Wert auf die Erklärung ihrer unterschiedlichen Reaktivität und den Vergleich der Produktverteilungen mit Ergebnissen aus analogen Umsetzungen in organischen Solventien gelegt. Die bei diesen Reaktionen auftretenden stabilen metallorganischen Komplexverbindungen werden nachgewiesen und charakterisiert.

Außerdem wird die Übergangsmetallkatalysierte Metathese untersucht und die organische Produktverteilung verschiedener Metathese-Präkatalysatoren aufgeklärt und verglichen.

Die in der Hydroformylierung intermediär auftretenden Metall-Hydrid-Bindungen sind unter den Bedingungen des überkritischen Wassers nicht stabil und führen zur Zersetzung der verwendeten Katalysatorsysteme. Dagegen erweisen sich die bei der Alkenmetathese und der Cyclotrimerisierung eingesetzten Katalysatoren als stabil, bei der Cyclotrimerisierung mono-substituierter Acetylene können zusätzlich metallorganische Zwischenprodukte aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden.

Organometallic catalysis in supercritical water

Abstract

In this work, basic examinations on the synthetic potential of supercritical water (SCW, $p > 250$ bar, $T > 374$ °C) in organometallic reactions are carried out. The main attention focuses on little or not yet noticed properties of supercritical water (e.g.: high space-time-yield or its excellent solubility for gaseous substances).

A clear mechanistic idea of the ongoing reaction is important for an efficient synthetic strategy. Hence, a special attention in this work lies on the explanation of the mechanisms of the examined reactions.

To use the full potential of SCW with regard to the solubility of gases, organic compounds and precatalysts and the increase in the reaction speed, the hydroformylation of alkenes with various precatalysts containing cobalt or rhodium as the centre metal is examined. The necessary reaction time is strongly reduced. The product distribution and the influence of the substrates on it is examined in detail.

Another main topic of this work is the cyclotrimerization of mono- and disubstituted alkynes in SCW under aspects like variations of the alkynes or the catalytic system from cobalt- to ruthenium-containing precatalysts. The main attention lies on the explanation of their different reactivity and the comparison of the product distribution with the one from analogous reactions in organic solvents. The stable organometallic compounds occurring in these reactions are detected and characterised.

The transition metal catalysed metathesis is examined as well. The organic product distribution of different metathesis precatalysts is analysed and compared.

The metal-hydrogen-bonds appearing intermediately in the hydroformylation are not stable under the conditions of supercritical water and therefore lead to the decay of the catalytic systems used. On the other hand, the precatalysts used in alkene metathesis and in the cyclotrimerization are stable, in case of the cyclotrimerization of monosubstituted alkynes additional organometallic intermediates of the reaction cycle can be isolated from the reaction mixture.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	5
2. Physikalische Eigenschaften von Wasser	7
3. Kenntnisstand	12
4. Aufgabenstellung	17
5. Ergebnisse und Diskussion	19
5.1. Hydroformylierung	19
5.1.1. Die Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR).....	20
5.1.2. Katalyse in SCW.....	21
5.1.2.0. Apparatur.....	21
5.1.2.1. Hydroformylierung von Cyclohexen und 1-Hexen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	21
5.1.2.2. Hydroformylierung von 1-Okten mit $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{n-Bu})_3)_2$	28
5.1.2.3. Hydroformylierung von 1-Okten mit Formaldehyd.....	29
5.1.2.4. Hydroformylierungsversuch an Aromaten mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	29
5.1.2.5. Hydroformylierung von Cyclohexen und 1-Hexen mit $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	30
5.1.2.6. Hydroformylierung von 1-Okten mit $[\text{L}_x(\text{CO})_y\text{Rh}(\mu\text{-S-}^t\text{Bu})]_2$	32
5.1.2.7. Hydroformylierung von 1-Okten mit anderen Präkatalysatoren.....	38
5.2. Isomerisierung / Deuterierung	39
5.3. Alkinmetathese	47
5.4. Alkenmetathese	52
5.5. Cyclotrimerisierung	58
5.5.1. mit Kobaltkatalysatoren.....	58
5.5.2. mit Rutheniumkatalysatoren.....	61
5.5.3. Katalyse in SCW.....	62
5.5.3.1. Cyclotrimerisierung mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$	62
5.5.3.2. Cyclotrimerisierung mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$	77
6. Zusammenfassung und Ausblick	87
7. Experimenteller Teil	93
7.1. Hydroformylierung	95
7.1.1. Synthese der Präkatalysatoren.....	95
7.1.1.1. $[(\text{dppe})\text{Rh}(\mu\text{-S-}^t\text{Bu})]_2$ (1).....	95
7.1.1.2. $[(\text{dppb})\text{Rh}(\mu\text{-S-}^t\text{Bu})]_2$ (2).....	95

7.1.2. Katalyse.....	96
7.1.2.0. Apparatur.....	96
7.1.2.1. Hydroformylierung von Cyclohexen und 1-Hexen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Präkatalysator....	97
7.1.2.2. Hydroformylierung von Cyclohexen und 1-Hexen mit $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ als Präkatalysator...	99
7.1.2.3. Hydroformylierung von 1-Okten mit anderen Präkatalysatoren.....	100
7.2. Isomerisierung / Deuterierung.....	102
7.2.1. Isomerisierung / Deuterierung von 1-Deken.....	102
7.2.2. Isomerisierung / Deuterierung von 1-Deken mit H_2 -Vordruck.....	105
7.3. Alkinmetathese.....	107
7.3.1. Reaktionen terminaler und interner Alkine mit d^6 -Übergangsmetallen und elektronenarmen Phenolen.....	107
7.4. Alkenmetathese.....	108
7.4.1. Katalyse.....	108
7.5. Cyclotrimerisierung.....	110
7.5.1. Synthese der Präkatalysatoren.....	110
7.5.1.1. $(\text{CpCOOH})\text{Co}(\text{CO})_2$ (3).....	110
7.5.1.2. $(\text{Me}_4\text{CpCOOH})\text{Co}(\text{CO})_2$ (4).....	111
7.5.2. Cyclotrimerisierung von Alkinen.....	111
7.5.2.1. Ergebnisse der Alkin-Umsetzungen mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ als Präkatalysator.....	112
7.5.2.2. Ergebnisse der Alkin-Umsetzungen mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$ als Präkatalysator.....	114
7.5.2.3. Ergebnisse der Alkin-Umsetzungen mit anderen Präkatalysatoren.....	115
8. Kristallographischer Anhang.....	117
9. Literatur.....	121
10. Dank.....	129

Liste der verwendeten Abkürzungen:

Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonat
anthrphos	1,8-Bis(diphenylphospino)anthracen
Alox II	Aluminiumhydroxid mit 3 Gewichts-% Wasser
Bu	Butyl
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CHCl ₃	Trichlormethan
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
Cp*H	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien
CpCOOH	Cyclopentadiencarbonsäure
CpCo	Cyclopentadienylcobalt
Cpon	disubstituiertes Cyclopentadienylcobalt[η^4 -cyclopentadienon]
CpCo(CO) ₂	Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl
d	Tage
DK	Dielektrizitätskonstante
dppb	1,4-Bis(diphenylphosphino)butan
dppe	1,4-Bis(diphenylphosphino)ethan
Et	Ethyl
eq.	Mol-Äquivalente
GC/MS	Gaschromatographie, gekoppelt mit einem massenselektiven Detektor
Grubbs	Bis(tricyclohexylphosphin)benzylidenrutheniumdichlorid
Grubbs-NHC	Tricyclohexylphosphin[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden][benzyliden]rutheniumdichlorid
h	Stunden
ⁱ Pr	Isopropyl
Kap.	Kapitel
KOH	Kaliumhydroxid
Me	Methyl
MeOH	Methanol

Me ₃ Si	Trimethylsilyl
Me ₄ CpCOOH	2,3,4,5-Tetramethylcyclopenta-1.3-dien-carbonsäure
min	Minuten
RT	Raumtemperatur
SCW	überkritisches Wasser
SCWO	Oxidation in überkritischem Wasser
Smp.	Schmelzpunkt
^t Bu	Tertiärbutyl
Tab.	Tabelle
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turn-over-Frequency (mol Produkt / mol Katalysator * h)
TON	Turn-over-Number (mol Produkt / mol Katalysator)
tpp	Triphenylphosphin
tppts	(Triphenylphosphintrisulfonat)natrium
triphos	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan
VE	Valenzelektronen
vgl.	vergleiche
WGSR	Wassergas-Shift-Reaktion

1. Einleitung

Die Industrie hat sich in den letzten Jahren verstärkt bemüht, im Rahmen der „Green Chemistry“ zur Abfallvermeidung in der Synthesechemie zunehmend atomökonomische Verfahren zu etablieren sowie Alternativen für organische Lösemittel zu finden, da diese oft umweltschädlich sind und mitunter auch eine toxische Wirkung zeigen. Zudem bieten die immer schwierigere und teurer werdende Entsorgung sowie Tendenzen zum Ausstieg aus der Chlorchemie einen zusätzlichen Anreiz, neue Wege zu beschreiten.

Der komplette Verzicht auf Lösemittel, wie z.B. in der Festkörperchemie oder den lösemittelfreien Synthesen, wird wahrscheinlich auf wenige exotische Anwendungen beschränkt bleiben.

Andere Methoden, wie die Phasentransferkatalyse [1,2] (z.B. Cyclodextrine) oder der Einsatz oberflächenaktiver Substanzen zur Katalyse an der Phasengrenze [3], bei denen immerhin zum Teil auf umweltfreundliches Wasser als Lösemittel gesetzt wird, bieten potentere Möglichkeiten.

Ein anderer Ansatz, um die Synthesen komplett im Lösemittel Wasser durchzuführen, besteht in der Funktionalisierung des Ligandengerüsts des Präkatalysators durch die Einführung wasserlöslicher (z.B. ionischer oder Hydroxy-) Gruppen und damit die Überführung des Präkatalysators in die wässrige Phase [4-8]. Der limitierende Faktor bei dieser Reaktionsführung ist allerdings sehr oft die Löslichkeit des organischen Substrat in der wässrigen Phase, da eine geringe Löslichkeit des Eduktes geringe Umsatzraten bedingt und damit auch lange Reaktionszeiten benötigt.

Eine elegante Lösung des Problems bietet sich durch den Einsatz überkritischer Medien. Überkritische Fluide werden seit Jahren intensiv erforscht. Sie verhalten sich wie ein unpolares organisches Lösemittel und werden daher bereits als Medium für Extraktionen benutzt (als Beispiele seien hier die Entkoffeinierung von Kaffee oder die Hopfenextraktion sowie die Entfettung von ölhaltigen Schlämmen mittels überkritischem CO₂ genannt) [9,10]. Überkritisches CO₂ hat allerdings in der metallorganischen Katalyse durch seine Unpolarität mit Löslichkeitsproblemen der Präkatalysatoren zu kämpfen. Deshalb müssen entweder in komplizierten Synthesen perfluorierte Liganden hergestellt werden, um die Löslichkeit der Präkatalysatoren zu gewährleisten [11], oder es muß in aufwendigen Voruntersuchungen der optimale Druck- und Temperaturbereich für die beste Löslichkeit herausgefunden werden.

Bei überkritischem Wasser (SCW) als Lösemittel hingegen kann die Polarität in einem gewissen Bereich durch die Änderung von Temperatur und Druck so eingestellt werden (s. Kap. 2), daß die verwendeten Präkatalysatoren gut löslich sind. Weiterhin vereint SCW eine ganze Reihe von weiteren positiven Eigenschaften: Wasser ist preiswert, fast unbegrenzt verfügbar, umweltverträglich und nicht toxisch. Außerdem besitzt SCW hervorragende Lösungseigenschaften für Gase, organische und metallorganische Verbindungen [9].

So findet sich SCW als Lösemittel in einer ganzen Bandbreite von Reaktionen; von der Zersetzung von Abfällen wie Biomasse, Öle oder Polymeren (z.B. Reifen) [12-14] bis zur Totaloxidation von organischen Abfällen und Schadstoffen (SCWO) [15,16].

Desweiteren wird SCW auch als Lösemittel für organische Reaktionen eingesetzt (Kap. 3), und sogar für Übergangsmetallkatalysierte Umsetzungen, deren Erforschung auch Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist (Kap. 4).

Als Nachteile von überkritischem Wasser ragen vor allem die benötigte hohe Temperatur und seine starke Korrosivität, bedingt durch das hohe Ionenprodukt (s. Kap. 2), heraus.

2. Physikalische Eigenschaften von Wasser

Jede Substanz kann in drei verschiedenen Zustandsformen – fest, flüssig oder gasförmig – auftreten. Diese Aggregatzustände sind über weite Bereiche abhängig vom Druck und der Temperatur.

Bei Raumtemperatur ist Wasser eine geruchs- und geschmackslose Flüssigkeit, die in dünner Schicht durchsichtig erscheint, in dicker Schicht bläulich [17]. Bei 273 K erstarrt Wasser zu Eis, bei 373 K beginnt es zu sieden. Die Schmelzenthalpie beträgt 6.0131 kJ/mol und die Verdampfungsenthalpie 40.67 kJ/mol. Der Übergang vom flüssigen in den festen Zustand ist mit einer Abnahme der Dichte verbunden (Dichte des Eises bei 273 K: 916.8 kg/m³, Dichte des flüssigen Wassers bei 273 K: 999.8 kg/m³). Beim Übergang zu Eis bilden die über H-Brücken miteinander verknüpften H₂O-Moleküle eine weitmaschige, von zahlreichen Hohlräumen durchsetzte Kristallstruktur. Das “gewöhnliche“ Eis kristallisiert in der β -Tridymit-Struktur. Bei Normaldruck existiert unterhalb 153 K eine kubische Form mit β -Cristobalit-Struktur. In fester Form gibt es sechs weitere Hochdruckmodifikationen mit unterschiedlichen H-Brücken-Verknüpfungen. Die Struktur des flüssigen Wassers ist in Teilen noch ungeklärt. Neben freien H₂O-Molekülen gibt es im Temperaturbereich von 273 – 277 K noch kleine aus bis zu 100 Molekülen aufgebaute Cluster. Im Bereich von 273 – 277 K führt eine Temperaturerhöhung zu einer Erhöhung der Dichte, da die H₂O-Moleküle in der Flüssigkeit dichter gepackt sind als in Eis. Bei 277 K wird mit einer Dichte von 1000 kg/m³ das Maximum erreicht (Dichteanomalie). Bei weiterer Temperaturzunahme führen die stärker werdenden Molekülbewegungen zu einem Aufbrechen der Wasserstoffbrücken und zu einer Abnahme der Dichte. Bei 373 K (am Siedepunkt) beträgt die Dichte des flüssigen Wassers 958.4 kg/m³. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Wasserstoff (2.2) und Sauerstoff (3.5) besitzt Wasser bei Raumtemperatur ein Dipolmoment von 1.84 D = 6.14 x 10⁻³⁰ Cm (zum Vergleich CO, 0.11 D = 3.67 x 10⁻³¹ Cm) [17]. Daraus resultieren in flüssigem Wasser die Wasserstoffbrückenbindungen, die hohe Schmelz- und Siedepunkte, hohe Schmelz- und Verdampfungswärmen, hohe Oberflächenspannung (73 N/m bei 293 K) und die dynamische Viskosität (0.0010 N s m⁻² bei 293 K) bedingen. Das Wassermolekül ist gewinkelt gebaut und der HOH-Winkel beträgt 104.5 °. In Gegenwart starker Reduktions- oder Oxidationsmittel reagiert es unter Bildung von Wasserstoff oder Sauerstoff [17].

Bei Raumtemperatur und Normaldruck mischt sich Wasser kaum mit unpolaren Stoffen, wie z. B. Benzol oder n-Hexan, d. h., es entsteht ein Zweiphasensystem. Für Salze und polare Stoffe ist Wasser unter diesen Bedingungen ein hervorragendes Lösemittel.

Ein schematisches Phasendiagramm des Wassers zeigt Abb. 2.1:

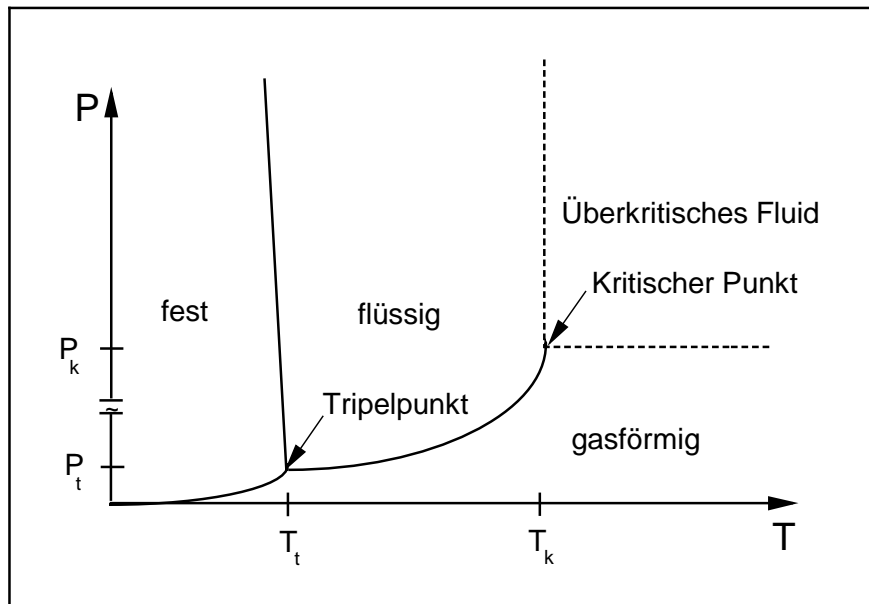


Abb. 2.1: Schematisches Phasendiagramm; für Wasser: Tripelpunkt: 0.01 °C, 0.611 mbar, kritischer Punkt: 374.15 °C, 220.5 bar

Im Temperaturbereich unterhalb des Tripelpunktes (0.01 °C, 0.611 mbar) besitzt Wasser eine Sublimationslinie (fest/gasförmig). Charakteristisch für das Phasendiagramm ist die negative Steigung der Schmelzlinie (fest/flüssig), so verwandelt sich gefrorenes Wasser durch Druckerhöhung in flüssiges Wasser. Im Temperaturbereich vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt (0.01 °C - 374.15 °C) besteht zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase eine Siedelinie. Deren Verlauf kann mathematisch mit der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung beschrieben werden [18]. Liegen jedoch Druck und Temperatur über den sogenannten kritischen Werten (für Wasser sind das 374.15 °C und 220.5 bar) [9], dann erreicht Wasser den überkritischen Zustand. Diese überkritische Phase zeigt sowohl Eigenschaften eines Gases als auch einer Flüssigkeit.

So nimmt die Viskosität des überkritischen Wassers auf gasähnliche Werte ab, während die Dichte zwar sinkt ($\rho_{\text{scw}, 400 \text{ °C}} = 0,2 \text{ g/cm}^3$), aber flüssigkeitsähnlich bleibt ($\rho_{\text{Wasser}, 4 \text{ °C}} \approx 1 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{Wasserdampf}} \approx 10^{-3} \text{ g/cm}^3$). Aus der geringen Viskosität ergeben sich hohe Diffusionskonstanten, dieses führt zu hohen Umsetzungsgeschwindigkeiten bei Reaktionen

sowie kurzen Verweilzeiten in Reaktoren; dies wiederum resultiert in hohen Durchsätzen auch in kleinen Reaktoren [9].

Im Bereich des überkritischen Wassers bricht das H-Brücken-Netzwerk des flüssigen Wassers zusammen, dadurch ist die DK ϵ des überkritischen Wassers gegenüber der des „normalen“ Wassers stark erniedrigt, sie liegt bei 250 bar und 400 °C bei $\epsilon = 2.4$ [19], was einem unpolaren Lösemittel entspricht (die DK von Benzol (20 °C, 1 bar) liegt bei $\epsilon = 2.3$ [20]). Dem gegenüber ist Wasser an seinem Schmelzpunkt bei Normaldruck mit einer DK von $\epsilon = 90$ ein äußerst polares Lösemittel [21]. Erhöht man den Druck auf 500 bar (bei weiterhin 400 °C) ändert sich die DK von SCW auf $\epsilon = 12.18$ [19]; dies entspricht einem schwach polaren Lösemittel. Durch eine Veränderung des Druckes und der Temperatur lässt sich die Dielektrizitätskonstante des überkritischen Wassers also so einstellen, daß SCW eine Pentan oder Benzol vergleichbare Löslichkeit für organische Komponenten besitzt (s. Kap. 1). Durch den Zusammenbruch der Wasserstoffbrücken ist SCW makroskopisch gesehen ein unpolares Lösemittel. Auf mikroskopischer Ebene besitzen die einzelnen Wasser-Moleküle allerdings ein Dipolmoment von 1.85 D.

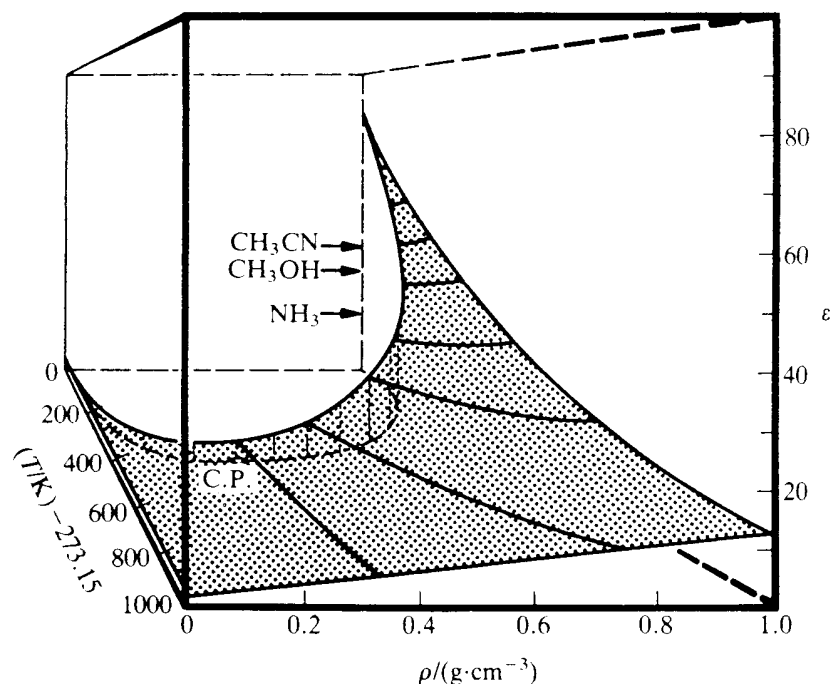


Abb. 2.2: die statische Dielektrizitätszahl ϵ von Wasser als Funktion von Dichte und Temperatur [22]

Die Abhängigkeit der DK von SCW vom Druck und Temperatur äußert sich dahingehend, daß bei einer Temperatur um 400 °C und einem Druck von 240 bar eine vollständige Mischbarkeit von Benzol und Pentan mit überkritischem Wasser erreicht wird, es liegen dann

homogene Fluide vor. Gleichzeitig sinkt bei Temperaturen über 440 °C die Löslichkeit für anorganische Salze drastisch (Abb. 2.3):

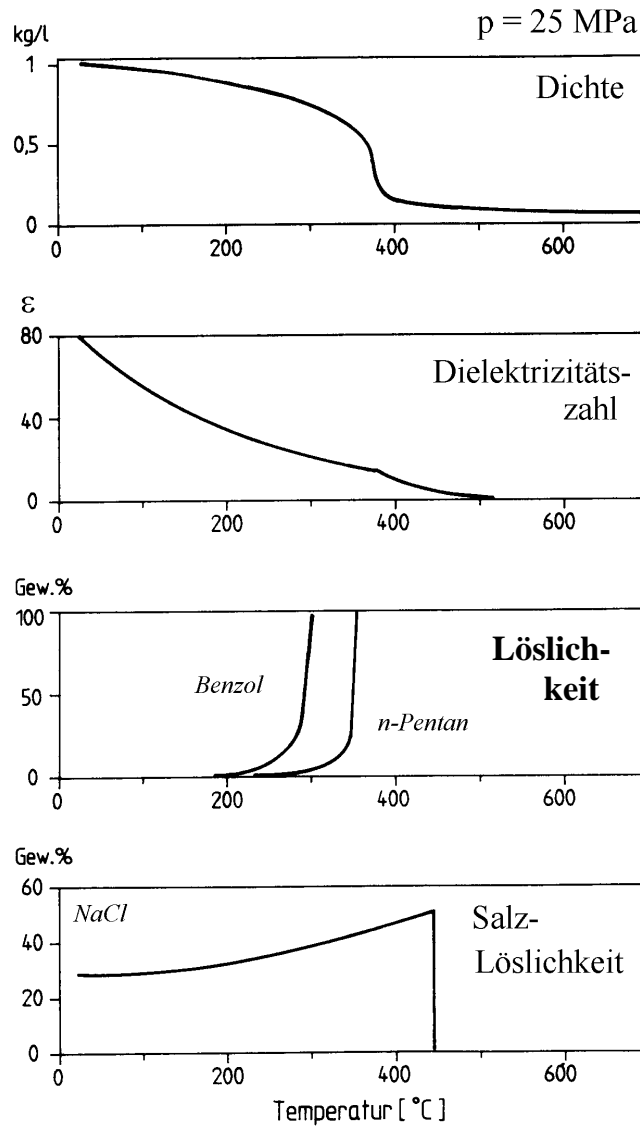


Abb. 2.3: schematisierte Darstellung der Dichte, der Dielektrizitätszahl, der Löslichkeit organischer Komponenten und der Salzlöslichkeit als Funktion der Temperatur bei 250 bar [23]

Zusätzlich besitzen überkritische Fluide aufgrund ihrer gasähnlichen Eigenschaften hervorragende Löslichkeitseigenschaften für Gase. Dies macht überkritische Fluide als Lösemittel für Katalysen interessant, bei denen auch gasförmige Substrate eingesetzt werden. Durch die hohe Temperatur (380 °C) sollten bei der Katalyse die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr stark ansteigen (nach der RGT-Regel formal um circa 70 Milliarden mal schneller gegenüber 20 °C).

Da sich zudem beim Abkühlen und Entspannen die DK von Wasser wieder in den polaren Bereich verschiebt, ist zu erwarten, daß sich gelöste organische Stoffe nach der Reaktion durch Phasentrennung abscheiden, da sie unter Normaldruckbedingungen nicht in Wasser löslich bzw. nicht mit Wasser mischbar sind. Hiermit wäre eine leichte Abtrennbarkeit der Edukte und Reaktionsprodukte gewährleistet.

3. Kenntnisstand

Neben den in Kap. 1 erwähnten Reaktionen in SCW, die sich mit dem Abbau organischer Materie beschäftigen, kommt SCW als Lösemittel auch in einer ganzen Reihe von Synthesen zum gezielten Aufbau organischer Verbindungen zur Anwendung.

Crittendon und Parsons [24] berichteten 1994 über die Hydratisierung von Cyclohexen, wobei das Edukt mit dem Lösemittel unter Katalyse von Platindioxid zu Cyclohexanol reagiert:

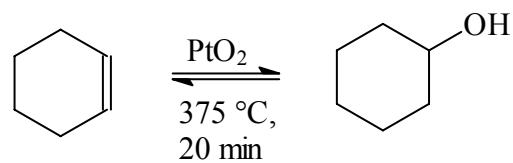


Abb. 3.1: Hydratisierung von Cyclohexen

Katritzky et al. [25] und *An et al.* [26] veröffentlichten parallel Artikel über eine weitere organische Reaktion, bei der das Lösemittel auch gleichzeitig die Rolle eines Reaktanten einnimmt, die Hydrolyse von Estern und Nitrilen:

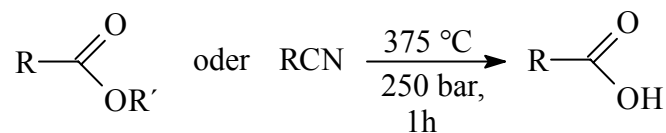


Abb. 3.2: Hydrolyse von Estern bzw. Nitrilen

Das Ionenprodukt von SCW ist ebenfalls eine Funktion von Druck und Temperatur. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen war die Eigendissoziation des Wassers so groß, daß die Reaktion ohne zusätzlichen Säure- oder Basekatalysator verlief, genau wie bei der nichtkatalysierten Disproportionierung von Benzaldehyd in SCW, über die von *Ikushima et al.* [27] berichtet wurde:

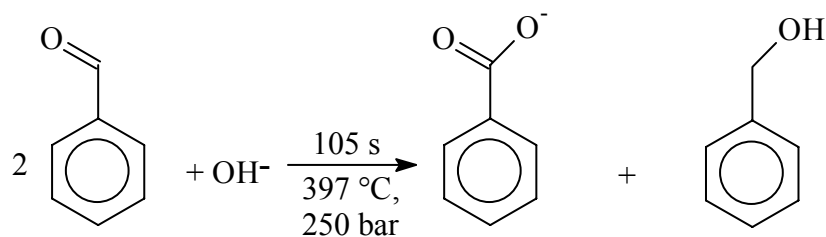


Abb. 3.3: Benzaldehyd-Disproportionierung

Crittendon und Parsons [24] berichteten in ihrem Artikel von 1994 über die durch Lewis-Säuren katalysierte Dehydratisierung von Cyclohexanol. Dabei entstand aber kein Cyclohexen (Rückreaktion), sondern über eine Wagner-Meerwein-Umlagerung des Carbokations wurde Methylcyclopenten gebildet:

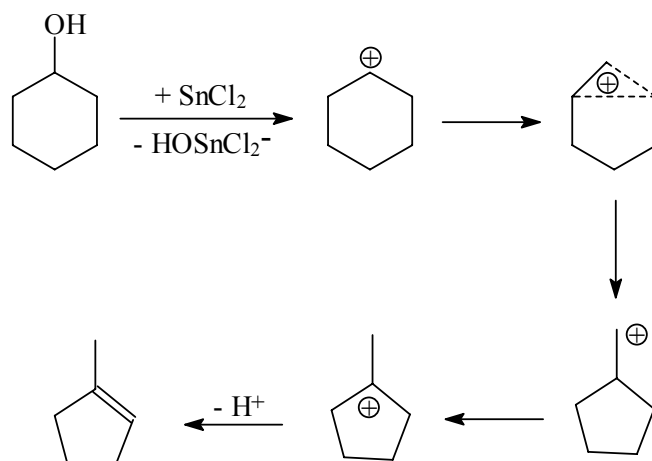


Abb. 3.4: Umlagerung von Cyclohexanol

Über weitere Umlagerungen in SCW wurde von *Ikushima et al.* [28,29] berichtet. Sie veröffentlichten einen Artikel über die Beckmann- bzw. Pinakol -Umlagerung. Wie schon im Falle der Esterverseifung und der Benzaldehyd-Disproportionierung liefert auch hier das Lösemittel die für die Katalyse notwendigen Protonen durch Eigendissoziation, so daß kein zusätzlicher Katalysator zugegeben werden muß:

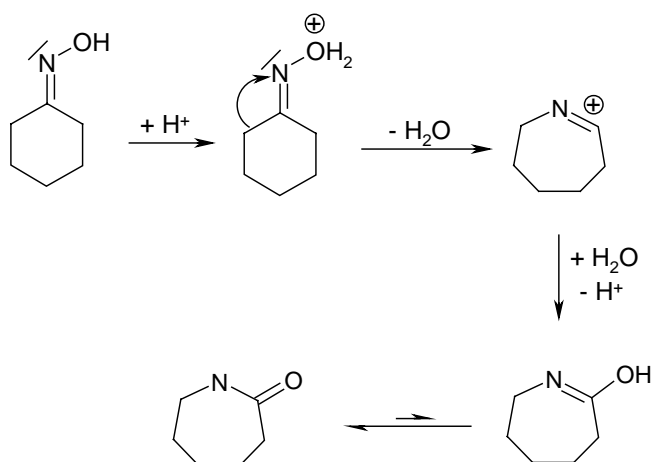


Abb. 3.5: Beckmann -Umlagerung

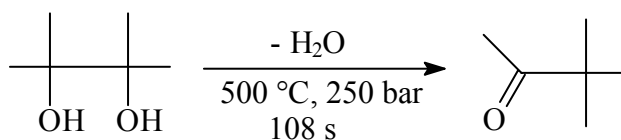


Abb. 3.6: Pinakol-/Pinakolon-Umlagerung

Pinakol kann aber auch in unerwarteter Weise reagieren. *Ikushima et al.* [29] berichteten über eine doppelte Dehydratisierung zu 2,3-Dimethylbutadien und einer sich anschließenden Diels-Alder-Reaktion in SCW:

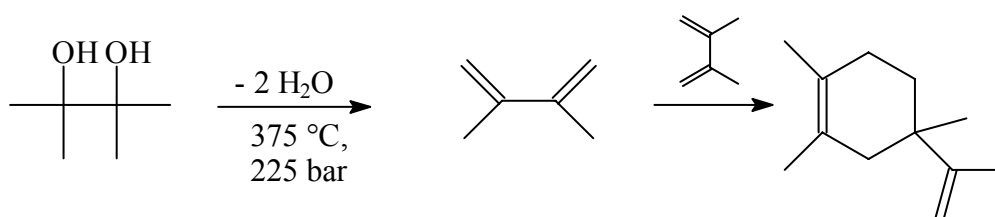


Abb. 3.7: Dehydratisierung von Pinakol mit anschließender Diels-Alder-Reaktion

Bei der Diels-Alder-Reaktion lässt sich ein positiver Druckeinfluß des überkritischen Wassers auf die Reaktion beobachten [30]. Sie verläuft in SCW deutlich schneller als in organischen Solventien.

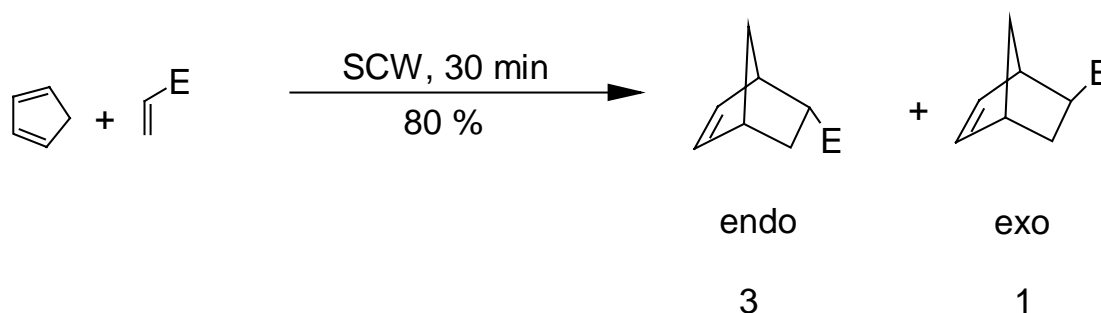


Abb. 3.8: Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit einem Acrylsäureester

Aber nicht nur klassische organische Synthesen konnten bisher erfolgreich in SCW durchgeführt werden, auch Katalysen mit metallorganischen Präkatalysatoren wurden in überkritischem Wasser realisiert. *Parsons* berichtete 1996 [31] über die Heck-Reaktion in SCW:

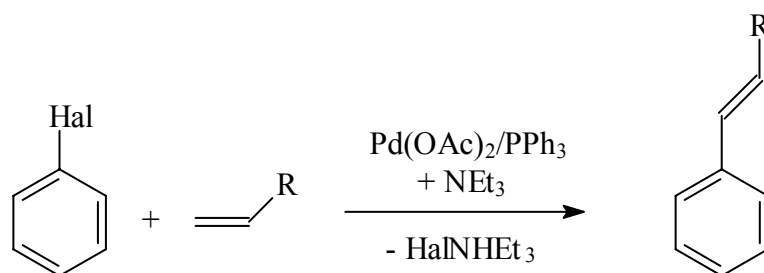


Abb. 3.9: Heck-Reaktion eines Halogenbenzols mit einem Olefin

Desweiteren veröffentlichten *Jerome und Parsons* 1993 einen Artikel [24], in dem sie von der Umsetzung von Alkinen mit einem metallorganischen Katalysator in SCW berichteten. Sie setzten Butylacetylen, Phenylacetylen sowie 2-Butin mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ als Katalysator zu den entsprechenden Benzolderivaten um. Bei den monosubstituierten Acetylenen trat dabei das für die CpCo-katalysierte Synthese typische Verhältnis (1 : 3 – 6) von 1,3,5- zu 1,2,4-substituierten Aromaten auf. Desweiteren berichteten sie über die Synthese von 2,3,6- bzw. 2,4,6-Trialkylpyridinen aus Acetylenen und Nitrilen:

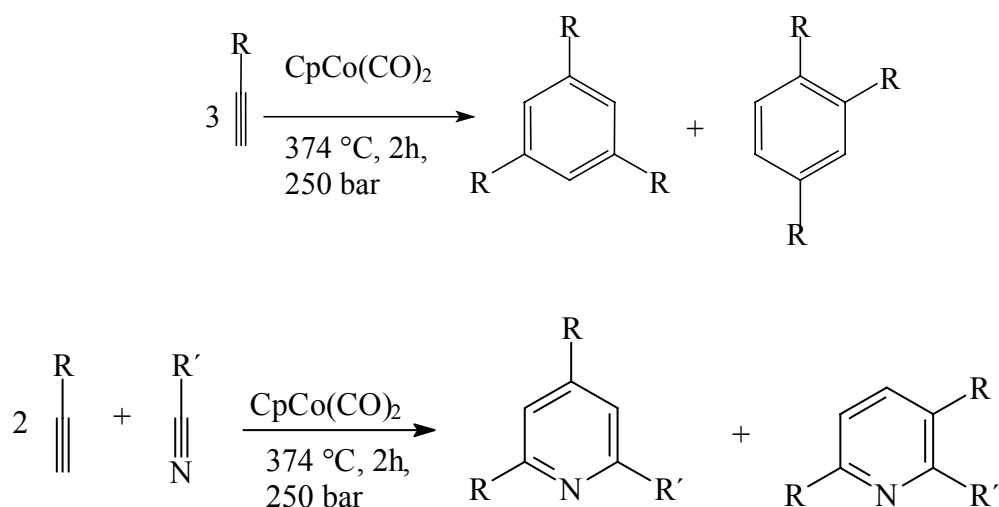


Abb. 3.10: Aromaten- bzw. Pyridinsynthese durch Cyclotrimerisierung von Acetylenen (und Nitrilen)

An ausgewählten Modellsystemen wurden Untersuchungen zum mechanistischen Ablauf der CpCo-katalysierten Cyclotrimerisierung von monosubstituierten Acetylenen in SCW unternommen [33,34]. Dazu wurden Phenylacetylen sowie ^tBu-Acetylen mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in SCW eingesetzt und die auftretenden metallorganischen Verbindungen nachgewiesen und charakterisiert.

Orientierende Arbeiten [34] zur Hydroformylierung von Alkenen in SCW zeigten, daß überkritisches Wasser auch als Lösemittel für diese Reaktion geeignet ist:

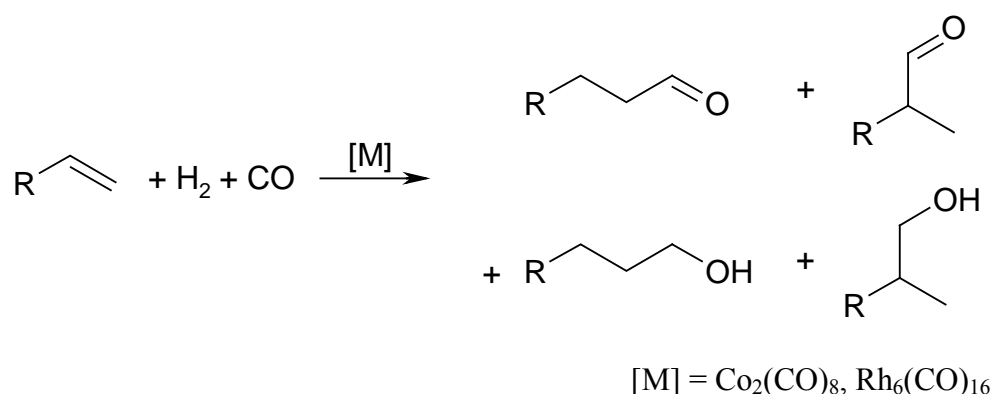


Abb. 3.11: Hydroformylierung in SCW

In fast allen hier vorgestellten Reaktionen wird das Synthesepotential von überkritischem Wasser nicht in vollem Maße ausgenutzt. Viele nutzen lediglich die durch Autoprotolyse vorhandene hohe Protonenkonzentration, um säurekatalysierte Reaktionen in SCW ohne Zusatz weiterer Hilfssäuren durchzuführen.

Hingegen findet andere positive Eigenschaften von SCW, wie z.B. die gute Löslichkeit von Gasen, bisher fast keine Verwendung. Zusätzlich sind systematische, automatisierte in-situ-Untersuchungen mittels spektroskopischen Methoden zur Mechanismusaufklärung bzw. Reaktionskontrolle aufgrund der hohen apparativen Anforderungen an die verwendeten Materialien nicht möglich. Es besteht daher noch ein sehr großer Bedarf an Grundlagenforschung, um ein besseres Verständnis für SCW und die darin ablaufenden Reaktionen zu entwickeln; und, auch im Hinblick auf eine spätere industrielle Anwendung, die Probleme des Mediums SCW, etwa seine Korrosivität, beherrschbar zu machen.

4. Aufgabenstellung

Aufbauend auf den in Kap. 3 vorgestellten Ergebnissen beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit übergangsmetallkatalysierten Umsetzungen in überkritischem Wasser. Bisher weitgehend brachliegende Vorteile von SCW wie hohe Raum-Zeit-Ausbeuten oder sein ausgezeichnetes Lösevermögen für gasförmige Substanzen sollen an geeigneten Modellreaktionen systematisch untersucht werden.

Aufgrund der notwendigen hohen Temperaturen müssen die Stabilitätsgrenzen und die Lebensdauer organischer Verbindungsklassen ausgelotet werden, um für Katalysatoren geeignete thermisch stabile Liganden sowie Edukte zu finden.

Mechanistische Untersuchungen in SCW wurden wegen der in Kap. 3 bereits geschilderten Probleme bisher so gut wie gar nicht unternommen. Um effektive Synthesestrategien aufbauen zu können, ist es aber evident, klare Vorstellungen der ablaufenden Reaktionen zu besitzen. Daher wird in dieser Arbeit großer Wert auf die Aufklärung der Reaktionsmechanismen der untersuchten Katalysen gelegt.

Um das Potential von SCW hinsichtlich gleichzeitiger Löslichkeit von organischen Stoffen, Gasen und Präkatalysatoren sowie Beschleunigung von Reaktionen voll ausschöpfen zu können, wird die Hydroformylierung von Alkenen mit verschiedenen Präkatalysatoren untersucht. Dabei könnte die benötigte Reaktionszeit stark verkürzt werden. Die Produktverteilung und der Einfluß der Substrate darauf wird im Detail untersucht.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Cyclotrimerisierung von mono- und disubstituierten Acetylenen in SCW unter Aspekten wie der Variation der Acetylene oder des Katalysatorsystems von Cobalt-haltigen auf Ruthenium-haltige Katalysatorvorstufen. Dabei wird besonderer Wert auf den Einsatz von Acetylenen, die bis dato in SCW noch nicht untersucht wurden, die Erklärung ihrer unterschiedlichen Reaktivität, der Vergleich der Produktverteilungen mit Ergebnissen aus analogen Umsetzungen in organischen Solventien, sowie der Nachweis und die Charakterisierung der bei diesen Reaktionen auftretenden stabilen metallorganischen Komplexverbindungen gelegt.

Außerdem wird die übergangsmetallkatalysierte Metathese untersucht und die organische Produktverteilung verschiedener Metathese-Präkatalysatoren aufgeklärt und verglichen.

Um sicher zu gehen, daß die durchgeführten Reaktionen in homogener Phase (überkritisch) ablaufen, werden alle Reaktionen bei 380 °C und 250 bar durchgeführt, also deutlich über dem kritischen Punkt von reinem Wasser, da sich der kritische Punkt einer „Reaktionsmischung“ von dem kritischen Punkt des reinen SCW unterscheidet: tendenziell senken Substanzen mit einer kleineren Molmasse als das Lösemittel den kritischen Punkt ab, während Substanzen mit einer größeren Molmasse den kritischen Punkt anheben [35]. Außerdem wurde Wasser gegenüber den Reaktanten im großen Überschuß eingesetzt. Zum Beweis der Überkritikalität wurden Vergleichsreaktionen mit den selben Mengen an Substrat, Präkatalysator und Wasser bei 300 °C (\approx 100 bar) durchgeführt. Im Gegensatz zu den Reaktionen in SCW konnte bei diesen Experimenten im unterkritischen Bereich keine Umsetzung der Edukte beobachtet werden.

