

# Metallorganische Aspekte der Fischer-Tropsch-Synthese

Von Wolfgang A. Herrmann\*

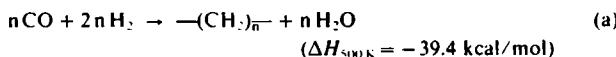
In memoriam Roland Pettit

Die Fischer-Tropsch-Synthese gehört zu den vielseitig anwendbaren, eine breite Produktpalette ergebenden großtechnischen Verfahren und bietet seit Jahrzehnten die attraktivste Möglichkeit zur Nutzung der Kohlevorkommen für flüssige Heiz- und Kraftstoffe. Das denkbar einfache Reaktionsprinzip – katalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid – führt generell auch zu einfachen, seit der Ölkrise der siebziger Jahre als Chemierohstoffe besonders erwünschten Kohlenwasserstoffen (z. B. kurzkettigen Olefinen), doch scheitert deren großtechnische, volkswirtschaftlich dringend erforderliche Gewinnung bisher noch an der äußerst geringen Selektivität des herkömmlichen Fischer-Tropsch-Prozesses. Zur Lösung dieses Problems ist die aktuelle Forschung nicht nur auf die Optimierung alter sowie die Entwicklung neuer Katalysator-Systeme ausgerichtet, sondern befaßt sich zunehmend auch mit reaktionsmechanistischen Fragen. Im vorliegenden Aufsatz werden an typischen Modellreaktionen die Grundzüge der Synthesegas-Chemie aus der Sicht des Organometall-Chemikers erörtert und mit den bisher üblichen Anschauungen über den Ablauf der Fischer-Tropsch-Synthese verglichen. Ungewöhnliche und grundlegende, innerhalb der Fischer-Tropsch-Chemie erforschte Verbindungsklassen werden auf ihre Bedeutung für den Aufbau von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff geprüft. Hierbei zeigt sich, daß der bereits von Franz Fischer und Hans Tropsch in Betracht gezogene Carbido/Methylen-Mechanismus die Primärschritte der reduktiven Oligomerisierung von Kohlenmonoxid am besten beschreibt.

## 1. Einleitung

Neben der Olefin-Metathese<sup>[1]</sup> zählt die vielseitig anwendbare und verfahrenstechnisch seit Jahrzehnten praktikable Fischer-Tropsch-Synthese<sup>[2-4]</sup> neuerdings auch zu den attraktivsten und ergiebigsten Forschungsgebieten der Organometallchemie. Gelten die mechanistischen Prinzipien der Oxo-Synthese seit geraumer Zeit als geklärt<sup>[5]</sup> und haben die Modellstudien zum Ablauf der Olefin-Metathese mit den Arbeiten von Casey, Katz, Grubbs und Schrock soeben einen Höhepunkt erreicht, so sind die mechanistischen Teilschritte der katalytischen Hydrierung von Kohlenmonoxid heftig umstritten geblieben.

Formal folgt die Fischer-Tropsch-Synthese der auf den ersten Blick trivial erscheinenden idealisierten Bruttogleichung (a)



und führt in exothermer Reaktion zu einer bunten Palette von geradkettigen Alkanen, Alkenen, Alkoholen, Aldehyden, Säuren, Estern sowie von Arenen. Das hochselektive Union-Carbide-Verfahren zur Rhodium- und Ruthenium-katalysierten Ethylenglycol-Synthese<sup>[6]</sup> sowie die bevorzugt Nickel-katalysierte Methan-Bildung aus Synthesegas („CO Methanation Reaction“)<sup>[7]</sup> sind erwähnenswerte Spezialfälle der CO-Hydrierung, doch weiß man bisher nicht, ob