Der Einfluß des Reaktionsdruckes auf die Verteilung der organischen Produkte der Katalyse wurde in Vorexperimenten anhand der Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen untersucht. Dazu wurden katalytische Reaktionen in SCW bei 380 °C und 250 sowie 300 bar untersucht (Kap. 5.5.3.1).

In beiden Experimenten konnten die gleichen Ausbeuten der organischen Produkte detektiert werden. Offensichtlich ändern sich in diesen Druckbereichen die Viskosität und die Dielektrizitätskonstante des überkritischen Wassers nicht so signifikant, daß dies schon einen Einfluß auf die Regioselektivität der Reaktion hat. Daher können bei konstanter Temperatur reproduzierbare Ergebnisse auch innerhalb eines gewissen Druckbereiches erzielt werden, was wegen des Druckaufbaus durch das Gesamtvolumen der Reaktanten und des Lösemittels von großer Bedeutung ist, da ein gewisser Druckunterschied im Reaktor bei verschiedenen Umsetzungen keinen bis wenig Einfluß auf die Selektivität hat.

Dagegen übt schon eine Temperaturänderung um wenige Grad Celsius durch die starke Veränderung der Dielektrizitätskonstanten ϵ einen großen Einfluß auf die Selektivität einer Reaktion aus [28] und sollte daher im Interesse reproduzierbarer Ergebnisse vermieden werden.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Hydroformylierung

Seit der Entdeckung der „Oxo-Synthese“ 1938 durch *Otto Roelen* [36-38] bei der Ruhrchemie in Oberhausen-Holteln nahm ihre Bedeutung für die industrielle Herstellung von Aldehyden und ihren Folgeprodukten stetig zu [39-47]. Die Jahresproduktion an Aldehyden in der Industrie beträgt heutzutage über 6×10^6 Tonnen pro Jahr [48]. Die Hydroformylierung ist wohl das Paradebeispiel für die jahrzehntelange Kooperation von Industrie mit Forschungslaboratorien von Universitäten zur Erforschung neuer Katalysatoren und Produktionsverfahren. In der Hydroformylierung reagieren Alkene mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Ausbildung eines Gemisches linearer und verzweigter Aldehyde und Alkohole (Abb. 5.1):

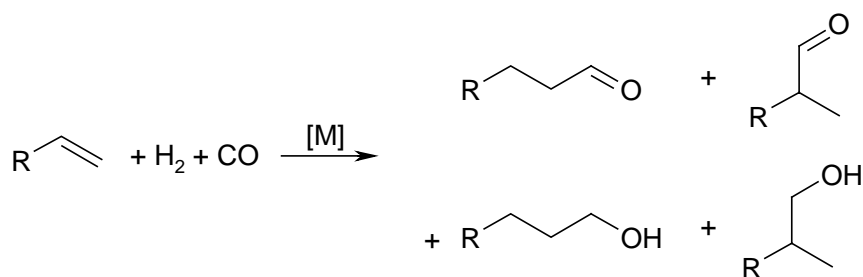


Abb. 5.1: Produkte der Hydroformylierung eines Alkens

Die Entwicklung des Präkatalysators [M] hat seit 1938 einen grundlegenden Wandel erfahren. Bis 1968 [48] wurden ausschließlich kobalthaltige Katalysatoren verwendet. Aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bildet sich mit Wasserstoff unter den Reaktionsbedingungen $\text{HCo}(\text{CO})_4$, welches in Form der Spezies $\text{HCo}(\text{CO})_3$ die Hydroformylierung [43-55], aber auch die Hydrierung der entstehenden Aldehyde sowie die Isomerisierung und Hydrierung der Alkene katalysiert [56]. Dieses System findet auch heute noch bei der Hydroformylierung von 1-Okten bei der BASF Anwendung. Nachteile dieses Verfahrens sind die notwendigen hohen Temperaturen und Gasdrücke, der relativ hohe Anteil an Nebenprodukten, die relativ geringe Selektivität des Katalysators und das aufwendige Katalysator-Recycling.

Nach 1968 wurden die kobalthaltigen Präkatalysatoren zunehmend durch rhodiumhaltige („Wilkinson-Katalysatoren“) verdrängt [57]. Die bekanntesten sind $\text{HRh}(\text{CO})(\text{tpp})_3$ [58-60], der z.B. von der Union Carbide in der Hydroformylierung von Propen eingesetzt wird, bzw.

die wasserlösliche Variante $\text{HRh}(\text{CO})(\text{tppts})_3$ [61,62], der bei der Ruhrchemie in der Hydroformylierung von Propen zum Einsatz kommt. Der hauptsächliche Nachteil dieser Verfahren ist der hohe Rhodium-Preis; zusätzlich ist in der Wasser-Variante die Löslichkeit des organischen Substrats im Wasser limitiert (s. Kap. 1), so daß sich dieses Verfahren nur für kurzkettige Olefine eignet. In neuerer Zeit geht die Tendenz eindeutig zur Synthese für eine spezielle Anwendung maßgeschneiderter Ligandensysteme [63-76].

5.1.1. Die Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR)

Führt man die Hydroformylierung statt in organischen Solventien oder in wässrigem Medium mit SCW als Lösemittel durch, wird gleichzeitig auch eine andere Reaktion, die Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR), beobachtet [34]:

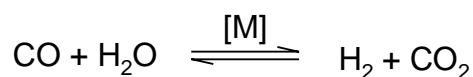


Abb. 5.2: Übergangsmetallkatalysierte Wassergas-Shift-Reaktion

Als Katalysator der Reaktion wurden jeweils Hydridometallcarbonyle diskutiert [49,56,77-90], die in der Reaktion mit Wasser gebildet werden. Als Mechanismus wird folgender Katalysezyklus angenommen:

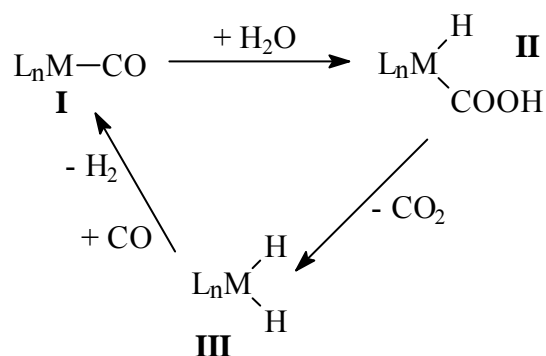


Abb. 5.3: möglicher Mechanismus der WGSR (nach [77])

Im ersten Schritt reagieren Metallcarbonyle **I** mit Wasser in einer oxidativen Addition unter Ausbildung einer Spezies **II**, welche unter Abspaltung von Kohlendioxid ein Metallhydrid **III** bildet. **III** spaltet in einer reduktiven Eliminierung Wasserstoff ab und durch Koordination von CO wird das Metallcarbonyl **I** zurückgebildet, welches als Ausgangskomplex zu weiteren

Reaktionen mit Wasser fähig ist. In analogen Experimenten in SCW wird ebenfalls die Bildung von Wasserstoff beobachtet. Somit ist es prinzipiell möglich, die Hydroformylierung in SCW ohne Zusatz von externem Wasserstoff durchzuführen.

Vergleichende Experimente, in denen Kohlenmonoxid in SCW in Abwesenheit von Metallcarbonylen eingesetzt wird, ergeben in der Gasphase weder Wasserstoff noch Kohlendioxid. Dieses Ergebnis beweist eindeutig den Einfluß von Metallcarbonylen auf die WGS in SCW.

5.1.2. Katalyse in SCW

5.1.2.0. Apparatur

Die Apparatur besteht aus einem 5 ml-Autoklaven aus Inconelstahl 625, der mit einem Thermoelement, einer Berstscheibe (Berstdruck 400 bar), einem Manometer und einem Hochdruckventil ausgestattet ist. Die Apparatur kann mit einer Ölpumpe evakuiert und unter Inertgasbedingungen befüllt und entleert werden. Das Gesamtvolumen wird so eingestellt, daß sich bei 380 °C ein Druck von circa 250 bar aufbaut. Dies entspricht ungefähr einer Füllmenge von 4 ml Wasser und circa 2 mMol an Edukt sowie die in den einzelnen Vorschriften angegebenen Mengen an Präkatalysator. Über eine Spindelpresse lassen sich Gase aufpressen. Die Beheizung des Reaktors erfolgt in einem Rohrofen (Reaktorskizze s. Kap. 7.1.2.0, Abb. 7.1).

5.1.2.1. Hydroformylierung von Cyclohexen und 1-Hexen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Als Modellsubstanz für die Hydroformylierung wurde Cyclohexen gewählt. Dieses Substrat ist gut geeignet, da bei der bei Kobalt-Katalysatoren auftretende Isomerisierung der Doppelbindung (s. Kap. 5.1) im Falle von Cyclohexen das Substrat nicht verändert wird. Außerdem entsteht durch die Äquivalenz der Kohlenstoff-Atome der Doppelbindung nur ein Aldehyd.

Umsetzungen

Experiment Nr. 1 ohne Zusatz von Wasserstoff und Kohlenmonoxid dient zur Bestimmung des Blindwertes, da aus den CO-Liganden des Präkatalysators und der WGSR immer geringe Mengen an Synthesegas entstehen. Der Umsatz an Cyclohexen ist daher sehr gering.

Experiment Nr.	p(H ₂) [bar]	p(CO) [bar]	Cyclohexen-Umsatz [%]	Nebenprodukte [%]	Aldehyd [%]	Alkohol [%]
1 ^{a)}	0	0	11	0	93	7
2 ^{a)}	0	5	40	6	84	10
3 ^{a)}	0	10	36	8	75	17
4 ^{a)}	0	35	33	9	58	33
5 ^{a)}	0	45	31	10	48	42
6	5	5	27	6	81	13
7	5	10	21	4	81	15
8	5	35	34	6	76	18
9	10	10	38	2	81	17
10	10	35	41	18	64	18
11	25	5	28	3	83	14
12 ^{a)}	25	35	43	6	78	16
13	25	5	25	57	11	32

Tab. 5.1: Ergebnisse der Hydroformylierung von Cyclohexen; Ausbeuten auf den Umsatz normiert, a): [34]

Die bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukte sind Cyclohexan, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexancarbonsäure und Dicyclohexylketon mit jeweils weniger als 2% Anteil (Ausnahme Exp. Nr. 10). Der hohe Anteil an Nebenprodukten bei Experiment Nr. 13 resultiert aus der Zugabe von 8 Moläquivalenten Triphenylphosphin.

Der Wasserstoff bei den Experimenten Nr. 1 – 5 stammt aus der WGSR (s. Kap. 5.1.1). Durch die Variation der Drücke an Wasserstoff und Kohlenmonoxid lässt sich die Selektivität und die Ausbeute an Cyclohexylcarbaldehyd beeinflussen. Ein steigender Kohlenmonoxid-Partialdruck führt zu einer Erniedrigung des Umsatzes sowie der Aldehyd-Ausbeute und zu einem Anstieg der Nebenprodukte.

Hydroformylierung von Cyclohexen

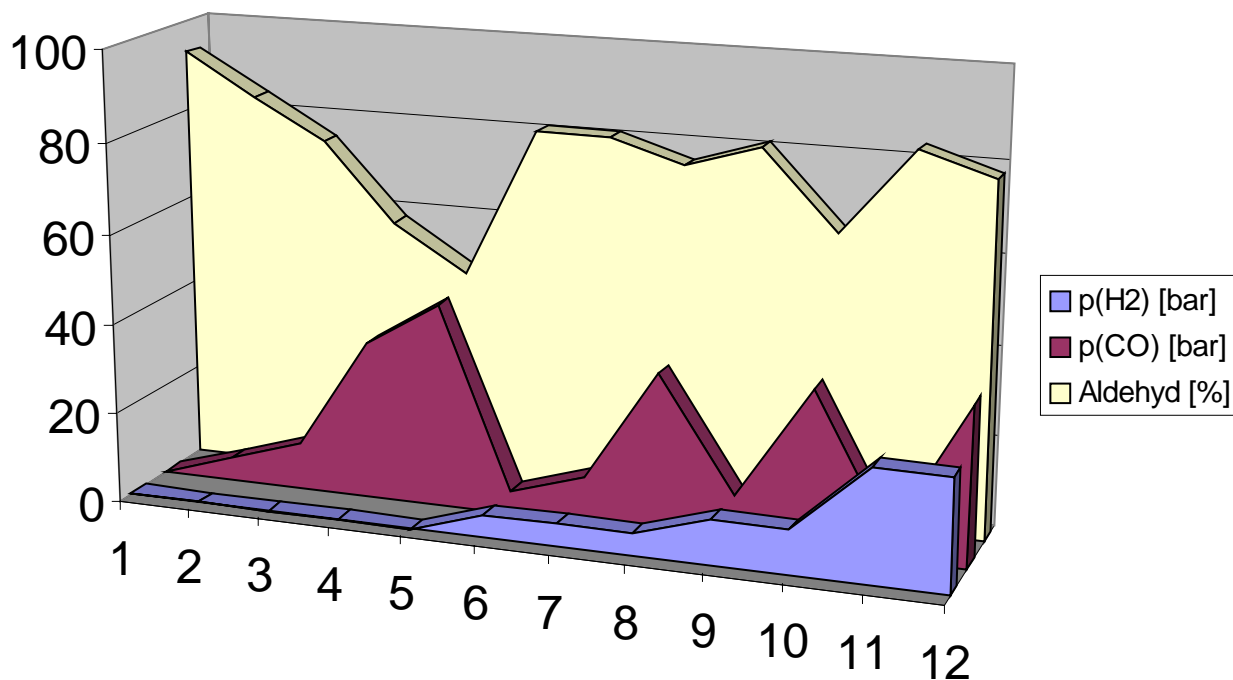


Abb. 5.4: Ergebnisse der Hydroformylierung von Cyclohexen; Aldehyd-Ausbeute auf den Umsatz normiert

Ein höherer Wasserstoff-Druck führt zu einer leichten Steigerung der Hydroformylierungs-Aktivität, allerdings wird der entstehende Aldehyd vermehrt zu Hydroxymethylcyclohexan weiterhydriert.

Allgemein sind die Umsätze bei der Hydroformylierung von Cyclohexen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in SCW niedrig, da als Substrat ein sekundäres Olefin eingesetzt wurde, welches einer sterischen Hinderung unterliegt.

Bei allen Experimenten fand eine Zersetzung des Präkatalysators statt; es wurde nur metallisches Kobalt zurückgewonnen. Da in Versuch Nr. 1 Hydroformylierungsprodukte detektiert wurden, obwohl kein externes Kohlenmonoxid zugesetzt wurde, muß das insertierte CO aus dem Präkatalysator stammen.

Bei Experiment Nr. 13 wurden aufgrund der Instabilität des Präkatalysators unter den Reaktionsbedingungen 8 Moläquivalente Triphenylphosphin zur In-situ-Stabilisierung des Katalysators zugesetzt. Jedoch gelang es auch bei dieser Reaktionsführung nicht, eine unzersetzte Katalysatorspezies zurückzuerhalten. Im Gegensatz zu den Reaktionen ohne

Phosphinzusatz entstand aber kein elementares Kobalt, sondern das $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Ion. Auch die Katalyse-Ergebnisse unterscheiden sich deutlich: die Produktion von Cyclohexylcarbaldehyd ist auf ein Achtel der normalen Katalyse zurückgegangen und die Ausbeute an Cyclohexylmethanol auf mehr als das Doppelte gestiegen. Außerdem wurden über 14% Cyclohexanol gebildet (durch Hydratisierung von Cyclohexen, s. Kap. 3), was auf eine starke Deaktivierung des Katalysators bezüglich der Hydroformylierung durch das Triphenylphosphin hindeutet. Diese Deaktivierung von Kobalt-Phosphin-Katalysatoren in der Hydroformylierung und deren erhöhte Hydrieraktivität im Vergleich mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in organischen Lösemitteln wird auch in der Literatur [91,92] beschrieben. Dies deutet darauf hin, daß zumindest intermediär ein phosphinstabilisierter Kobaltkomplex entstanden ist, der aufgrund der sterischen Ansprüche der Phosphinliganden den Aktivitätsverlust des Katalysators erklärt.

Es konnte gezeigt werden, daß die Hydroformylierung von Olefinen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Präkatalysator prinzipiell möglich ist, auch wenn der Katalysator unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist. Da bei der Modellverbindung Cyclohexen die von *Orchin* für organische Lösemittel diskutierte katalysierte Isomerisierung von Alkenen [56] aufgrund der Äquivalenz der Kohlenstoffatome nicht untersucht werden konnte, wurden Hydroformylierungs-Experimente in SCW mit 1-Hexen als Substrat durchgeführt und die Produktverteilung untersucht, um die Isomerisierung der Doppelbindung auch bei der Katalyse in SCW nachweisen zu können.

Umsetzungen

Experiment Nr.	p(H ₂) [bar]	p(CO) [bar]	1-Hexen- Umsatz [%]	Nebenpro- dukte [%]	Aldehyd [%]	Alkohol [%]	n- [%]	iso- [%]
1 ^{a)}	0	5	92	66	13	2	61	39
2 ^{a)}	0	10	93	70	9	1	60	40
3	0	35	95	84	8	3	45	55
4	5	5	89	69	17	3	48	52
5	5	10	95	88	7	0	38	62
6	5	35	97	83	13	1	55	45
7	10	5	96	87	9	0	43	57
8	10	10	95	62	29	4	87	13
9	10	35	96	56	35	5	45	55

10	25	5	97	21	60	16	79	21
11	25	10	98	54	28	16	65	35
12 ^{a)}	25	35	97	37	42	10	60	40

Tab. 5.2: Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Hexen; Ausbeuten auf den Umsatz normiert, a): [34]

Als Nebenprodukte entstehen bei der Reaktion n-Hexan, 2-Hexen, 3-Hexen und 7-Tridekanon in unterschiedlichen Ausbeuten.

Bei allen Experimenten fand eine Zersetzung des Präkatalysators statt; es wurde nur metallisches Kobalt zurückgewonnen. Der Wasserstoff bei den Experimenten Nr. 1 – 3 stammt aus der WGS (s. Kap. 5.1.1).

Als primäres Alken ist 1-Hexen viel reaktiver als Cyclohexen. Neben den Produkten der Hydroformylierung werden hauptsächlich 2-Hexen und 3-Hexen gebildet, wie es auch in organischen Lösemitteln beobachtet wird [56]. Dies bedeutet, daß die Isomerisierung der Doppelbindung in SCW schnell gegenüber der Hydroformylierung verläuft. Daher kann in geringer Ausbeute auch jeweils neben Heptanal und 2-Methylhexanal auch 2-Ethylpentanal detektiert werden, welches aus der Hydroformylierung von 2-Hexen bzw. 3-Hexen entstanden ist. Dadurch verläuft die Hydroformylierung primärer Olefine deutlich unselektiver als in den Umsetzungen von Cyclohexen.

In allen Experimenten werden 1 – 5% 7-Tridekanon gebildet (s. Abb. 5.6).

In den Experimenten Nr. 4 – 6 konnten nach Beendigung der Reaktion keine Hexen-Isomere mehr detektiert werden. Bei den dort eingesetzten geringen Wasserstoff-Drücken (5 bar) ist die Hydrierung von Alkenen stark begünstigt, und das nicht in der Hydroformylierung verbrauchte Hexen wurde vollständig zu Hexan hydriert. Womöglich ist bei den hier vorhandenen niedrigen Wasserstoffdrücken eine andere katalytisch aktive Spezies als $\text{HCo}(\text{CO})_4$ für die Hydrierung verantwortlich, da bei höheren Wasserstoffdrücken (begünstigt die Bildung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$) keine vollständige Hydrierung der Hexene stattfindet.

Das primäre Alken erweist sich auch gegenüber der Hydrierung, die schneller als die Hydroformylierung verläuft, reaktiver als das zyklische Substrat Cyclohexen.

Durch die Variation der Drücke an Wasserstoff und Kohlenmonoxid lässt sich die Selektivität und die Ausbeute an Aldehyd beeinflussen. Ein steigender Kohlenmonoxid-Partialdruck inhibiert die Hydroformylierung, das System weicht durch die verstärkte Bildung von Nebenprodukten aus (s. Abb. 5.5).

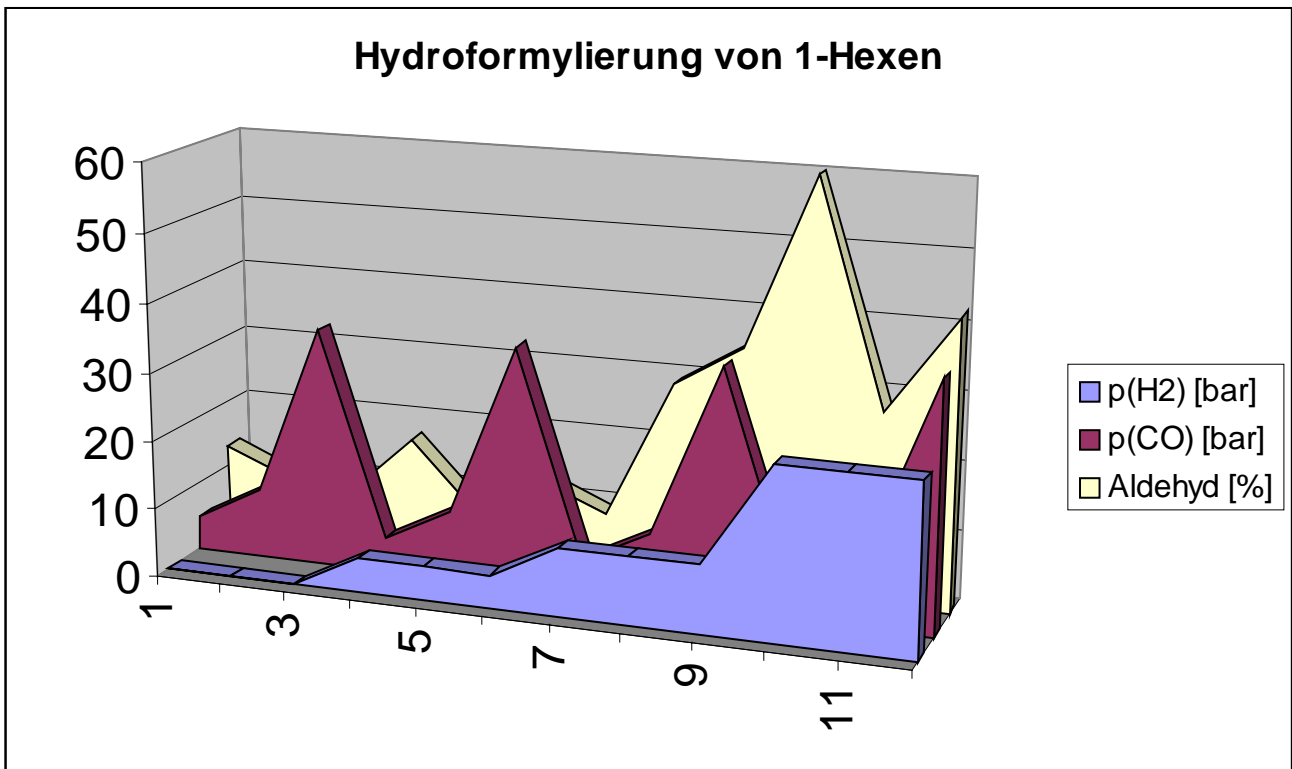


Abb. 5.5: Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Hexen; Aldehyd-Ausbeute auf den Umsatz normiert

Ein höherer Wasserstoff-Druck führt zu einer Steigerung der Hydroformylierungs-Aktivität, die entstehenden Aldehyde werden hier im Gegensatz zur Hydroformylierung von Cyclohexen erst bei hohen Wasserstoff-Drücken (25 bar) vermehrt zu den Alkoholen weiterhydriert (Exp. Nr. 10 – 12).

Das n-/iso-Verhältnis schwankt unter den Reaktionsbedingungen sehr stark von 1 : 1 bis 7 : 1, wobei generell keine Abhängigkeit von den Wasserstoff- oder Kohlenmonoxid-Drücken abgeleitet werden kann.

Die Konzentrationen an Olefin und Katalysator wurden in allen Experimenten gleich gehalten, so daß sie keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Steigender Wasserstoff-Druck führte zu höheren Umsätzen. Den gegenteiligen Effekt bewirkte ansteigender Kohlenmonoxid-Druck, im Experiment wird ein Absinken der Aldehyd-Umsätze gefunden.

Die Druckabhängigkeit der Ausbeute und der Selektivität steht im Einklang mit der für die Hydroformylierung vorgeschlagenen Kinetik [93-97]:

$$v = k \times [\text{Olefin}] \times [\text{Katalysator}] \times [p(\text{H}_2)] \times [p(\text{CO})]^{-1}$$

Aus den vorliegenden Daten (Druckabhängigkeit, Nebenprodukte wie 7-Tridekanon und die isomerisierten 2- und 3-Hexene) lässt sich ein Katalysezyklus entsprechend dem in klassischen organischen Lösemitteln formulieren. Bei den hier durchgeführten Synthesen in SCW kann aufgrund des bereits erwähnten Mangels an in-situ-Analytik über den möglichen Reaktionsmechanismus nur aufgrund der organischen Produkte und deren Ausbeuten diskutiert werden. Bei Vergleich der in SCW erzielten Ergebnisse mit denen aus Reaktionen in organischen Lösemitteln wird, abgesehen von abweichenden n-/iso-Selektivitäten, weitgehende Übereinstimmung festgestellt [47,56]. Aus dieser generellen Übereinstimmung wird auf einen ähnlichen Reaktionsmechanismus wie der von *Heck und Breslow* [55] aufgestellte geschlossen.

Die Ausgangsverbindung für die Katalyse ist $\text{HCo}(\text{CO})_4$, welches sich aus Wasserstoff und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bildet. Durch die Abspaltung eines Carbonyls entsteht die koordinativ ungesättigte Spezies $\text{HCo}(\text{CO})_3$ (**I**), die sich durch side-on-Koordination eines Alkens zum π -Komplex **II** stabilisiert. Durch eine Insertion in die Kobalt-Hydrid-Bindung wird das Alken entweder an der n- oder iso-Position kovalent gebunden, unter Ausbildung der Alkylverbindung **III** bzw. der entsprechenden iso-Verbindung **III A**, für die sich ein analoger Katalysezyklus formulieren lässt. Durch β -H-Eliminierung können aus **III A** die isomerisierten Hexene entstehen (Gleichgewichts-Rückreaktion). Die weitere Koordination eines Carbonyls an **III** ermöglicht die Bildung der 18VE-Spezies **IV**, durch Insertion eines Carbonyls in die Co-Alkyl-Bindung entsteht die Acylverbindung **V**. Aus ihr entsteht entweder durch Koordination eines Hexenmoleküls und anschließende Insertion in die Metall-Kohlenstoff-Bindung das Nebenprodukt 7-Tridekanon oder durch Reaktion mit Wasserstoff erfolgt die dissoziative Spaltung des Komplexes unter Rückbildung von $\text{HCo}(\text{CO})_3$ (**I**) und Freisetzung des n-Aldehyds. Der Katalysezyklus erklärt die Bildung von n- und iso-Aldehyden (**II** \leftrightarrow **III**, **III A**); je nachdem, ob die Addition des Hydrido-Kobalt-Komplexes **II** an die koordinierte Alken-Doppelbindung nach Markownikow (iso-) oder anti-Markownikow (n-) erfolgt. Er erklärt außerdem die Reaktivitätsabnahme bei hohen Kohlenmonoxid-Drücken, weil der Bildung der katalytisch aktiven Spezies $\text{HCo}(\text{CO})_3$ (**I**) aus $\text{HCo}(\text{CO})_4$ entgegengewirkt wird, und er erklärt die Bildung des Nebenproduktes 7-Tridekanon, was es sehr wahrscheinlich macht, daß der Mechanismus auch in dieser Form in SCW abläuft.

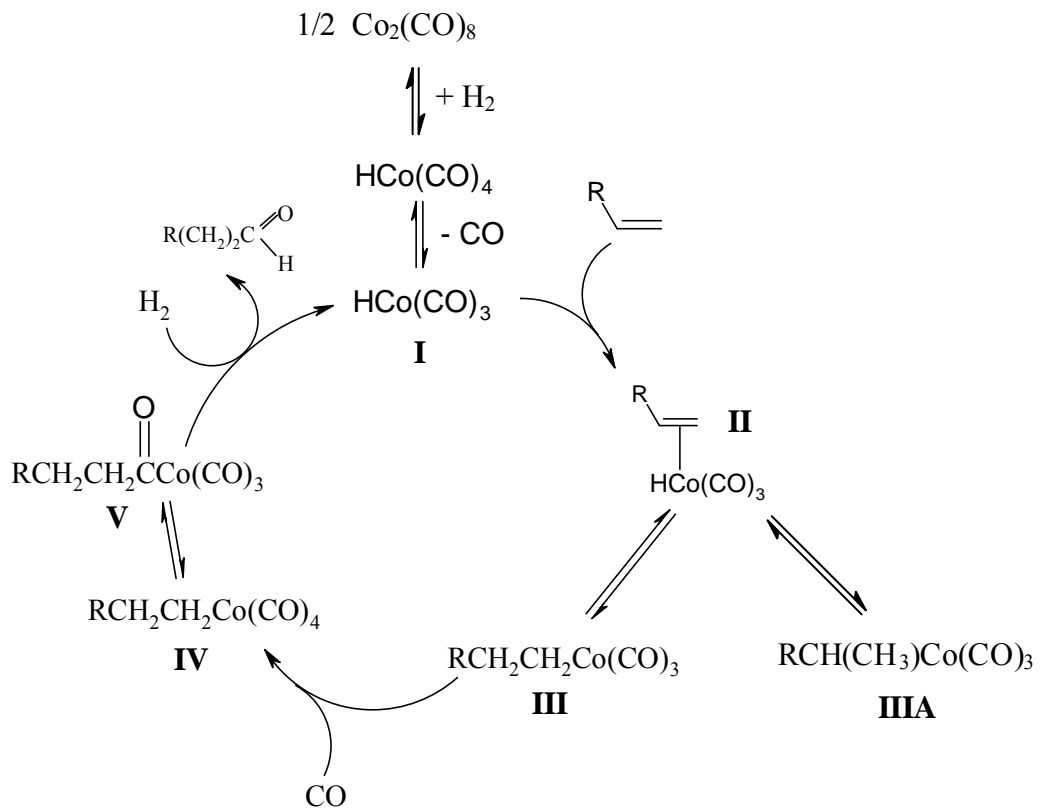


Abb. 5.6: postulierter Katalysezyklus der Hydroformylierung in SCW

5.1.2.2. Hydroformylierung von 1-Okten mit $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{n-Bu})_3)_2$

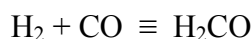
Durch die Einführung von Phosphinliganden in die Koordinationssphäre des Metalls wird eine festere Bindung der Carbonyle erzielt, was zu einem Aktivitätsverlust, aber auch zu einer Stabilisierung des Katalysators führt. Wenn jedoch ohnehin bei höheren Temperaturen (380 °C) hydroformyliert wird, muß der Aktivitätsverlust nicht von Nachteil sein. Der sterisch anspruchsvolle Phosphinligand ist verantwortlich für die geringere Aktivität des Katalysators und die verbesserte n-/iso-Selektivität (bevorzugte Koordination des Kobalts am endständigen Kohlenstoffatom). Daher werden definierte Kobalt-Phosphin-Komplexe des Typs $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PR}_3)_2$, wie sie z. B. beim Shell-Prozeß in der Hydroformylierung höherer Olefine eingesetzt werden, synthetisiert und ihr Einfluß auf die Hydroformylierung von 1-Okten in SCW untersucht.

Als Präkatalysator wurde die Verbindung $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{n-Bu})_3)_2$ gewählt [98-100]. Um die gegenläufigen Tendenzen der Gasdrücke auszugleichen, wurde mit je 20 bar an Wasserstoff und Kohlenmonoxid gearbeitet. Nach der Reaktion konnten keinerlei Produkte aus der Hydroformylierung detektiert werden. Lediglich eine Isomerisierung des 1-Oktens wurde beobachtet. Die Doppelbindung wanderte entlang der Kohlenstoffkette und bildete 9,5%

2-Okten, 40,9% 3-Okten und 39,5% 4-Okten. 10 % des eingesetzten 1-Okten konnten unverändert zurückgewonnen werden. Im Vergleich zu den Ergebnissen in SCW wird in der Literatur bei der Hydroformylierung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{n-Bu})_3)_2$ in Dioxan von Ausbeuten von 67,7% an Aldehyden und 19,1% an den entsprechenden Alkoholen berichtet; nur 3,6% Hexene wurden zurückgewonnen. Auch bei diesem Experiment fand eine Zersetzung des Präkatalysators statt; es wurde nur metallisches Kobalt und Tributylphosphinoxid erhalten. $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{n-Bu})_3)_2$ ist in SCW weitaus instabiler als $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und zeigt keine Hydroformylierungsaktivität in SCW.

5.1.2.3. Hydroformylierung von 1-Okten mit Formaldehyd

In allen bisherigen Experimenten wurde in der Hydroformylierung mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid als Substraten gearbeitet, die sukzessive an eine Alken-Doppelbindung addiert werden. Dies entspricht im Prinzip einer Addition von H_2CO .



Also sollte durch den Ersatz der gasförmigen Substrate Wasserstoff und Kohlenmonoxid durch Formaldehyd ebenfalls eine Hydroformylierung von Alkenen möglich sein. Dazu wurde zu 1-Okten und dem Präkatalysator $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ eine 30%-ige wässrige Formaldehyd-Lösung gegeben. Nach der Reaktion in SCW konnten 1,8% Nonanal und 1,6% 2-Methyloktanal und als Nebenprodukt 0,9% 9-Heptadekanon detektiert werden. Die Ausbeute an isomerisierten Alkenen (35,7 % 2-Okten, 33,7 % 3-Okten und 14,5 % 4-Okten) entsprach der des entsprechenden Blindversuchs (mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, aber ohne Zusatz von H_2CO). Prinzipiell ist Formaldehyd als Ersatz für Wasserstoff und Kohlenmonoxid in der Hydroformylierung geeignet, allerdings sind die Ausbeuten an Aldehyd deutlich geringer. Ein Vorteil der Hydroformylierung mit Formaldehyd ist, daß die entstandenen Aldehyde nicht zu Alkoholen weiterhydriert werden.

5.1.2.4. Hydroformylierungsversuch an Aromaten mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Die Hydroformylierung von aliphatischen Systemen in SCW mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ist prinzipiell möglich. Dagegen ist Die Hydroformylierung von aromatischen Systemen in SCW bisher nicht untersucht worden. Die Einführung einer Aldehyd-Funktion in der klassischen Chemie

erweist sich bei Aromaten alles andere als trivial. Es sei auf die zahlreichen Versuche (und auftretenden Probleme) verwiesen, z.B. bei der Vilsmeier-, der Gattermann-, der Gattermann-Koch- oder der Gattermann-Adams-Reaktion, die alle mit giftigen oder stark ätzenden Substanzen hantieren müssen. Eine Hydroformylierung am Aromaten mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid unter Übergangsmetall-Katalyse unter den drastischen Bedingungen in SCW wäre daher sehr vorteilhaft (Abb. 5.7).

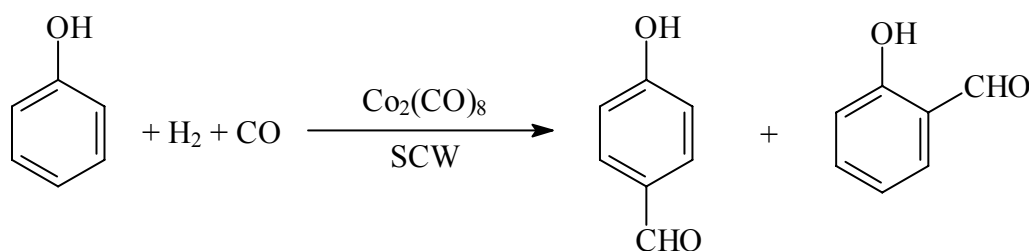


Abb. 5.7: schematische Darstellung der Hydroformylierung an Aromaten

Leider konnte mit Co₂(CO)₈ und je 20 bar an Wasserstoff und Kohlenmonoxid keine Umsetzung mit Phenol als Modellsubstanz für einen aktivierten Aromaten beobachtet werden. Daher wurde diese Reaktion nicht weiter untersucht.

5.1.2.5. Hydroformylierung von Cyclohexen und 1-Hexen mit Rh₆(CO)₁₆

Laine konnte in basischen alkoholischen Lösungen mit Rh₆(CO)₁₆ als Ausgangskomplex die Hydroformylierung von Alkenen unter Ausbildung eines Gemisches von n- und iso-Alkoholen erzielen [101]. Dabei wird als Schlüssel-Intermediat unter dem Erhalt der Cluster-Struktur eine Spezies Rh₆(CO)₁₅H diskutiert (s. Abb. 5.8).

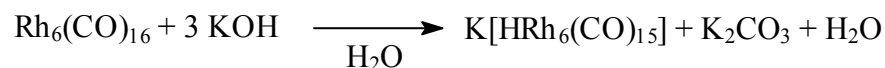


Abb. 5.8: Schlüsselintermediat der Hydroformylierung mit Rh₆(CO)₁₆ [102]

Da sich der in den bisherigen Hydroformylierungsexperimenten zugesetzte Präkatalysator Co₂(CO)₈ in SCW immer zersetzt hatte, wurden Experimente mit der thermisch und oxidationstabilen Verbindung Rh₆(CO)₁₆ in SCW durchgeführt. Nach zwei Stunden in SCW konnten 90 % des Clusters unzersetzt wiedergewonnen werden. Dies war gegenüber dem Verhalten von Co₂(CO)₈ in SCW ein vielversprechendes Ergebnis. Um die Langzeitstabilität

des Clusters unter Reaktionsbedingungen zu testen, wurde er in der Folge als Präkatalysator für die Hydroformylierung eingesetzt.

Experiment Nr.	p(H ₂) [bar]	p(CO) [bar]	Alken-Umsatz [%]	Nebenprodukte [%]	Aldehyd [%]	Alkohol [%]
1	0	15	50	50	0	0
2	0	35	58	58	0	0
3	5	5	26	26	0	0
4	5	10	43	43	0	0
5	5	35	37	37	0	0
6	25	35	61	60,5	0,5	0
7	10	10	0	0	0	0
8	10	30	28	28	0	0
9	25	35	70	65	5	0
10	10	10	0	0	0	0
11	10	30	0	0	0	0

Tab. 5.3: Ergebnisse der Hydroformylierung von Alkenen mit Rh₆(CO)₁₆. In den Experimenten Nr. 1 bis 9 wird 1-Hexen, in Nr. 10 und 11 Cyclohexen als Olefin eingesetzt.

In den Experimenten Nr. 7 bis 11 wird mit 0,1-molarer wässriger KOH-Lösung gearbeitet, um Rh₆(CO)₁₆ während der Aufheizphase nach Art der Hieber'schen Basenreaktion [102] zu aktivieren.

Als Nebenprodukte entstehen bei den Reaktionen Nr. 1 bis 9 9 – 26% n-Hexan, zwischen 20 und 51% 2-Hexen, sowie in geringsten Mengen 2-Hexanol, 3-Hexanol, 2-Hexanon und 3-Hexanon.

Sekundäre Olefine reagieren unter SCW-Bedingungen nicht. Auch zugesetztes KOH hat darauf keinen Einfluß, wie die Experimente Nr. 10 und 11 zeigen.

1-Hexen isomerisiert unter den Reaktionsbedingungen zwar relativ schnell, jedoch findet die Hydroformylierung nur bei relativ hohen Gasdrücken in Spuren statt (Exp. 6). Zugesetztes KOH (Exp. 9) erhöht zwar die Aldehyd-Ausbeute, die alles in allem allerdings auf sehr niedrigem Niveau verbleibt.

Rh₆(CO)₁₆ katalysiert offensichtlich die Hydrierung der entstandenen Aldehyde im Gegensatz zur Hydrierung des Eduktes nicht, die entsprechenden Alkohole können nicht detektiert werden.

In allen Experimenten ohne Zusatz von KOH kann das $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ unzersetzt wiedergewonnen werden. Im Gegensatz zum ebenfalls nullwertigen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ weist $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ in SCW eine hohe Stabilität unter den Reaktionsbedingungen der Hydroformylierung auf. Beim Zusatz von KOH kann $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ zwar aktiviert werden, zersetzt sich aber und es kann nur elementares Rhodium zurückgewonnen werden.

Im Gegensatz zur Hydroformylierung in organischen Solventien weist $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ eine sehr große Reaktionsträgheit auf und zeigt nur bei hohen Gasdrücken geringe Umsetzungen des eingesetzten Substrats. Auch reagiert es im Gegensatz zu $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nicht mit internen Olefinen und erweist sich als Präkatalysator für die Hydroformylierung in SCW als nicht geeignet.

5.1.2.6. Hydroformylierung von 1-Okten mit $[\text{L}_x(\text{CO})_y\text{Rh}(\mu\text{-S-}^t\text{Bu})_2]$

In Kap. 5.1.2.5 konnte gezeigt werden, daß $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ unter Hydroformylierungsbedingungen in SCW stabil ist, jedoch nur eine sehr geringe Ausbeute liefert. Auf der Suche nach geeigneteren Präkatalysatoren für die Hydroformylierung in SCW fiel die Wahl aus mehreren Gründen auf Komplexe des Typs $[\text{L}_x(\text{CO})_y\text{Rh}(\mu\text{-S-}^t\text{Bu})_2]$. *Kalck* setzt seit vielen Jahren in der Hydroformylierung in Wasser diese dinuklearen Katalysatorsysteme mit dem wasserlöslichen Liganden tppts [103-109] ein. Unter den Katalysebedingungen bildet sich aus diesen Systemen der aus dem Ruhrchemie/Rhône Poulenc-Verfahren (s. Kap. 5.1) bekannte Präkatalysator $\text{HRh}(\text{CO})(\text{tppts})_3$ [60,61] (s. Abb. 5.9). Dieser zeigt ausgezeichnete Resultate in der Hydroformylierung von Olefinen.

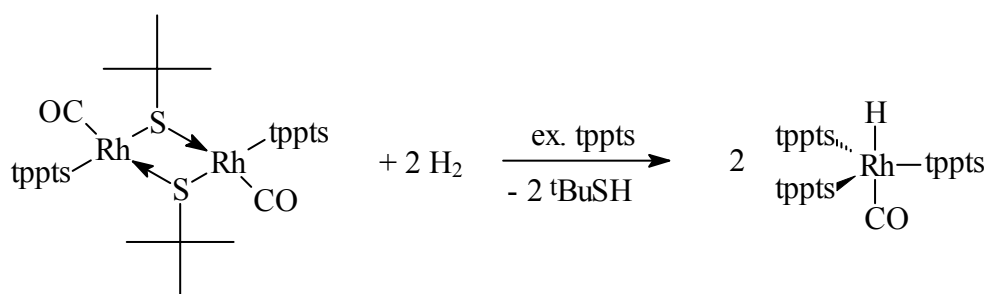


Abb. 5.9: Bildung von $\text{HRh}(\text{CO})(\text{tppts})_3$ aus dem Präkatalysator

Zum Zweiten entstehen aus dem Präkatalysator bei der Aktivierung Sulfide. Dies zeigt die hohe Toleranz der katalytisch aktiven Spezies gegenüber diesem klassischen Katalysatorgift, was eine aufwendige Hochreinigung der Substrate unnötig macht.

Dieses wasserstabile Katalysatorsystem zeigt in der Hydroformylierung in SCW allerdings keinen Umsatz (s. Tab. 5.4, Exp. Nr. 7), da die tppts-Liganden den Komplex in SCW

unlöslich machen. Daher wurden Präkatalysatoren mit den Phosphinliganden tpp und dem chelatisierenden dppe synthetisiert und anschließend mit 1-Okten und jeweils 20 bar an Wasserstoff und Kohlenmonoxid in SCW zur Reaktion gebracht.

Darstellung von $[(dppe)Rh(\mu-S-tBu)]_2$ (**1**)

$[(dppe)Rh(\mu-S-tBu)]_2$ **1** wird durch Ligandenaustausch an $[(OC)_2Rh(\mu-S-tBu)]_2$ erhalten. Dazu werden $[(OC)_2Rh(\mu-S-tBu)]_2$ und dppe in CH_2Cl_2 gelöst und für 2 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand zweimal mit 0 °C kaltem Pentan gewaschen. Nach viertägiger Extraktion mit Diethylether und Trocknung erhält man **1** in 10% Ausbeute als gelbes Pulver.

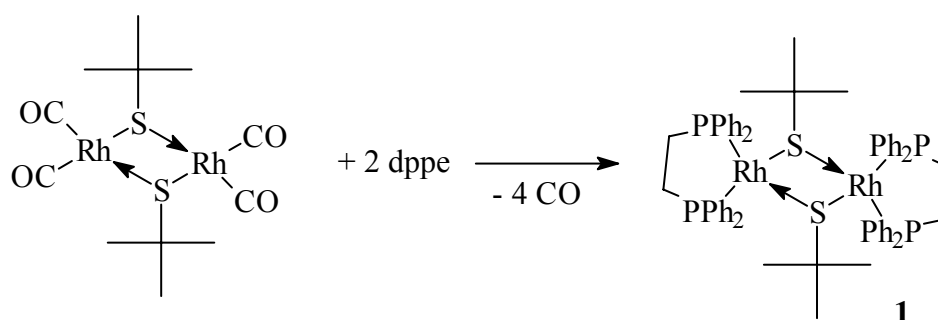


Abb. 5.10: Ligandenaustausch an $[(OC)_2Rh(\mu-S-tBu)]_2$

Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint die Resonanz der äquivalenten Phosphoratome von **1** als Dublett bei 56,0 ppm mit einer $^1J_{P-Rh}$ -Kopplung von 133,7 Hz. Die Resonanzsignale der aromatischen Protonen spalten im 1H -NMR-Spektrum zu Multipletts auf im Bereich von 7,39 bis 7,22 ppm. Die Protonen der Ethylenbrücke erzeugen eine Resonanz in Form eines Multipletts bei 2,15 ppm. Die Wasserstoff-Resonanzen der tert.-Butylgruppe erscheinen als Singulett bei 0,09 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erzeugen die aromatischen ortho-, meta- und para-C-Atome Resonanzen bei 131,0; 133,1 und 128,5 ppm. Die tert.-Butylgruppe zeigt Resonanzsignale bei 43,6 ppm für den quartären Kohlenstoff und 30,8 ppm für die Kohlenstoffe der Methylgruppe. Bei 28,6 ppm tritt eine Resonanz für die Methylen-Kohlenstoffe auf.

Die NMR-spektroskopischen Daten belegen die Struktur von **1**.

Hydroformylierung von 1-Okten

Experiment Nr.	Präkatalysator	Nonanal [%]	2-Methyl- oktanal [%]	Nebenpro- dukte [%]
1	$[(\text{tpp})(\text{CO})\text{Rh}(\mu\text{-S-}^t\text{Bu})]_2$	40	20	38
2	$[(\text{tpp})(\text{CO})\text{Rh}(\mu\text{-S-}^t\text{Bu})]_2 + 3 \text{ eq. tpp}$	28	8	40
3	$[(\text{tpp})(\text{CO})\text{Rh}(\mu\text{-S-}^t\text{Bu})]_2 + 20 \text{ eq. tpp}$	4	2	65
4	$[(\text{dppe})\text{Rh}(\mu\text{-S-}^t\text{Bu})]_2$ (1)	7	5	82
5	$[(\text{dppe})\text{Rh}(\mu\text{-S-}^t\text{Bu})]_2$ (1) + 4,5 eq. dppe		keine Reaktion	
6	$[(\text{dppe})\text{Rh}(\mu\text{-S-}^t\text{Bu})]_2$ (1)	5	0	0
7	$[(\text{tppts})(\text{CO})\text{Rh}(\mu\text{-S-}^t\text{Bu})]_2$		keine Reaktion	

Tab. 5.4: Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Okten, 40 bar CO/H₂ 1:1 (Exp. 6: H₂CO-Lsg.), Edukt : Präkat. \approx 100:1, $t = 1h$

Der Präkatalysator $[(\text{tpp})(\text{CO})\text{Rh}(\mu\text{-S-}^t\text{Bu})]_2$ liefert ohne Phosphin-Zusatz die Aldehyde in einer Ausbeute von 60 % (Exp. 1). Das erhaltene n-/iso-Verhältnis beträgt 2:1. Dies ist deutlich schlechter als das für den wasserlöslichen Liganden tppts [103] angegebene (24:1) und lässt sich auf die hohe Reaktionstemperatur und das niedrige Metall- Phosphin-Verhältnis von 1 : 1 zurückführen, die keine sehr selektive Reaktionsführung ermöglichen. Als Nebenprodukte entstehen bei der Reaktion 38 % an 2-Okten, 3-Okten und 4-Okten. n-Oktan, 1-Nonanol, 2-Methyloktanol und 9-Heptadekanon wurden nicht detektiert. Das eingesetzte Edukt hat fast quantitativ reagiert und liefert die Aldehyde des terminalen Alkens in guter Ausbeute. Hydroformylierungsprodukte interner Olefine konnten nicht detektiert werden. Sogar unter den drastischen Reaktionsbedingungen in SCW werden die entstehenden Aldehyde nicht zu den entsprechenden Alkoholen weiterhydriert; es findet ebenso keine Hydrierung des 1-Oktens statt. Zusatz von drei Äquivalenten Triphenylphosphin zu der Reaktionslösung (Exp. 2) führt zu einer starken Abnahme der Reaktivität des Systems. Gleichzeitig verbessert sich die n-/iso-Selektivität auf 3,4:1. Hier wird der große räumliche Anspruch (Tollman-Winkel) des Triphenylphosphin-Liganden sichtbar, der für beide Effekte verantwortlich ist. Durch sterische Hinderung am Metallzentrum führt der Ligand zu einer Deaktivierung des Katalysators und erhöht die Selektivität der Bildung der Rhodium-Alkylspezies zugunsten der räumlich weniger anspruchsvollen n-Alkylverbindung. Wird die zugesetzte Menge an Triphenylphosphin auf zwanzig Moläquivalente erhöht (Exp. 3), kommt die Katalyse fast vollständig zum Erliegen; es werden nur noch ein Zehntel der Aldehyde aus

der Katalyse ohne Zusatz von Triphenylphosphin gebildet. Über die n-/iso-Selektivität kann, da der Fehler aufgrund der geringen Umsätze relativ groß ist, keine Aussage gemacht werden; der Anteil an 2-Okten steigt merklich auf 59% an.

Ersetzt man den Phosphinliganden im Präkatalysator durch den Chelatliganden dppe, wird die Aldehyd-Ausbeute gegenüber dem Präkatalysator $[(\text{tpp})(\text{CO})\text{Rh}(\mu\text{-S-}^t\text{Bu})_2]$ drastisch verringert (Exp. 4). Es werden nur noch 12 % Aldehyde gebildet, die n-/iso-Selektivität ist mit 1,4:1 nochmals deutlich schlechter geworden. Werden bei diesem Katalysatorsystem noch 4,5 Moläquivalente an dppe zugesetzt, kommt die Reaktion vollständig zum Erliegen (Exp. 5). In Experiment Nr. 6 wurde statt Wasserstoff und Kohlenmonoxid ein 30%-ige wässrige Formaldehydlösung eingesetzt. Im Gegensatz zur Katalyse mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (s. Kap. 5.1.2.3) ist hier die Reaktionsfähigkeit kaum verringert. Außerdem wird selektiv nur 1-Nonanal gebildet; es können auch keinerlei Nebenprodukte nachgewiesen werden; d.h. mit Formaldehyd als Hydroformylierungsreagens verläuft die Reaktion mit 100% Selektivität.

Zersetzung des Katalysators

In allen aufgeführten Experimenten kann der Präkatalysator nur zersetzt als elementares Rhodium und Phosphin bzw. Phosphinoxid wiedergewonnen werden. Wahrscheinlich ist die relativ schwache hydridische Bindung für die Zersetzung der katalytisch aktiven Spezies verantwortlich. Die Bindungsenergien von Übergangsmetall-Hydrid-Bindungen sind relativ klein und liegen in der Größenordnung von 200 – 270 kJ/mol [111]. Um Energien von 250 kJ/mol aufzubringen, benötigt man Temperaturen von 400 °C [112], so daß eine Bindungsspaltung an dieser Schwachstelle ohne weiteres möglich ist.

Wird nur der Präkatalysator allein in SCW eingesetzt, können nach einer Stunde 40% unzersetzt wiedergewonnen werden. Nach der RGT-Regel entspricht eine Stunde bei 380 °C ungefähr 123000 Jahren bei 80 °C. Dies zeigt die relativ hohe Stabilität des reinen Katalysators. Setzt man zu dem Präkatalysator allerdings entweder Wasserstoff oder Kohlenmonoxid oder zusätzliches Phosphin zu, ist er nach einer Stunde in SCW vollständig zersetzt.

Wie oben (s. Kap. 5.1.2.6, Abb. 5.8) angeführt, reagiert der Präkatalysator mit Wasserstoff unter Ausbildung des Komplexes $\text{HRh}(\text{CO})(\text{tppts})_3$. Dieser enthält eine Hydridbindung und ist daher in SCW nicht stabil.

Zugesetztes Kohlenmonoxid führt mit Wasser die WGSR-Reaktion durch (s. Kap. 5.1.1); der dadurch entstehende Wasserstoff führt spätestens zu einer Reaktion mit dem Komplex und anschließender Zersetzung.

Überschüssiges Phosphin kann mit dem Präkatalysator reagieren und setzt dabei Kohlenmonoxid frei. Dieses geht wiederum die WGSR-Reaktion ein, der entstandene Wasserstoff zersetzt wiederum den Komplex (Abb. 5.11):

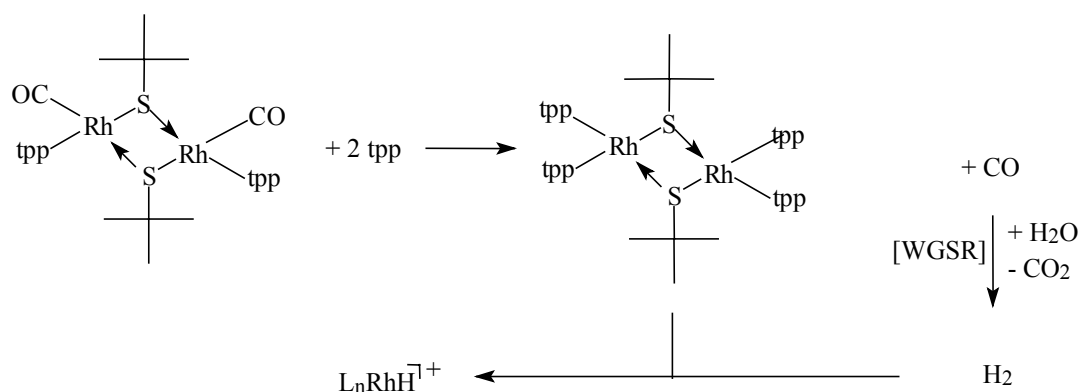


Abb. 5.11: möglicher Zersetzungsmechanismus des Präkatalysators bei Phosphinzugabe

Mechanismus der Katalyse

Bei den hier durchgeführten Synthesen in SCW kann über mögliche Reaktionsmechanismen nur aufgrund der organischen Produkte und deren Ausbeuten diskutiert werden. Es wird davon ausgegangen, daß sich die in SCW vorliegenden Spezies vergleichbar mit denen in organischen Lösemittel verhalten.

Die Ausgangsverbindung für die Katalyse ist $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P})_3$ **I**. Durch die Abspaltung eines Phosphins entsteht die 16VE-Spezies $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P})_2$ **II**, die sich durch side-on-Koordination eines Alkens zum π -Komplex **III** stabilisiert. Durch eine Insertion in die Kobalt-Hydrid-Bindung wird das Alken an der n-Position kovalent, unter Ausbildung der planar-quadratischen (Phosphin-CO-Alkyl)-Verbindung **IV**, gebunden. Die weitere Koordination eines Carbonyls ermöglicht die Bildung der 18VE-(Phosphin-CO-Alkyl)-Spezies **V**, durch Insertion eines Carbonyls in die Rh-Alkyl-Bindung entsteht die Acylverbindung **VI**. Durch oxidative Addition von Wasserstoff erfolgt die Ausbildung des oktaedrisch koordinierten Hydrido-Acyl-Komplexes **VII**. Durch reduktive Eliminierung des n-Aldehyds wird die katalytisch aktive Spezies **II** zurückgebildet. Diese kann entweder ein weiteres Alken

anlagern und damit einen neuen Katalysezyklus starten oder unter Kohlenmonoxid-Anlagerung zu **IA** und Phosphinabspaltung zur 16VE-Spezies $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{P})$ **IIA** reagieren. **IIA** kann analog zu **II** einen Katalysezyklus unter Ausbildung des entsprechenden iso-Aldehyds starten.

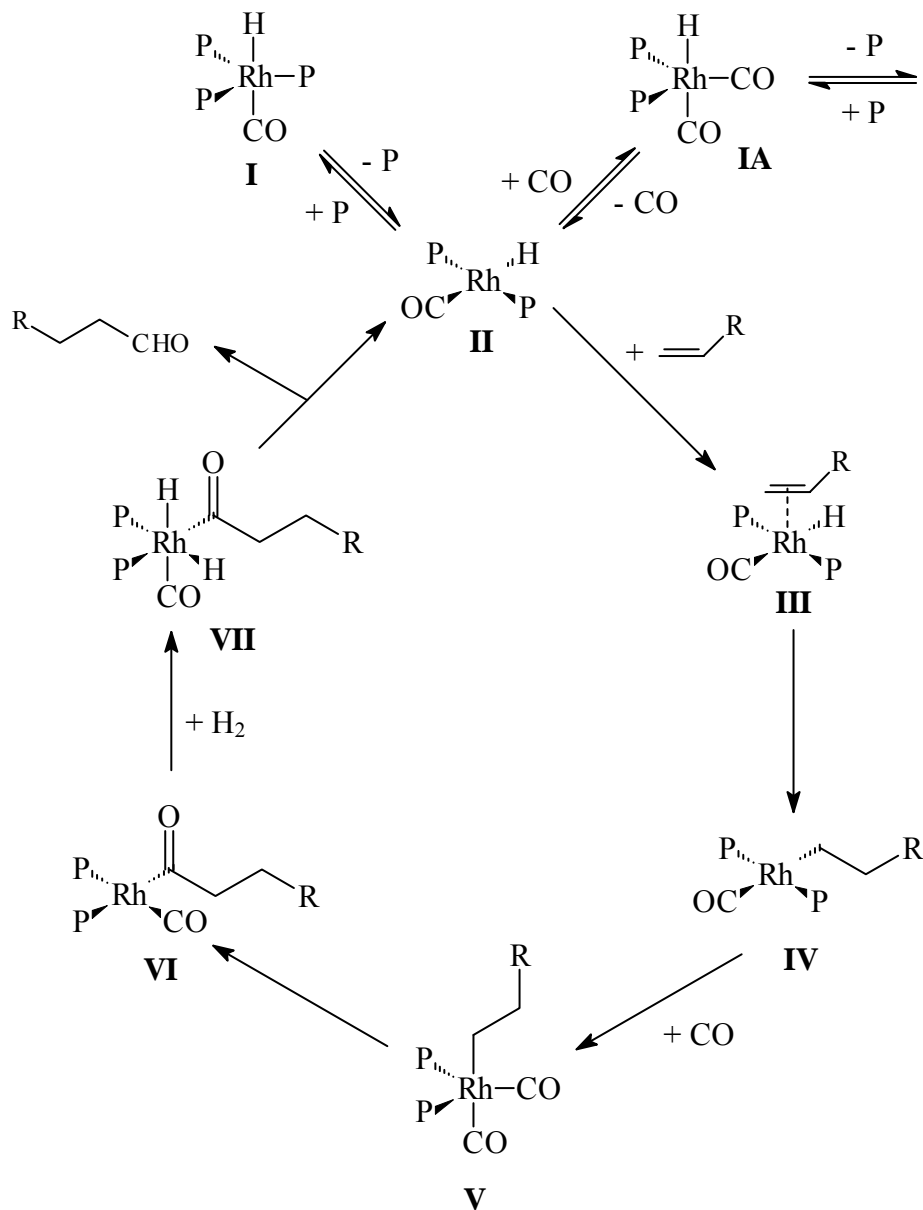


Abb. 5.12: Möglicher Mechanismus der Hydroformylierung in SCW mit Katalysatoren vom Wilkinson-Typ; wegen der besseren Übersichtlichkeit wurden die Phosphin-Liganden mit P abgekürzt.

Bei den hohen Temperaturen in SCW macht sich der Unterschied in den Aktivierungsenergien für die einzelnen Elementarschritte weniger stark bemerkbar, was die deutlich geringere n-/iso-Selektivität bei der Hydroformylierung in SCW erklärt.

5.1.2.7. Hydroformylierung von 1-Okten mit anderen Präkatalysatoren

Der Ansatz, wasserlösliche und damit -stabile Katalysatorsysteme durch Ligandenmodifikation zur Hydroformylierung in SCW zu verwenden, schlug aufgrund der Instabilität der Präkatalysatoren unter Reaktionsbedingungen fehl. Daraufhin wurden prinzipielle Untersuchungen zur Hydroformylierung in SCW angestellt, um die Reaktivität von in-situ-Katalysatorsystemen und mehrdentaten Systemen, die aus der Hydroformylierung in organischen Solventien bekannt sind, aufzuklären. Dazu wurden sie mit 1-Okten und jeweils 20 bar an Wasserstoff und Kohlenmonoxid in SCW zur Reaktion gebracht.

Hydroformylierung von 1-Okten

Experiment Nr.	Präkatalysator	Nonanal [%]	2-Methyl-oktanal [%]	Nebenprodukte [%]
1	Rh(acac)(CO) ₂ + 9 eq. tpp	12	7	74
2	(anthrphos)Ir(H)Cl	0	0	82
3	(triphos)Rh(cod)BF ₄	0	0	14

Tab. 5.5: Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Okten, 40 bar CO/H₂ 1:1, Edukt : Präkat. \approx 100:1, $t = 1h$

In Experiment Nr. 1 wurde ein in-situ-Katalysator eingesetzt. Die erzielten Ausbeuten von insgesamt 19 % Aldehyd mit einem n-/iso-Verhältnis von 1,7:1 sowie 10 % weiterhydrierter Alkohole liegen schlechter als bei den zuvor verwendeten *Kalck*-Systemen. Als Nebenprodukte entstehen noch 71 % isomerisierter Oktene, hauptsächlich 2-Okten. Die in-situ-Hydroformylierung in SCW ist also nicht besonders geeignet, da das Rhodium durch das zugesetzte Triphenylphosphin nicht ausreichend stabilisiert wird und nur in elementarer Form zurückgewonnen werden kann. Das n-/iso-Verhältnis der Alkohole liegt bei 2,7:1, offensichtlich wird das lineare (sterisch weniger anspruchsvolle) Nonanal bevorzugt hydriert. (Anthrphos)Ir(H)Cl (Exp. 2) ist ein Hochtemperatur-Katalysator, der hauptsächlich in der Dehydrierung Verwendung findet [113]. Da Iridium-Katalysatoren auch in der Hydroformylierung Aktivität zeigen (wenn auch weniger als Kobalt- und natürlich Rhodium-), kam er in der Hydroformylierung in SCW zum Einsatz. Er katalysierte die Hydroformylierung allerdings nicht, lieferte aber mit 38 % den höchsten Anteil an Oktan. Wie viele Verbindungen, die neben der Hin- auch die Rückreaktion katalysieren, eignet er sich also

nicht nur zur Dehydrierung, sondern auch für die Hydrierung. Nach der Katalyse konnte auch in diesem Fall nur elementares Iridium erhalten werden.



Abb. 5.13:

anthraphos

triphos

Da alle bisher bei der Hydroformylierung verwendeten Präkatalysatoren keine ausreichende Stabilität aufwiesen, wurde versucht, mit dem stark chelatisierenden, dreizähligen Liganden triphos (s. Abb. 5.13) eine Stabilisierung des Rhodiumfragments in SCW zu erreichen. Triphos ist in der Lage, in seinen Komplexen eine Seite des Metallzentrums komplett abzuschirmen und dadurch auch ‘ungewöhnliche’ Moleküle zu stabilisieren [114,115].

Der Präkatalysator (triphos)Rh(cod)BF₄, der in organischen Medien die Hydroformylierung katalysiert [114], lieferte in der Hydroformylierung in SCW keine Hydroformylierungsprodukte. Lediglich 14 % isomerisierte Oktene wurden erhalten, der Hauptanteil des Eduktes lag also unverändert vor. Trotz des starken Chelat-Phosphinliganden konnte auch hier der Katalysator nicht stabilisiert werden, nach der Reaktion lag nur noch elementares Rhodium vor.

Hydroformylierungsreaktionen in SCW durchzuführen, erweist sich als nicht so trivial, wie am Anfang vermutet. Möglicherweise eignet sich SCW aufgrund der Instabilität der Katalysatoren gar nicht als Lösemittel für die Reaktion. Da es aber noch unklar ist, ob die Zersetzung der katalytisch aktiven Spezies im überkritischen Bereich selbst oder im nahekritischen Bereich auftritt, sind in-situ-Untersuchungen nötig, um noch weitere Details zu erfahren für eine Entwicklung stabiler Präkatalysatoren für die Hydroformylierung in SCW.

5.2. Isomerisierung / Deuterierung

Bei den Hydroformylierungs-Versuchen von terminalen Olefinen in Kap. 5.1 konnte gezeigt werden, daß neben den Reaktionsprodukten auch immer isomerisiertes Edukt erhalten wird. Auf der Basis von Vergleichsexperimenten konnte festgestellt werden, daß Olefine in SCW

ohne Zusatz von Übergangsmetall-Verbindungen keine Isomerisierung eingehen. Daher muß für die erfolgreiche Isomerisierung eine Wechselwirkung des Metallzentrums mit dem Olefin vorliegen. Intermediär treten dabei Metall-Kohlenstoff- und Metall-Wasserstoff-Bindungen auf. Die letzteren können dabei einen Austausch mit den Protonen des Lösemittels eingehen. Wird in einem deuterierten Lösemittel gearbeitet, sollte so ein H-/D-Austausch entlang der Kohlenstoff-Kette möglich sein. Dies ermöglicht einen einfachen Zugang zu deuterierten Alkenen (s. Abb. 5.14) bzw. nach Hydrierung mit D₂ zu deuterierten Alkanen.

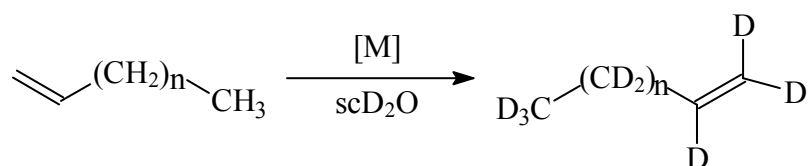


Abb. 5.14: gleichzeitige Isomerisierung und Deuterierung von 1-Deken

In SCW ergibt sich die Möglichkeit, diese Reaktion unter einphasigen Bedingungen und bei hoher Temperatur, also sehr schnell, durchzuführen und damit auch schnell eine hohe H-/D-Austauschquote zu erzielen. Dieser Synthese-Ansatz wäre vorteilhaft gegenüber den bisherigen Methoden, die neben hohen Temperaturen auch drastisch saure Bedingungen benötigen [116], die zu unerwünschten Nebenprodukten führen (z.B. Umlagerungen zyklischer Alkene).

In SCW wurde bisher nur die Deuterierung aromatischer Systeme durchgeführt [117]. Im Folgenden wird daher die Katalyse der Isomerisierung und Hydrierung mit verschiedenen literaturbekannten Isomerisierungskatalysatoren untersucht.

Umsetzungen der Präkatalysatoren mit 1-Deken

Experiment Nr.	Präkatalysator	t [min]	1-Deken [%]	iso-Dekene [%]	H-/D-Austausch
1	Fe(CO) ₅	30			keine Reaktion
2	Fe(CO) ₅	1380	78	22	3% D ₁
3	[CpFe(CO) ₂] ₂	120			keine Reaktion
4	CpFe(CO) ₂ I	60			keine Reaktion
5	Co ₂ (CO) ₈	30	59	41	29% D ₁ , 4% D ₂
6	Co ₂ (CO) ₈	120	13	87	51% D ₁ , 5% D ₂
7	[Co(CO) ₃ P(p-C ₆ H ₄ CF ₃) ₃] ₂	60	33	67	-

8	$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{n-Bu})_3]_2$	120	21	79	9% D ₁
9	$\text{CpCo}(\text{CO})_2$	120			keine Reaktion
10	$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$	120	90	10	37% D ₁
11	$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	120	91	9	4% D ₁
12	$(\text{anthraphos})\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}$	60	82	18	-
13	$\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	60			keine Reaktion
14	AG 50W-X8	60			keine Reaktion
15	10% Pt/C	60			keine Reaktion

Tab. 5.6: Ergebnisse der Isomerisierung und Deuterierung von 1-Deken (0,64 mMol). Die Anzahl (Suffix x) und Häufigkeit der eingebauten D-Atome ergibt sich aus dem Molpeak ($M^+ + x$) und dessen relativer Höhe zu M^+ .

In Experiment Nr. 1 wurde der „klassische“ Isomerisierungs-Katalysator $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [118,119] eingesetzt. Nach einer halben Stunde Reaktionszeit hatte das Edukt noch nicht reagiert, der Präkatalysator lag als Gemisch von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, röntgenkristallographisch identifiziertem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ vor. Die Verlängerung der Reaktionszeit auf 23 Stunden führte zwar zur teilweisen Isomerisierung des Substrates, jedoch verlief der H-/D-Austausch nicht genügend (Exp. 2). Anscheinend sind die gebildeten Eisen-Carbonyl-Cluster selbst unter den Bedingungen in SCW stabil und katalysieren die Reaktion im Gegensatz zum $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nicht sehr gut.

Da sich der einkernige Eisenkomplex zersetzt hatte und der zweikernige zu unreaktiv war, wurde ein Teil der Carbonyle durch einen Cp-Liganden ersetzt, der die Fragmente des Komplexes nach einer Clusteröffnung stabilisieren kann. Die Verbindung $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ erwies sich unter den Reaktionsbedingungen als so stabil, daß kein Umsatz beobachtet wurde (Exp. 3). Daher wurde in Experiment Nr. 4 der einkernige Komplex $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ eingesetzt. Im Vergleich zu den starken Eisen-Carbonyl-Bindungen enthält dieser metallorganische Komplex eine schwache Eisen-Iod-Bindung, ein potentieller Angriffspunkt für Katalysen. Diese Verbindung erwies sich im Experiment als zu reaktiv, in SCW wurde eine komplette Zersetzung beobachtet.

Da die Hydroformylierung terminaler Olefine mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Kap. 5.1.2.1) immer auch als Nebenreaktion die Isomerisierung der Edukte auftrat, wurde die Isomerisierungsaktivität von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ausgenutzt und der Komplex in der Katalyse eingesetzt.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ hatte nach einer halben Stunde 41 % des Substrates zu internen Olefinen isomerisiert. Der H-/D-Austausch war allerdings unvollständig, lediglich bei einem Drittel aller Alkene wurde ein Wasserstoffatom ausgetauscht (Tab. 5.6; Exp. 5). Die Verlängerung

der Reaktionszeit auf zwei Stunden in Experiment Nr. 6 führte zu einer fast vollständigen Isomerisierung des Substrats, der H-/D-Austausch stieg aber nur leicht an. In beiden Fällen hatte sich der Präkatalysator komplett zersetzt (s. Kap. 5.1.2.1). Die Isomerisierung des Eduktes hat stattgefunden, aber der H-/D-Austausch ging nur langsam vonstatten. Um die Stabilität des Präkatalysators zu erhöhen und damit eine längere Reaktionszeit für den H-/D-Austausch zu ermöglichen, wurden Phosphinliganden in das Katalysatorgerüst des binuklearen Komplexes eingeführt. Die Wahl fiel aus zwei Gründen auf Tris(trifluormethylphenyl)phosphin. Erstens sind aromatische Phosphine in SCW einigermaßen oxidationsstabil, zum zweiten sollte der elektronenziehende Substituent am Phosphin die Kobalt-Wasserstoff-Bindung aktivieren und so einen besseren H-/D-Austausch gewährleisten. $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_3]_2$ verschlechterte gegenüber dem unsubstituierten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ die Isomerisierung und katalysierte die Deuterierung überhaupt nicht (Exp. 7).

Daraufhin wurde in Experiment Nr. 8 statt des elektronenziehenden ein elektronenreicher Phosphinligand eingeführt. Dieser lieferte bei der Isomerisierung ähnliche Ergebnisse wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, war im H-/D-Austausch aber deutlich schlechter.

Da die Co^0 -Verbindungen in SCW entweder nicht stabil oder zu unreaktiv waren, wurde ein Experiment mit der in SCW stabilen Co^I -Verbindung $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ durchgeführt (Exp. 9). Sie stellte sich aber als in der Isomerisierung nicht aktiv heraus.

Daraufhin wurde die Untersuchung auf andere Isomerisierungs- bzw. Hydrierungskatalysatoren ausgeweitet. Rutheniumhaltige Präkatalysatoren werden in der metallorganischen Synthese als Wasserstoff-Transfer-Reagentien eingesetzt [120]. Als Katalysatorvorstufe wurde $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$, das in der Lage ist in SCW stabile metallorganische Komplexverbindungen zu bilden (s. Kap. 5.5.3.2), gewählt. Der Präkatalysator zeigte bei niedriger Isomerisierungsaktivität einen im Vergleich höheren H-/D-Austausch als die nullwertigen Kobaltverbindungen.

Auch $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ hatte in der Hydroformylierung (s. Kap. 5.1.2.5) Tendenzen zur Isomerisierung von Olefinen gezeigt. Der Präkatalysator erwies sich auch hier wie in der Hydroformylierung als weitgehend katalytisch inaktiv; er isomerisierte nur 10 % des eingesetzten Alkens und deuterierte nur in Spuren (Exp. 11).

Da die in Experiment Nr. 11 eingesetzte Clusterverbindung zu stabil für eine ausreichende katalytische Aktivität war, wurde bei der Untersuchung des Iridiums als höherem Homologen des Rhodiums wieder ein mononuklearer Komplex in Form des temperaturstabilen (anthrphos)Ir(H)Cl eingesetzt. Er zeigte zwar eine etwas erhöhte Tendenz zur Isomerisierung

(Exp. 12), bildete allerdings selektiv nur 2-Deken. Ein H-/D-Austausch konnte hier nicht beobachtet werden.

Als organische Alternative zu den bisher eingesetzten metallorganischen Komplexverbindungen wurde Toluolsulfonsäure auf ihre Eignung zur Isomerisierung von Alkenen in SCW untersucht, genauso wie die heterogenen Präkatalysatoren Platin (auf Aktivkohle) und der Kationentauscher AG 50W-X8 lieferte sie keinen Beitrag zur Isomerisierung oder Deuterierung von Olefinen in SCW.

Mechanismus der Isomerisierung / Deuterierung

Nach der Koordination des Olefins an das Übergangsmetallfragment L_nMH_m stehen diesem prinzipiell zwei Reaktionswege offen (Abb. 5.15):

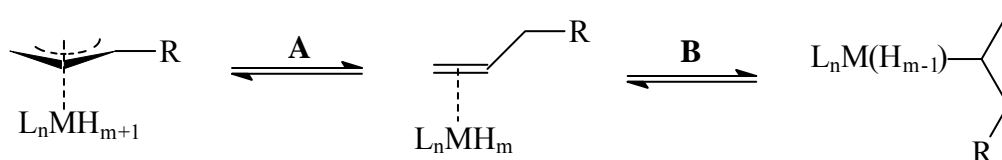


Abb. 5.15: Reaktionspfade der Isomerisierung

Reaktionsweg **A** führt über die Abstraktion eines allylischen Protons zu einem Metall-Allyl-Komplex; bei Reaktionsweg **B** wird ein Wasserstoff vom Metall auf das side-on koordinierte Alken übertragen unter Ausbildung einer Metall-Alkyl-Verbindung.

Der angestrebte H-/D-Austausch findet dann auf der Stufe der Metall-Hydrid-Spezies statt. Durch die Zugabe von Wasserstoff und die daraus resultierende Präformation einer Metall-Hydrid-Komplexes ($m \neq 0$) sollten bei den Reaktionen, die über Reaktionsweg **B** laufen, eine deutliche Reaktivitäts-Steigerung durch die bereits vorgebildete, notwendige Hydridspezies festgestellt werden, während Reaktionsweg **A** dadurch nicht beeinflusst wird.

Umsetzungen der Präkatalysatoren mit 1-Deken und H_2 -Vordruck

Experiment Nr.	Präkatalysator	t [min]	1-Deken [%]	iso-Dekene [%]	H-/D-Austausch
1	$Fe(CO)_5$	30	1	99	-
2	$Fe(CO)_5 + 6 \text{ eq. tpp}$	60		keine Reaktion	

3	$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$	120			keine Reaktion
4	$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$	60			keine Reaktion
5	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	120	19	81	30% $\text{D}_1 \rightarrow 4\% \text{D}_3$
6	$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_3]_2$	60			keine Reaktion
7	$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{n-Bu})_3]_2$	120	17	83	11% D_1 , 1% D_2
8	$\text{CpCo}(\text{CO})_2$	120			keine Reaktion
9	$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$	1320	52	48	17% $\text{D}_1 \rightarrow 3\% \text{D}_6$
10	$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	120	74	26	19% $\text{D}_2 \rightarrow 2\% \text{D}_4$
11	10% Pt/C	60			keine Reaktion

Tab. 5.7: Ergebnisse der Isomerisierung und Deuterierung von 1-Deken (0,64 mMol) mit 0,1 bar H_2 -Vordruck. Die Anzahl (Suffix x) und Häufigkeit der eingebauten D-Atome ergibt sich aus dem Molpeak ($M^+ + x$) und dessen relativer Höhe zu M^+ .

In Experiment Nr. 1 hat $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nach einer halben Stunde das Substrat vollständig zu Olefinen mit internen Doppelbindungen isomerisiert; ein H-/D-Austausch hat aber nicht stattgefunden. Die Reaktivitätszunahme gegenüber dem Experiment ohne zugesetzten Wasserstoff ist deutlich, ein Hinweis, daß eine Metall-Hydrid-Spezies in die Reaktion involviert ist. Die Reaktion des Olefins mit dem Präkatalysator verläuft über Reaktionsweg **B**. Da sich $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nach der Reaktion mit Wasserstoff in SCW zersetzt (s. Kap. 5.1.2.6), wurden in Experiment Nr. 2 zur in-situ-Stabilisierung des Katalysatorsystems sechs Moläquivalente Triphenylphosphin zugegeben. Der zugefügte Koligand bringt die Reaktion komplett zum Erliegen, offensichtlich blockiert das Phosphin das Eisenzentrum vollständig. Die beiden Komplexverbindungen $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ und $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ zeigten wie auch bei den Experimenten ohne Wasserstoff-Zugabe keine katalytische Aktivität (Exp. 3,4).

Bei $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Exp. 5) liegt die Isomerisierungsrate nach zwei Stunden bei vergleichbaren Werten wie ohne Wasserstoff-Zugabe, was auf den allylischen Reaktionspfad **A** hindeutet, der nicht auf die Präformation einer Metall-Hydrid-Spezies angewiesen ist. Insgesamt ist die Anzahl der eingebauten Deuteriumatome leicht erhöht. Die Verteilung der eingebauten D-Atome ist rein statistisch, wie das ^2H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt (Abb. 5.16). Im ^2H -NMR-Spektrum spalten die Resonanzsignale der olefinischen Deuterone zu einem Dublett bei 4,79 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 1,10 Hz auf. Die Deuterone der Methylengruppen erzeugen Resonanzen in Form eines Dubletts bei 1,64 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 3,48 Hz sowie zweier Multipletts bei 1,10 und 0,74 ppm. Bei 0,33 ppm erscheint eine Resonanz als Dublett mit einer Kopplungskonstanten von

3,47 Hz für die Methyldeuteronen. Das ideale Verhältnis von Vinyl- zu Methylen- zu Methyldeuteronen beträgt genau wie das gemessene 1:6:3.

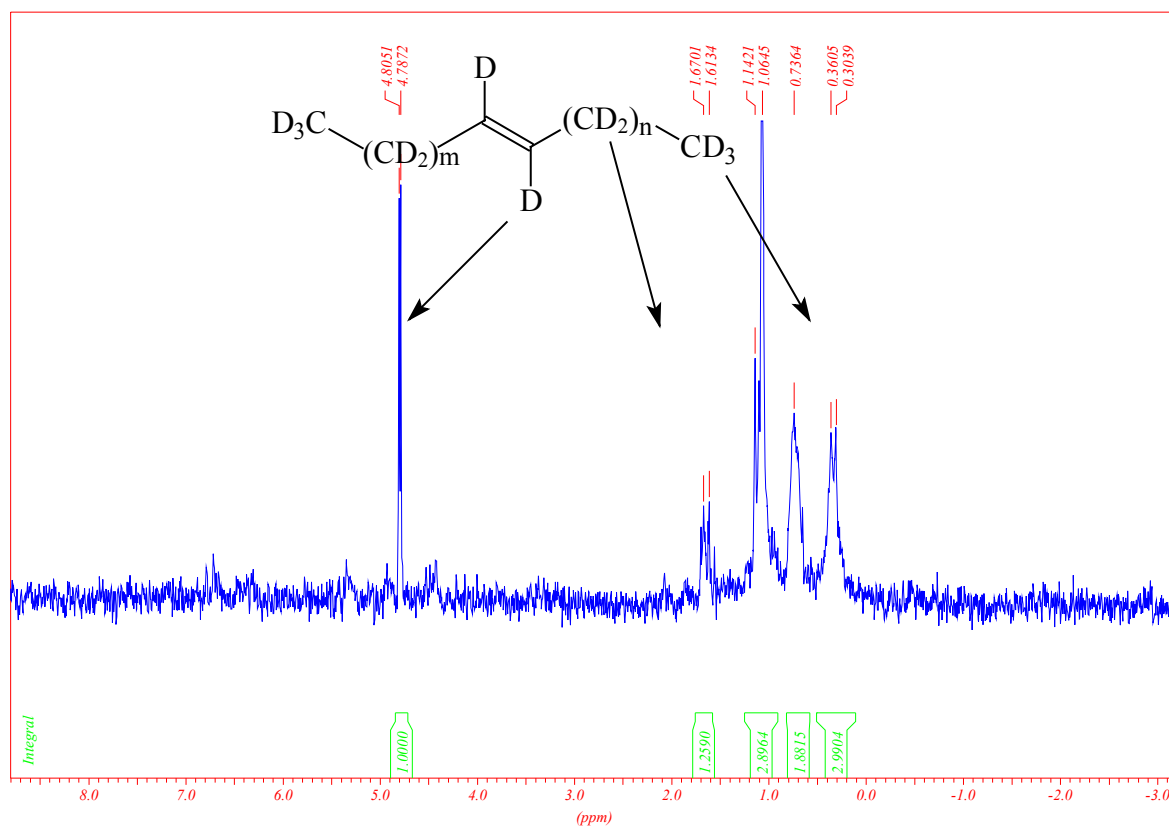


Abb. 5.16: ^2H -NMR-Spektrum des Gemischs der Deken-Isomere aus Experiment Nr. 5.

Im Falle des elektronenarmen $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_3]_2$ erweist sich die Zugabe von Wasserstoff als hinderlich, es findet weder eine Isomerisierung noch eine Deuterierung statt. Beim elektronenreichen $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$ lässt sich keine Aktivierung der Isomerisierung durch die Zugabe von Wasserstoff feststellen, was wiederum für den allylischen Reaktionsmechanismus **A** spricht. $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ zeigt auch nach Wasserstoff-Zugabe unverändert keine Reaktivität (Exp. 6 – 8).

Im Experiment Nr. 9 lässt sich die Katalyse mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$ durch die Addition von Wasserstoff deutlich beschleunigen, was auf den Reaktionsweg **B** hindeutet. Die Isomerisierungsrate hat sich verfünffacht und auch die Ausbeute an höher deuterierten Dekenen ist stark angestiegen.

Im ^2H -NMR-Spektrum erscheint eine Resonanz für die olefinischen Deuteronen bei 4,80 ppm. Die schweren Wasserstoffe der Methylengruppen erzeugen vier Resonanzen als breite Peaks bei 1,82 ppm, 1,41 ppm, 0,97 ppm und 0,71 ppm. Bei 0,32 ppm erscheint eine Resonanz für die Methyldeuteronen.

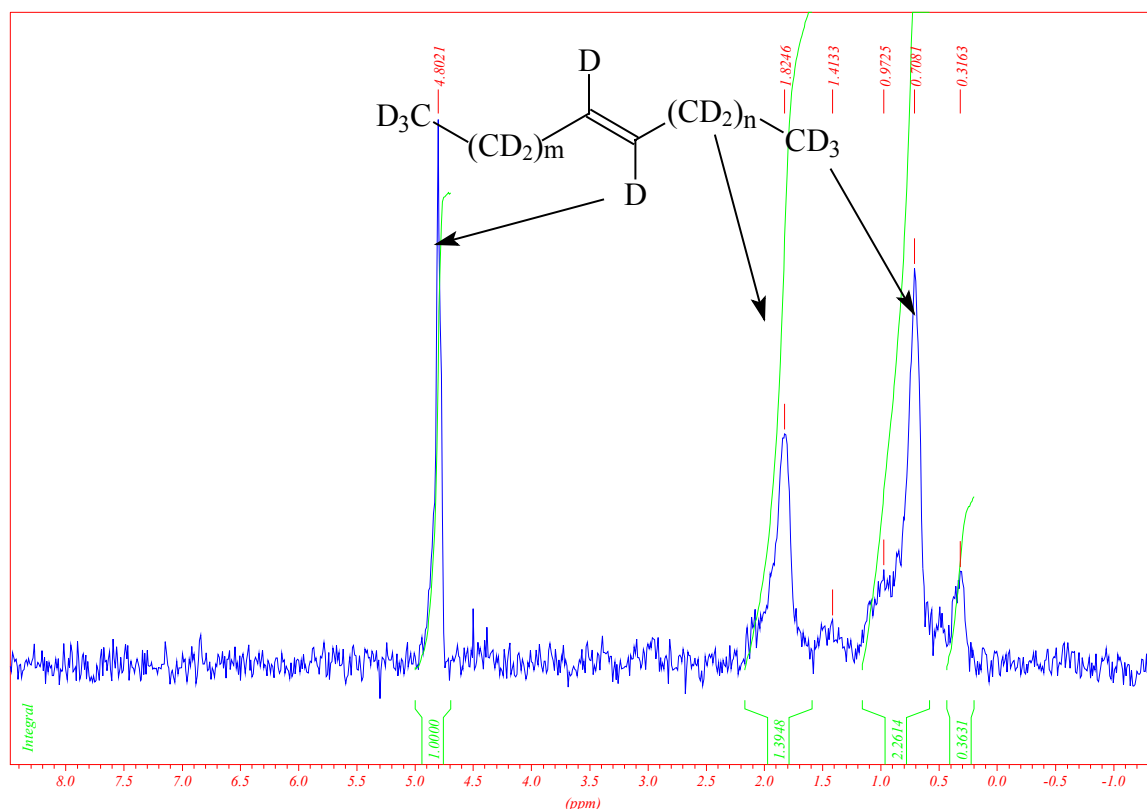


Abb. 5.17: ^2H -NMR-Spektrum des Gemischs der Deken-Isomere aus Experiment Nr. 9.

Im Gegensatz zur Katalyse mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ über den Pfad **A** weicht in diesem Fall das Verhältnis der Vinyl- zu Methylen- zu Methyldeuteronen vom Idealwert ab, es beträgt 3:11:1 (Abb. 5.17). Offensichtlich isomerisiert der Präkatalysator das terminale Alken schnell zu 2-Deken, danach lässt seine Isomerisierungstendenz aber rapide nach. Außerdem hydriert $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$ als einziger der hier getesteten Präkatalysatoren auch noch das Edukt, es können 12 % an Dekan nachgewiesen werden.

Auch beim Rhodiumcluster $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ wird die Isomerisierungs- und die Deuterierungs-Aktivität durch die Zugabe von Wasserstoff drastisch erhöht (Exp. 10). Der Anteil der isomerisierten Produkte ist dreimal so hoch wie ohne Wasserstoff-Addition, und auch der Deuterierungsgrad der Alkene hat sich vervielfacht. Beides deutet auch hier wieder auf eine Reaktion analog Mechanismus **B** hin.

Die heterogene Katalyse mit Platin/Aktivkohle (Exp. 11) führte auch nach versuchter Aktivierung mit Wasserstoff zu keinen positiven Ergebnissen.

Eine vollständige Deuterierung des eingesetzten Olefins ist zwar bei keinem der eingesetzten Präkatalysatoren erfolgt, aber durch die Experimente gelang es, einen Einblick in die mechanistischen Aspekte der Isomerisierung zu bekommen, auch mit Relevanz für die

Hydroformylierung. Auch dort sind in der Reaktion Übergangsmetall-Hydrid-Spezies involviert, die katalytisch aktiv sind und auch die Thermolabilität der Verbindungen erklären.

5.3. Alkinmetathese

Wie in den Kapiteln 5.1 und 5.2 gezeigt werden konnte, bilden nicht alle als Präkatalysatoren eingesetzten Übergangsmetall-Verbindungen unter den Bedingungen von SCW stabile Komplexe aus. Für die Rückgewinnung des Präkatalysators ist es essentiell, Liganden mit einem starken Bindungsvermögen an das Zentralmetall zu wählen, so daß das Katalysatorsystem auch höhere Temperaturen schadlos übersteht. Außerdem sollte während der Katalyse die Bildung von thermolabilen Metall-Hydrid-Bindungen vermieden werden. Solch ein System findet in der Alkinmetathese Verwendung. Es besteht aus einem Metallcarbonyl der sechsten Nebengruppe und einem Überschuß an einem elektronenziehendem Phenol [121-124] (Abb. 5.18).

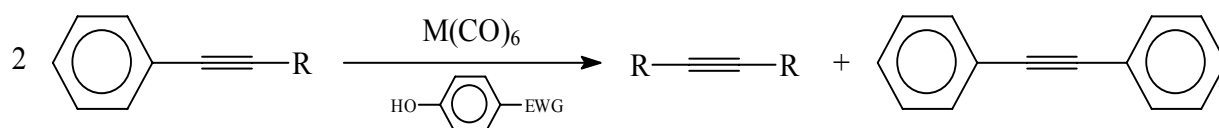


Abb. 5.18: Alkinmetathese

Bevorzugt werden für die Katalyse aromatische, interne Acetylene verwendet, da terminale Acetylene zur Cyclotrimerisierung neigen [121,123]. Über den Mechanismus der Reaktion herrscht noch keine Klarheit, es wird vermutet, daß das Phenolderivat ein entstehendes M(CO)₃-Fragment koordinativ stabilisiert.

Mit den Hexacarbonylen der sechsten Nebengruppe und verschiedenen elektronenziehenden Phenolen erschließt sich die Möglichkeit, anhand eines einfachen Präkatalysator-Systems die Reaktivität und die Selektivität eines terminalen sowie eines internen aromatischen Acetylen in SCW zu untersuchen.

Umsetzungen der Acetylene

Experiment Nr.	Präkatalysator		Acetylen	Produkte
1	W(CO) ₆	p-Nitrophenol	Phenylacetylen	keine Reaktion
2	W(CO) ₆	p-Nitrophenol	Ethylphenylacetylen	keine Reaktion
3	W(CO) ₆	p-Chlorphenol	Phenylacetylen	4% Triphenylbenzole 1% (1-Phenylmethylen)inden
4	W(CO) ₆	p-Chlorphenol	Ethylphenylacetylen	keine Reaktion
5	W(CO) ₆	p-Trifluor- methylphenol	Phenylacetylen	2% Triphenylbenzole 1% (1-Phenylmethylen)inden
6	W(CO) ₆	p-Trifluor- methylphenol	Ethylphenylacetylen	keine Reaktion
7	Mo(CO) ₆	p-Nitrophenol	Phenylacetylen	4% Triphenylbenzole
8	Mo(CO) ₆	p-Chlorphenol	Phenylacetylen	40 % Phenyl-naphthalin
9	Cr(CO) ₆	p-Chlorphenol	Phenylacetylen	5 % Phenyl-naphthalin

Tab. 5.8: Ergebnisse der Alkinmetathese

Wie in den Experimenten Nr. 2, 4 und 6 zu sehen ist, reagiert das sekundäre Acetylen in SCW im Gegensatz zu organischen Lösemitteln [123,124] nicht, Ethylphenylacetylen kann unverändert zurückgewonnen werden.

Exemplarisch für ein terminales Acetylen wurde die Metathese für Phenylacetylen untersucht. Dort haben sowohl das Metallcarbonyl als auch das Phenolderivat einen Einfluß auf die Reaktivität des Katalysatorsystems und die Produktverteilung (s. Tab. 5.8). So führt die Zugabe von p-Nitrophenol in Falle des W(CO)₆ zu keiner Reaktion (Exp. 1), bei Addition zu Mo(CO)₆ katalysiert das System die in der Literatur [123] beschriebene Cyclotrimerisierung (Exp. 7).

Wird stattdessen wie in Experiment Nr. 8 p-Chlorphenol als elektronenarmes Phenolderivat verwendet, kommt es nicht zur Cyclotrimerisierung, sondern es werden 40 % 1- und 2-Phenyl-naphthalin im Verhältnis 4:1 gebildet. Die gleiche Selektivität zeigt auch die Kombination Cr(CO)₆ / p-Chlorphenol, allerdings ist dort die Reaktivität eine Zehner-Potenz geringer (Exp. 9).

W(CO)₆ als höheres Homologe des Molybdän- bzw. Chromhexacarbonyls zeigt im System mit p-Chlorphenol im Gegensatz zu den Experimenten Nr. 8 und 9 wiederum Cyclotrimerisierungsaktivität unter Ausbildung von Triphenylbenzolen (Exp. 3). Die selben Ergebnisse werden in Experiment Nr. 5 mit p-Trifluormethylphenol anstatt des p-Chlorphenols erzielt. In beiden Experimenten entsteht reproduzierbar auch jeweils ein kleiner Anteil an (1-Phenylmethyl)inden, der genauso wie die Bildung der Phenyl-naphthaline (Exp. 8, Tab. 5.8) Aufschluß über den möglichen Reaktionsmechanismus gibt (s. Abb. 5.19 und 5.20).

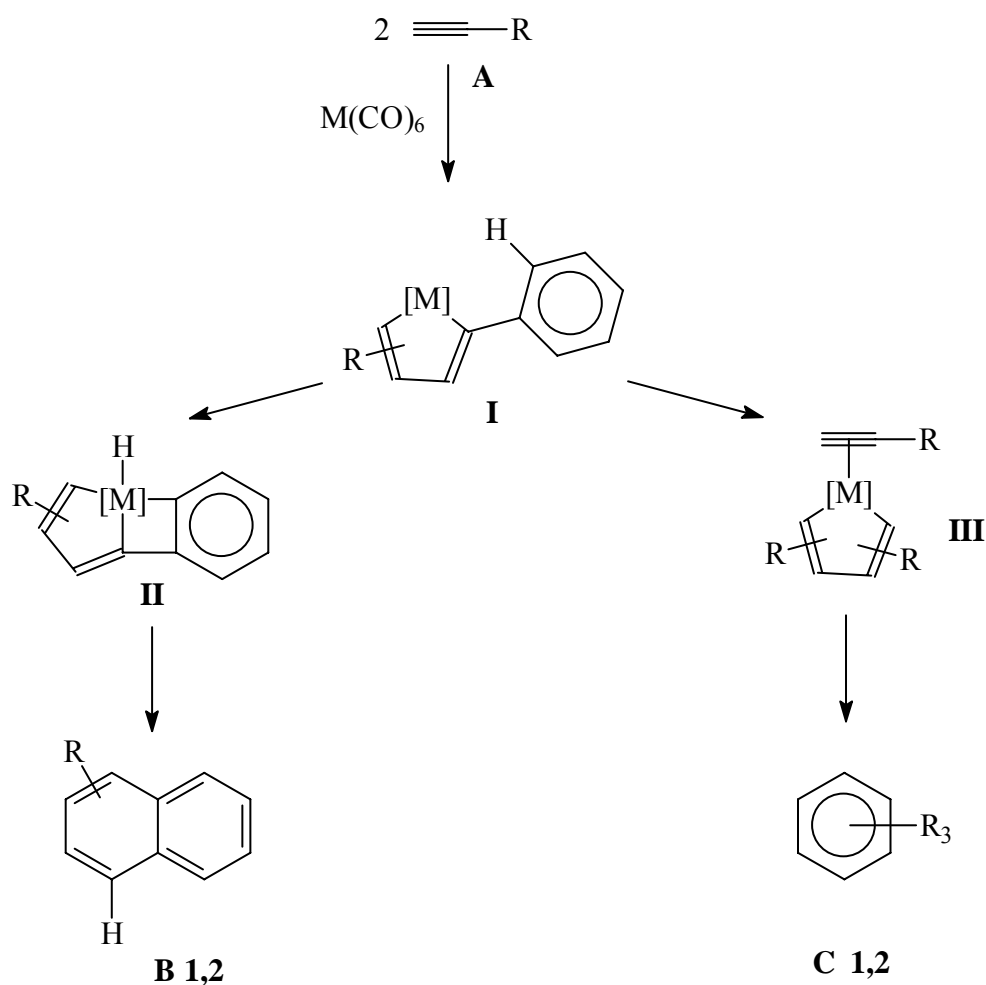


Abb. 5.19: Reaktion von Cr- bzw. Mo(CO)₆ mit monosubstituierten Acetylenen. Die Substituenten wurden, soweit nicht in die Reaktion involviert, zur besseren Übersicht mit R abgekürzt. Das katalytisch aktive Übergangsmetallfragment wird als [M] bezeichnet.

Für die Katalyse mit Cr- bzw. Mo(CO)₆ (Abb. 5.19) wird ein Mechanismus analog zu dem der Co-katalysierten Cyclotrimerisierung (s. Kap. 1) vorgeschlagen.

Zwei Alkine **A** können unter doppeltem CO-Verlust am Metallzentrum unter Bildung des Metallacyclopentadiens **I** oxidativ koppeln. Dies ist ein wichtiges Intermediat, aus ihm bilden sich alternativ durch C-H-Aktivierung an der ortho-Position eines Phenylsubstituenten der Trizyklus **II**, oder durch eine weitere Alkinkoordination der Komplex **III**. Die Insertion des angelagerten Alkins in **III** in den Metallazyklus und anschließende reduktive Eliminierung liefert die trisubstituierten Benzolderivate **C 1,2**. Durch doppelte reduktive Eliminierung unter einer C-H- und einer C-C-Verknüpfung entstehen dagegen aus Verbindung **II** die isomeren Naphthalinderivate.

Für die Katalyse mit $W(CO)_6$, in der Indenyl-derivate beobachtet werden, deren Bildung sonst nicht erklärt werden kann, wird im Gegensatz zur Katalyse mit Cr- bzw. $Mo(CO)_6$ ein anderer Mechanismus vorgeschlagen (Abb. 5.20), der sich an der Cyclotrimerisierung mit Rutheniumkatalysatoren orientiert [125-128].

Die terminale C-H-Bindung des Alkins **A** wird oxidativ an das katalytisch aktive Übergangsmetallfragment [W] addiert. Durch einen 1,3-H-Shift wird aus der entstandenen Verbindung **I** der Vinyliden-komplex **II**. Dieser kann ein weiteres Alkin **A** koordinieren, der Anlagerungskomplex **III** bildet die aus der Metathese bekannte Metallacyclobuten-Zwischenstufe **IV**. Dies ist ein wichtiges Intermediat, aus ihm bildet sich zum einen durch einen weiteren 1,3-H-Shift der Bizyklus **V**, und durch reduktive Eliminierung entsteht das beobachtete (1-Phenylmethyl)inden **B**. Das Intermediat **IV** kann aber auch unter Ausbildung des Carben-Allen-Komplexes **VI** weiterreagieren. Dieser bildet über Intermediat **VII** durch einen 1,2-H-Shift die zyklische Zwischenstufe **C**. Dieses Wolframacyclopentatrien **C** kann durch eine weitere Alkinkoordination den Anlagerungskomplex **VIII** bilden, und nach anschließender reduktiver Eliminierung entstehen die trisubstituierten Benzolderivate **D 1,2**.

Die Alkinmetathese lässt sich nach bisherigem Stand in SCW nicht erfolgreich durchführen. Die Katalysatoren, deren Struktur nach der Reaktion in SCW nicht aufgeklärt werden konnte, reagieren unerwartet unter Cyclotrimerisierung des eingesetzten terminalen Alkins. Jedoch lassen sich daraus mechanistische Einblicke in den Katalysezyklus auch für die Kobalt- bzw. Ruthenium-katalysierte Cyclotrimerisierung in SCW (s. Kap. 5.5) gewinnen.

5.4. Alkenmetathese

Nachdem die Alkinmetathese zwar eigentlich nicht in die Metatheserichtung funktioniert hatte, aber sich die getroffenen Annahmen über die stabilisierenden Strukturelemente jedoch als richtig erwiesen hatten, wie Liganden mit einem starken Bindungsvermögen an das Zentralmetall zu wählen, so daß das Katalysatorsystem auch höhere Temperaturen schadlos übersteht, (s. Kap. 5.3), fiel das Augenmerk auf die bekanntere Metathesevariante, nämlich die Metathese von Alkenen (s. Abb. 5.21).

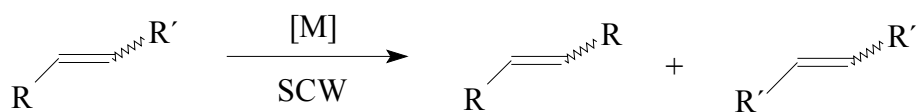


Abb. 5.21: schematische Darstellung der Alkenmetathese

Seit den ersten Veröffentlichungen von *Fischer* [129] und *Schrock* [130] über Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen hat die Forschung an hochaktiven Metathesekatalysatoren, z.B. für die ROMP, RCM oder ADMET, eine weite Entwicklung erfahren. Die wichtigsten und zugleich populärsten unter ihnen sind die von *Schrock et al.* [131-134] entwickelten Wolfram- bzw. Molybdänalkylidenkomplexe, sowie die von *Grubbs et al.* vorgestellten Rutheniumcarbenkomplexe [135-139].

Schrocks tetrakoordinierte Alkylidenkomplexe vom Typ $[M(=CHCMe_2Ph)(=NAr)(OR)_2]$ ($M = Mo, W$) mit sterisch anspruchsvollen Substituenten Ar und R am Imido- und den Alkoxidliganden stellen wirksame Metathesepräkatalysatoren dar und wurden hinsichtlich des Mechanismus im Detail untersucht. Sie weisen eine sehr hohe Reaktivität auf (diese Komplexe waren lange Zeit die einzigen Metathesepräkatalysatoren, die die Synthese von tri- und sogar von tetrasubstituierten Doppelbindungen ermöglichten), kommen auch heute noch in der organischen Synthese zum Einsatz [140-142] und sind daher ein fixer Bezugspunkt für alle weiteren Metathesekatalysatoren. Allerdings ist dieser Komplex Typ äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und kann nur in sorgfältig getrockneten Lösemitteln gehandhabt werden, so daß sich eine Verwendung als Katalysator in SCW von selbst verbietet.

Die Entdeckung von *Grubbs*, daß Rutheniumcarbenkomplexe vom Typ $[Ru(=CHR)(Hal)_2(L)_2]$ hochaktive Präkatalysatoren für Metathesereaktionen aller Art darstellen, bedeutete in vielerlei Hinsicht einen Durchbruch und hat ein sehr großes Interesse

an der Alkenmetathese ausgelöst. Obwohl ihre Aktivität im Allgemeinen geringer ist als die der „Schrock’schen“ Molybdänalkylidenkomplexe, machen eine bisher unbekannte Kompatibilität dieser Verbindungen eines späten Übergangsmetalls mit zahlreichen funktionellen Gruppen sowie ihre hohe Stabilität gegenüber Wasser, Sauerstoff oder anderen Verunreinigungen aus diesen Komplexen äußerst nützliche Werkzeuge und erklären ihre große Popularität. Die bekanntesten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die beiden Komplexe Bis(tricyclohexylphosphin)benzylidenrutheniumdichlorid [143-144], im Folgenden als Grubbs bezeichnet, und Tricyclohexylphosphin[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden][benzyliden]rutheniumdichlorid [145-147], fortan Grubbs-NHC genannt (s. Abb. 5.22). Die Toleranz der Verbindungen gegenüber Wasser ist sogar so groß, daß es inzwischen Bestrebungen gibt, wasserlösliche Gruppen in die Ligandensphäre der Komplexe einzubauen, um eine Katalyse in Wasser zu ermöglichen [148-149].

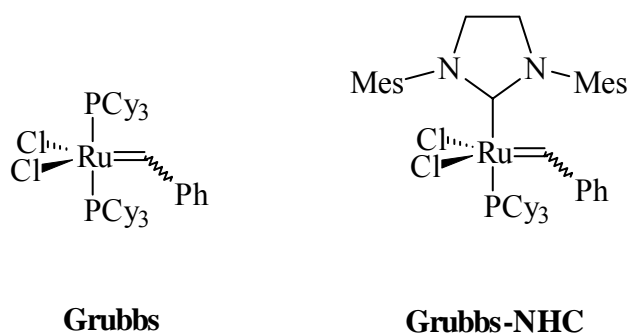


Abb. 5.22: Rutheniumcarben-Metathese-Katalysatoren

Komplexverbindungen des Typs Grubbs-NHC wurden zuerst von *Herrmann et al.* beschrieben [150]. Der Ersatz eines Tricyclohexylphosphin-Liganden durch einen N-heterocyclischen Carbenliganden (NHC) beeinflusst die Katalyse positiv im Vergleich mit dem Grubbs-Katalysator. Zwar führt die transständige NHC-Gruppe zu einer stärkeren Bindung des Phosphinliganden an den Präkatalysator und verringert so die Konzentration der dissoziierten, aktiven Katalysatorspezies, dieser Nachteil wird allerdings durch diverse Vorteile wieder wettgemacht: Durch den sterischen Anspruch des NHC-Liganden, der die phosphin- bzw. olefinfreien Übergangszustände destabilisiert, wird die schnelle Olefinkoordination an den aktiven Katalysator unterstützt, weil dadurch der sterische Druck auf die Alkylideneinheit des Katalysators verringert wird. Durch den sterischen Druck des sehr viel Raum beanspruchenden Liganden wird die Alkylideneinheit des Komplexes gleichzeitig auch aktiviert. Dadurch wird die Reaktionsbarriere herabgesetzt. Außerdem stabilisiert die NHC-Gruppe das in der Katalyse auftretende Ruthenacyclobutan [143].

Der NHC-Ligand ist ein starker σ -Donor, aber nur ein sehr schwacher π -Akzeptor, so daß die Ru-C-Bindung formal eigentlich als sterisch in der Rotation gehinderte Einfachbindung aufzufassen ist [151]. Gesättigte 4,5-Dihydroimidazol-2-yliden-Liganden („Wanzlick-Typ“) sind reaktiver als Imidazol-2-yliden-Liganden, deren ungesättigte Analoga vom „Arduengo-Typ“ [151], und finden deshalb in der Olefinmetathese in SCW Verwendung.

Aufbauend auf Ergebnisse aus der Olefinmetathese unter normalen Bedingungen, wurden mit dem Grubbs- und dem Grubbs-NHC-Katalysator Metathese-Experimente an 1-Okten in SCW unternommen.

Experiment Nr.	Präkatalysator	t [min]	Edukt : Kat	7-Tetradeken [%]	Nebenprodukte ^{b)} [%]
1	Grubbs	10	1000 : 1	34	45
2	Grubbs	60	1000 : 1	60	9
3	Grubbs	10 + 50	1000 : 1	40	25
4	Grubbs + 3 eq. tpp	60	100 : 1	0	100
5	Grubbs	10 + 50	100 : 1	45	15
6	Grubbs ^{a)}	60	1000 : 1	65	2
7	Grubbs ^{a)}	1380	430 : 1	67	8
8	Grubbs-NHC	10	100 : 1	38	61
9	Grubbs-NHC	60	100 : 1	100	0
10	Grubbs-NHC	10 + 50	100 : 1	45	53
11	Grubbs-NHC + 3 eq. tpp	60	100 : 1	40	57
12	Grubbs-NHC	60	1000 : 1	61	36

Tab. 5.9: Ergebnisse der Alkenmetathese. Edukt: 1,92 mMol 1-Okten. a) Die Experimente Nr. 6 und 7 wurden in CH_2Cl_2 unter 15 bar Argon durchgeführt. b) Als Nebenprodukte entsteht bei der Grubbs-Katalyse 2-Okten, bei der Grubbs-NHC-Katalyse entstehen Oktene, Nonene, Dekene, 4-Undeken, 5-Dodeken und 6-Trideken.

Nach einer Stunde in SCW hat der Grubbs-Katalysator 60 % des eingesetzten Olefins zu 7-Tetradeken umgesetzt (Exp. 2). Die TON der Reaktion beträgt 600 [mol Produkt/mol Präkatalysator]. Die Anfangs-TOF beträgt 2040 [mol Produkt/(mol Präkatalysator x h)] (Exp. 1) und liegt damit um den Faktor zwanzig bis zweihundert höher als vergleichbare Werte aus der Metathese azyklischer Olefine in organischen Lösemitteln [136]. Als Nebenprodukt entsteht bei der Reaktion nur 2-Okten (durch Isomerisierung), welches zu unreaktiv ist (Exp. 1 und 2,

Tab. 5.9), um von dem Grubbs-Katalysator weiter umgesetzt zu werden. In beiden Fällen kann der Präkatalysator nach der Reaktion nicht in aktiver Form zurückgewonnen werden.

Um die Frage zu klären, ob sich der Katalysator schon während der Reaktion oder erst danach in der Abkühlphase zersetzt, wurde ein Experiment mit zweimaliger Aufheizphase durchgeführt (Experiment Nr. 3). Dort wurde nach einer zehnminütigen Katalyse eine halbstündige Abkühlphase eingelegt, und im Anschluß das Reaktionsgemisch für weitere fünfzig Minuten in den überkritischen Zustand gebracht. Der Umsatz an Olefin nach insgesamt sechzig Minuten Reaktionszeit ist sehr ähnlich wie in Experiment Nr. 1 mit nur zehn Minuten Reaktionszeit. Dies deutet darauf hin, daß sich der Katalysator erst während der Abkühlphase zersetzt und nicht bereits während der Katalyse.

Für die fehlende Stabilität des Katalysator nach der Reaktion dürfte der Phosphinligand verantwortlich sein. Abdissoziiertes Tricyclohexylphosphin wird in SCW zu Tricyclohexylphosphinoxid oxidiert, so daß eine Rückkoordination an das Metallzentrum unterdrückt wird und sich der Katalysator nach der Reaktion nicht wieder stabilisieren kann und sich daher zersetzt. Daher wurden in Experiment Nr. 4 drei Moläquivalente in SCW relativ stabiles Triphenylphosphin zugegeben, um die katalytisch aktive Spezies zu stabilisieren. Allerdings wurde dadurch die Metathese des 1-Oktens komplett inhibiert, und nach Beendigung der Reaktion war es vollständig zu 2-Okten isomerisiert.

Eine Erhöhung der Katalysatormenge (Exp. 5) führte zu keinen nennenswerten Änderungen in der Ausbeute von 7-Tetradeken (vgl. Exp. 3).

Im geschlossenen System liegt bei der Metathese 1-Okten im Gleichgewicht mit den Produkten 7-Tetradeken und Ethen vor, welches in SCW gut löslich ist und daher nicht aus der Lösung entfernt wird. Um herauszufinden, ob sich das Gleichgewicht der Reaktion in SCW schon nach einer Stunde eingestellt hatte, wurden die Experimente Nr. 6 und 7 in Methylenchlorid unter 15 bar Argon (um das entstehende Ethen in der organischen Phase zu halten) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß das Gleichgewicht der Reaktion schon nach einer Stunde erreicht ist, es liegt bei einem Umsatz von zwei Dritteln und ist damit der Reaktion in SCW vergleichbar (s. Exp. 2). Da sich das Gleichgewicht auch in SCW bereits vollständig eingestellt hat, folgt daraus, daß die angegebenen TON's Mindestumsetzungen sind.

Beim Grubbs-NHC-Katalysator liegt die aktive Spezies in weit geringerer Konzentration vor als beim Grubbs-Katalysator. Daher läuft die Reaktion entsprechend langsamer und es werden höhere Konzentrationen an Präkatalysator benötigt. Nach zehnminütiger Reaktionszeit hat sich bei einem Edukt- zu Präkatalysator-Verhältnis von 100:1 bereits 38 % 7-Tetradeken

gebildet (Exp. 8). Nach einer Stunde hat das eingesetzte 1-Okten vollständig zu 7-Tetradeken und Ethen abreagiert (Exp. 9). Bei einem Substrat-Präkatalysator-Verhältnis von 1000 : 1 wurde die Gesamt-TON zu 610 [mol Produkt/mol Präkatalysator] bestimmt (Exp. 12) und ist damit sehr ähnlich wie in der Reaktion mit dem Grubbs-Katalysator (Exp. 2). In beiden Fällen zersetzt sich auch hier der Präkatalysator. Um auch hier die Frage zu klären, ob sich der Katalysator schon während der Reaktion oder erst danach in der Abkühlphase zersetzt, wurde ein Experiment mit zweimaliger Aufheizphase durchgeführt (Experiment Nr. 10). Dort wurde nach einer zehnmütigen Katalyse eine halbstündige Abkühlphase eingelegt, und im Anschluß das Reaktionsgemisch für weitere fünfzig Minuten in den überkritischen Zustand gebracht. Der Umsatz an Olefin nach insgesamt sechzig Minuten Reaktionszeit ist sehr ähnlich wie in Experiment Nr. 8 mit nur zehn Minuten Reaktionszeit. Dies deutet auch hier darauf hin, daß sich der Katalysator erst während der Abkühlphase zersetzt und nicht bereits während der Katalyse.

Um die katalytisch aktive Spezies der Reaktion zu stabilisieren (s. Exp. 4), wurden in Experiment Nr. 11 analog Exp. 4 drei Moläquivalente Triphenylphosphin zugefügt. Die Reaktivität des Katalysatorsystems blieb erhalten, jedoch ließ die Selektivität zu 7-Tetradeken drastisch nach (von 100 % auf 40 %). Da als Nebenprodukte hauptsächlich 4-Undeken, 5-Dodeken und 6-Trideken gebildet wurden, verlangsamt der Überschuß an zugesetztem Triphenylphosphin die Metathese soweit, daß die Isomerisierung der olefinischen Doppelbindung schneller stattfindet.

Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit dem Grubbs-Katalysator entstehen bei dem reaktiveren Grubbs-NHC-Katalysator eine ganze Reihe an Nebenprodukten (2-Okten, 3-Okten, 4-Okten, 2-Nonen, 3-Nonen, 2-Deken, 3-Deken, 4-Deken, 4-Undeken, 5-Dodeken und 6-Trideken) in unterschiedlichen Anteilen. Typische Werte sind ca. 25 % C₁₃-, 10 % C₁₂-, 2 % C₁₁-, 1% C₁₀-, 10 % C₉- und 10 % C₈-Alkene.

Offensichtlich reicht die Reaktivität des Grubbs-NHC-Komplexes aus, um auch durch Isomerisierung entstandene interne Olefine der Metathese zu unterziehen, da sonst die Bildung von Olefinen mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen (z.B. muß 6-Trideken aus der Metathese von 1-Okten mit 2-Okten entstanden sein) nicht möglich ist. Weiterhin verläuft die Isomerisierung der Alkene sehr schnell gegenüber der Metathese, so daß bereits am Anfang eine große Variationsbreite an Alkenen zur Metathese zur Verfügung steht, was die große Anzahl an gebildeten Nebenprodukten erklärt.

Die gute Vergleichbarkeit der Produktspektren aus der Katalyse in Methylenechlorid und in SCW (s. Exp. 2 und 6), lässt für die Katalyse einen Reaktionsmechanismus analog dem in organischen Lösemitteln postulierten „Chauvin“-Mechanismus [152,153] vermuten (s. Abb. 5.23). Gleichzeitig beweisen die Ergebnisse auch die gute Eignung von SCW als „organisches Lösemittel“.

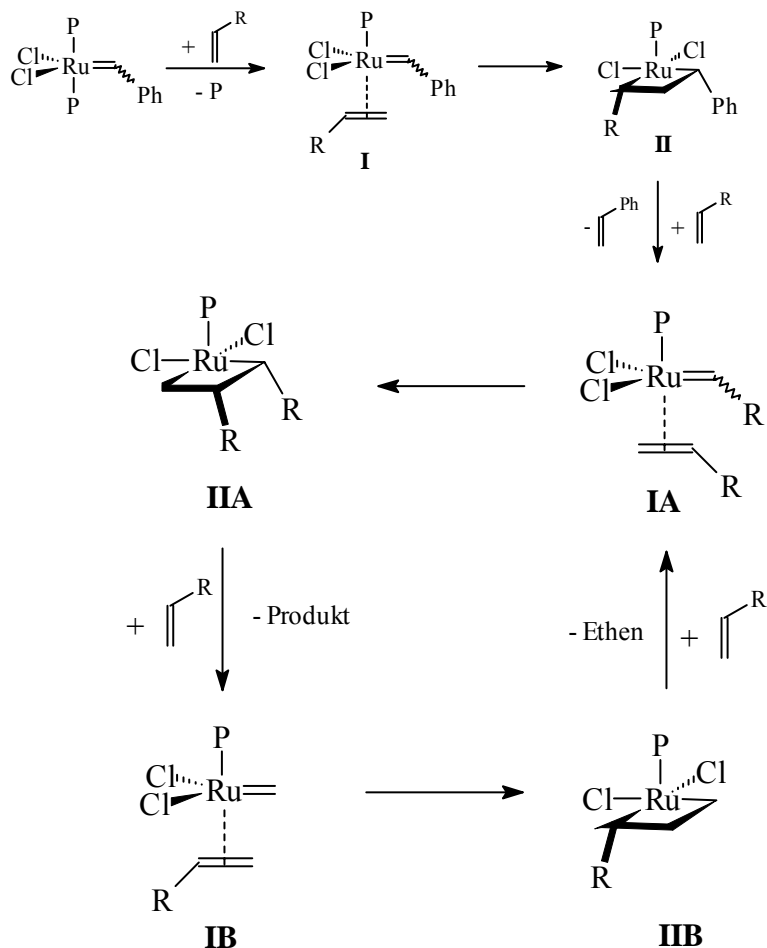


Abb. 5.23: Möglicher Mechanismus der Alkenmetathese in SCW. Im Reaktionsmechanismus ist der Tricyclohexylphosphin-Ligand wegen der besseren Übersichtlichkeit vereinfacht als P bezeichnet. Der organische Rest R steht für eine Hexylgruppe. Als Präkatalysator wird exemplarisch die Grubbs-Verbindung gewählt, Entsprechendes gilt für den Grubbs-NHC-Katalysator.

Dem eigentlichen Katalysezyklus vorgelagert ist die Bildung des ersten Katalyseintermediats **IA**. Dabei bildet sich aus dem Präkatalysator unter Alkenanlagerung und Phosphindissoziation der π -Komplex **I** und daraus das Ruthenacyclobutanderivat **II**. Allerdings ist bis heute nicht eindeutig geklärt, ob der Schritt der Phosphanabspaltung vor oder nach der Bindung des Alkens erfolgt. Durch Abspaltung von Styrol und einer weiteren Koordination eines Substratmoleküls entsteht **IA**. Das reagiert unter erneuter Metallzyklus-

bildung zu **IIA**. Eliminierung von 7-Tetradeken und erneute side-on-Koordination von 1-Okten bildet Verbindung **IB**, aus der sich der zyklische Komplex **IIB** formiert. Durch Ethenabspaltung und Neukoordination des Eduktes schliesst sich der Katalysezyklus und die Reaktion kann erneut ablaufen. Natürlich ist auf den Stufen **IIA** und **IIB** auch die Rückreaktion („degenerierte Metathese“) möglich.

Die Olefinmetathese kann in SCW erfolgreich und selektiv durchgeführt werden und ist zudem noch bis zu zweihundert Mal schneller als in konventionellen organischen Lösemitteln. Da sich der Präkatalysator allerdings in der Abkühlphase nach der Katalyse zersetzt und die Stabilisierung durch einen Ligandenüberschuss zu Reaktivitätsproblemen führt, muß noch ein unter den Bedingungen des überkritischen Wassers stabiler und aktiver Präkatalysator gefunden werden.

5.5. Cyclotrimerisierung

Die thermische Cyclotrimerisierung von Acetylenen weist für eine nach den Woodward-Hoffmann-Regeln symmetrieerlaubte Reaktion mit 250-335 kJ/mol eine bemerkenswert hohe Aktivierungsenergie auf [112]. Diese Energie entspricht ungefähr einer Reaktionstemperatur von 400 °C, was eine Katalyse der Reaktion vorteilhaft macht.

5.5.1. mit Kobaltkatalysatoren

Die Cyclotrimerisierung von Acetylenen wird von vielen frühen wie späten Übergangsmetallen unterstützt [154]. Bereits im Jahre 1970 berichteten *Rausch et al.* erstmalig von der Reaktion von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ mit Diphenylacetylen [155]. Sie erhielten damals als Produkte Hexaphenylbenzol, Tetraphenylcyclopentadienon sowie die CpCo-Komplexe des Tetraphenyldienons und des Tetraphenylcyclobutadiens.

1973 gelang *Wakatsuki et al.* die Cozyklisierung von Acetylenen und Nitrilen mittels $\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2$ zu substituierten Pyridinen [156,157]. Als Zwischenstufen postulierten sie die unter dem Verlust eines Triphenylphosphinliganden entstehenden entsprechend substituierten Cobaltacyclopene beziehungsweise die Cobaltacyclopentadiene, die im Anschluß mit dem Nitril zu den Pyridinen reagieren.

Die CpCo-katalysierte Pyridinsynthese wurde im Laufe der Jahre von *Bönnemann et al.* mit CpCo(cod) an einer großen Anzahl von Edukten durchgeführt und sehr intensiv untersucht (mehr als 300 Pyridinderivate) [158-160].

Vollhardt et al. hingegen konzentrierten sich auf die Cyclotrimerisierung von Alkinen [161] und bauten diese im Laufe der Zeit zu einer ausgereiften Synthesestrategie aus [162-165]. Als weitere Zwischenstufen des Katalysezykluses konnten unter anderem inzwischen CpCo(η^6 -benzol)-Derivate [166] sowie auch Cp-cobaltacyclopentadienyl- $[\eta^2$ -acetylene] isoliert werden [167].

Nach all den vorliegenden Informationen kann der Katalysezyklus der Cyclotrimerisierung von Acetylenen unter CpCo-Katalyse sowohl für organische Solventien als auch für SCW (s. Kap. 3) als Solvens wie folgt formuliert werden (Abb. 3.24) [32-34]:

CpCo(CO)₂ **A** reagiert unter Abspaltung von Kohlenmonoxid zu der 14VE-Spezies CpCo **B**. Diese kann unter Koordination eines Acetylens die Verbindung **C** bilden, welche auch aus einer vorliegenden Spezies **D** gebildet werden kann. **C** reagiert unter Koordination eines weiteren Acetylens zu **E** weiter. Die komplexierten Acetylene von **E** koppeln oxidativ an das Kobaltzentrum und bilden so das Cp-Cobaltacyclopentadien **F**. Dies ist ein wichtiges Intermediat im Katalysezyklus; aus ihm bilden sich durch reduktive Eliminierung die CpCo-cyclobutadiene **G** (zwei Isomere), sowie durch eine weitere Komplexierung mit einem CpCo-Fragment **B** die zweikernigen Kobaltkomplexe **H** (drei Isomere), als auch durch Anlagerung eines Kohlenmonoxidmoleküls, anschließende Insertion in eine Co-C-Bindung und eine reduktive Eliminierung die CpCo $[\eta^4$ -cyclopentadienone] **J** (drei Isomere). Diese können sich jedoch auch noch alternativ aus **D** unter Koordination eines Alkins bilden. Das Intermediat **F** reagiert unter Koordination eines weiteren Acetylens zum Komplex **K** weiter. Für den weiteren Ablauf der Reaktion gibt es zwei denkbare Reaktionswege [163,168] (Abb. 5.25):

- a) Eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von **K** zum Bizyklus **L**.
- b) Eine Insertion des Alkins in eine Co-C-Bindung zum Cp-Cobaltaheptatrien **M** mit anschließender intramolekularer [2+2+2]-Cycloaddition zum Bizyklus **N**.

Auf beiden Reaktionswegen kommt es im Anschluß zu einer reduktiven Eliminierung eines Benzols zu einem CpCo(η^6 -benzol)-Derivat. Die Zersetzung dieses instabilen 20VE-Komplexes liefert das freie Benzolderivat und wieder den Katalysator **B**; der Katalysezyklus ist vollendet (Abb. 5.24).

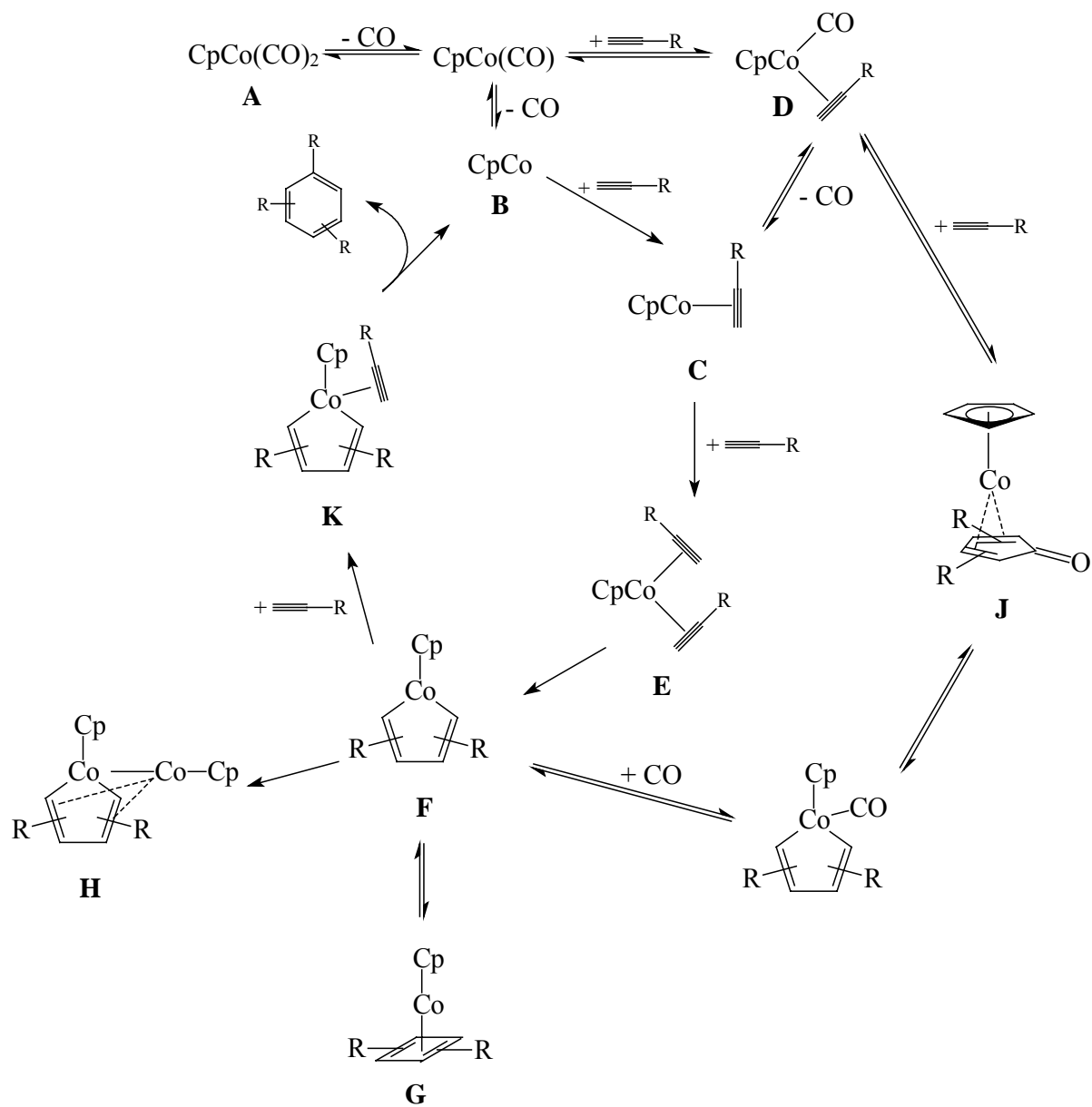


Abb. 5.24: Mechanismus der CpCo-katalysierten Cyclotrimerisierung von Acetylenen

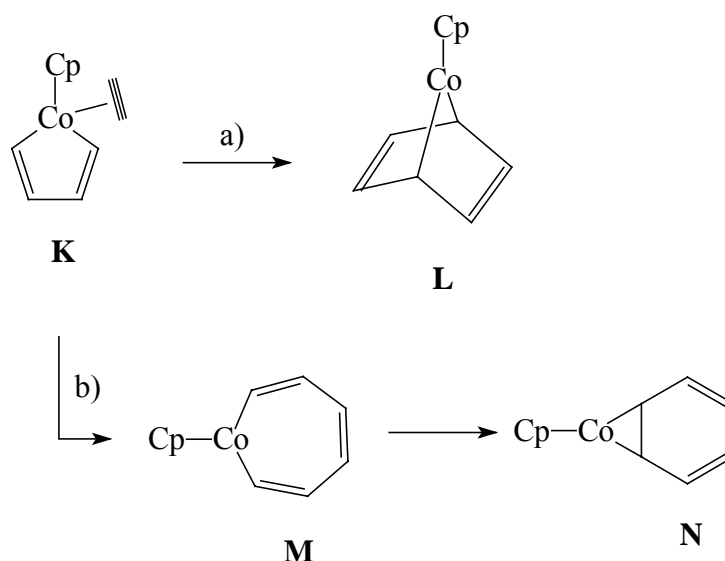


Abb. 5.25: weitere Zwischenstufen des CpCo-Katalysezyklus (Substituenten wurden in dieser Darstellung wegen der Übersichtlichkeit vernachlässigt)

5.5.2. mit Rutheniumkatalysatoren

Im Gegensatz zu der intensiv untersuchten Cyclotrimerisierung mit Kobalt-Katalysatoren ist die Ruthenium-katalysierte Cyclotrimerisierung bisher kaum untersucht worden [169]. Erste Untersuchungen mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$ als Katalysator geben Hinweise auf den Mechanismus der Reaktion [170,171] (Abb. 5.26).

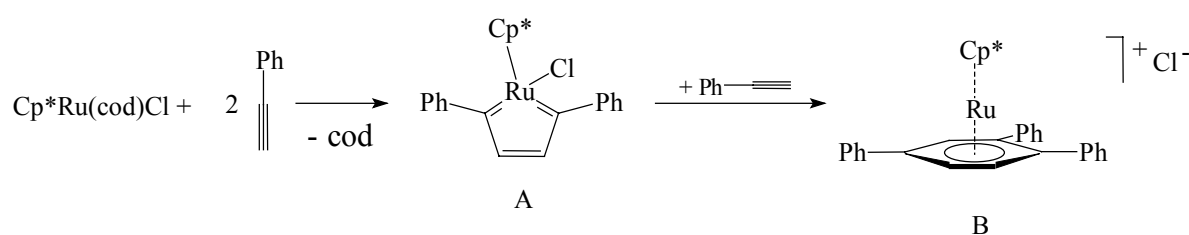


Abb. 5.26: Zwischenstufen der Ru-Katalyse bei der Cyclotrimerisierung
A,B: isolierte Zwischenstufen

Im ersten Schritt bildet sich aus dem Katalysator und zwei Phenylacetylenmolekülen ein substituiertes Ruthenacyclopentatrien **A** als Zwischenstufe, welches mit einem weiteren Phenylacetylenmolekül zu dem stabilen kationischen $\text{Cp}^*\text{Ru}[\eta^6\text{-1,2,4-triphenylbenzol}]$ -Komplex **B** reagiert.

5.5.3. Katalyse in SCW

5.5.3.1. Cyclotrimerisierung mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$

Bisher wurde in der Literatur [32-34] nur Butylacetylen, Phenylacetylen sowie 2-Butin mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ zur Reaktion gebracht und im Falle des Phenylacetylens und des 2-Butins die metallorganischen Nebenprodukte analysiert. Weitere Variationen, z.B. elektronische Einflüsse oder Selektivitäten beim Einsatz von Bis-Acetylenen, wurden nicht durchgeführt und sollen daher hier untersucht werden.

Bei allen Reaktionen wurde in den Reaktor 2 - 3 mMol Acetylen und die entsprechende Menge an $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ gegeben (Tab. 5.10) und mit Wasser bis zu einem Volumen von 4.2 ml versetzt. Der Reaktor wird während der Reaktionsdauer auf 380 °C hochgeheizt und anschließend abgekühlt. Der Inhalt wird entnommen und der Reaktor mit Methylenchlorid gespült. Die auf der wässrigen schwimmende organische Phase wird in Methylenchlorid aufgenommen und abgetrennt, im Anschluß wird die wässrige Phase mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und via GC/MS analysiert (Tab. 5.10).

Experiment Nr.	Alkin	Alkin/Präkat.	t [min]	Produkte
1	Phenylacetylen	73 : 1	120	1,2,4-Triphenylbenzol 1,3,5-Triphenylbenzol
2	p-MeO-Phenylacetylen	13 : 1	60	keine Reaktion
3	2,6-Oktadiin	19 : 1	60	keine Reaktion
4	3,11-Tetradekadiin	25 : 1	60	keine Reaktion
5	3,9-Dodekadiin	22 : 1	60	(5,6,8-Triethyl-7-okt-5-ynyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin
6	5,9-Tetradekadiin	25 : 1	60	(2,3,5-Tributyl-4-okt-3-ynyl)acetophenon
7	1,7-Oktadiin	33 : 1	60	(6-Hex-5-ynyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin 1,2,4-Trihex-5-ynylbenzol 1,3,5-Trihex-5-ynylbenzol + Polymer

8	1,9-Dekadiin	27 : 1	60	(2-Okt-7-inyl)-5,6,7,8,9,10-hexahydrobenzocycloocten + Polymer
9	1,7-Oktadiin ^{a)}	2 : 1	120	(6-Hex-5-inyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin + Polymer
10	1,9-Dekadiin ^{a)}	2 : 1	120	(2-Okt-7-inyl)-5,6,7,8,9,10-hexahydrobenzocycloocten + Polymerspuren

Tab. 5.10: Ergebnisse der Cyclotrimerisierung mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$. a) CH_2Cl_2 als Lösemittel

In Experiment Nr. 1 werden bei der Umsetzung von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ mit Phenylacetylen in 95 %iger Ausbeute die dreifach substituierten Benzole im Verhältnis 3 : 1 (1,2,4- : 1,3,5-Isomer) erhalten. Daneben werden dünnschichtchromatographisch auch die drei Isomere der $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl)cobalt}(\eta^4\text{-(diphenyl)cyclopentadienone})$ [33,34] nachgewiesen. Im Gegensatz dazu liegt p-Methoxyphenylacetylen (Exp. 2) nach einer Stunde in SCW unter Zusatz von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ noch unverändert vor. Eine sterische Hinderung kommt für die Reaktionsträgheit des Substrats nicht in Frage, so daß elektronische Einflüsse verantwortlich sind. Der p-Methoxy-Substituent am Aromaten ist eine elektronenziehende (-I)-Gruppe, dies wird allerdings überkompensiert durch den starken (+M)-Effekt. Offensichtlich wird dadurch die Elektronendichte an der Dreifachbindung und damit die Energie im HOMO dermaßen erhöht, daß das Edukt nicht mehr zur Reaktion mit dem relativ elektronenreichen CpCo^{I} -Fragment befähigt ist.

Da die Reaktion einfacher Mono-Acetylene schon in [32-34,172] ausführlich untersucht wurde, wurde jetzt die Reaktivität von Bis-Acetylen-Systemen, die zur Bildung komplexerer Bizyklen fähig sind, untersucht. 2,6-Oktadiin und 3,11-Tetradekadiin (Exp. 3 und 4) zeigten gegenüber $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ nach einer Stunde in SCW keine Reaktivität. Das in Experiment Nr. 5 eingesetzte 3,9-Dodekadiin hingegen hatte nach 60 Minuten zu 5 % reagiert und den Bizyklus (5,6,8-Triethyl-7-okt-5-inyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (Abb. 5.27) mit einem sechsfach substituierten Benzolring gebildet (der Begriff Cyclotrimerisierung meint im folgenden die Zyklisierung dreier Acetyleneinheiten zu einem Benzolderivat). Die relative Trägheit des katalytischen Systems läßt sich auf die sterischen Anspruch der Gruppen an den internen Dreifachbindungen und die dadurch entstehende sterische Behinderung des Katalysezykluses zurückführen.

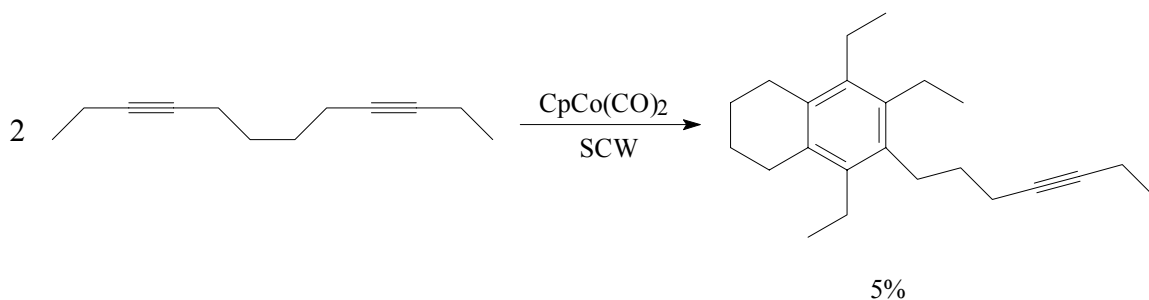


Abb. 5.27: Reaktion zweier Moleküle 3,9-Dodekadiin unter CpCo(CO)_2 -Katalyse

Aus 5,9-Tetradekadiin (Exp. 6) entstehen nach einstündiger Reaktion in SCW 25 % einer organischen Verbindung. Sie zeigt im GC/MS-Spektrum einen Molpeak bei $398 \text{ m}^+/\text{z}$ (2 mal Monomer + 16 u) und im IR-Spektrum eine Absorption bei 1680 cm^{-1} . Absorptionen in diesem Bereich sind typisch für aromatische Ketone, und die GC/MS-Analytik deutet auf eine Oxidation des Moleküls hin. Das intermediär entstehende (1,2,4-Tributyl-3-okt-3-ynyl)-bicyclo[4.2.0]okta-1,3,5-trien hat zu (2,3,5-Tributyl-4-okt-3-ynyl)acetophenon weiterreagiert (Abb. 5.28).

Die Reaktivität dürfte an dem gespannten Vierring mit Doppelbindungscharakter liegen. Ähnliche Instabilität eines solchen Systems wurde bereits früher bei der Entstehung von Ethylbenzol aus 1,5-Cyclooktadien beobachtet [172], dort wurde eine instabile Bicyclo[4.2.0]okta-2,4-dien-Zwischenstufe postuliert.

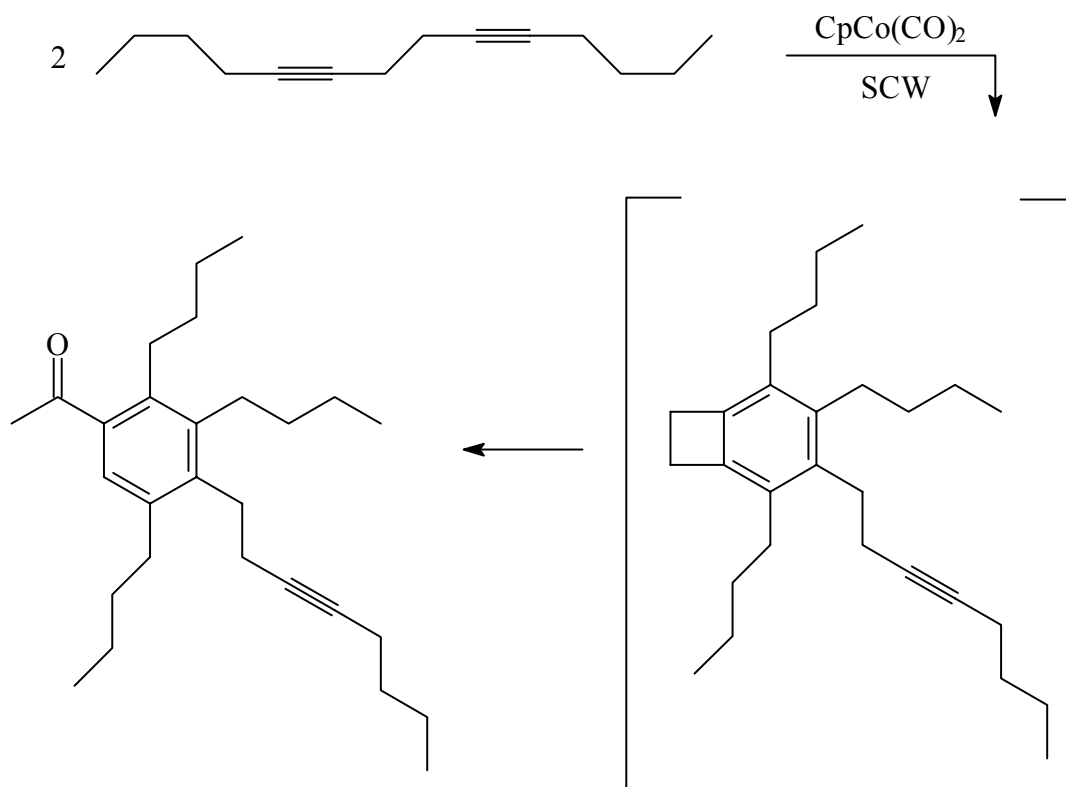


Abb. 5.28: Reaktion zweier Moleküle 5,9-Tetradekadiin unter CpCo(CO)_2 -Katalyse

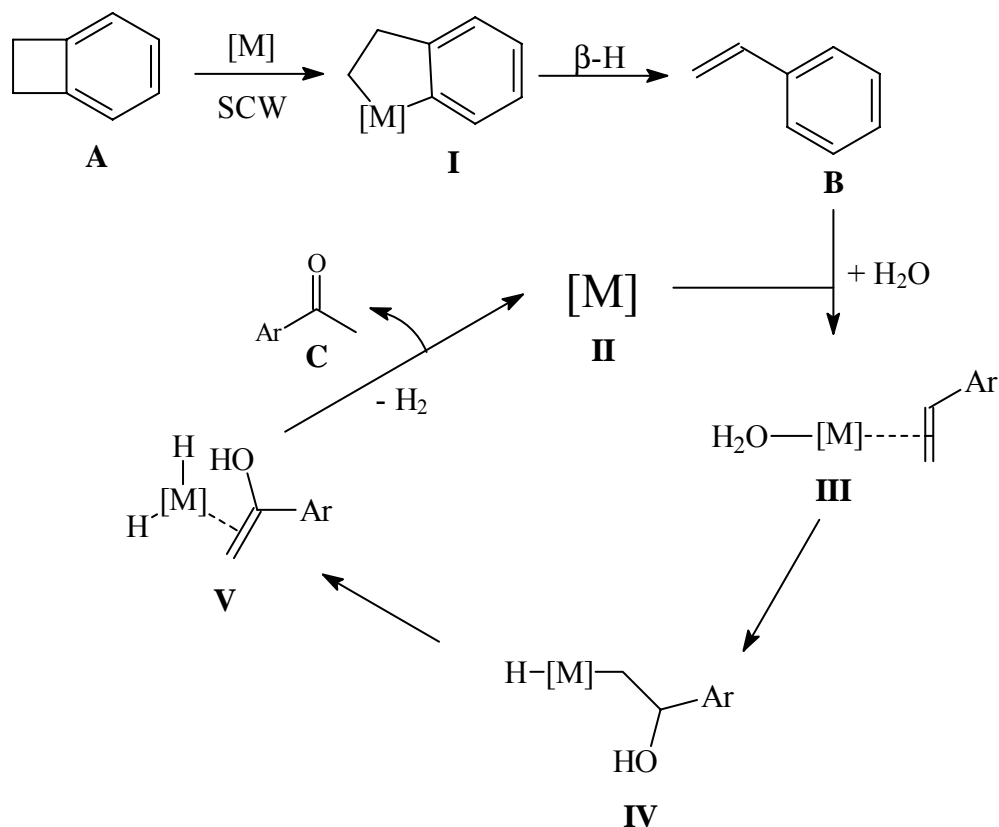


Abb. 5.29: möglicher Mechanismus der Alkenoxidation in SCW (Substituenten wurden in dieser Darstellung wegen der Übersichtlichkeit weitestgehend vernachlässigt)

Mechanistisch könnte die Oxidation wie folgt laufen (Abb. 5.29):

Das gespannte Bicyclo[4.2.0]okta-1,3,5-trien **A** wird oxidativ an den Kobaltkatalysator unter Ausbildung des Metallzykluses **I** addiert. **I** unterliegt einer β -Hydrid-Eliminierung zu einer Kobalt-Hydrid-Spezies, welche durch reduktive Eliminierung das Styrolderivat **B** freisetzt. Dieses lagert sich zusammen mit einem Wassermolekül an ein Kobalt-Komplexfragment **II** an (Verbindung **III**). Es kommt zu einer Oxykobaltierung (Addition von Co und OH^- an die C-C-Doppelbindung) unter Ausbildung der Alkylhydridverbindung **IV**. Eine weitere β -Hydrid-Eliminierung und side-on-Koordination des entstehenden Enols führt zu Komplex **V**. Durch Abspaltung des Enols und Keto-/Enol-Tautomerie entsteht das Keton **C** und durch reduktive Eliminierung von Wasserstoff wird die katalytisch aktive Ausgangsverbindung **II** zurückgebildet.

Über eine zum Wacker-Prozeß analoge Oxidation von Doppelbindungen mittels Kobaltkatalysatoren ist bisher noch nichts bekannt, jedoch katalysiert eine ganze Reihe weiterer Übergangsmetallverbindungen die Reaktion (z. B. Eisen-, Nickel-, Rhodium-, Kupfer-) [173], so daß es durchaus möglich erscheint, daß auch Kobaltverbindungen eine Reaktion analog der Wacker-Oxidation von Olefinen katalysieren. Zudem ist es bekannt, daß bei der Wacker-

Oxidation von terminalen Olefinen bevorzugt Ketone gegenüber Aldehyden entstehen [102], wie es auch hier nachgewiesen werden konnte.

Interne Acetylene zeigten bei der Cyclotrimerisierung in SCW nur eine geringe Reaktivität, deshalb wurde in Experiment Nr. 7 das gegenüber den bisher benutzten internen Bis-Acetylenen reaktivere 1,7-Oktadiin mit zwei terminalen Acetylen-Einheiten als Substrat eingesetzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit konnten verschiedene Verbindungen aus der Katalyse identifiziert werden.

Neben dem aus den bisherigen Cyclotrimerisierungen mit Bis-Acetylenen bekannten formalen Dimerisierungsprodukt (6-Hex-5-ynyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin in 22 %-iger Ausbeute entstanden die „klassischen“ Cyclotrimerisierungsprodukte 1,2,4-Trihex-5-ynylbenzol und 1,3,5-Trihex-5-ynylbenzol mit insgesamt 40 % und einem Verhältnis von 1,4 : 1 (1,3,5- : 1,2,4-Isomer). Offensichtlich ist keines der auftretenden Intermediate besonders, etwa durch sterische Hinderung, bevorzugt (Abb. 5.30), woraus sich die geringe Chemoselektivität erklärt.

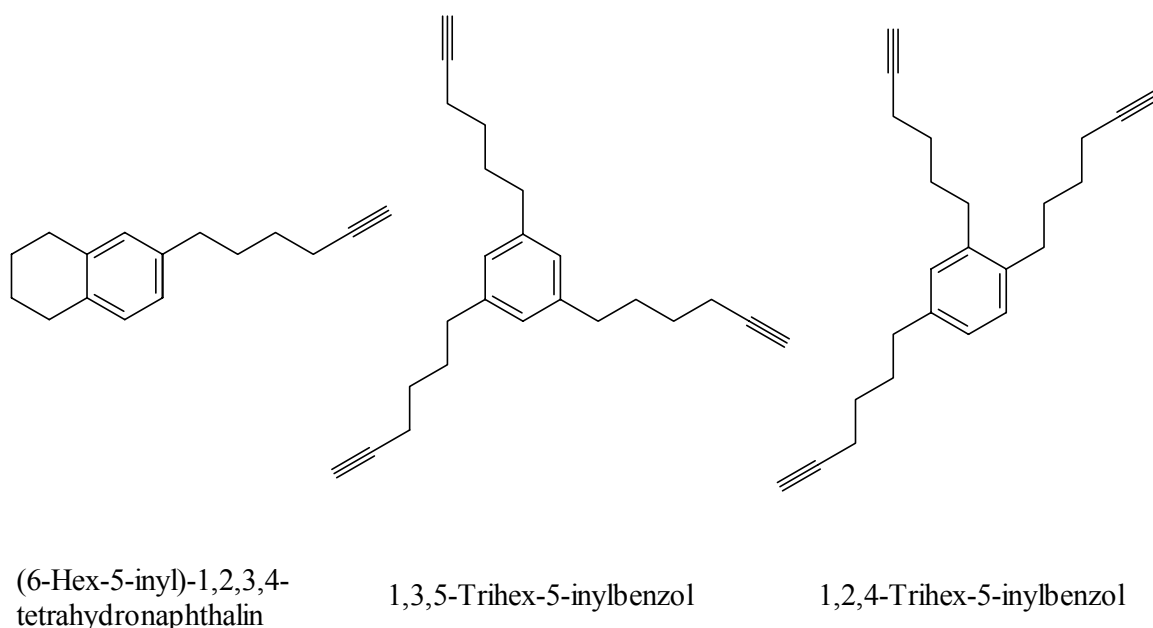


Abb. 5.30: bei der Cyclotrimerisierung von 1,7-Oktadiin auftretende Produkte

Außerdem entstand neben den löslichen organischen Verbindungen noch unlösliches Polymer, dessen Struktur IR-spektroskopisch untersucht wurde.

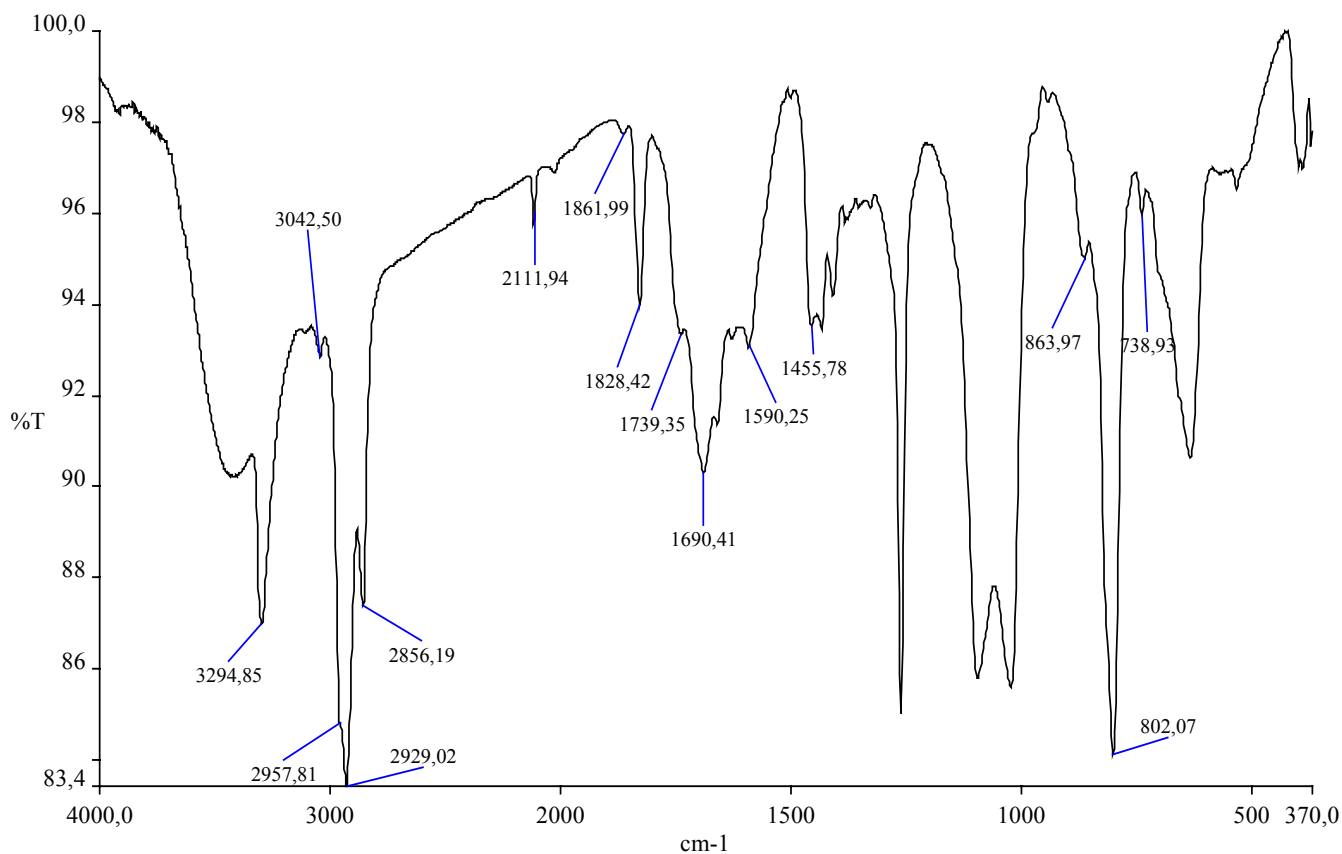


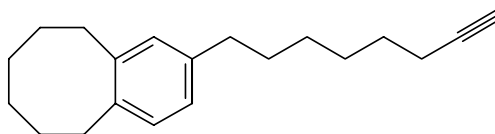
Abb. 5.31: IR-Spektrum des gebildeten Polymers aus der Cyclotrimerisierung von 1,7-Oktadiin

Bei 3294 cm^{-1} treten die acetylenischen C-H-Valenzschwingungen auf; bei 2111 cm^{-1} die dazugehörigen C-C-Valenzschwingungen. Die schwachen Absorptionen bei 3042 cm^{-1} deuten auf aromatische C-H-Valenzschwingungen hin, was von den aromatischen C-C-Valenzschwingungen bei 1590 cm^{-1} gestützt wird. Zusätzlich treten bei 863 cm^{-1} eine Deformationsschwingung für ein einzelnes aromatisches Proton und bei 802 cm^{-1} eine Deformationsschwingung für zwei benachbarte aromatische Protonen auf, was Hinweise auf das Substitutionsmuster des Aromaten gibt. Bei 2957 cm^{-1} , 2929 cm^{-1} und bei 2856 cm^{-1} findet man die Absorptionen für die Alkyl-C-H-Valenzschwingungen, bei 1455 cm^{-1} und bei 738 cm^{-1} Absorptionen für die CH_2 -Deformations- bzw. Rockingschwingungen.

Die gesammeltem Daten deuten auf eine dendrimerartige (aus der Reaktion der organischen Produkte mittels erneuter Substratmoleküle usw.) Vernetzung der einzelnen Monomer-Einheiten hin, wobei der Vernetzungsgrad aber unter 100 % liegt (freie Acetylen-Einheiten), Polyacetylen-Einheiten erscheinen eher unwahrscheinlich.

Im Gegensatz zu 1,7-Oktadiin erweist sich 1,9-Dekadiin als reaktionsträge (Exp. 8). Organische Produkte wurden kaum gebildet, lediglich Spuren von (2-Okt-7-ynyl)-5,6,7,8,9,10-hexahydrobenzocycloocten ('Dimerisierungs'-Produkt) können detektiert werden

(Abb. 5.32). Das zusätzlich gebildete Polymer weist eine ähnliche Zusammensetzung wie das in Experiment Nr. 7 gebildete auf.



(2-Okt-7-ynyl)-5,6,7,8,9,10-hexahydrobenzocycloocten

Abb. 5.32: Cyclotrimerisierungsprodukt von 1,9-Dekadiin

Bei allen Experimenten konnten 90 % des eingesetzten $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ wieder zurückgewonnen werden. Die katalytische Cyclotrimerisierung vieler Acetylene mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ funktioniert sehr gut und glatt, nur bei internen Dreifachbindungen ergeben sich Reaktivitätsprobleme. Zudem ist die Cyclotrimerisierung in SCW auch auf andere Systeme wie Bisacetylene übertragbar. Organometallkomplexe können nicht nachgewiesen werden, aber der Präkatalysator kann nach der Reaktion unzersetzt wiedergewonnen werden.

Cyclotrimerisierung mit anderen Präkatalysatoren auf Kobaltbasis

Synthese der Präkatalysatoren

Da das als Präkatalysator eingesetzte $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ nach der Katalyse fast quantitativ zurückgewonnen werden kann (s. o.), stellt sich die Frage nach dem Recycling des Katalysators und die Verwendung für weitere Katalysen. Um nach der Katalyse eine leichtere Abtrennung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch zu erreichen, wurden Präkatalysatoren mit hydrophilen Gruppen im Katalysatorgerüst synthetisiert, um dem Präkatalysator in der wässrigen Phase zu immobilisieren und damit leicht abtrennen zu können.

Darstellung von $(\text{CpCOOH})\text{Co}(\text{CO})_2$ (3)

$(\text{CpCOOH})\text{Co}(\text{CO})_2$ **3** wird durch Komplexierung der freien Cyclopentadienylcarbonsäure erhalten. Dazu wird $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Xylol (Gemisch) gelöst und mit CpCOOH versetzt. Danach

wird die Mischung für 30 Minuten zum Rückfluß erhitzt, wobei **3** ausfällt. Nach Abfiltration von **3** wird das Rohprodukt zweimal mit THF und anschließend dreimal mit Methylenchlorid gewaschen. Nach Trocknung erhält man **3** in 82% Ausbeute als hellviolett Pulver.

Das Resonanzsignal des Säureprotons im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint als breites Singulett bei 8,02 ppm. Die Protonen des Cp-Rings erzeugen eine Resonanz in Form eines Singuletts bei 4,68 ppm. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigen die Kohlenstoffe des Cp-Rings ein Resonanzsignal bei 66,0 ppm. Im IR-Spektrum findet man bei 3391 cm^{-1} eine Absorption für die OH-Valenzschwingung. Bei 3052 cm^{-1} erscheint als Schulter die Absorption für die C-H-Valenzschwingungen des Cp-Rings. Die Carbonylbanden der CO-Liganden erscheinen bei 2026 und 1962 cm^{-1} . Bei 1545 cm^{-1} findet man die Carbonylschwingung der Säuregruppe und bei 1415 cm^{-1} tritt die charakteristische Deformationsschwingung des Cp-Ringes auf. Im ESI (200V) findet man bei 243 den Molpeak ($+\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$). Bei 238 erscheint der Methylester von **3** ($+\text{H}^+$). Das Methanol stammt aus dem für die Analyse notwendigen Lösemittel. Der Aufbau von **3** wird durch seine spektroskopischen Daten belegt. Bei $265\text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt die luftstabile Verbindung unter Zersetzung. Der pH-Wert einer wässrigen Lösung von **3** ist sechs, $(\text{CpCOOH})\text{Co}(\text{CO})_2$ **3** fungiert also nur als eine sehr schwache Säure.

Darstellung von $(\text{Me}_4\text{CpCOOH})\text{Co}(\text{CO})_2$ (4**)**

$(\text{Me}_4\text{CpCOOH})\text{Co}(\text{CO})_2$ **4** wird durch Komplexierung der freien 2,3,4,5-Tetramethylcyclopenta-1,3-dien-carbonsäure erhalten. Dazu wird $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Toluol gelöst und mit Me_4CpCOOH versetzt. Danach wird die Mischung für 30 Minuten zum Rückfluß erhitzt, wobei **4** ausfällt. Nach Abfiltration von **4** wird das Rohprodukt zweimal mit Pentan gewaschen. Nach Trocknung erhält man **4** in 22% Ausbeute als oranges Pulver.

Das Resonanzsignal des Säureprotons im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint als breites Singulett bei 11,80 ppm. Die Protonen der Methylgruppen erzeugen Resonanzen in Form zweier Singuletts bei 2,06 und 1,96 ppm. Im IR-Spektrum findet man bei 3428 cm^{-1} eine Absorption für die OH-Valenzschwingung. Bei 2964, 2929 und 2858 cm^{-1} erscheinen die Absorptionen für die C-H-Valenzschwingungen der Methylgruppen. Die Carbonylbanden der CO-Liganden erscheinen bei 2016 cm^{-1} und 1971 cm^{-1} . Bei 1658 cm^{-1} findet man die Carbonylschwingung der Säuregruppe und bei 1415 cm^{-1} tritt die charakteristische Deformationsschwingung des Cp-Ringes auf. Im ESI (200V) findet man bei 300 den Molpeak ($+\text{Na}^+$) und bei 281 den Molpeak ($+\text{H}^+$).

Weiterhin wird der Aufbau von **4** durch das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Durch Überschichtung einer gesättigten Methylenchlorid-Lösung mit Pentan konnten innerhalb von drei Tagen orangefarbene, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abb. 5.33; Tab. 5.11).

	4		4
Co(1)-C(Cp)	207.0(3) - 212.2(3)	C(11)-Co(1)-C(12)	95.3(2)
Co(1)-Mitte(Cp)	170.3	Co(1)-C(11)-O(3)	179.3(4)
Co(1)-C(CO)	174.0(4) - 174.6(4)	Co(1)-C(12)-O(4)	178.8(3)
O(3,4)-C(11,12)	113.4(4) - 114.9(4)	C(1)-C(6)-O(1)	116.3(3)
O(1)-C(6)	130.6(4)	C(1)-C(6)-O(2)	121.3(3)
O(2)-C(6)	124.4(4)	O(1)-C(6)-O(2)	122.4(3)
O(1)-H(1)	78(5)	C(6)-O(1)-H(1)	107(4)
O(2)-H(1A)	186.4	C(Cp)-C(6)	178.5

Tab. 5.11: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] von **4** im Kristall.
Standardabweichungen in Klammern.

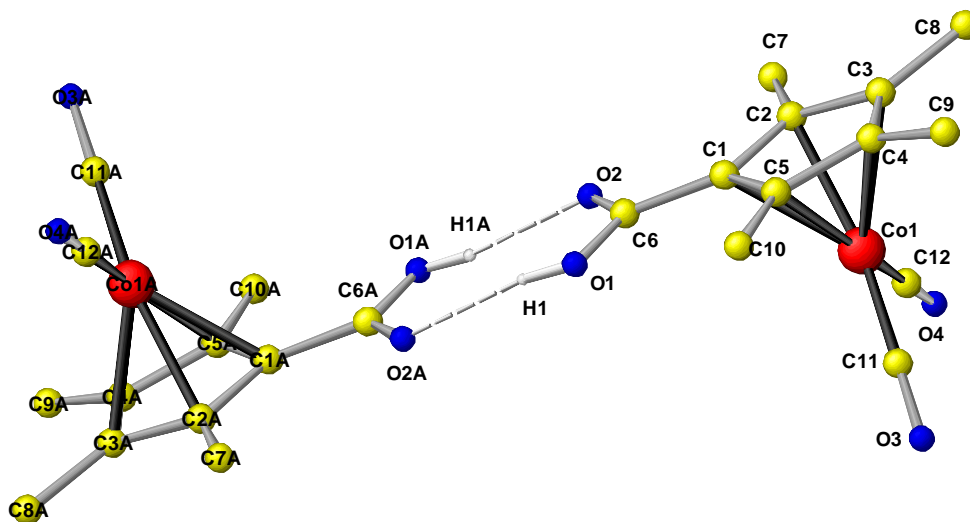


Abb. 5.33: Struktur von $(\text{Me}_4\text{CpCOOH})\text{Co}(\text{CO})_2$ **4** im Kristall

$(\text{Me}_4\text{CpCOOH})\text{Co}(\text{CO})_2$ **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$ (Nr. 14) (s. Kap. 8). Der Abstand der Kohlenstoffatome des Cp-Rings zum zentralen Kobaltatom liegt zwischen 207 und 212 pm, der Abstand des Co-Atoms zur Ringmitte beträgt 170 pm. Der Abstand des Kobaltatoms zu den Carbonyl-Liganden beträgt 174 bzw. 175 pm, der C-O-Abstand der Carbonyle liegt bei 115 bzw. 113 pm. Unter Berücksichtigung der

Standardabweichung (3σ) sind die Carbonylgruppen damit identisch. Die Anordnung der Carbonyle zum Zentralmetall ist mit 179° fast ideal linear, der Winkel zwischen den beiden Liganden beträgt 95° . Im Vergleich mit Röntgenstrukturanalysen ähnlicher Verbindungen aus der Literatur sind die Werte vergleichbar, die strukturellen Befunde bestätigen den Aufbau des Moleküls und zeigen keine Abnormalitäten [174-176].

Lediglich bei der Säuregruppe lassen sich in der Bindungslänge Abweichungen gegenüber anderen Carbonylverbindungen feststellen. Die C-O-Doppelbindung ist mit 124 pm elongiert, die C-O-Einfachbindung mit 131 pm verkürzt. Dies liegt an der dimeren Struktur von **4** im Kristall, über die Säurefunktion wird eine Wasserstoffbrücke zu einem weiteren Molekül **4** ausgebildet, ein für Carbonsäuren typisches Phänomen [177].

Die Säuregruppe liegt praktisch (Abweichung $1,5^\circ$) in der Ebene des Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden. Die Winkel zwischen den Atomen der Säurefunktion betragen 122° zwischen den beiden Sauerstoffen, und 116° bzw. 121° zwischen dem Ringkohlenstoffatom und der OH-Funktion bzw. dem Carbonyl-Sauerstoff (Tab. 5.11).

Umsetzungen

Um die neu hergestellten Präkatalysatoren auf ihre Eignung hin zu testen, ob sie überhaupt in der Cyclotrimerisierung von Acetylenen eingesetzt und recycled werden können, wurde in den Reaktor das Acetylen und die entsprechende Menge an Präkatalysator gegeben und mit Wasser bis zu einem Volumen von 4.2 ml versetzt. Der Reaktor wird während der Reaktionsdauer hochgeheizt und anschließend abgekühlt. Der Inhalt wird entnommen und mit Methylchlorid extrahiert. Die organischen Phasen werden mittels GC/MS analysiert.

Experiment Nr.	Alkin	Präkatalysator	Alkin/Präkat.	t [min]	Produkte
1	Hexin	CpCo(η^4 -2,4-bis-(trimethylsilyl)-cyclopentadienon)	56 : 1	120	1,2,4-Tributylbenzol 1,3,5-Tributylbenzol
2	Phenylacetylen	(CpCOOH)Co(CO) ₂	13 : 1	120	keine Reaktion
3	Phenylacetylen	(Me ₄ CpCOOH)-Co(CO) ₂	131 : 1	60	1,2,4-Triphenylbenzol 1,3,5-Triphenylbenzol
4	Phenylacetylen	(Me ₄ CpCOOH)-Co(CO) ₂	8 : 1	120	1,2,4-Triphenylbenzol

5	Phenylacetylen	(Me ₄ CpCOOH)- Co(CO) ₂	12 : 1	120	keine Reaktion
---	----------------	--	--------	-----	----------------

Tab. 5.12: Ergebnisse der Cyclotrimerisierung mit verschiedenen Kobalt-Präkatalysatoren. Experiment Nr. 4 wurde in Wasser, Experiment Nr. 5 in CH₂Cl₂ durchgeführt.

In Literatur [33,34] wurde bewiesen, daß die in der Cyclotrimerisierung monosubstituierter Acetylene mit CpCo(CO)₂ auftretenden Nebenprodukte des Typs CpCo(η⁴-cyclopentadienon) unter den Katalysebedingungen stabil und inaktiv in der weiteren Katalyse sind. Als Substrate kamen dabei Phenylacetylen und ^tBu-Acetylen zum Einsatz.

Setzt man allerdings Hexin oder Trimethylsilylacetylen als Substrat ein, können diese Komplexe nicht nachgewiesen werden [172], da sie vermutlich unter diesen Bedingungen nicht stabil sind. Wenn sie aber in SCW nicht stabil sind, sollten sie die weitere Cyclotrimerisierung katalysieren, da der Zerfallsweg wahrscheinlich über das katalytisch aktive CpCo-Fragment und ein Cyclopentadienon, welches durch Folgereaktionen dem Gleichgewicht entzogen wird, führt.

Zu diesem Zweck wurde CpCo(η⁴-2,4-bis-(trimethylsilyl)cyclopentadienon) (Abb. 5.34) alternativ synthetisiert [172] und in katalytischen Mengen mit Hexin in SCW zur Reaktion gebracht. Nach zweistündiger Reaktionsdauer war die Verbindung zersetzt und in der Reaktionsmischung konnten die beiden Cyclotrimerisierungsprodukte des Hexins, 1,2,4-Tributylbenzol und 1,3,5-Tributylbenzol detektiert werden. So wurde nachgewiesen, daß die Stabilität der disubstituierten CpCo(η⁴-cyclopentadienone) stark von den Liganden am Cyclopentadienonring abhängig ist. Offenbar sind sterisch anspruchsvolle oder zur Delokalisation der Elektronen befähigte Substituenten maßgeblich an der Stabilität der Komplexverbindungen beteiligt, während elektronenreiche oder in SCW hydrolyselabile Substituenten diese eher destabilisieren (s. Kap. 5.5.3.1; elektronische Ligandeneinflüsse auf die Cyclotrimerisierung).

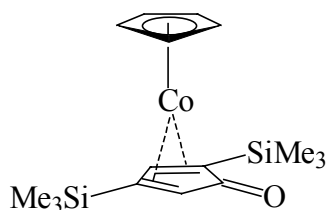


Abb. 5.34: CpCo(η⁴-2,4-bis-(trimethylsilyl)cyclopentadienon)

$(\text{CpCOOH})\text{Co}(\text{CO})_2$, eingesetzt als Präkatalysator für die Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen, zeigt aufgrund zu guter Löslichkeit in normalem Wasser, d.h. Unlöslichkeit in SCW, keine katalytische Aktivität. Durch die Einführung einer Carboxylgruppe am Cp-Ring war der Präkatalysator in organischen Solventien überhaupt nicht mehr löslich, so daß er auch keine Katalyseaktivität zeigte.

Um die Löslichkeit des Präkatalysators in organischen Solventien und in SCW zu erhöhen, wurde daher das Ligandengerüst des Katalysators weiter variiert. Neben der Carboxylgruppe wurden vier Methylgruppen am Cp-Ring eingeführt. Der in Methylenchlorid und in Wasser lösliche Komplex $(\text{Me}_4\text{CpCOOH})\text{Co}(\text{CO})_2$ katalysiert die Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in SCW, d.h., er ist auch in SCW löslich. Nach einer Stunde Reaktionszeit erhält man 41 % Triphenylbenzol (Verhältnis 1,2,4- : 1,3,5-Isomer 2,2 : 1). Allerdings zersetzt sich der Präkatalysator unter den Reaktionsbedingungen, es konnten keine metallorganischen Produkte oder der Präkatalysator nachgewiesen werden.

In Wasser katalysiert $(\text{Me}_4\text{CpCOOH})\text{Co}(\text{CO})_2$ die Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen (Exp. Nr. 4). Nach zwei Stunden können 2 % 1,2,4-Triphenylbenzol detektiert werden. Die geringe Ausbeute ist vermutlich auf die geringe Löslichkeit des Phenylacetylens in der wässrigen Phase zurückzuführen. Der Präkatalysator verbleibt in der wässrigen Phase und kann nach der Reaktion leicht von der organischen Produktphase separiert werden.

In Experiment Nr. 5 wurde $(\text{Me}_4\text{CpCOOH})\text{Co}(\text{CO})_2$ zur Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in Methylenchlorid eingesetzt, um Vergleichswerte aus organischen Solventien zu erhalten. Vermutlich aufgrund zu geringer Temperaturen wurde aber auch nach zwei Stunden kein Umsatz beobachtet.

Die unerwartete Instabilität von $(\text{Me}_4\text{CpCOOH})\text{Co}(\text{CO})_2$ gegenüber $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ oder $(\text{CpCOOH})\text{Co}(\text{CO})_2$ lässt sich vermutlich auf den starken Elektronenschub der Methylgruppen zurückführen (s. o.), der den Komplex instabilisiert. So ist $(\text{CpCOOH})\text{Co}(\text{CO})_2$ in Lösung luftstabil, während selbst festes $(\text{Me}_4\text{CpCOOH})\text{Co}(\text{CO})_2$ sehr empfindlich auf kleinste Sauerstoffspuren im System reagiert. Es erweist sich als sehr schwierig, die Substituenten am Präkatalysator so zu wählen, daß der Präkatalysator optimale Löslichkeit und Stabilität aufweist. Das Problem kann möglicherweise nur durch die Einführung langkettiger Ethylenglykolketten gelöst werden, was aber einen anderen Ansatz in der Ligandensynthese bedeutet.

Mechanismus

Der Mechanismus für die Cyclotrimerisierung monosubstituierter Acetylene unter $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ -Katalyse in organischen Solventien ist bereits gut untersucht und kann auch für die Beschreibung der Katalyse in SCW verwendet werden [33,34]. Um zu untersuchen, ob der Mechanismus auch beim Einsatz von Bis-Acetylenen noch eine korrekte Beschreibung gibt, wurden die Experimente Nr. 7 und 8 (Tab. 5.10, S. 61 – 62) in Methylenchlorid als Lösemittel durchgeführt (Exp. 9 und 10), um Selektivitäten zu vergleichen und um analoge Verbindungen wie in der oben genannten Literatur zu isolieren und zu charakterisieren. Dies wäre ein starker Hinweis darauf, daß beide Katalysen über denselben Mechanismus verlaufen. Nach zweistündiger Reaktionszeit hatte sich in beiden Fällen die oben beschriebenen Dimerisierungsprodukte der Bis-Acetylene gebildet. Die Ausbeute lag allerdings aufgrund der geringeren Temperatur deutlich niedriger als in SCW. Auch der Anteil an polymerem Bis-Acetylen war stark verringert, Cyclotrimere wurden erst gar nicht gebildet. Zusätzlich zu den organischen Produkten der Katalyse gelang es, dünnenschichtchromatographisch metallorganische Verbindungen nachzuweisen. Durch Säulenchromatographie konnten schließlich die Verbindungen $\text{CpCo}[\eta^4\text{-(4,5,6,7-tetrahydro)inden-2-on}]$ (**5**) (Experiment Nr. 9) und $\text{CpCo}[\eta^4\text{-(4,5,6,7,8,9-hexahydro)cyclopentacyclookten-2-on}]$ (**6**) (Experiment Nr. 10) isoliert werden (Abb. 5.35). Aufgrund von Ringspannung bzw. -geometrie wird nur ein Isomer beobachtet.

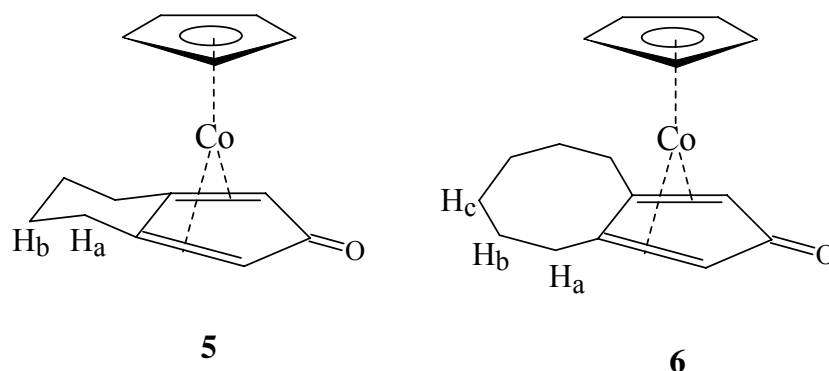


Abb. 5.35: isolierte Verbindungen aus der Katalyse mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in CH_2Cl_2

Das Resonanzsignal der zur Carbonylgruppe α -ständigen Wasserstoffe im ^1H -NMR-Spektrum von $\text{CpCo}[\eta^4\text{-(4,5,6,7-tetrahydro)inden-2-on}]$ (**5**) erzeugt ein Singulett bei 5,08 ppm. Bei 4,94 ppm erscheint ein Singulett für die Resonanz der Protonen des Cp-Rings. Die Protonen

der Butylenbrücke liefern als Resonanzen zwei Multipletts bei 2,25 ppm (H_a) und 1,98 ppm (H_b) (Benennung der Wasserstoffe siehe Abb. 5.35).

Im IR-Spektrum findet man die Carbonylabsorption bei 1661 Wellenzahlen, sowie die Valenzschwingungen des Cp-Ringes bei 3081 cm^{-1} und die der Butylenbrücke bei 2962, 2926 und 2855 cm^{-1} . Bei 1415 cm^{-1} tritt die charakteristische Deformationsschwingung des Cp-Ringes auf.

Das Resonanzsignal der zur Carbonylgruppe α -ständigen Wasserstoffe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{CpCo}[\eta^4\text{-(4,5,6,7,8,9-hexahydro)cyclopentacyclookten-2-on}]$ (**6**) erzeugt ein Singulett bei 4,98 ppm. Bei 4,85 ppm erscheint ein Singulett für die Resonanz der Protonen des Cp-Rings. Die Protonen der Hexylenbrücke liefern als Resonanzen drei Multipletts bei 2,14 ppm (H_a), 1,51 ppm (H_b) und 1,47 ppm (H_c) (Nomenklatur der Wasserstoffe siehe Abb. 5.35).

Im IR-Spektrum findet man die Carbonylabsorption bei 1690 Wellenzahlen, sowie die Valenzschwingungen des Cp-Ringes bei 3041 cm^{-1} und die der Hexylenbrücke bei 2928 und 2856 cm^{-1} . Bei 1409 cm^{-1} tritt die charakteristische Deformationsschwingung des Cp-Ringes auf.

Aufgrund der qualitativen Übereinstimmung der Produktpalette bei der Cyclotrimerisierung von Bisacetylenen in organischen Solventien und in SCW sowie durch die Isolierung und Charakterisierung zur Cyclotrimerisierung monosubstituierter Acetylene analoger metallorganischer Verbindungen konnte gezeigt werden, daß der Mechanismus der Cyclotrimerisierung von Bis-Acetylenen vermutlich über dieselben Reaktionspfade verläuft.

Um noch mehr über den Mechanismus der Reaktion herauszufinden, wurden Experimente mit isotopenmarkiertem ^{13}CO durchgeführt. Dadurch soll untersucht werden, ob die CO-Abspaltung in der präkatalytischen Phase wirklich als schnelles vorgelagertes Gleichgewicht betrachtet werden kann. Dazu wurden zu 1,2 mMol $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ zwei Moläquivalente an Phenylacetylen und ein Überschuss an Wasser gegeben. Im Anschluß wurden 6 bar eines 1:1-Gasgemisches von ^{12}CO und ^{13}CO aufgespresst. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden aus dem Reaktionsgemisch die Verbindungen (η^5 -Cyclopentadienyl)cobalt[η^4 -2,4-diphenyl-cyclopentadienon] **A** und (η^5 -Cyclopentadienyl)cobalt[η^4 -2,5-diphenylcyclopentadienon] **B** (s. Abb. 5.36) isoliert (vgl. [34]) und spektroskopisch untersucht.

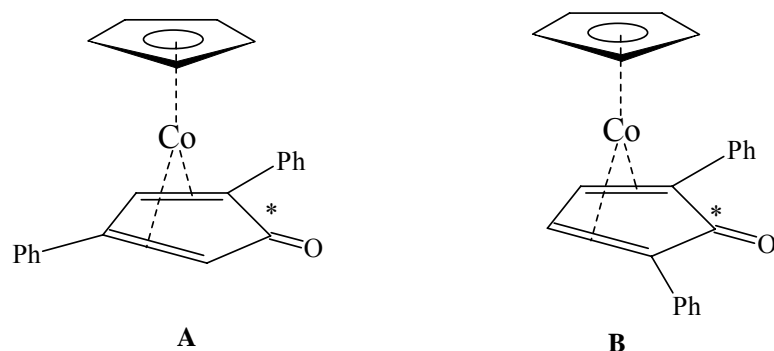


Abb. 5.36: isolierte Verbindungen aus der Katalyse mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$

Für das $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{cobalt}[\eta^4\text{-2,5-diphenylcyclopentadienon}]$ **B** findet man im ESI (200V) einen Molpeak bei 358 ($\text{M} + \text{H}^+$). Die molare Masse von **B** beträgt 356 g/mol, so daß der Einbau von ^{13}CO in das Molekül belegt ist.

Im IR-Spektrum erhält man eine sehr breite Carbonylabsorption bei 1576 cm^{-1} . Der Literaturwert [34] für die nicht isotopenmarkierte Verbindung beträgt 1598 cm^{-1} , der theoretische Wert für eine vollständig isotopenmarkierte Verbindung 1563 cm^{-1} . Fasst man die gemessene Absorption bei 1576 cm^{-1} als Überlagerung der beiden Einzelabsorptionen auf, so ergibt sich ein Einbau von ^{13}CO in das Molekül von 63 %.

Für das $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{cobalt}[\eta^4\text{-2,4-diphenylcyclopentadienon}]$ **A** findet man im ESI (200V) einen Molpeak bei 358 ($\text{M} + \text{H}^+$). Die molare Masse von **A** beträgt 356 g/mol, so daß der Einbau von ^{13}CO in das Molekül belegt ist.

Im IR-Spektrum erhält man eine sehr breite Carbonylabsorption bei 1557 cm^{-1} . Der Literaturwert [27] für die nicht isotopenmarkierte Verbindung beträgt 1575 cm^{-1} , der theoretische Wert für eine vollständig isotopenmarkierte Verbindung 1539 cm^{-1} . Fasst man die gemessene Bande bei 1557 cm^{-1} als Überlagerung der beiden Einzelbanden auf, so ergibt sich ein Einbau von ^{13}CO in das Molekül von 50 %. Dies entspricht genau dem statistischen Mittelwert.

Mit dem Experiment konnte gezeigt werden, daß die der präkatalytischen Phase vorausgehende CO-Abspaltung ein schnelles vorgelagertes Gleichgewicht des Katalysezykluses (Kap. 5.5.1, Abb. 5.24) darstellt.

Außerdem wurde noch der Einfluß des Reaktionsdruckes auf die Verteilung der organischen Produkte der Katalyse untersucht. Dazu wurde die katalytische Reaktion von Phenylacetylen mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in SCW bei 380 °C und 250 sowie 300 bar untersucht.

In beiden Experimenten konnten in 95 %-iger Ausbeute 1,2,4-Triphenylbenzol und 1,3,5-Triphenylbenzol im Verhältnis 3 : 1 detektiert werden. Offensichtlich ändern sich in diesen Druckbereichen die Viskosität und die Dielektrizitätskonstante des überkritischen Wassers nicht so signifikant, daß dies schon einen Einfluß auf die Regioselektivität der Reaktion hat. Daher können bei konstanter Temperatur reproduzierbare Ergebnisse auch innerhalb eines gewissen Druckbereiches erzielt werden, was wegen des Druckaufbaus durch das Gesamtvolumen der Reaktanten und des Lösemittels von großer Bedeutung für die Reproduzierbarkeit der Experimente ist.

5.5.3.2. Cyclotrimerisierung mit Cp*Ru(cod)Cl

Bei allen Reaktionen in SCW (Experimente Nr. 1 bis 6, Tab. 5.13) wurde 2 - 3 mMol Acetylen und die entsprechende Menge an Cp*Ru(cod)Cl in den Reaktor gegeben und mit Wasser bis zu einem Volumen von 4.2 ml versetzt. Der Reaktor wird während der Reaktionsdauer hochgeheizt und anschließend abgekühlt. Der Inhalt wird entnommen und der Reaktor mit Methylchlorid gespült. Die auf der wässrigen schwimmende organische Phase wird in Methylchlorid aufgenommen und abgetrennt, im Anschluß wird die wässrige Phase mit Methylchlorid extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und via GC/MS analysiert.

Bei allen Reaktionen in organischen Solventien (Experimente Nr. 7 bis 10, Tab. 5.13) wurde das Acetylen und die entsprechende Menge an Cp*Ru(cod)Cl zwei Stunden zum Rückfluß erhitzt.

Experiment Nr.	Alkin	Alkin/Präkat.	t [min]	Produkte
1	Hexin	30 : 1	120	1,2,4-Tributylbenzol 1,3,5-Tributylbenzol
2	^t Bu-Acetylen	3 : 1	120	Cp*[di-tert.-butylruthenacyclopentatrien]Cl Cp*Ru[η ⁶ -1,2,4-tri-tert.-butylbenzol]Cl Cp*Ru[η ⁶ -1,3,5-tri-tert.-butylbenzol]Cl
3	Phenylacetylen	800 : 1	120	1,2,4-Triphenylbenzol 1,3,5-Triphenylbenzol

4	1,7-Oktadiin	87 : 1	60	(6-Hex-5-ynyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin Cp*Ru[η ⁶ -(6-hex-5-ynyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin]Cl
5	1,9-Dekadiin	70 : 1	60	keine Reaktion
6	3,9-Dodekadiin	58 : 1	60	keine Reaktion
7	Hexin	73 : 1 + 3 : 1	120	1,2,4-Tributylbenzol 1,3,5-Tributylbenzol Cp*Ru[η ⁶ -1,2,4-tributylbenzol]Cl Cp*Ru[η ⁶ -1,3,5-tributylbenzol]Cl
8	^t Bu-Acetylen	3 : 1	120	Cp*Ru[η ⁶ -toluol]Cl
9	Phenylacetylen	30 : 1	120	Cp*Ru[η ⁶ -1,2,4-triphenylbenzol]Cl Cp*Ru[η ⁶ -1,3,5-triphenylbenzol]Cl
10	Trimethylsilyl-acetylen	14 : 1	120	Cp*Ru[η ⁶ -1,2,4-tris(trimethylsilyl)benzol]Cl Cp*Ru[η ⁶ -1,3,5-tris(trimethylsilyl)benzol]Cl

Tab. 5.13: Ergebnisse der Cyclotrimerisierung mit Cp*Ru(cod)Cl. Die Experimente Nr. 2, 7 und 8 sind Literatur [172] entnommen.

Die katalytische Umsetzung von Hexin mit Cp*Ru(cod)Cl (Exp. 1, Tab. 5.13) führt quantitativ zu den beiden Isomeren des Tributylbenzols mit einem Verhältnis von 1,7 : 1 (1,2,4- : 1,3,5-Isomer).

In Experiment Nr. 2 wurde Cp*Ru(cod)Cl mit drei Moläquivalenten ^tBu-Acetylen in SCW umgesetzt. Unter den Reaktionsbedingungen fand keine Katalyse statt, lediglich Zwischenverbindungen der Katalyse konnten detektiert werden. In Spuren traten Cp*[di-tert-butylruthenacyclopentatrien]Cl, Cp*Ru[η⁶-1,2,4-tri-tert.-butylbenzol]Cl und Cp*Ru[η⁶-1,3,5-tri-tert.-butylbenzol]Cl auf (Abb. 5.37). Die beiden Cp*Ru[η⁶-aromat]Cl-Komplexe kommen im Verhältnis 1:3 zueinander vor (1,3,5- zu 1,2,4-Substitution). Offensichtlich sind in diesem Fall diese Zwischenstufen so stabil, daß die Katalyse zum Erliegen kommt, d. h., die Abspaltung des gebildeten Aromaten aus dem Komplex erfolgt nicht. Als Nebenprodukt trat Dekamethylruthenocen auf, gebildet durch die Zersetzung des Präkatalysators und Koordination einer Pentamethylcyclopentadienyl-Einheit an ein Cp*Ru-Fragment.

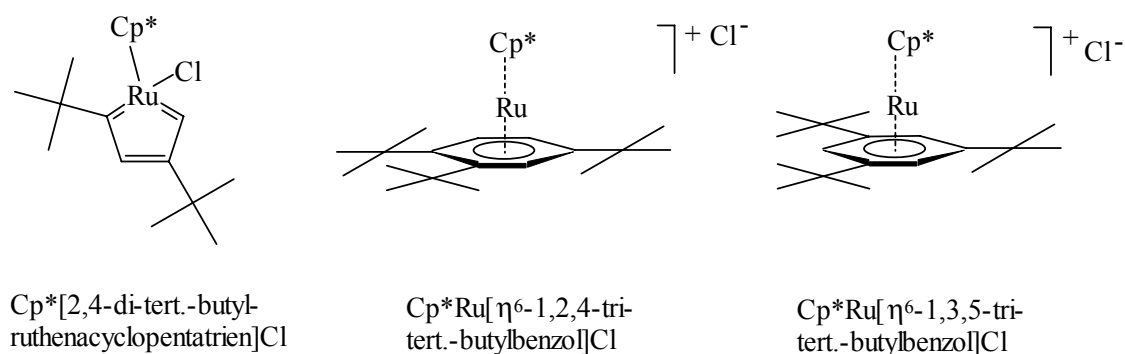


Abb. 5.37: Zwischenstufen aus der Katalyse mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$

Phenylacetylen bildete mit katalytischen Mengen an $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$ (800 : 1) (Exp. 3) selektiv in insgesamt 33 %iger Ausbeute das 1,2,4- und das 1,3,5-Triphenylbenzol (9 : 1). Die Bildung des weniger symmetrischen Isomers ist offenbar bevorzugt. Dies ist auch schon in der Literatur beschrieben [171], in der bei RT in organischen Solventien von der ausschließlichen Bildung des Komplexes $\text{Cp}^*\text{Ru}[\eta^6\text{-1,2,4-triphenylbenzol}]\text{Cl}$ aus Phenylacetylen und $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$ berichtet wird.

Der Einsatz von Bis-Acetylenen in der Cyclotrimerisierung mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$ wurde in der Literatur bisher kaum diskutiert [178]. Daher wurden das Verhalten verschiedener Edukte gegenüber dem Präkatalysator untersucht.

1,7-Oktadiin (Exp. 4) zeigt eine sehr ähnliche Reaktivität wie ^tBu-Acetylen. Es werden nur Spuren von (6-Hex-5-ynyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin gebildet, weil der Katalysator durch nicht abgelöstes Produkt blockiert wird und als $\text{Cp}^*\text{Ru}[\eta^6\text{-(6-hex-5-ynyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin}]\text{Cl}$ vorliegt (Abb. 5.38).

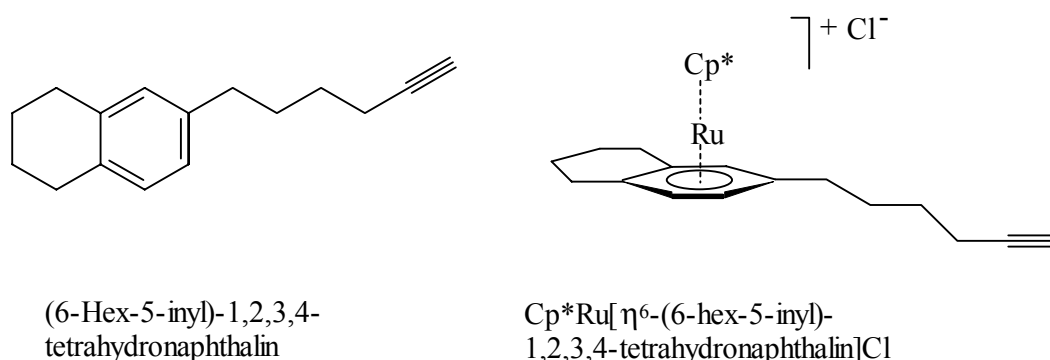


Abb. 5.38: Zwischenstufen aus der Katalyse mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$

1,9-Dekadiin zeigt dagegen keine Reaktivität gegenüber $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$ (Exp. 5). Auch unter $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ -Katalyse war das Reaktionsvermögen dieser Verbindung im Vergleich mit 1,7-Oktadiin schon deutlich herabgesetzt. Auch 3,9-Dodekadiin konnte unter

SCW-Bedingungen nicht mit dem Katalysator zur Reaktion gebracht werden (Exp. 6). Interne Alkine reagieren bei Raumtemperatur [171] und auch bei 380 °C in SCW nicht mit Cp*Ru(cod)Cl. Bei allen drei Reaktionen konnte als Nebenprodukt Dekametylruthenocen detektiert werden, gebildet durch die Zersetzung des Präkatalysators und Koordination einer Pentamethylcyclopentadienyl-Einheit an ein Cp*Ru-Fragment.

Um Vergleichsdaten für die Cyclotrimerisierung der eingesetzten Alkine mit Cp*Ru(cod)Cl in organischen Solventien zu erhalten und damit die Ergebnisse in SCW bewerten zu können, wurden die Katalysen zusätzlich in organischen Medien durchgeführt.

Die katalytische Umsetzung von Hexin mit dem Präkatalysator in siedendem Toluol (Exp. 7) lieferte auch in diesem Fall wie in SCW quantitativ die beiden Isomere des Tributylbenzols mit einem Verhältnis von 2,5 : 1 (1,2,4- : 1,3,5-Isomer). Das Verhältnis der beiden Isomere zueinander ist hier höher als in SCW (1,7 : 1 (1,2,4- : 1,3,5-Isomer)), da die geringere Temperatur eine selektivere Reaktionsführung möglich macht.

Bei einem stöchiometrischen Einsatz der Reaktionskomponenten konnten neben 49 % 1,2,4-Tributylbenzol und 20 % 1,3,5-Tributylbenzol noch 24 % Cp*Ru[η^6 -1,2,4-tributylbenzol]Cl und 3 % Cp*Ru[η^6 -1,3,5-tributylbenzol]Cl isoliert werden. Offensichtlich spaltet das kinetische Produkt Cp*Ru[η^6 -1,2,4-tributylbenzol]Cl (Kopf-Kopf-Verknüpfung) das Tributylbenzol schlechter ab als sein symmetrisches Isomer Cp*Ru[η^6 -1,3,5-tributylbenzol]Cl (Isomerenverhältnis 8:1 für den Komplex, 5:2 für die freien Aromaten).

In Experiment Nr. 8 wurde das reaktionsträgere ^tBu-Acetylen in siedendem Toluol mit Cp*Ru(cod)Cl umgesetzt. Im Gegensatz zur Reaktion in SCW fand keine Umsetzung statt, aber das Cp*RuCl-Fragment reagierte mit dem Lösemittel unter Ausbildung des Komplexes Cp*Ru[η^6 -toluol]Cl [172]. Durch Überschichtung einer gesättigten Methylenchlorid-Lösung mit Pentan konnten innerhalb von drei Tagen braune, nadelförmige, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abb. 5.39; Tab. 5.14), deren Ergebnis den Aufbau des literaturbekannten Komplexes bestätigt [179].

	Cp*Ru[η ⁶ -toluol]Cl		Cp*Ru[η ⁶ -toluol]Cl
Ru(1)-Cp	216.1(6) - 217.7(6)	(Cp)-Ru(1)-(Ar)	179.4
Ru(1)-Ar	219.1(7) - 222.6(7)	Mitte(Ar)-C(16)-C(17)	177.8
Ru(1)-Mitte(Cp)	179.8		
Ru(1)-Mitte(Ar)	170.3		

Tab. 5.14: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] von Cp*Ru[η⁶-toluol]Cl im Kristall.
Standardabweichungen in Klammern.

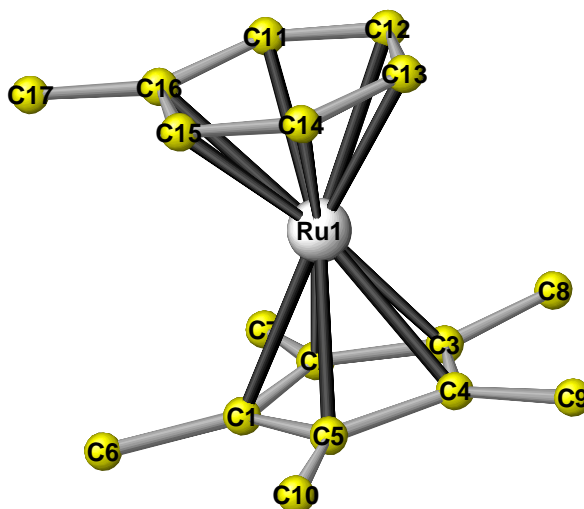


Abb. 5.39: Ansicht der Molekülstruktur des Sandwichkations Cp*Ru[η⁶-toluol]⁺ im Kristall

Cp*Ru[η⁶-toluol]Cl kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2(1)/n (Nr. 14) (s. Kap. 8). Das Molekülkation weist beinahe ideale Sandwich-Struktur auf, der koordinierte aromatische Ring ist gegenüber dem koordinierten Pentamethylcyclopentadienylring nur um 0,6° gekippt. Der Abstand der Kohlenstoffatome des aromatischen Rings zum zentralen Rutheniumatom liegt zwischen 219 und 223 pm, der Abstand zur Ringmitte beträgt 170 pm. Der Abstand der Kohlenstoffatome des Pentamethylcyclopentadienyl-Rings zum zentralen Rutheniumatom liegt zwischen 216 und 218 pm, der Abstand zur Ringmitte beträgt 180 pm. Die Methylgruppe des koordinierten Toluols ist nicht ganz planar, sie ist um 2,2° zum Zentralmetall hin aus der Ebene herausgebogen. Das Chloridanion weist im Kristall eine Fehlordnung auf. Es sitzt auf drei Hauptpositionen, die jeweils noch einmal in drei Unterpositionen aufgespalten sind. Darauf beruhen vermutlich auch die großen Schwierigkeiten beim Kristallisieren von Cp*Ru[η⁶-toluol]Cl. Bisher ist mit

$\text{Cp}^*\text{Ru}[\eta^6\text{-1,2,4-triphenylbenzol}]\text{Cl}$ nur eine weitere Kristallstruktur bekannt, die diese strukturellen Elemente aufweist [171]. Die Bindungslängen beider Verbindungen stimmen innerhalb der Fehlertoleranz gut miteinander überein, aber die Sandwichstruktur ist bei $\text{Cp}^*\text{Ru}[\eta^6\text{-toluol}]\text{Cl}$ idealer als bei $\text{Cp}^*\text{Ru}[\eta^6\text{-1,2,4-triphenylbenzol}]\text{Cl}$ mit $4,6^\circ$ Verkippung der beiden koordinierten Ringe [171].

In Experiment Nr. 9 wurde Phenylacetylen mit stöchiometrischen Mengen an $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$ umgesetzt. Als Lösemittel wurde statt Toluol diesmal Chloroform verwendet. Die Katalyse, die in SCW noch glatt zu den dreifach substituierten Benzolen geführt hatte, endete bei den geringeren Temperaturen des siedenden Chloroforms auf der Stufe der $\text{Cp}^*\text{Ru}[\eta^6\text{-aromaten}]\text{Cl}$ -Komplexe. Spuren von $\text{Cp}^*\text{Ru}[\eta^6\text{-1,2,4-triphenylbenzol}]\text{Cl}$ und $\text{Cp}^*\text{Ru}[\eta^6\text{-1,3,5-triphenylbenzol}]\text{Cl}$ konnten nachgewiesen werden.

Trimethylsilylacetylen ist das einzige der aufgeführten Acetylene, welches nicht in der Cyclotrimerisierung in SCW eingesetzt wurde, da die Si-C-Bindung unter den Bedingungen des überkritischen Wassers nicht stabil ist und hydrolysiert wird [172].

In Experiment Nr. 10 wurde Trimethylsilylacetylen mit stöchiometrischen Mengen an $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$ in Chloroform umgesetzt. Die Katalyse blieb auch hier wie im Falle des Phenylacetylens auf der Stufe der $\text{Cp}^*\text{Ru}[\eta^6\text{-aromaten}]\text{Cl}$ -Komplexe stehen. Spuren von $\text{Cp}^*\text{Ru}[\eta^6\text{-1,2,4-tris(trimethylsilyl)benzol}]\text{Cl}$ und $\text{Cp}^*\text{Ru}[\eta^6\text{-1,3,5-tris(trimethylsilyl)benzol}]\text{Cl}$ konnten nachgewiesen werden.

Im Vergleich von SCW mit den benutzten organischen Solventien zeigen sich die eingesetzten Substrate in SCW, bedingt durch die höhere Temperatur, reaktiver. So findet man in SCW im allgemeinen höhere Umsätze und teilweise sogar Cyclotrimerisierungsprodukte von Alkinen, die in organischen Lösemitteln gar nicht mehr reagiert haben. Nachteilig wirkt sich die höhere Temperatur auf die Regioselektivität der Cyclotrimerisierung aus, das Isomerenverhältnis ist in SCW kleiner als bei den moderateren Temperaturen in organischen Solventien. Außerdem führt der Druckeffekt in SCW zur Stabilisierung von Komplexen, so daß in manchen Fällen keine Katalyse mehr möglich ist.

Mechanismus der Cyclotrimerisierung mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$ in SCW

Um mehr über den Mechanismus der Reaktion in SCW in Erfahrung zu bringen, wurden Experimente mit Phenylacetylen und Hexin in überkritischem D_2O gemacht. Wenn eine

Zwischenstufe der Katalyse eine Metallhydrid-Bindung enthält, kann in scD_2O ein schneller H-/D-Austausch stattfinden, und man kann den Einbau von Deuterium-Atomen in das gebildete Produkt beobachten.

Aus dem Massenspektrum von 1,2,4-Tributylbenzol aus der mit $CpCo(CO)_2$ -katalysierten Cyclotrimerisierung von Hexin kann nur die normale Isotopenverteilung erkannt werden (Abb. 5.40), durch das deuterierte Lösemittel hat während der Katalyse kein H-/D-Austausch stattgefunden, entsprechend den mechanistischen Vorstellungen für die $CpCo$ -katalysierte Cyclotrimerisierung in SCW. Analoge Ergebnisse werden auch für 1,2,4-Triphenylbenzol als Produkt der Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen mit $CpCo(CO)_2$ als Präkatalysator beobachtet.

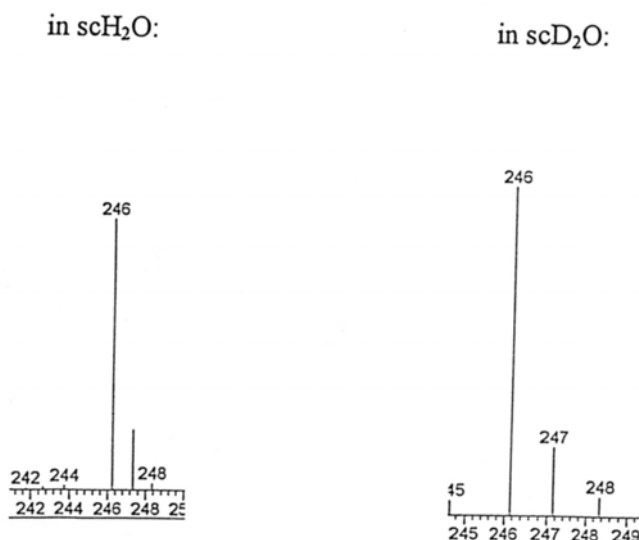


Abb. 5.40: Molpeak von 1,2,4-Tributylbenzol

Setzt man $Cp^*Ru(cod)Cl$ als Präkatalysator für die Cyclotrimerisierung ein, wird ein H-/D-Austausch beobachtet, der im Massenspektrum nachgewiesen werden kann (Abb. 5.41; Tab. 5.15).

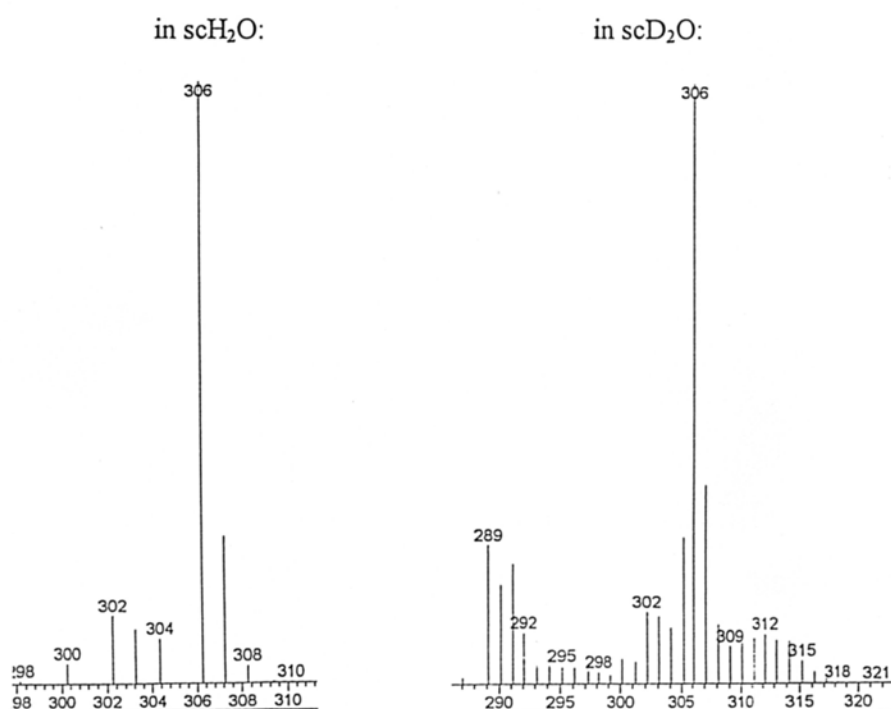


Abb. 5.41: Molpeak von 1,2,4-Triphenylbenzol

Bei der Reaktion von $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$ mit Hexin in überkritischen D_2O findet man bis zu vier eingebaute Deuteriumatome je Molekül 1,2,4-Tributylbenzol. Das bedeutet, daß nicht nur die acetylenischen Wasserstoffe einem schnellen H-/D-Austausch unterliegen, sondern daß unter den Katalysebedingungen sogar die C-H-Bindungen der Alkylkette aktiviert werden können. Bei der Reaktion von $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$ mit Phenylacetylen in überkritischen D_2O findet man bis zu elf eingebaute Deuteriumatome je Molekül 1,2,4-Triphenylbenzol. Auch hier tritt also nicht nur ein schneller vorgelagerter H-/D-Austausch auf, sondern es findet auch noch eine C-H-Aktivierung am Aromaten statt, in Analogie zur Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen mit dem Katalysatorsystem $\text{W}(\text{CO})_6/\text{p-Cl-}$ bzw. $\text{p-F}_3\text{C-Phenol}$ (Kap. 5.3).

1,2,4-Triphenylbenzol		1,2,4-Tributylbenzol	
m^+/z	Intensität [%]	m^+/z	Intensität [%]
306	100	246	100
307	32,6	247	8,2
308	9,7	248	23,4
309	6,3	249	30,2
310	6,6	250	8,6

311	7,5	
312	7,6	
313	7,2	
314	7,0	
315	3,7	
316	1,9	
317	0,9	

Tab. 5.15: Isotopenverteilung des Molpeaks von 1,2,4-Triphenyl- bzw. 1,2,4-Tributylbenzol; die natürliche Isotopenverteilung wurde subtrahiert

Aus allen vorliegenden Daten wird folgender Mechanismus für die Cyclotrimerisierung von Acetylenen mit Cp*Ru(cod)Cl vorgeschlagen (Abb. 5.42).

Die terminale C-H-Bindung des Alkins **A** wird oxidativ an das Übergangsmetallfragment [Ru] **I** addiert, welches sich aus Cp*Ru(cod)Cl durch Abdissoziation des 1,5-COD gebildet hat. Durch einen 1,3-H-Shift wird aus der entstandenen Verbindung **II** der Vinylidenkomplex **III**. Dieser kann ein weiteres Alkin **A** koordinieren, der Anlagerungskomplex **IV** bildet die aus der Metathese bekannte Metallacyclobuten-Zwischenstufe **V** aus. Das Intermediat **V** reagiert unter Ausbildung des Carben-Allen-Komplexes **VI** weiter. Dieser bildet über Intermediat **VII** durch einen 1,2-H-Shift die zyklische Zwischenstufe **C**. Dieses Ruthenacyclopentatrien **C** kann durch eine weitere Alkinkoordination den Anlagerungskomplex **VIII** bilden. Durch Einschub des koordinierten Alkins in eine Ruthenium-Kohlenstoff-Bindung entsteht der Allyl-Carben-Komplex **IX**, aus dem durch reduktive Eliminierung des Übergangsmetallfragment [Ru] und Verdrängung des Chlorids aus der Koordinationssphäre des Metalls durch den Aromaten die kationischen Cp*Ru[η⁶-aromaten]Cl-Komplexe **D 1,2** gebildet werden. Nach anschließender Ablösung des trisubstituierten Benzols entstehen die freien Aromaten **E 1,2** und erneut das Übergangsmetallfragment [Ru], die Katalyse kann von vorne beginnen.

Der nachgewiesene H-/D-Austausch kann in diesem Reaktionsmechanismus auf der Stufe der Ruthenium-Hydrid-Verbindung **II** und bei dem 1,2-H-Shift bei der Bildung des Ruthenacyclopentatriens **C** aus dem Intermediat **VII** erfolgen.

Der Mechanismus läuft sehr ähnlich dem in konventionellen organischen Solventien postulierten [125]. Diese Analogie zeigt erneut die Eignung von SCW als „organisches“ Lösemittel. Die in scD₂O durchgeführten Experimente bestätigen den in organischen

Solventien postulierten Mechanismus, der Ruthenium-Hydrid-Spezies einschließt und sich von dem der CpCo-katalysierten Cyclotrimerisierung (für die auch kein Deuterium-Einbau beobachtet wurde) unterscheidet.

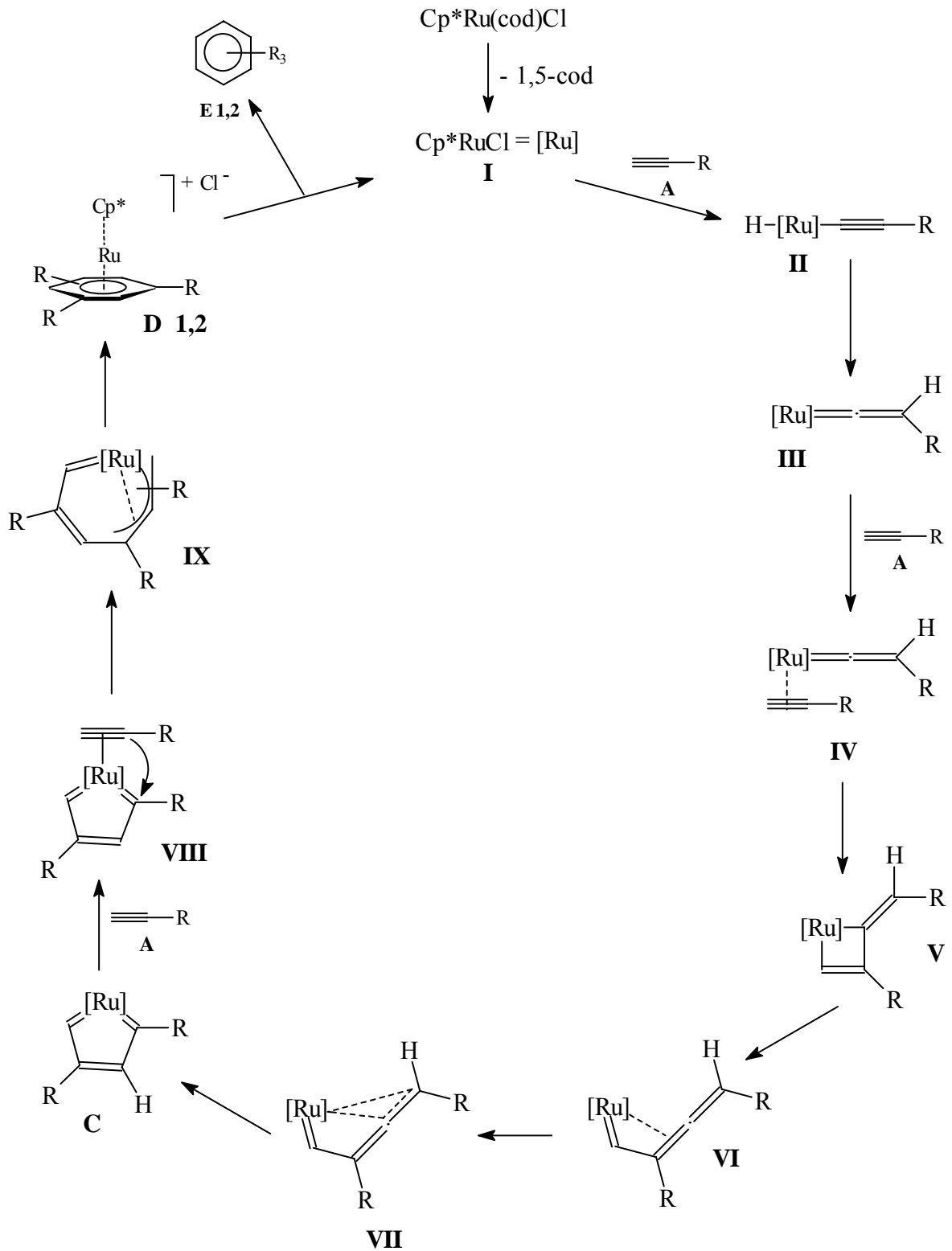


Abb. 5.42: Vorgeschlagener Mechanismus der Cyclotrimerisierung mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$. Die Substituenten wurden zur besseren Übersicht mit R abgekürzt. Das katalytisch aktive Übergangsmetallfragment Cp^*RuCl wird als $[\text{Ru}]$ bezeichnet.

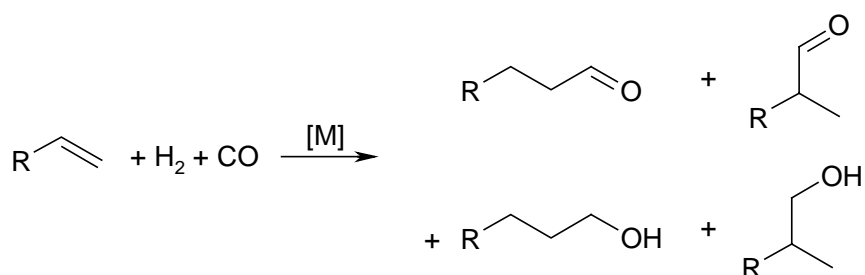
6. Zusammenfassung und Ausblick

Wasser ist in seinem überkritischem Zustand, d.h. oberhalb von 374 °C und 220.5 bar, aufgrund seiner organischen Solventien vergleichbaren Dielektrizitätskonstante ein für organische Reaktionen und für Katalysen mit organischen Substraten geeignetes Lösemittel. Als überkritisches Fluid ist es vollständig mischbar mit Gasen, es weist eine hohe Diffusionskonstante und eine niedrige Viskosität auf. Durch diese Eigenschaften besitzt SCW gute physikalische Voraussetzungen für schnelle Umsetzungen.

Ein großer Vorteil von SCW als Lösemittel ist die einfache Abtrennbarkeit der organischen von der wässrigen Phase, da sich nach der Reaktion die beiden Phasen unter Normaldruck entmischen und die produktthaltige, organische Phase von der wässrigen einfach durch Phasentrennung separiert werden kann. Zusätzlich lassen sich bei SCW durch Einstellung der Reaktionsparameter Druck und Temperatur die Lösemiteleigenschaften derart variieren, daß die Polarität des Fluids im Bereich zwischen einem unpolaren und einem leicht polaren Lösemittel eingestellt werden kann. Damit ist SCW ein potentiell vielseitiges Lösemittel, das an die eingesetzten Reagenzien aber den Anspruch der Temperaturunempfindlichkeit und Hydrolysebeständigkeit stellt, was vor allem im Bereich der metallorganischen Katalyse eine sorgfältige Selektion erforderlich macht.

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Reaktionen auf ihre Eignung für die Katalyse in SCW untersucht.

Die Hydroformylierung (Abb. 6.1) ist als Reaktion in SCW gut geeignet; aufgrund ihrer zum Teil gasförmigen Substrate kommt die hohe Gaslöslichkeit des überkritischen Wassers positiv zum Tragen.



[M] = $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $[\text{L}_x(\text{CO})_y\text{Rh}(\mu\text{-S-}^t\text{Bu})_2]$; (L = Phosphin, $x + y = 2$)

Abb. 6.1: Produkte der Hydroformylierung eines Alkens

Als Substrate wurden 1-Hexen, 1-Okten und als „Modellsubstanz“ Cyclohexen untersucht, da bei diesem Olefin auch bei auftretender Isomerisierung der Doppelbindung immer nur das gleiche Substrat vorliegt.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Präkatalysator zersetzte sich unter den Reaktionsbedingungen. Auch durch den Zusatz von Phosphin bzw. durch präformierte Kobalt-Carbonyl-Phosphin-Komplexe konnte die Zersetzung nicht verhindert werden. Beim Einsatz von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ erwies sich der Katalysator zwar als unter den Reaktionsbedingungen stabil, insgesamt war die katalytisch aktive Spezies aber zu unreaktiv (nur wenige Prozent Umsatz bei terminalen Olefinen). Die daraufhin Verwendung findenden Komplexe des Typs $[(\text{P})_x(\text{CO})_y\text{Rh}(\mu\text{-S-}^t\text{Bu})]_2$ lieferten die größten Umsätze mit Aldehyd-Ausbeuten von insgesamt 60 % (n/i 2:1). Weitere Reaktionsprodukte wie z.B. die entsprechenden Alkohole konnten nicht detektiert werden. Lediglich die Isomerisierung des Eduktes trat als Nebenreaktion in Erscheinung, zur Hydroformylierung dieser internen Olefine ist das Katalysatorsystem nicht mehr reaktiv genug, so daß insgesamt 40 % an isomeren Olefinen nach der Katalyse vorliegen. Auch hier zersetzte sich der Katalysator während der Hydroformylierung. Es konnte gezeigt werden, daß jedes der zugesetzten Substrate für diese Instabilität verantwortlich ist. Selbst der Hochtemperaturkatalysator (anthrathos)Ir(H)Cl war unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil.

Die in der Katalyse gebildeten Metallhydrid-Bindungen erweisen sich bei 380 °C als labil und sind für die Instabilität der Katalysatoren verantwortlich.

Die in der Hydroformylierung immer als Nebenreaktion auftretende Isomerisierung wurde gezielt genutzt, um Alkene in überkritischem D_2O zu isomerisieren und gleichzeitig zu deuterieren (Abb. 6.2). Nach abschließender Hydrierung mit schwerem Wasserstoff würde man auf einem sehr einfachen Syntheseweg die wertvollen, sonst schwer zugänglichen deuterierten Alkane erhalten.

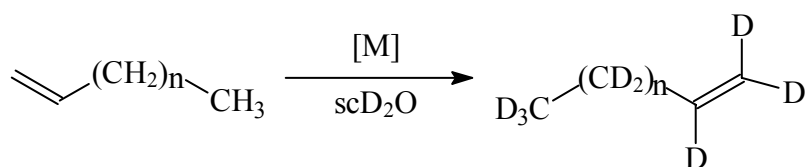


Abb. 6.2: gleichzeitige Isomerisierung und Deuterierung von 1-Deken

Dabei wurde 1-Deken als Edukt mit einer ganzen Reihe von Isomerisierungspräkatalysatoren umgesetzt und die isomerisierten Olefine mittels GC/MS untersucht.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ als „klassischer“ Isomerisierungskatalysator bildete unter den Reaktionsbedingungen unreaktive, mehrkernige Eisen-Carbonyl-Cluster, eine Stabilisierung des mononuklearen Komplexes durch zugesetztes Phosphin schlug fehl und führte zur Zersetzung. Durch eine Präformierung von Komplexen mit CpFe-Fragmenten wurde die metallorganische Verbindung zu stabil und reagierte überhaupt nicht mehr.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$, das in der Hydroformylierung die als Edukt eingesetzten Olefine als Nebenreaktion auch immer isomerisiert hatte, zersetzte sich ebenfalls unter den Reaktionsbedingungen. Eine Stabilisierung des Komplexes durch Einführung von Phosphin- bzw. Cp-Liganden führte in Analogie zu den Präkatalysatoren auf Eisenbasis trotzdem zur Zersetzung (Phosphin) bzw. zur Deaktivierung (Cp-Ligand) des Präkatalysators.

Das ebenfalls schon in der Hydroformylierung eingesetzte $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ zeigte die schon beobachtete Tendenz zur Isomerisierung, erwies sich aber insgesamt wieder als zu unreaktiv. $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$, das in der Cyclotrimerisierung für H-/D-Austauschexperimente verwendet wurde, zersetzte sich genauso wie der aus der Hydroformylierung stammende Hochtemperaturkatalysator (anthrphos)Ir(H)Cl.

Es gelang, das eingesetzte Alken vollständig zu isomerisieren und dabei bis zu sechs Deuterium-Atome in das Molekül einzubauen. Durch Aktivierung der Präkatalysatoren durch Wasserstoff gelang es, zwei verschiedene Reaktionsmechanismen nachzuweisen. Weitere Deuterierung war nicht möglich, da sich die katalytisch aktive Spezies unter den Reaktionsbedingungen zersetzt. Für diesen Effekt ist wie auch schon bei der Hydroformylierung die relative Schwäche der intermediär auftretenden Metall-Hydrid-Bindungen verantwortlich.

Wie bereits gezeigt, ist der Cp-Ligand ein effektiver Stabilisator für Übergangsmetallfragmente in SCW. Daher wurde das Augenmerk im folgenden auf Reaktionen gelegt, bei denen die auftretenden Katalyse-Intermediate stabilere Liganden tragen.

Aufbauend auf Literaturergebnisse wurden Untersuchungen zur Cyclotrimerisierung von Acetylenen in SCW vorgenommen. Bisher wurde nur Butylacetylen, Phenylacetylen sowie 2-Butin mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ zur Reaktion gebracht und im Falle des Phenylacetylens und des 2-Butins die metallorganischen Nebenprodukte analysiert. Weitere Variationen, z.B. elektronische Einflüsse oder Selektivitäten beim Einsatz von Bis-Acetylenen, wurden nicht durchgeführt und sollten daher hier untersucht werden.

Dabei wurden mono- und disubstituierte Acetylene sowie Bis-Acetylene unter Zusatz von Metallkatalysatoren in SCW und als Vergleich in organischen Solventien untersucht. Hierbei setzten sich die monosubstituierten Acetylene mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ innerhalb von 2 h in SCW mit bis zu 95 % Ausbeute zu den entsprechenden 1,2,4- und 1,3,5-substituierten Benzolen um (Abb. 6.3).

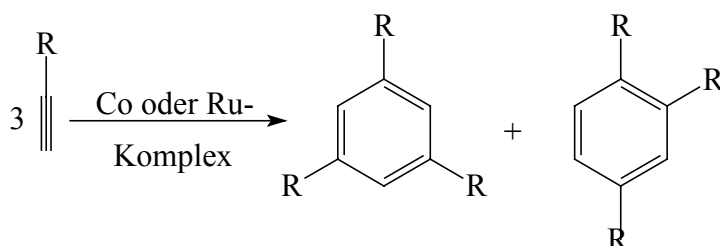


Abb. 6.3: Homogenkatalysierte Cyclotrimerisierung monosubstituierter Acetylene

Um SCW als Solvens mit organischen Lösemitteln vergleichen zu können, wurde die $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ -katalysierte Cyclotrimerisierung der terminalen Bis-Acetylene auch in Methylenchlorid durchgeführt. Hieraus ließen sich metallorganische Produkte isolieren und IR-, NMR- und massenspektroskopisch untersuchen (Abb. 6.4).

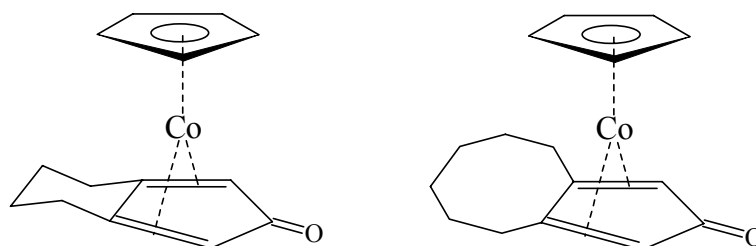


Abb. 6.4: Isolierte metallorganische Produkte bei der Cyclotrimerisierung mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$

Die $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ -katalysierte Cyclotrimerisierung findet sowohl in organischen Lösemitteln als auch in SCW mit einer großen Bandbreite von Acetylenen statt. Die Regioselektivitäten bezüglich der 1,3,5- bzw. 1,2,4-substituierten Benzole sind bei der Cyclotrimerisierung in organischen Solventien aufgrund der geringeren Temperatur im allgemeinen besser als bei 380 °C in SCW.

Bei den Reaktionen mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$ als Katalysator konnten nach zweistündiger Reaktionszeit auch in SCW neben Dekamethylruthenocen verschiedene metallorganische Zwischenstufen der Katalyse nachgewiesen werden. Die detektierten Zwischenstufen sind in Abb. 6.5 dargestellt.

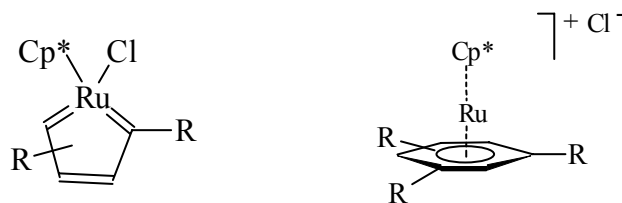
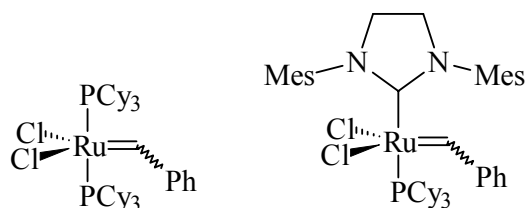
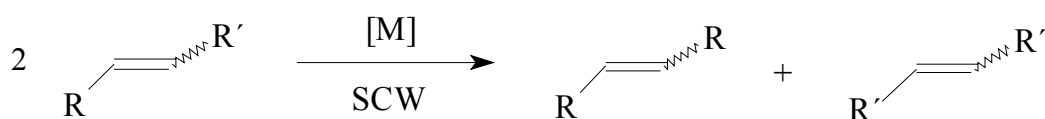


Abb. 6.5: aus der Cp*Ru(cod)Cl-katalysierten Cyclotrimerisierung von ^tBu-Acetylen in SCW nachgewiesene Komplexe

Aus den erhaltenen Zwischenstufen der Katalyse und den Ergebnissen von Isotopenmarkierungsexperimenten konnte für die Cp*Ru(cod)Cl-katalysierte Cyclotrimerisierung von Acetylenen in SCW ein Mechanismus vorgeschlagen werden, der auch im Einklang mit den in organischen Solventien erzielten Ergebnissen steht.

Intensiv wird in den letzten Jahren an der Synthese von wasserlöslichen Liganden für Präkatalysatoren für die Alkenmetathese geforscht. SCW bietet hier die Möglichkeit, auf die aufwendige Synthese der Liganden zu verzichten und stattdessen die käuflichen „Standard“-Katalysatoren einzusetzen (Abb. 6.6).



[M] = "Grubbs" "NHC"

Abb. 6.6: schematische Darstellung der Alkenmetathese

Mit den in Abb. 6.6 gezeigten Präkatalysatoren „Grubbs“ und „NHC“ konnten in SCW bei der Metathese von 1-Okten TOF's von über 2000 [mol Produkt/(mol Präkatalysator x h)] realisiert werden. Mit dem „NHC“-Präkatalysator wurde 1-Okten selektiv und zu 100 % zu Ethen und 7-Tetradeken umgesetzt. Es konnte nachgewiesen werden, daß in diesem Fall die

Zersetzung des Katalysators erst während der Abkühlphase und nicht bereits während der Katalyse stattfindet.

Allgemein ergibt sich auch aus den mechanistischen Untersuchungen für alle hier untersuchten Reaktionen, daß sie sehr ähnlich zu den entsprechenden Reaktionen in organischen Solventien ablaufen, was die generelle Eignung von SCW als Lösemittel bei Bedingungen von 380 °C und 250 bar in Wasser und auch für die Übergangsmetall-Katalyse eindrucksvoll unterstreicht.

Auf alle Fälle sollte die Reaktionsführung aus dem diskontinuierlichen Batch-Betrieb in eine kontinuierliche Strömungsrohr-Apparatur überführt werden, um Zersetzungsprobleme der Katalysatoren beim Abkühlen (s. Kap. 5.4) zu vermeiden.

7. Experimenteller Teil

Kommerziell verfügbare Chemikalien werden bei Aldrich, Strem, Fluka oder ABCR gekauft. Cyclohexen, 1-Hexen, 1-Okten, 1-Deken, Phenylacetylen, Phenylethylacetylen, 1-Hexin, Trimethylsilylacetylen, tert.-Butylacetylen, 1,7-Oktadiin, 2,6-Oktadiin, 1,9-Dekadiin, 3,9-Dodekadiin, 3,11-Tetradekadiin und 5,9-Tetradekadiin werden unter Argonatmosphäre umkondensiert. Alle anderen Chemikalien werden ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Wasser wird unter Argonatmosphäre umkondensiert und anschließend für 72 h unter Argon zum Rückfluß erhitzt. Organische Lösemittel werden, wenn nicht anders erwähnt, von Aldrich in Sure/Seal™ bottles, unter Stickstoff verpackt, verwendet. Cp(H)COOH [180], Me₄Cp(H)COOH [181], [(tpp)(CO)Rh(μ-S-^tBu)]₂ [107], [(tppts)(CO)Rh(μ-S-^tBu)]₂ [107], [Co(CO)₃P(n-Bu)₃]₂ [98], [Co(CO)₃P(C₆H₄-p-CF₃)₃]₂ [98], Cp*Ru(cod)Cl [182] und [(triphos)Rh(cod)]BF₄ [114] werden nach Literaturangaben hergestellt.

Die Synthesen der Präkatalysatoren werden unter Argonatmosphäre mit Standard-Schlenktechnik durchgeführt.

Für die analytischen bzw. spektroskopischen Nachweise fanden folgende Methoden und Geräte Anwendung:

Gaschromatographie:

HP 5890, Säule db5, l = 30 m; Injektortemp. 250 °C, Detektortemp. 310 °C, Initialtemp. 20 °C, Initialzeit 5 min, Heizrate 10 °C/min, Endtemp 300 °C, Endzeit 40 min.

Als interner Standard zur Quantifizierung der organischen Produkte wird Hexadekan verwendet. Es werden die wichtigsten Fragmentionen in m/z-Werten (Molekulargewicht/Ladung) aufgeführt.

NMR-Spektroskopie:

NMR-Geräte: VARIAN Unity INOVA 400 MHz; Bruker Avance 250 MHz

¹H-NMR: Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm relativ zum Restprotonensignal des Lösemittels angegeben. Die Kopplungskonstanten J werden in Hertz (Hz) angegeben. Die Multiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Multiplett (m).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm relativ zum Lösemittelsignal angegeben.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm relativ zum externen Standard (85%-ige H_3PO_4) angegeben.

Infrarot-Spektroskopie:

Perkin-Elmer, System 2000 FT-IR

Die Aufnahme der Spektren erfolgte als KBr-Preßling. Die Absorptionsbanden werden in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben. Die Intensität wird durch sehr schwach (vw), schwach (w), mittel (m), stark (s), sehr stark (vs) und Schulter (sh) gekennzeichnet.

Massenspektroskopie:

MS (ESI) [Electron Spray Ionisation]: HP Series 1100 MSD (Eluent: 5 mmolare NH_4OAc -Lösung). Es werden die wichtigsten Fragmentationen in m/z-Werten (Molekulargewicht/Ladung) aufgeführt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse:

Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator)

Absorptionskorrektur erfolgte mit SADABS [183]. Als Programme kamen SHELX-97 [184], XPMA [185], WINRAY und SADABS zur Anwendung.

Messbedingungen (Standardmessung): Es wird ein vollständiger Datensatz gemessen mit 10 s/frame und mit ω -Scan, $\Delta\omega = 0,3 - 0,45^\circ$.

7.1. Hydroformylierung

7.1.1. Synthese der Präkatalysatoren

7.1.1.1. [(dppe)Rh(μ -S-^tBu)]₂ (1)

439 mg (0,88 mMol) [(OC)₂Rh(μ -S-^tBu)]₂ werden in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst. Nach Zugabe von 700 mg (1,76 mMol) dppe wird die Mischung 2 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit 0 °C kaltem Pentan gewaschen. Das Pulver wird 4 d mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknung des Rückstandes erhält man 98 mg (0,83 mMol; 9,4%) **1** als gelbes Pulver.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7,39 (t; ³J_{H-H} = 7,4 Hz; 8H; para-H); 7,22 (m; 32H; ortho-, meta-H); 2,15 (m; 8H; -CH₂-); 0,09 (s; 18H; -CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 133,1 (meta-C); 131,0 (para-C); 128,5 (ortho-C); 43,6 (C-CH₃); 30,8 (-CH₃); 28,6 (-CH₂-)

³¹P{¹H}-NMR(CDCl₃): δ = 56,0 (d; ¹J_{P-Rh} = 133,7 Hz)

7.1.1.2. [(dppb)Rh(μ -S-^tBu)]₂ (2)

438 mg (0,88 mMol) [(OC)₂Rh(μ -S-^tBu)]₂ werden in 25 ml CH₂Cl₂ gelöst. Nach Zugabe von 750 mg (1,76 mMol) dppb wird die Mischung 24 h zum Rückfluß erhitzt. ³¹P{¹H}-NMR-Kontrolle der Reaktionslösung ergibt 45% Umsatz. Daher wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 25 ml CHCl₃ gelöst und 3 h zum Rückfluß erhitzt. ³¹P{¹H}-NMR-Kontrolle der Reaktionslösung zeigt vollständige Zersetzung von **2**.

³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): δ = 29,8 (d; ¹J_{P-Rh} = 146,5 Hz)

7.1.2. Katalyse

7.1.2.0. Apparatur

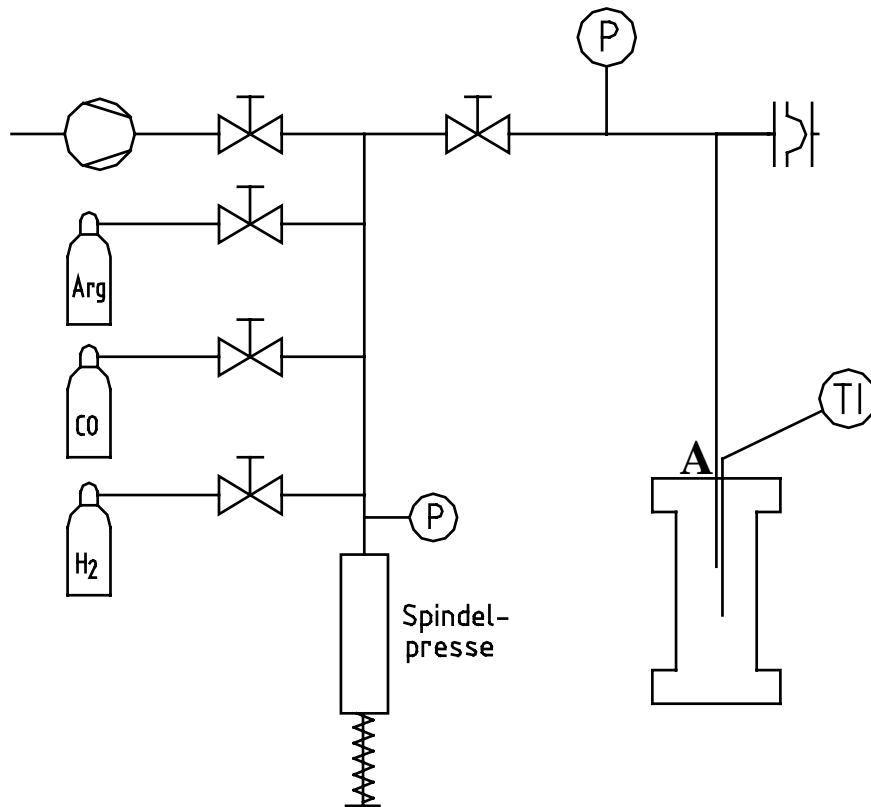


Abb. 7.1: 5 ml-Batchreaktor mit Berstscheibe, Thermoelement, Manometer und Absperrventil

Die Apparatur besteht aus einem 5 ml-Autoklaven aus Inconelstahl 625, der mit einem Thermoelement, einer Berstscheibe (Berstdruck 400 bar), einem Manometer und einem Hochdruckventil ausgestattet ist. Die Apparatur kann mit einer Ölpumpe evakuiert und unter Inertgasbedingungen befüllt und entleert werden. Vor jedem Experiment wird die Apparatur im Vakuum ausgeheizt. Anschließend werden bei RT das Wasser und die Reagenzien durch die Einlaßöffnung A im Argongegenstrom in den Autoklaven gegeben, wobei das Gesamtvolumen so eingestellt wird, daß sich bei 380 °C ein Druck von circa 250 bar aufbaut (~ 4.2 ml). Über eine Spindelpresse lassen sich Wasserstoff und Kohlenmonoxid getrennt aufpressen. Die Beheizung des Reaktors erfolgt in einem Rohrfen. Dazu wird der Reaktor vor der Beheizung hinter dem Absperrventil von der Gasversorgung getrennt.

7.1.2.1. Hydroformylierung von Cyclohexen und 1-Hexen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Präkatalysator

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Der Reaktor wird mit 39,3 mg (0,12 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 2,4 mMol Alken befüllt. Dazu werden 2,5 – 3,0 ml Wasser gegeben. Der Reaktor wird verschlossen und mit variablen Drücken an Wasserstoff und Kohlenmonoxid gefüllt. Anschließend wird der Reaktor auf Reaktionstemperatur gebracht. Nach 30 min wird das Experiment beendet und der Reaktor auf RT abgekühlt. Die Phasen werden entnommen und getrennt; der Reaktor wird zweimal mit 5 ml CH_2Cl_2 gespült und die wässrige Phase mit den Spüllösungen extrahiert. Anschließend werden die organischen Phasen vereinigt und mittels GC/MS analysiert.

Umsetzungen mit Cyclohexen

Experiment Nr.	p(H_2) [bar]	p(CO) [bar]	Cyclohexen-Umsatz [%]	Nebenprodukte ^{a)} [%]	Aldehyd [%]	Alkohol [%]
1	5	5	27	6	81	13
2	5	10	21	4	81	15
3	5	35	34	6	76	18
4	10	10	38	2	81	17
5	10	35	41	18	64	18
6	25	5	28	3	83	14
7	25	5	25	57	11	32

Tab. 7.1: Ergebnisse der Hydroformylierung von Cyclohexen; Ausbeuten auf den Umsatz normiert; bei Experiment Nr. 7 werden 8 eq. tpp zugesetzt. a) Als Nebenprodukte entstehen bei der Reaktion Cyclohexan, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexancarbonsäure und Dicyclohexylketon in bis zu 2%-iger Ausbeute (s. Kap. 5.1.2.1).

Identifizierung der Produkte

Substanz	Ret.-Zeit [min]	m^+/z [%]
Cyclohexylcarbaldehyd	10,34	112 (4) (M^+); 83 (33) (M^+-CHO); 55 (100) ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_4\text{CHO}$); 41 (48) ($\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_6\text{CHO}$)

Hydroxymethyl- cyclohexan	11,61	96 (16) ($M^+ - H_2O$); 83 (49) ($M^+ - CH_2OH$); 55 (100) ($M^+ - C_2H_4CH_2OH$)
Cyclohexan	4,77	84 (65) (M^+); 56 (100) ($M^+ - C_2H_4$); 41 (86) ($M^+ - C_3H_7$)
Cyclohexanol	9,31	100 (1) (M^+); 82 (39) ($M^+ - H_2O$); 57 (100) ($M^+ - C_2H_2OH$)
Cyclohexanon	9,44	98 (88) (M^+); 69 (29) ($M^+ - C_2H_5$); 55 (100) ($M^+ - COC_2H_3$); 42 (86) ($COC_3H_4^+$)
Cyclohexancarbonsäure	14,35	128 (23) (M^+); 110 (14) ($M^+ - H_2O$); 73 (60) ($M^+ - COOH$); 55 (100) ($M^+ - C_2H_4COOH$); 41 (59) ($M^+ - C_3H_6COOH$)
Dicyclohexylketon	20,15	194 (8) (M^+); 111 (28) ($M^+ - C_6H_{11}$); 83 (100) ($M^+ - COC_6H_{11}$); 55 (59) ($M^+ - C_2H_4COC_6H_{11}$)

Tab. 7.2: Identifizierung aller in der Katalyse entstandenen Verbindungen

Umsetzungen mit 1-Hexen

Experiment Nr.	p(H ₂) [bar]	p(CO) [bar]	1-Hexen- Umsatz [%]	Nebenpro- dukte ^{a)} [%]	Aldehyd [%]	Alkohol [%]	n- [%]	iso- [%]
1	0	35	95	84	8	3	45	55
2	5	5	89	69	17	3	48	52
3	5	10	95	88	7	0	38	62
4	5	35	97	83	13	1	55	45
5	10	5	96	87	9	0	43	57
6	10	10	95	62	29	4	87	13
7	10	35	96	56	35	5	45	55
8	25	5	97	21	60	16	79	21
9	25	10	98	54	28	16	65	35

Tab. 7.3: Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Hexen. a) Als Nebenprodukte entstehen bei der Reaktion hauptsächlich 2-Hexen und 3-Hexen sowie Spuren von n-Hexan und 7-Tridekanon.

Identifizierung der Produkte

Substanz	Ret.-Zeit [min]	m ⁺ /z [%]
Heptanal	9,42	96 (7) (M ⁺ -H ₂ O); 70 (66) (M ⁺ -CH ₃ CHO); 44 (95) (CH ₃ CHO ⁺); 43 (100) (C ₃ H ₇ ⁺); 29 (77) (CHO ⁺)
2-Methylhexanal	8,66	114 (1) (M ⁺); 85 (3) (M ⁺ -CHO); 58 (100) (M ⁺ -C ₄ H ₈); 43 (89) (M ⁺ -C ₃ H ₆ CHO)
2-Ethylpentanal	8,53	114 (1) (M ⁺); 85 (4) (M ⁺ -CHO); 72 (49) (M ⁺ -C ₃ H ₆); 57 (43) (M ⁺ -C ₂ H ₄ CHO); 43 (100) (C ₃ H ₇ ⁺)
1-Heptanol	10,72	98 (2) (M ⁺ -H ₂ O); 70 (89) (M ⁺ -C ₂ H ₅ OH); 56 (93) (M ⁺ -C ₃ H ₇ OH); 43 (73) (C ₃ H ₇ ⁺)
2-Methylhexanol	10,03	98 (3) (M ⁺ -H ₂ O); 85 (12) (M ⁺ -CH ₂ OH); 57 (21) (M ⁺ -C ₃ H ₆ OH); 43 (100) (C ₃ H ₇ ⁺)
n-Hexan	4,05	86 (8) (M ⁺); 57 (68) (M ⁺ -C ₂ H ₅); 43 (62) (C ₃ H ₇ ⁺); 41 (100) (M ⁺ -C ₃ H ₇)
2-Hexen	4,26	84 (30) (M ⁺); 69 (28) (M ⁺ -CH ₃); 55 (100) (M ⁺ -C ₂ H ₅); 41 (84) (M ⁺ -C ₃ H ₇)
3-Hexen	4,13	84 (30) (M ⁺); 69 (23) (M ⁺ -CH ₃); 55 (100) (M ⁺ -C ₂ H ₅); 41 (74) (M ⁺ -C ₃ H ₇)
7-Tridekanon	18,60	141 (5) (M ⁺ -C ₄ H ₉); 113 (55) (M ⁺ -C ₆ H ₁₃); 85 (35) (C ₆ H ₁₃ ⁺); 43 (100) (C ₃ H ₇ ⁺)

Tab. 7.4: Identifizierung aller in der Katalyse entstandenen Verbindungen

7.1.2.2. Hydroformylierung von Cyclohexen und 1-Hexen mit Rh₆(CO)₁₆ als Präkatalysator

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Der Reaktor wird mit 5 mg (4,7 μMol) Rh₆(CO)₁₆ und 2,4 mMol Alken befüllt. Dazu werden 2,7 – 3,0 ml Wasser (bzw. 0,1-molare wässrige KOH-Lösung (pH 13)) gegeben. Der Reaktor wird verschlossen und mit variablen Drücken an Wasserstoff und Kohlenmonoxid gefüllt. Anschließend wird der Reaktor auf Reaktionstemperatur gebracht. Nach 2 h wird das Experiment beendet und der Reaktor auf RT abgekühlt. Die Phasen werden entnommen und getrennt; der Reaktor wird zweimal mit 5 ml CH₂Cl₂ gespült und die wässrige Phase mit den

Spüllösungen extrahiert. Anschließend werden die organischen Phasen vereinigt und mittels GC/MS analysiert.

Umsetzungen mit 1-Hexen und Cyclohexen

Experiment Nr. ^{a) b)}	p(H ₂) [bar]	p(CO) [bar]	Alken-Umsatz [%]	Nebenprodukte ^{c)} [%]	Aldehyd [%]	Alkohol [%]
1	0	15	50	50	0	0
2	0	35	58	58	0	0
3	5	5	26	26	0	0
4	5	10	43	43	0	0
5	5	35	37	37	0	0
6	10	10	0	0	0	0
7	10	30	28	28	0	0
8	10	10	0	0	0	0
9	10	30	0	0	0	0

Tab. 7.5: Ergebnisse der Hydroformylierung von Cyclohexen und 1-Hexen a) Exp. Nr. 1 bis 7 1-Hexen, Exp. Nr. 8 und 9 Cyclohexen; b) Exp. Nr. 6 bis 9 mit 0,1-molarer wässriger KOH-Lösung; c) Als Nebenprodukte entstehen bei der Reaktion hauptsächlich 2-Hexen sowie Spuren von n-Hexan, 2-Hexanol, 3-Hexanol, 2-Hexanon und 3-Hexanon. Die Identifizierung der gebildeten organischen Produkte erfolgt analog Kap. 7.1.2.2.

7.1.2.3. Hydroformylierung von 1-Okten

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Der Reaktor wird mit dem Präkatalysator (und den entsprechenden Äquivalenten Phosphin) und 0,1 ml (0,64 mMol) 1-Okten befüllt. Dazu werden 3,0 – 3,6 ml Wasser gegeben. Der Reaktor wird verschlossen und mit 20 bar Wasserstoff und 20 bar Kohlenmonoxid gefüllt. Anschließend wird der Reaktor auf Reaktionstemperatur gebracht. Nach 1 h wird das Experiment beendet und der Reaktor auf RT abgekühlt. Die Phasen werden entnommen und getrennt; der Reaktor wird zweimal mit 5 ml CH₂Cl₂ gespült und die wässrige Phase mit den Spüllösungen extrahiert. Anschließend werden die organischen Phasen vereinigt und mittels GC/MS analysiert.

Umsetzungen mit 1-Okten

Experiment Nr.	Präkatalysator	Nonanal [%]	2-Methyloktanal [%]	Nebenprodukte [%]
1	7,0 μMol [(tpp)(CO)Rh($\mu\text{-S-}^t\text{Bu}$)] ₂	40	20	38
2	5,0 μMol [(tpp)(CO)Rh($\mu\text{-S-}^t\text{Bu}$)] ₂ + 3 eq. tpp	28	8	40
3	6,3 μMol [(tpp)(CO)Rh($\mu\text{-S-}^t\text{Bu}$)] ₂ + 20 eq. tpp	4	2	65
4	6,4 μMol [(dppe)Rh($\mu\text{-S-}^t\text{Bu}$)] ₂ (1)	7	5	82
5	14,9 μMol [(dppe)Rh($\mu\text{-S-}^t\text{Bu}$)] ₂ (1) + 4,5 eq. dppe	keine Reaktion		
6	13,6 μMol [(dppe)Rh($\mu\text{-S-}^t\text{Bu}$)] ₂ (1)	5	0	0
7	9,0 μMol [(tppts)(CO)Rh($\mu\text{-S-}^t\text{Bu}$)] ₂	keine Reaktion		
8	116,3 μMol Rh(acac)(CO) ₂ + 9 eq. tpp	12	7	74
9	14,5 μMol [Co(CO) ₃ P(n-Bu) ₃] ₂	0	0	90
10	25,8 μMol (anthraphos)Ir(H)Cl	0	0	82
11	10,8 μMol (triphos)Rh(cod)BF ₄	0	0	14
12	90 μMol Co ₂ (CO) ₈	2	2	85

Tab. 7.6: Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Okten. In Experiment Nr. 6 und 12 wird eine 30%-ige wässrige Formaldehydlösung als Hydroformylierungsreagens verwendet. Als Nebenprodukte entstehen bei der Reaktion hauptsächlich 2-Okten, 3-Okten und 4-Okten. Die Anteile an n-Okten, 2-Oktenol, 3-Oktenol, 1-Nonanol, 2-Methyloktanol und 9-Heptadekanon liegen unter 1% (Experiment Nr. 12: 38% Okten).

Identifizierung der Produkte

Substanz	Ret.-Zeit [min]	m ⁺ /z [%]
Nonanal	13,20	124 (2) (M ⁺ -H ₂ O); 114 (5) (M ⁺ -CO); 98 (23) (M ⁺ -CH ₃ CHO); 70 (36) (M ⁺ -C ₃ H ₇ CHO); 57 (87) (C ₄ H ₉ ⁺); 41 (100) (M ⁺ -C ₅ H ₁₂ CHO); 29 (66) (CHO ⁺)
2-Methyloktanal	12,56	142 (1) (M ⁺); 124 (1) (M ⁺ -H ₂ O); 113 (1) (M ⁺ -CHO); 71 (16) (M ⁺ -C ₃ H ₆ CHO); 58 (100) (C ₂ H ₅ CHO ⁺); 43 (35) (C ₃ H ₇ ⁺); 29 (20) (CHO ⁺)

1-Nonanol	14,30	126 (1) ($M^+ - H_2O$); 97 (26) ($M^+ - H_2O - C_2H_5$); 83 (32) ($M^+ - H_2O - C_3H_7$); 70 (67) ($M^+ - C_4H_9OH$); 57 (100) ($C_4H_9^+$); 43 (75) ($C_3H_7^+$); 41 (98) ($M^+ - H_2O - C_6H_{13}$)
2-Methyloktanol	13,82	126 (3) ($M^+ - H_2O$); 97 (23) ($M^+ - H_2O - C_2H_5$); 71 (66) ($M^+ - C_4H_8OH$); 57 (100) ($C_4H_9^+$); 43 (86) ($C_3H_7^+$); 41 (90) ($M^+ - H_2O - C_6H_{13}$)
n-Okтан	7,36	114 (1) (M^+); 85 (26) ($M^+ - C_2H_5$); 71 (18) ($M^+ - C_3H_7$); 57 (32) ($C_4H_9^+$); 43 (100) ($C_3H_7^+$); 41 (64) ($M^+ - C_6H_{13}$)
2-Okten	7,81	112 (23) (M^+); 83 (16) ($M^+ - C_2H_5$); 70 (38) ($M^+ - C_3H_6$); 55 (100) ($M^+ - C_4H_9$); 41 (78) ($M^+ - C_5H_{11}$); 29 (39) ($C_2H_5^+$)
3-Okten	7,61	112 (19) (M^+); 85 (14) ($M^+ - C_2H_3$); 70 (35) ($M^+ - C_3H_6$); 55 (73) ($M^+ - C_4H_9$); 41 (100) ($M^+ - C_5H_{11}$); 27 (34) ($C_2H_3^+$)
4-Okten	7,54	112 (23) (M^+); 83 (16) ($M^+ - C_2H_5$); 70 (32) ($M^+ - C_3H_6$); 55 (100) ($M^+ - C_4H_9$); 41 (77) ($M^+ - C_5H_{11}$); 27 (28) ($C_2H_3^+$)
9-Heptadekanon	23,56	254 (2) (M^+); 156 (10) ($M^+ - C_7H_{14}$); 141 (32) ($M^+ - C_8H_{17}$); 113 (7) ($C_8H_{17}^+$); 71 (35) ($C_5H_{11}^+$); 57 (29) ($C_4H_9^+$); 43 (28) ($C_3H_7^+$); 28 (100) (CO^+)
2-Okтанol	11,40	112 (3) ($M^+ - H_2O$); 84 (6) ($M^+ - H_2O - C_2H_4$); 70 (7) ($M^+ - H_2O - C_3H_6$); 55 (25) ($M^+ - H_2O - C_4H_9$); 45 (100) ($C_2H_4 - OH^+$)
3-Okтанol	11,31	112 (2) ($M^+ - H_2O$); 101 (15) ($M^+ - C_2H_5$); 83 (38) ($M^+ - H_2O - C_2H_5$); 59 (75) ($M^+ - C_5H_{11}$); 55 (48) ($M^+ - H_2O - C_4H_9$); 28 (100) ($C_2H_4^+$)

Tab. 7.7: Identifizierung aller in der Katalyse entstandenen Verbindungen

7.2. Isomerisierung / Deuterierung

7.2.1. Isomerisierung / Deuterierung von 1-Deken

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Der Reaktor wird mit dem Präkatalysator und 0,3 ml (0,64 mMol) 1-Deken befüllt. Dazu werden 3,0 – 4,0 ml D_2O gegeben. Der Reaktor wird verschlossen und auf Reaktionstemperatur gebracht. Nach der Reaktionszeit wird das Experiment beendet und der Reaktor

auf RT abgekühlt. Die Phasen werden entnommen und getrennt; der Reaktor wird zweimal mit 5 ml CH₂Cl₂ gespült und die wässrige Phase mit den Spüllösungen extrahiert. Anschließend werden die organischen Phasen vereinigt und mittels GC/MS analysiert.

Umsetzungen mit 1-Deken

Experiment Nr.	Präkatalysator	t [min]	1-Deken [%]	iso-Dekene [%]	H-/D-Austausch
1	74 μMol Fe(CO) ₅	30		keine Reaktion	
2	74 μMol Fe(CO) ₅	1380	78	22	3% D ₁
3	100 μMol [CpFe(CO) ₂] ₂	120		keine Reaktion	
4	75 μMol CpFe(CO) ₂ I	60		keine Reaktion	
5	115 μMol Co ₂ (CO) ₈	30	59	41	29% D ₁ 4% D ₂
6	115 μMol Co ₂ (CO) ₈	120	13	87	51% D ₁ 5% D ₂
7	19 μMol [Co(CO) ₃ P(p-C ₆ H ₄ CF ₃) ₃] ₂	60	33	67	-
8	14,5 μMol [Co(CO) ₃ P(n-Bu) ₃] ₂	120	21	79	9% D ₁
9	74 μMol CpCo(CO) ₂	120		keine Reaktion	
10	250 μMol Cp*Ru(cod)Cl	120	90	10	37% D ₁
11	4,7 μMol Rh ₆ (CO) ₁₆	120	91	9	4% D ₁
12	26 μMol (anthraphos)Ir(H)Cl	60	82	18	-
13	98 μMol p-TolSO ₃ H	60		keine Reaktion	
14	10 mg AG 50W-X8	60		keine Reaktion	
15	9,6 μMol 10% Pt/C	60		keine Reaktion	

Tab. 7.8: Ergebnisse der Isomerisierung / Deuterierung von 1-Deken. Die Verbindungen 2-Deken, 3-Deken, 4-Deken und 5-Deken werden als Iso-Dekene bezeichnet. AG 50W-X8 bezeichnet einen Kationentauscher.

Isomeren-Verteilung der Dekene

Experiment Nr.	1-Deken [%]	2-Deken [%]	3-Deken [%]	4-Deken [%]	5-Deken [%]
1			keine Reaktion		
2	78	2	9	11	-
3			keine Reaktion		
4			keine Reaktion		
5	59	15	9	16	-
6	13	9	21	57	-
7	33	38	1	5	24
8	21	14	20	45	-
9			keine Reaktion		
10	90	3	1	7	-
11	91	2	7	-	-
12	82	18	-	-	-
13			keine Reaktion		
14			keine Reaktion		
15			keine Reaktion		

Tab. 7.9: Isomeren-Verteilung der Dekene nach der Reaktion

Identifizierung der Produkte

Substanz	Ret.-Zeit [min]	m ⁺ /z [%]
1-Deken	11,50	140 (3) (M ⁺); 111 (7) (M ⁺ -C ₂ H ₅); 97 (14) (M ⁺ -C ₃ H ₇); 83 (21) (M ⁺ -C ₄ H ₉); 70 (51) (M ⁺ -C ₅ H ₁₀); 55 (77) (C ₄ H ₇ ⁺); 41 (100) (C ₃ H ₅ ⁺); 29 (50) (C ₂ H ₅ ⁺)
2-Deken	12,13	140 (3) (M ⁺); 111 (5) (M ⁺ -C ₂ H ₅); 97 (14) (M ⁺ -C ₃ H ₇); 83 (20) (M ⁺ -C ₄ H ₉); 70 (45) (M ⁺ -C ₅ H ₁₀); 55 (71) (C ₄ H ₇ ⁺); 41 (100) (C ₃ H ₅ ⁺); 29 (50) (C ₂ H ₅ ⁺)
3-Deken	11,56	140 (24) (M ⁺); 111 (9) (M ⁺ -C ₂ H ₅); 97 (18) (M ⁺ -C ₃ H ₇); 84 (19) (M ⁺ -C ₄ H ₈); 69 (75) (M ⁺ -C ₅ H ₁₁); 55 (100) (C ₄ H ₇ ⁺); 41 (100) (C ₃ H ₅ ⁺); 29 (32) (C ₂ H ₅ ⁺)

4-Deken	11,83	140 (19) (M^+); 111 (5) ($M^+-C_2H_5$); 97 (14) ($M^+-C_3H_7$); 83 (15) ($M^+-C_4H_9$); 69 (62) ($M^+-C_5H_{11}$); 55 (100) ($C_4H_7^+$); 41 (96) ($C_3H_5^+$); 29 (41) ($C_2H_5^+$)
5-Deken	11,70	140 (8) (M^+); 111 (7) ($M^+-C_2H_5$); 97 (16) ($M^+-C_3H_7$); 83 (23) ($M^+-C_4H_9$); 70 (57) ($M^+-C_5H_{10}$); 55 (86) ($C_4H_7^+$); 41 (100) ($C_3H_5^+$); 29 (47) ($C_2H_5^+$)

Tab. 7.10: Identifizierung aller in der Katalyse entstandenen Verbindungen

Die Anzahl (x) und Häufigkeit der eingebauten D-Atome ergibt sich aus dem Molpeak ($M^+ + x$) und dessen relativer Höhe zu M^+ .

7.2.2. Isomerisierung / Deuterierung von 1-Deken mit H_2 -Vordruck

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Der Reaktor wird mit dem Präkatalysator und 0,3 ml (0,64 mMol) 1-Deken befüllt. Dazu werden 3,0 – 4,0 ml D_2O gegeben. Der Reaktor wird verschlossen und mit 0,1 bar Wasserstoff gefüllt. Anschließend wird der Reaktor auf Reaktionstemperatur gebracht. Nach der Reaktionszeit wird das Experiment beendet und der Reaktor auf RT abgekühlt. Die Phasen werden entnommen und getrennt; der Reaktor wird zweimal mit 5 ml CH_2Cl_2 gespült und die wässrige Phase mit den Spüllösungen extrahiert. Anschließend werden die organischen Phasen vereinigt und mittels GC/MS analysiert.

Umsetzungen mit 1-Deken

Experiment Nr.	Präkatalysator	t [min]	1-Deken [%]	iso-Dekene [%]	H-/D-Austausch
1	74 μ Mol $Fe(CO)_5$	30	1	99	-
2	74 μ Mol $Fe(CO)_5$ + 6 eq. tpp	60		keine Reaktion	
3	110 μ Mol $[CpFe(CO)_2]_2$	120		keine Reaktion	
4	19 μ Mol $CpFe(CO)_2I$	60		keine Reaktion	
5	115 μ Mol $Co_2(CO)_8$	120	19	81	30% D_1 → 4% D_3
6	13 μ Mol $[Co(CO)_3P(p-C_6H_4CF_3)_3]_2$	60		keine Reaktion	

7	14,5 μMol $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{n-Bu})_3]_2$	120	17	83	11% D ₁ 1% D ₂
8	74 μMol $\text{CpCo}(\text{CO})_2$	120	keine Reaktion		
9	50 μMol $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$	1320	52	48	17% D ₁ → 3% D ₆
10	4,7 μMol $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	120	74	26	19% D ₂ → 2% D ₄
11	8,7 μMol 10% Pt/C	60	keine Reaktion		

Tab. 7.11: Ergebnisse der Isomerisierung / Deuterierung von 1-Deken mit H₂-Vordruck. Die Verbindungen 2-Deken, 3-Deken und 4-Deken werden als Iso-Dekene bezeichnet.

Isomeren-Verteilung der Dekene

Experiment Nr.	1-Deken [%]	2-Deken [%]	3-Deken [%]	4-Deken [%]
1	1	11	22	66
2		keine Reaktion		
3		keine Reaktion		
4		keine Reaktion		
5	19	12	20	49
6		keine Reaktion		
7	17	13	21	50
8		keine Reaktion		
9	52	16	9	12
10	74	9	10	17
11		keine Reaktion		

Tab. 7.12: Isomeren-Verteilung der Dekene nach der Reaktion mit H₂-Vordruck

7.3. Alkinmetathese

7.3.1. Reaktionen terminaler und interner Alkine mit d⁶-Übergangsmetallen und elektronenarmen Phenolen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Der Reaktor wird mit dem Präkatalysator, dem Phenol und 0,3 ml Alkin (2,11 mMol Ethylphenylacetylen / 2,88 mMol Phenylacetylen) befüllt. Dazu werden 3,2 – 3,4 ml Wasser gegeben. Der Reaktor wird verschlossen und anschließend auf Reaktionstemperatur gebracht. Nach 1 h wird das Experiment beendet und der Reaktor auf RT abgekühlt. Die Phasen werden entnommen und getrennt; der Reaktor wird zweimal mit 5 ml CH₂Cl₂ gespült und die wässrige Phase mit den Spüllösungen extrahiert. Anschließend werden die organischen Phasen vereinigt und mittels GC/MS analysiert.

Umsetzungen

Experiment Nr.	Präkatalysator		Alkin	Produkte
1	140 µMol W(CO) ₆	440 µMol Nitrophenol	Phenyl- acetylen	keine Reaktion
2	54 µMol W(CO) ₆	362 µMol Nitrophenol	Ethylphenyl- acetylen	keine Reaktion
3	64 µMol W(CO) ₆	1123 µMol Chlorphenol	Phenyl- acetylen	4% Triphenylbenzole 1% (1-Phenyl- methylen)inden
4	153 µMol W(CO) ₆	1026 µMol Chlorphenol	Ethylphenyl- acetylen	keine Reaktion
5	104 µMol W(CO) ₆	557 µMol Trifluor- methylphenol	Phenyl- acetylen	2% Triphenylbenzole 1% (1-Phenyl- methylen)inden
6	99 µMol W(CO) ₆	487 µMol Trifluor- methylphenol	Ethylphenyl- acetylen	keine Reaktion
7	148 µMol Mo(CO) ₆	547 µMol Nitrophenol	Phenyl- acetylen	4% Triphenylbenzole

8	148 μMol $\text{Mo}(\text{CO})_6$	930 μMol Chlorphenol	Phenyl- acetylen	40 % Phenyl- naphthaline
9	68 μMol $\text{Cr}(\text{CO})_6$	630 μMol Chlorphenol	Phenyl- acetylen	5 % Phenyl- naphthaline

Tab. 7.13: Ergebnisse der Alkinmetathese in SCW

Identifizierung der Produkte

Substanz	Ret.-Zeit [min]	m^+/z [%]
1,3,5-Triphenyl- benzol	31,25	306 (100) (M^+); 228 (18) ($\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_6$); 153 (8) (M^{2+}); 78 (17) (C_6H_6^+); 77 (13) (C_6H_5^+)
1,2,4-Triphenyl- benzol	33,35	306 (100) (M^+); 228 (84) ($\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_6$); 77 (90) (C_6H_5^+); 51 (88) (C_4H_3^+)
1-Phenylnaphthalin	20,49	204 (98) (M^+); 203 (100) (M^+-H); 101 (20) ($\text{M}^{2+}-2\text{H}$)
2-Phenylnaphthalin	21,64	204 (100) (M^+); 101 (11) ($\text{M}^{2+}-2\text{H}$)
1-Phenyl- methylen)inden	23,57	204 (88) (M^+); 203 (100) (M^+-H); 101 (43) ($\text{M}^{2+}-2\text{H}$); 76 (7) (C_6H_4^+)

Tab. 7.14: Identifizierung aller in der Katalyse entstandenen Verbindungen

7.4. Alkenmetathese

7.4.1. Katalyse

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Der Reaktor wird mit dem Präkatalysator und 0,3 ml (1,92 mMol) 1-Okten befüllt. Dazu werden 3,2 – 3,6 ml Wasser gegeben. Der Reaktor wird verschlossen und anschließend auf Reaktionstemperatur gebracht. Nach der Reaktionszeit wird das Experiment beendet und der Reaktor auf RT abgekühlt. Die Phasen werden entnommen und getrennt; der Reaktor wird zweimal mit 5 ml CH_2Cl_2 gespült und die wässrige Phase mit den Spüllösungen extrahiert. Anschließend werden die organischen Phasen vereinigt und mittels GC/MS analysiert.

Umsetzungen mit 1-Okten

Experiment Nr.	Präkatalysator	t [min]	Edukt : Kat	7-Tetradeken [%]	Nebenprodukte [%]
1	Grubbs	10	1000 : 1	34	45
2	Grubbs	60	1000 : 1	60	9
3	Grubbs	10 + 50	1000 : 1	40	25
4	Grubbs + 3 eq. tpp	60	100 : 1	0	100
5	Grubbs	10 + 50	100 : 1	45	15
6	Grubbs	60	1000 : 1	65	2
7	Grubbs	1380	430 : 1	67	8
8	Grubbs-NHC	10	100 : 1	38	61
9	Grubbs-NHC	60	100 : 1	100	0
10	Grubbs-NHC	10 + 50	100 : 1	45	53
11	Grubbs-NHC + 3 eq. tpp	60	100 : 1	40	57
12	Grubbs-NHC	60	1000 : 1	61	36

Tab. 7.15: Ergebnisse der Alkenmetathese. Die Experimente Nr. 6 und 7 werden in CH_2Cl_2 unter 15 bar Argon durchgeführt. Als Nebenprodukte entsteht bei der Grubbs-Katalyse 2-Okten, bei der Grubbs-NHC-Katalyse entstehen Oktene, Nonene, Dekene, 4-Undeken, 5-Dodeken und 6-Trideken (s. Kap. 5.4).

Identifizierung der Produkte

Substanz	Ret.-Zeit [min]	m^+/z [%]
7-Tetradeken	18,20	196 (51) (M^+); 111 (31) ($\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_{13}$); 97 (63) ($\text{M}^+-\text{C}_7\text{H}_{15}$); 83 (81) ($\text{M}^+-\text{C}_8\text{H}_{17}$); 69 (100) ($\text{M}^+-\text{C}_9\text{H}_{19}$); 55 (82) (C_4H_7^+); 41 (47) (C_3H_5^+)
6-Trideken	16,69	182 (74) (M^+); 111 (25) ($\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_{11}$); 97 (55) ($\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_{13}$); 83 (71) ($\text{M}^+-\text{C}_7\text{H}_{15}$); 69 (100) ($\text{M}^+-\text{C}_8\text{H}_{17}$); 55 (77) (C_4H_7^+); 41 (41) (C_3H_5^+)
5-Dodeken	15,09	168 (29) (M^+); 111 (10) ($\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$); 97 (26) ($\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_{11}$); 83 (40) ($\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_{13}$); 69 (69) ($\text{M}^+-\text{C}_7\text{H}_{15}$); 55 (77) (C_4H_7^+); 41 (40) (C_3H_5^+); 28 (100) (C_2H_4^+)

4-Undeken	13,45	154 (46) (M^+); 111 (9) ($M^+-C_3H_7$); 97 (24) ($M^+-C_4H_9$); 83 (32) ($M^+-C_5H_{11}$); 69 (80) ($M^+-C_6H_{13}$); 55 (100) ($C_4H_7^+$); 41 (44) ($C_3H_5^+$)
2-Deken	12,13	140 (3) (M^+); 111 (5) ($M^+-C_2H_5$); 97 (14) ($M^+-C_3H_7$); 83 (20) ($M^+-C_4H_9$); 70 (45) ($M^+-C_5H_{10}$); 55 (71) ($C_4H_7^+$); 41 (100) ($C_3H_5^+$); 29 (50) ($C_2H_5^+$)
3-Deken	11,56	140 (24) (M^+); 111 (9) ($M^+-C_2H_5$); 97 (18) ($M^+-C_3H_7$); 84 (19) ($M^+-C_4H_8$); 69 (75) ($M^+-C_5H_{11}$); 55 (100) ($C_4H_7^+$); 41 (100) ($C_3H_5^+$); 29 (32) ($C_2H_5^+$)
4-Deken	11,83	140 (19) (M^+); 111 (5) ($M^+-C_2H_5$); 97 (14) ($M^+-C_3H_7$); 83 (15) ($M^+-C_4H_9$); 69 (62) ($M^+-C_5H_{11}$); 55 (100) ($C_4H_7^+$); 41 (96) ($C_3H_5^+$); 29 (41) ($C_2H_5^+$)
2-Nonen	10,11	126 (69) (M^+); 97 (29) ($M^+-C_2H_5$); 84 (23) ($M^+-C_3H_6$); 70 (51) ($M^+-C_4H_8$); 55 (100) ($C_4H_7^+$); 41 (40) ($C_3H_5^+$)
3-Nonen	9,88	126 (63) (M^+); 97 (24) ($M^+-C_2H_5$); 83 (22) ($M^+-C_3H_7$); 69 (71) ($M^+-C_4H_9$); 55 (100) ($C_4H_7^+$); 41 (71) ($C_3H_5^+$)
2-Okten	7,81	112 (23) (M^+); 83 (16) ($M^+-C_2H_5$); 70 (38) ($M^+-C_3H_6$); 55 (100) ($M^+-C_4H_9$); 41 (78) ($M^+-C_5H_{11}$); 29 (39) ($C_2H_5^+$)
3-Okten	7,61	112 (19) (M^+); 85 (14) ($M^+-C_2H_3$); 70 (35) ($M^+-C_3H_6$); 55 (73) ($M^+-C_4H_9$); 41 (100) ($M^+-C_5H_{11}$); 27 (34) ($C_2H_3^+$)
4-Okten	7,54	112 (23) (M^+); 83 (16) ($M^+-C_2H_5$); 70 (32) ($M^+-C_3H_6$); 55 (100) ($M^+-C_4H_9$); 41 (77) ($M^+-C_5H_{11}$); 27 (28) ($C_2H_3^+$)

Tab. 7.16: Identifizierung aller in der Katalyse entstandenen Verbindungen

7.5. Cyclotrimerisierung

7.5.1. Synthese der Präkatalysatoren

7.5.1.1. $(CpCOOH)Co(CO)_2$ (3)

924 mg (2,63 mMol) $Co_2(CO)_8$ werden in 25 ml Xylol (Gemisch) gelöst. Nach Zugabe von 1190 mg (10,52 mMol) CpCOOH wird die Mischung 30 min zum Rückfluß erhitzt, wobei **3**

ausfällt. Das Lösemittel wird abgetrennt, der Rückstand zweimal mit je 15 ml THF und dreimal mit je 15 ml CH₂Cl₂ gewaschen. Nach Trocknung des Rückstandes erhält man 963 mg (4,30 mMol; 81,7%) **3** als hellviolette Pulver.

Smp.: 265 °C (Zers.)

pH: 6

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8,02 (s; br; 1H; COOHH); 4,68 (s; 4H; Cp-H)

IR (KBr-Pressling): ν [cm⁻¹] = 3391 (s); 3052 (sh); 2026 (s); 1962 (vs); 1545 (vs); 1415 (vs)

MS-ESI: m/z = 465 (29) (2M⁺+H₂O+H⁺); 243 (35) (M⁺+H₂O+H⁺); 238 (79) (M⁺-Methylester+H⁺)

7.5.1.2. (Me₄CpCOOH)Co(CO)₂ (**4**)

547 mg (1,55 mMol) Co₂(CO)₈ werden in 30 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 1009 mg (6,11 mMol) Me₄CpCOOH wird die Mischung 30 min zum Rückfluß erhitzt, wobei **4** ausfällt. Das Lösemittel wird abgetrennt, der Rückstand zweimal mit je 15 ml Pentan gewaschen. Nach Trocknung des Rückstandes erhält man 186 mg (0,67 mMol; 21,5%) **4** als oranges Pulver.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 11,80 (s; br; 1H; COOHH); 2,06 (s; 6H; C3,C4-CH₃); 1,96 (s; 6H; C2,C5-CH₃)

IR (KBr-Pressling): ν [cm⁻¹] = 3428 (s); 2964 (s); 2929 (s); 2858 (s); 2016 (vs); 1971 (vs); 1949 (vs); 1658 (vs); 1415 (s)

MS-ESI: m/z = 281 (71) (M⁺+H⁺)

7.5.2. Cyclotrimerisierung von Alkinen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Der Reaktor wird mit dem Präkatalysator und 0,3 ml Alkin befüllt. Dazu werden 3,2 – 4,1 ml Wasser gegeben. Der Reaktor wird verschlossen und anschließend auf Reaktionstemperatur gebracht. Nach der Reaktionszeit wird das Experiment beendet und der Reaktor auf RT abgekühlt. Die Phasen werden entnommen und getrennt; der Reaktor wird zweimal mit 5 ml CH₂Cl₂ gespült und die wässrige Phase mit den Spüllösungen extrahiert. Anschließend werden die organischen Phasen vereinigt und mittels GC/MS analysiert.

7.5.2.1. Ergebnisse der Alkin-Umsetzungen mit CpCo(CO)₂ als Präkatalysator

Experiment Nr.	Alkin	Alkin/Präkat.	t [min]	Produkte
1	Phenylacetylen	73 : 1	120	71% 1,2,4-Triphenylbenzol 24% 1,3,5-Triphenylbenzol
2	p-MeO-Phenylacetylen	13 : 1	60	keine Reaktion
3	2,6-Oktadiin	19 : 1	60	keine Reaktion
4	3,11-Tetradekadiin	25 : 1	60	keine Reaktion
5	3,9-Dodekadiin	22 : 1	60	5% (5,6,8-Triethyl-7-okt-5-ynyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin
6	5,9-Tetradekadiin	25 : 1	60	25% (2,3,5-Tributyl-4-okt-3-ynyl)acetophenon
7	1,7-Oktadiin	33 : 1	60	22% (6-Hex-5-ynyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin 17% 1,2,4-Trihex-5-ynylbenzol 23% 1,3,5-Trihex-5-ynylbenzol + Polymer
8	1,9-Dekadiin	27 : 1	60	Spuren (2-Okt-7-ynyl)-5,6,7,8,9,10-hexahydrobenzocyclookten + Polymer
9	1,7-Oktadiin	2 : 1	120	9% (6-Hex-5-ynyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin + Polymerspuren
10	1,9-Dekadiin	2 : 1	120	3% (2-Okt-7-ynyl)-5,6,7,8,9,10-hexahydrobenzocyclookten + Polymerspuren

Tab. 7.17: Ergebnisse der Cyclotrimerisierung mit CpCo(CO)₂. Die Experimente Nr. 9 und 10 werden in CH₂Cl₂ durchgeführt.

In den Experimenten Nr. 9 und 10 können durch Säulenchromatographie (Durchmesser 2 cm; Länge 20 cm; stationäre Phase: Alox II; Laufmittel: CH₂Cl₂/MeOH 100:1) zusätzlich zu den im GC/MS detektierten Substanzen die metallorganischen Komplexverbindungen

CpCo[η^4 -(4,5,6,7-tetrahydro)inden-2-on] (**5**) ($r_f = 0,2$) (Experiment Nr. 9) und CpCo[η^4 -(4,5,6,7,8,9-hexahydro)cyclopentacyclookten-2-on] (**6**) ($r_f = 0,18$) (Experiment Nr. 10) isoliert werden.

Identifizierung der Produkte

CpCo[η^4 -(4,5,6,7-tetrahydro)inden-2-on] (**5**)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5,08$ (s; 2H; Cpon-H); 4,94 (s; 5H; Cp-H); 2,25 (m; 4H; H-4,7); 1,98 (m; 4H; H-5,6)

IR (KBr-Pressling): ν [cm^{-1}] = 3103 (s); 2962 (s); 2926 (s); 2855 (m); 1661 (s); 1415 (s)

CpCo[η^4 -(4,5,6,7,8,9-hexahydro)cyclopentacyclookten-2-on] (**6**)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4,98$ (s; 2H; Cpon-H); 4,85 (s; 5H; Cp-H); 2,14 (m; 4H; H-4,9); 1,51 (m; 4H; H-5,8); 1,47 (m; 4H; H-6,7)

IR (KBr-Pressling): ν [cm^{-1}] = 3041 (w); 2928 (vs); 2856 (s); 1690 (s); 1409 (w)

Substanz	Ret.-Zeit [min]	m^+/z [%]
1,3,5-Triphenylbenzol	31,25	306 (100) (M^+); 228 (18) ($M^+ - C_6H_6$); 153 (8) (M^{2+}); 78 (17) ($C_6H_6^+$); 77 (13) ($C_6H_5^+$)
1,2,4-Triphenylbenzol	33,35	306 (100) (M^+); 228 (84) ($M^+ - C_6H_6$); 77 (90) ($C_6H_5^+$); 51 (88) ($C_4H_3^+$)
(5,6,8-Triethyl-7-okt-5- inyl)-1,2,3,4- tetrahydronaphthalin	30,18	324 (99) (M^+); 295 (94) ($M^+ - C_2H_5$); 267 (23) ($M^+ - C_4H_9$); 229 (100) ($M^+ - C_7H_{11}$); 215 (23) ($M^+ - C_8H_{13}$); 201 (64) ($M^+ - C_2H_4 - C_8H_{13}$)
(2,3,5-Tributyl-4-okt-3- inyl)acetophenon	29,54	396 (100) (M^+); 381 (7) ($M^+ - Me$); 198 (5) (M^{2+})
(6-Hex-5-inyl)-1,2,3,4- tetrahydronaphthalin	23,19	212 (67) (M^+); 145 (100) ($M^+ - C_5H_7$); 131 (34) ($M^+ - C_6H_9$)
1,3,5-Trihex-5-inyl- benzol	28,85	318 (19) (M^+); 251 (33) ($M^+ - C_5H_7$); 237 (73) ($M^+ - C_6H_9$); 195 (100) ($M^+ - C_5H_7 - C_4H_8$); 170 (35) ($M^+ - C_5H_7 - C_6H_9$)
1,2,4-Trihex-5-inyl- benzol	29,10	318 (50) (M^+); 251 (34) ($M^+ - C_5H_7$); 237 (75) ($M^+ - C_6H_9$); 195 (100) ($M^+ - C_5H_7 - C_4H_8$)

(2-Okt-7-ynyl)- 5,6,7,8,9,10-hexahydro- benzocycloocten	27,16	268 (39) (M^+); 186 (25) ($M^+-C_6H_{10}$); 173 (100) ($M^+-C_7H_{11}$); 159 (16) ($M^+-C_8H_{13}$)
---	-------	---

Tab. 7.18: Identifizierung aller in der Katalyse entstandenen Verbindungen

7.5.2.2. Ergebnisse der Alkin-Umsetzungen mit Cp*Ru(cod)Cl als Präkatalysator

Experiment Nr.	Alkin	Alkin/ Präkat.	t [min]	Produkte
1	Hexin	30 : 1	120	63% 1,2,4-Tributylbenzol 37% 1,3,5-Tributylbenzol
2	Phenylacetylen	800 : 1	120	30% 1,2,4-Triphenylbenzol 3% 1,3,5-Triphenylbenzol
3	1,7-Oktadiin	87 : 1	60	Spuren (6-Hex-5-ynyl)-1,2,3,4-tetrahydro- naphthalin Spuren Cp*Ru[η^6 -(6-hex-5-ynyl)-1,2,3,4- tetrahydronaphthalin]Cl
4	1,9-Dekadiin	70 : 1	60	keine Reaktion
5	3,9-Dodekadiin	58 : 1	60	keine Reaktion
6	Phenylacetylen	30 : 1	120	Spuren Cp*Ru[η^6 -1,2,4-triphenylbenzol]Cl Spuren Cp*Ru[η^6 -1,3,5-triphenylbenzol]Cl
7	Trimethylsilyl- acetylen	14 : 1	120	Spuren Cp*Ru[η^6 -1,2,4-tris(trimethylsilyl)- benzol]Cl Spuren Cp*Ru[η^6 -1,3,5-tris(trimethylsilyl)- benzol]Cl

Tab. 7.19: Ergebnisse der Cyclotrimerisierung mit Cp*Ru(cod)Cl. Die Experimente Nr. 6 und 7 werden in $CHCl_3$ durchgeführt.

Identifizierung der Produkte

Substanz	Ret.-Zeit [min]	m ⁺ /z [%]
1,2,4-Tributylbenzol	24,18	246 (29) (M ⁺); 204 (100) (M ⁺ -C ₃ H ₆); 161 (29) (M ⁺ -C ₃ H ₇ -C ₃ H ₆); 147 (46) (M ⁺ -C ₃ H ₆ -C ₄ H ₉)
1,3,5-Tributylbenzol	23,94	246 (21) (M ⁺); 203 (29) (M ⁺ -C ₃ H ₇); 161 (100) (M ⁺ -C ₃ H ₇ -C ₃ H ₆); 105 (21) (M ⁺ -C ₃ H ₇ -C ₃ H ₆ -C ₄ H ₉)
Cp*Ru[η ⁶ -(6-hex-5- inyl)-1,2,3,4-tetrahydro- naphthalin]Cl	31,83	448 (23) (M ⁺ -Cl); 433 (11) (M ⁺ -Cl-CH ₃)
Cp*Ru[η ⁶ -1,2,4- triphenylbenzol]Cl	31,94	542 (41) (M ⁺ -Cl); 465 (100) (M ⁺ -Cl-C ₆ H ₅)
Cp*Ru[η ⁶ -1,3,5- triphenylbenzol]Cl	32,03	542 (14) (M ⁺ -Cl); 465 (100) (M ⁺ -Cl-C ₆ H ₅); 77 (8) (C ₆ H ₅ ⁺)
Cp*Ru[η ⁶ -1,2,4-tris(tri- methylsilyl)benzol]Cl	32,79	530 (12) (M ⁺ -Cl); 457 (100) (M ⁺ -Cl-C ₃ H ₉ Si); 73 (69) (C ₃ H ₉ Si ⁺)
Cp*Ru[η ⁶ -1,3,5-tris(tri- methylsilyl)benzol]Cl	32,50	530 (47) (M ⁺ -Cl); 457 (100) (M ⁺ -Cl-C ₃ H ₉ Si); 73 (81) (C ₃ H ₉ Si ⁺)

Tab. 7.20: Identifizierung aller in der Katalyse entstandenen Verbindungen

7.5.2.3. Ergebnisse der Alkin-Umsetzungen mit anderen Präkatalysatoren

Experiment Nr.	Alkin	Präkatalysator	Alkin/ Präkat.	t [min]	Produkte
1	Hexin	CpCo(η ⁴ -2,4- bis(trimethyl- silyl)cyclo- pentadienon)	56 : 1	120	Spuren 1,2,4-Tributylbenzol Spuren 1,3,5-Tributylbenzol
2	Phenylacetylen	(CpCOOH)Co- (CO) ₂	13 : 1	120	keine Reaktion
3	Phenylacetylen	(Me ₄ CpCOOH) Co(CO) ₂	131 : 1	60	28% 1,2,4-Triphenylbenzol 13% 1,3,5-Triphenylbenzol

4	Phenylacetylen	(Me ₄ CpCOOH) Co(CO) ₂	12 : 1	120	keine Reaktion
5	Phenylacetylen	(Me ₄ CpCOOH) Co(CO) ₂	8 : 1	120	2% 1,2,4-Triphenylbenzol

Tab. 7.21: Ergebnisse der Cyclotrimerisierung mit anderen Präkatalysatoren. Experiment Nr. 4 wird in CH₂Cl₂, Experiment Nr. 5 in Wasser durchgeführt.

8. Kristallographischer Anhang

Kristallographische Daten von Me₄Cp(H)COOH.

Empirical formula	C ₁₀ H ₁₄ O ₂
Formula weight	166.21
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1 (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 7.5986(6) Å α = 65.6230(10)°
	b = 7.7462(6) Å β = 86.1280(10)°
	c = 8.6534(7) Å γ = 81.9960(10)°
Volume	459.39(6) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.202 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.082 mm ⁻¹
F(000)	180
Crystal size	0.4 x 0.4 x 0.2 mm ³
θ range for data collection	2.58 to 28.28°
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 10, -11 ≤ l ≤ 11
Reflections collected / unique/ observed	4723 / 2144 / 1905 [R(int) = 0.0208]
Completeness to θ = 28.31	94.3%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2144 / 1 / 123
Goodness-of-fit on F ²	1.080
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0446, wR ₂ = 0.1339
R indices (all data)	R ₁ = 0.0484, wR ₂ = 0.1376
Largest diff. peak and hole	0,244 and -0.192 e/Å ³

Standardabweichung in Klammern

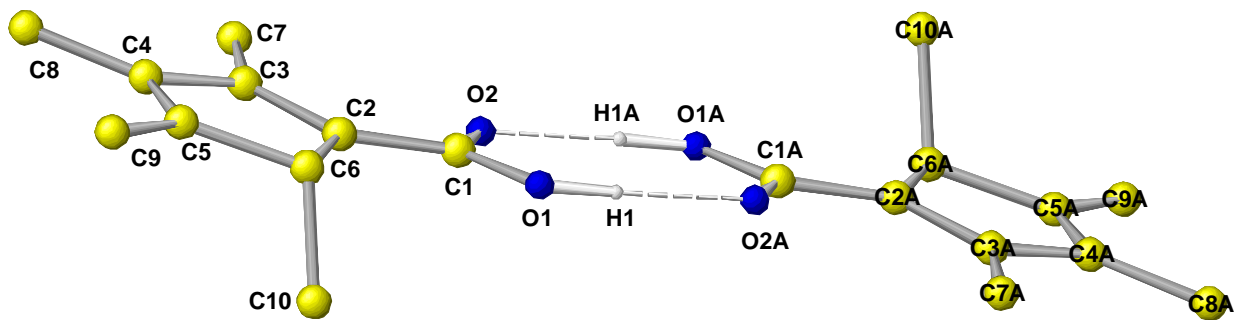


Abb. 8.1: Struktur von $\text{Me}_4\text{Cp}(\text{H})\text{COOH}$ im Kristall

	$\text{Me}_4\text{Cp}(\text{H})\text{COOH}$		$\text{Me}_4\text{Cp}(\text{H})\text{COOH}$
C(1)-C(2)	145.2(2)	C(2)-C(1)-O(1)	116.3(1)
C(2,5)-C(3,4)	134.9(2) - 135.8(2)	C(2)-C(1)-O(2)	121.9(1)
C(2,5)-C(6)	150.8(2)	O(1)-C(1)-O(2)	121.8(1)
C(3)-C(4)	147.2(2)	C(1)-O(1)-H(1)	112.1
O(1)-C(1)	130.2(2)	Mitte(CpH)-C(2)-C(1)	175.6
O(2)-C(1)	125.9(2)	Mitte(CpH)-C(6)-C(10)	125.8
O(1)-H(1)	96		
O(2)-H(1A)	166.5		

Tab. 8.1: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] von Me_4CpCOOH im Kristall.

Standardabweichungen in Klammern.

Kristallographische Daten von (Me₄CpCOOH)Co(CO)₂ (**4**).

Empirical formula	C ₁₂ H ₁₃ CoO ₄
Formula weight	280.15
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2(1)/n (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 6.8325(8) Å α = 90°
	b = 11.2319(13) Å β = 95.120(2)°
	c = 15.7195(18) Å γ = 90°
Volume	1201.5(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.549 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.427 mm ⁻¹
F(000)	576
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.15 mm ³
θ range for data collection	2.23 to 28.27°
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 8, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique/ observed	12598 / 2945 / 1731 [R(int) = 0.0748]
Completeness to θ = 28.27	94.3%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2945 / 0 / 163
Goodness-of-fit on F ²	0.970
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0457, wR ₂ = 0.0967
R indices (all data)	R ₁ = 0.0969, wR ₂ = 0.1126
Largest diff. peak and hole	0.350 and -0.393 e/Å ³

Standardabweichung in Klammern

Kristallographische Daten von Cp*Ru[η⁶-toluol]Cl.

Messbedingungen: 20s/frame

Empirical formula	C ₁₇ H ₂₃ ClRu
Formula weight	363.87
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2(1)/n (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 8.1867(5) Å α = 90°
	b = 15.1254(9) Å β = 91.8960(10)°
	c = 14.5345(9) Å γ = 90°
Volume	1798.78(19) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.344 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.007 mm ⁻¹
F(000)	744
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.1 mm ³
θ range for data collection	1.94 to 28.31°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -20 ≤ k ≤ 20, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected / unique/ observed	19190 / 4411 / 3251 [R(int) = 0.0605]
Completeness to θ = 28.31	95.3%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4411 / 0 / 223
Goodness-of-fit on F ²	1.143
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0599, wR ₂ = 0.1833
R indices (all data)	R ₁ = 0.0868, wR ₂ = 0.2009
Largest diff. peak and hole	1.777 and -0.825 e/Å ³

Standardabweichung in Klammern

9. Literatur

- [1] E. Monflier, G. Fremy, Y. Castanet, A. Mortreux, *Angew. Chem.* **107** (1995) 2450.
- [2] S. Shimizu, S. Shirakawa, Y. Sasaki, C. Hirai, *Angew. Chem.* **112** (2000) 1313.
- [3] E. A. Karakhanov, Y. S. Kardasheva, E. A. Runova, V. A. Semernina, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **142** (1999) 339.
- [4] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **105** (1993) 1588.
- [5] E. G. Kuntz, *Chemtech* (1987) 570.
- [6] S. Paganelli, M. Zanchet, M. Marchetti, G. Mangano, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **157** (2000) 1.
- [7] D. M. Lynn, B. Mohr, R. H. Grubbs, L. M. Henling, M. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 6601.
- [8] M. Saoud, A. Romerosa, M. Peruzzini; *Organometallics* **19** (2000) 4005.
- [9] H. Tiltscher „Chemie in überkritischen fluiden Medien“.
- [10] J. Schön, N. Dahmen, H. Schmieder, E. Dinjus, „Process Design in Analytical Scale for the Recycling of Oil Contaminated Residues from Metal Cutting“, Proceedings, 20th International Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda, Italy (1998) 1.
- [11] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **99** (1999) 475.
- [12] T. Minowa, F. Zhen, T. Ogi, *J. Supercrit. Fluids* **13** (1998) 253.
- [13] R. L. Holliday, J. W. King, G. R. List, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 932.
- [14] S. Park, E. F. Gloyna, *Fuel* **76** (1997) 999.
- [15] E. F. Gloyna, L. Li, *Environ. Prog.* **14** (1995) 182.
- [16] M. H. Spritzer, D. A. Hazlebeck, K. W. Downey, *J. Energ. Mater.* **13** (1995) 185.
- [17] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1995).
- [18] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 2. Auflage, VCH Weinheim (1985).
- [19] „ASME Steam Tables“, 6th Edition, The American Society of Mechanical Engineers, New York, NY, USA (1992).
- [20] R. C. Weast, M. J. Astle, W. H. Beyer, „CRC Handbook of Chemistry and Physics“, 67th Edition, 3rd Printing, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA (1987).
- [21] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Science* **269** (1995) 1065.
- [22] E. U. Franck, *Pure and Applied Chemistry* **59** (1) (1987) 25.
- [23] M. Modell MODAR INC., *Environ. Sci. Technol.* **16**(10) (1982) 548A.

- [24] R. C. Crittendon, E. J. Parsons, *Organometallics* **13** (1994) 2587.
- [25] A. R. Katritzky, S. M. Allin, M. Siskin, *Acc. Chem. Res.* **29** (1996) 399.
- [26] J. An, L. Bagnell, T. Cablewski, C. R. Strauss, R. W. Trainor, *J. Org. Chem.* **62** (1997) 2505.
- [27] Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, *Angew. Chem.* **113** (2001) 216.
- [28] Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, *Angew. Chem.* **111** (1999) 3087.
- [29] Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 1908.
- [30] M. B. Korzenski, J. W. Kolis, *Tetrahedron Lett.* **38** (1997) 5611.
- [31] E. J. Parsons, *Chemtech* (1996) 30.
- [32] K. S. Jerome, E. J. Parsons, *Organometallics* **12** (1993) 2991.
- [33] H. Borwieck, O. Walter, E. Dinjus, J. Rebizant, *J. Organomet. Chem.* **570** (1998) 121.
- [34] H. Borwieck, *Dissertation Ruprecht-Carls-Universität Heidelberg* (1999).
- [35] J. Ke, B. Han, M. W. George, H. Yan, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 3661.
- [36] O. Roelen, Ger. Pat. 849,548 (1938); O. Roelen, *Chem. Zentr.* (1953) 927.
- [37] O. Roelen: „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939-1946“, in: K. Ziegler (ed.), „Präparative organische Chemie“, Vol. 36, Part I, 166, Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden (1948).
- [38] O. Roelen, *Angew. Chem.(A)* **60** (1948) 213.
- [39] E. Kuntz, Rhône Poulenc Industries, DE2627354 (1976).
- [40] J. Falbe, „Carbon Monoxide in Organic Synthesis“, Springer-Verlag, Berlin (1970).
- [41] P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi, „Reactions of Carbon Monoxide and Hydrogen with Olefinic Substrates: The Hydroformylation (oxo) – Reaction“, in: I. Wender, P. Pino (eds.), „Organic Synthesis via Metal Carbonyls II“, Vol. 36, 43, J. Wiley & Sons, New York (1977).
- [42] B. Cornils, W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **41** (1993) 544.
- [43] B. Cornils, R. Payer, K. C. Traenckner, *Hydrocarbon Process.* **54** (1975) 89.
- [44] R. L. Pruett, J. A. Smith, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 327.
- [45] W. A. Herrmann, *Hoechst High Chem Magazin* **13** (1992) 14.
- [46] W. Keim, *Chem. Ing. Tech.* **56** (1984) 850.
- [47] H. Bahrmann, H. Bach, „Oxo Synthesis“, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5th Edition, CD-ROM, WILEY-VCH, Weinheim, Germany (1997).

- [48] www.gwdg.de/~hroesky/tb/be1.htm
- [49] L. Kirch, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 3597.
- [50] I. Wender, S. Metlin, S. Ergun, H. W. Sternberg, H. Greenfield, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5401.
- [51] L. Kirch, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 4429.
- [52] W. Rupilius, M. Orchin, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 936.
- [53] Y. Takegami, Y. Watanabe, H. Masada, T. Mitsudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42** (1969) 206.
- [54] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 651.
- [55] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4023.
- [56] M. Orchin, *Acc. Of Chem. Res.* **14** (1981) 259.
- [57] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor.* (1968) 3133.
- [58] W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **109** (1997) 1074.
- [59] G. Yagupsky, C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor.* (1970) 1392.
- [60] C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor.* (1970) 2753.
- [61] J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *J. Catal.* **121** (1990) 327.
- [62] E. Wiebus, B. Cornils, *Chem.-Ing.-Tech.* **66** (1994) 916.
- [63] G. Süss-Fink, *Angew. Chem.* **106** (1994) 71.
- [64] M. E. Broussard, B. Juma, S. G. Train, W.-J. Peng, S. A. Laneman, G. G. Stanley, *Science* **260** (1993) 1784.
- [65] W.-J. Peng, S. G. Train, D. K. Howell, F. R. Fronczek, G. G. Stanley, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1996) 2607.
- [66] N. Sakai, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1994) 395.
- [67] K. Nozaki, T. Nanno, H. Takaya, *J. Organomet. Chem.* **527** (1997) 103.
- [68] N. Sakai, S. Mano, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 7033.
- [69] M. Kant, S. Bischoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 705.
- [70] T. Horiuchi, T. Ohta, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1996) 155.
- [71] R. Paciello, L. Siggel, M. Röper, *Angew. Chem.* **111** (1999) 2045.
- [72] G. Franciò, F. Faraone, W. Leitner, *Angew. Chem.* **112** (2000) 1486.
- [73] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **111** (1999) 349.

- [74] U. Nettekoven, P. C. J. Kamer, M. Widhalm, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **19** (2000) 4596.
- [75] A. C. Chen, L. Ren, A. Decken, C. M. Crudden, *Organometallics* **19** (2000) 3459.
- [76] S. Breeden, D. J. Cole-Hamilton, D. F. Foster, G. J. Schwarz, M. Wills, *Angew. Chem.* **112** (2000) 4272.
- [77] P. C. Ford, R. G. Rinker, C. Ungermann, R. M. Laine, V. Landis, S. A. Moya, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4595.
- [78] R. M. Laine, R. G. Rinker, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 252.
- [79] R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6451.
- [80] W. Hieber, H. Schulten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **232** (1937) 17.
- [81] W. Hieber, H. Duchatsch, *Chem. Ber.* **98** (1965) 1744.
- [82] A. J. Deeming, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* (1969) 443.
- [83] E. L. Meutteries, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1841.
- [84] D. J. Darensbourg, J. A. Froelich, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5940.
- [85] H. C. Clark, K. R. Dixon, W. J. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 1346.
- [86] H. W. Sternberg, I. Wender, R. A. Friedel, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 2717.
- [87] W. R. Pretzer, T. P. Kobylinski, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **333** (1980) 58.
- [88] I. Wender, H. W. Sternberg, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 1216.
- [89] A. Bortinger, P. J. Busse, M. Orchin, *J. Catal* **52** (1978) 385.
- [90] P. S. Braterman, B. S. Walker, T. H. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1977) 651.
- [91] L. H. Slaugh, R. D. Mullineaux, *J. Organomet. Chem.* **13** (1968) 469.
- [92] N. Topalsavoglu, *Dissertation* technische Hochschule Aachen (1980).
- [93] G. Natta, R. Ercoli, *Chim Ind. (Milan)* **34** (1952) 503.
- [94] G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano, *Chim Ind. (Milan)* **37** (1955) 6.
- [95] G. Natta, *Brennstoff-Chem.* **36** (1955) 176.
- [96] G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano, F. H. Barbieri, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 4049.
- [97] B. Heil, L. Markó, *Chem. Ber.* **101** (1968) 2209.
- [98] A. R. Manning, *J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor.* (1968) 1135.
- [99] J. M. Whitfield, S. F. Watkins, G. B. Tupper, W. H. Baddley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1977) 407.
- [100] A. Salvini, P. Frediani, S. Maggini, F. Piacenti, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **172** (2001) 127.

- [101] R. M. Laine, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **333** (1980) 124.
- [102] Ch. Elschenbroich, A. Sulzer, *Organometallics*, 3. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart (1990).
- [103] P. Kalck, P. Escaffre, F. Serein-Spirau, A. Thorez, *New J. Chem.* **12** (1988) 687.
- [104] F. Monteil, R. Queau, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.* **480** (1994) 177.
- [105] P. Kalck, M. Dessoudeix, S. Schwarz, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **143** (1999) 41.
- [106] P. Kalck, M. Dessoudeix, *Coord. Chem. Rev.* **190 - 192** (1999) 1185.
- [107] P. Kalck, R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 2780.
- [108] P. Kalck, Y. Peres, R. Queau, J. Molinier, P. Escaffre, E. L. de Oliveira, B. Peyrille, *J. Organomet. Chem.* **426** (1992) C16.
- [109] P. Kalck, F. Senocq, M. Siani, A. Thorez, *J. Organomet. Chem.* **350** (1988) 77.
- [110] P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **100** (2000) 2741.
- [111] A. Dedieu, *Transition Metal Hydrides*, VCH (1992).
- [112] J. H. Hardesty, J. B. Koerner, T. A. Albright, G.-Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 6055.
- [113] M. W. Haenel, S. Oevers, K. Angermund, W. C. Kaska, H.-J. Fan, M. B. Hall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 3596.
- [114] J. Scherer, G. Huttner, O. Walter, B. C. Janssen, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **129** (1996) 1603.
- [115] E. G. Thaler, K. Folting, K. G. Kaulton, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 2664.
- [116] N. H. Werstiuk, G. Timmins, *Can. J. Chem.* **63** (1985) 530.
- [117] T. Junk, W. J. Catallo, L. D. Civils, *J. Label. Compds. Radiopharm.* **XXXIX** (1997) 625.
- [118] G.T. Long, E. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 1431.
- [119] A. Salvini, P. Frediani, F. Piacenti, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **159** (2000) 185.
- [120] Y. R. S. Laxmi, J.-E. Bäckvall, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (2000) 611.
- [121] U. H. F. Bunz, L. Kloppenburg, *Angew. Chem.* **111** (1999) 503.
- [122] L. Kloppenburg, D. Song, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 7973.
- [123] A. Mortreux, M. Blanchard, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1974) 786.
- [124] H. C. M. Vosloo, J. A. K. du Plessis, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **133** (1998) 205.
- [125] E. Rüba, K. Mereiter, R. Schmid, V. N. Sapunov, K. Kirchner, H. Schottenberger, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 3948.
- [126] C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 1141.

- [127] V. Guerchais, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 783.
- [128] E. Rüba, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, H. Schottenberger, *J. Organomet. Chem.* **637** – **639** (2001) 70.
- [129] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **86** (1974) 651.
- [130] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 98.
- [131] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 3875.
- [132] J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **459** (1993) 185.
- [133] J. Feldman, J. S. Murdzek, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Organometallics* **8** (1989) 2260.
- [134] R. R. Schrock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 2541.
- [135] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 3974.
- [136] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 9858.
- [137] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **107** (1995) 2179.
- [138] Z. Wu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 5503.
- [139] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 100.
- [140] J. B. Alexander, D. S. La, D. R. Cefalo, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 4041.
- [141] D. S. La, J. B. Alexander, D. R. Cefalo, D. D. Graf, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 9720.
- [142] S. S. Zhu, D. R. Cefalo, D. S. La, J. Y. Jamieson, W. M. Davis, , A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 8251.
- [143] L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 8965.
- [144] M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 749.
- [145] A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **65** (2000) 2204.
- [146] A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 3236.
- [147] T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **111** (1999) 2573.
- [148] D. M. Lynn, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 3187.
- [149] K. J. Davis, D. Sinou, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **177** (2002) 173.

- [150] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **110** (1998) 2490.
- [151] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **112** (2000) 3140.
- [152] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 3887.
- [153] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 6543.
- [154] a) K. S. Chio, M. K. Park, B. H. Han, *J. Chem. Res., Synop.* **9** (1998) 2348; b) E. S. Johnson, G. J. Bailach, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 7685; c) A. van der Linden, C. J. Schaverien, N. Meijboom, C. Ganter, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 3008; d) P. Diversi, L. Ermini, G. Ingrosso, A. Lucherini, *J. Organomet. Chem.* **447** (1993) 291; e) P. M. Boorman, M. Wang, M. Parvez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **24** (1996) 4533; f) I. Amer, T. Bernstein, M. Eisen, J. Blum, K. P. C. Vollhardt, *J. Mol. Catal.* **60** (1990) 31d3; g) J. B. Hartung Jr., S. F. Pederen, *Organometallics* **9** (1990) 1414.
- [155] M. D. Rausch, R. A. Genetti, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 3888.
- [156] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1973) 280.
- [157] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Tetrahedron Lett.* **36** (1973) 3383.
- [158] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, R. Mynott, W. von Philipsborn, T. Egolf, *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) 231.
- [159] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1616.
- [160] H. Bönemann, W. Brijoux, *New Journal of Chemistry* **11** (1987) 549.
- [161] K. P. C. Vollhardt, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4998.
- [162] K. P. C. Vollhardt, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* **97** (1975) 283.
- [163] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **10** (1977) 1.
- [164] E. R. F. Gesing, J. P. Tane, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **92** (1980) 1057.
- [165] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 525.
- [166] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **95** (1983) 729.
- [167] R. Diercks, B. E. Eaton, S. Gürtzgen, S. Jalisatgi, A. J. Matzger, R. H. Radde, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 8247.
- [168] D. R. McAlister, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1666.
- [169] a) M. O. Albers, D. J. A. de Waal, D. C. Liles, D. J. Robinson, E. Singleton, M. B. Wiege, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1986) 1680; b) J.-U. Peters, S. Blechert, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1997) 1983; c) T. Naota, H. Takaya, S.-I. Murahashi, *Chem. Rev.* **98** (1998) 2599.
- [170] C. Ernst, O. Walter, E. Dinjus, S. Arzberger, H. Görls, *J. Prakt. Chem.* **341** (1999) 801.

- [171] C. Ernst, *Dissertation* Ruprecht-Carls-Universität Heidelberg (2002).
- [172] S. Flicker, *Diplomarbeit* Ruprecht-Carls-Universität Heidelberg (1999).
- [173] E. Karakhanov, Y. Kardasheva, A. Kirillov, A. Maximov, V. Predeina, E. Runova, *Macromolecular Symposia* (2000); 156 (IUPAC 8th International Symposium on Macromolecule-Metal Complexes (MMC-8 Tokyo) (1999).
- [174] M. Enders, G. Ludwig, H. Pritzkow, *Organometallics* **20** (2001) 829.
- [175] H. El Amouri, Y. Besace, J. Vaissermann, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* **515** (1996) 103.
- [176] J. Heck, J. Körnich, *J. Organomet. Chem.* **543** (1997) 153.
- [177] V. R. Thalladi, M. Nüsse, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 9227.
- [178] Y. Yamamoto, R. Ogawa, K. Itoh, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (2000) 549.
- [179] K. Matsuda, K. Itoh, *Organometallics* **12** (1993) 2221.
- [180] S. Top, J.-S. Lehn, P. Morel, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* **583** (1999) 63.
- [181] M. Hobi, O. Ruppert, V. Gramlich, A. Togni, *Organometallics* **16** (1997) 1384.
- [182] N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, *Chem. Lett.* (1984) 1161.
- [183] *SADABS*, Siemens Area Detector Absorption Correction Programme, Siemens (1997).
- [184] G. M. Sheldrick, *SHELX-97* Universität Göttingen (1997).
- [185] L. Zsolnai, *xpma, zortec* Universität Heidelberg (1997).

10. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Dinjus bedanken, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen und so für eine ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre sorgten.

Mein ganz besonderer Dank gilt Annette Janssen.

Bei Dr. Olaf Walter möchte ich mich für seine ausgezeichnete fachliche Unterstützung, die in vielen Gesprächen zahlreiche Ideen zur Überwindung präparativer Schwierigkeiten und Hindernisse lieferte, und für die Bestimmung der Röntgenstrukturen bedanken.

Auch würde ich mich gerne bei Heinz Kirschner für sein technisches Know-How und seine jeweils prompten apparativen Hilfestellungen bedanken.

Desweiteren möchte ich gerne Renate Will und Dr. Klaus Jay für die Aufnahme zahlreicher GC/MS-Spektren danken. Dr. Thomas Zevaco danke ich für die gemessenen NMR-Spektren sowie für die umfassende Betreuung bei allen auftretenden Problemen. Danke an Gilbert Zwick für die massenspektroskopischen Untersuchungen. Doreen Neumann danke ich für die Verwaltung der Laborausrüstung und die Bestellungen von Chemikalien.

Martin Ahlmann danke ich für die (oft kontroversen) Diskussionen, die mir für das präparative Arbeiten sehr von Nutzen waren, und für unsere langjährige Freundschaft.

Zuletzt möchte ich mich besonders bei Elena Hauer, Dr. Andrea Kögel, Dieter Lang und Piotr Makarczyk für die gute Stimmung am Arbeitsplatz bedanken.