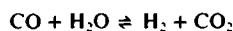
sie einheitlichen Reaktionssequenzen folgen. Umfassende mechanistische Vorschläge zum katalytischen Aufbau der Fischer-Tropsch-Produkte sind besonders deshalb mit hohem Risiko belastet, weil die klassische, durch geringe Produktselektivität gekennzeichnete Synthese üblicherweise an alkalierten Eisen- und Cobalt-haltigen Schmelz- oder Fällungskatalysatoren in *heterogener* Phase stattfindet und eine verwirrende Zahl von Parallel- und Folgereaktionen einzuschließen scheint. Das Produktspektrum wird praktisch immer von der Aliphaten- und  $\alpha$ -Olefin-Reihe beherrscht, läßt sich aber durch geringfügige Modifikation der Druck- und Temperaturparameter, des Katalysators und seiner Vorbehandlung einschließlich der Promotor-Dotierung sowie verfahrenstechnischer Parameter innerhalb weiter Grenzen variieren. So entstehen nach Pichler mit speziellen Ruthenium-Katalysatoren bei hohem Druck (bis 2000 bar) und relativ niedriger Temperatur hochschmelzende, geradkettige, mit Ziegler-Polyethylen weitgehend identische Paraffine („Polymethylene“), deren mittlere Molekulargewichte bis 240 000 ansteigen, während sich an Rhodium-Kontakten niedermolekulare sauerstoffhaltige Produkte bilden<sup>[2a,b]</sup>. Der Mobil-Prozeß nutzt die Synthesegasreaktion an  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Kontakten (Hochdruck) sowie an Cu-haltigen Katalysatoren (Mitteldruck) zur Synthese von Methanol, das anschließend mit zeolithischen Trägerkontakten in Kohlenwasserstoffe aus dem Bereich der Benzin-Faktionen umgewandelt wird. Besonders empfindlich sprechen Aktivität und Selektivität auf den Alkalisierungsgrad des Katalysators an, da hierdurch die Chemisorption der Reaktanden sowie die Geschwindigkeiten aller CO-verbrauchenden Reaktionen (CO-Reduktion, Wassergasgleichgewicht, Carbid-Bildung etc.) erhöht werden. Schließlich wirkt sich auch die über das *Wassergasgleichgewicht*<sup>[4b]</sup>

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

Neue Anschrift:

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50



( $\Delta H_{500\text{K}} = -9.5 \text{ kcal/mol}$ )

gesteuerte Zusammensetzung des aus Kohle erhaltenen Synthesegases ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ) sowohl auf die Natur als auch auf die Molekulargewichtsverteilung der Produkte aus.

## 2. Heutige Zielsetzungen der Fischer-Tropsch-Synthese

Die Ölkrise der siebziger Jahre hat mit der daraus resultierenden Notwendigkeit zur Entwicklung alternativer Verfahren für die wirtschaftlich rentable Gewinnung von Chemierohstoffen das Selektivitätsziel der Fischer-Tropsch-Synthese völlig verändert: Hatte man früher die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren nach dem „Verflüssigungsgrad“ als Maß für die Bildung flüssiger Kraftstoffe aus Synthesegas beurteilt, so ist man heute insbesondere an der Herstellung von Produkten mit möglichst enger Bandbreite interessiert (z. B. kurzkettige Olefine als Syntheserohstoffe,  $C_5$ - bis  $C_{11}$ -Olefine für die Weiterverarbeitung zu Weichmacher-Alkoholen,  $C_9$ - und  $C_{10}$ -Aliphaten als Waschmittelrohstoffe). Eine Abschätzung der Wirtschaftlichkeit ergab, daß sich die Mineralölprodukte in der Bundesrepublik Deutschland gegenwärtig nicht vollständig durch Kohlenwasserstoffe aus Synthesegas ersetzen lassen. Einerseits erbringen kurz-, mittel- und langkettige Alkene als Chemierohstoffe viel höhere Erlöse als Kraft- und Heizstoffe, zum anderen entspräche der Bedarf an Steinkohle (4t pro 1t Primärprodukt, d.h.  $600 \cdot 10^6 \text{ t}$  pro Jahr) der sechs- bis siebenfachen Fördermenge. Die Fischer-Tropsch-Synthese wird also nur dann erfolgreich mit der Petrochemie konkurrieren können, wenn die Prozeßselektivität erheblich verbessert wird, Erdöl weiterhin knapp bleibt und Kohle billiger als Öl ist. Die beiden letzten Forderungen sind an anderen Standorten (Südafrika, Australien) bereits erfüllt. Somit muß sich die „neue Generation“ der Fischer-Tropsch-Synthese durch hohe Selektivität auszeichnen, um dem jeweiligen Bedarf an Grundchemikalien mit einer gewissen Flexibilität angepaßt werden zu können. Es herrscht heute Einmütigkeit darüber, daß der Entwicklung neuer Katalysatortypen zunächst die größte Aufmerksamkeit zu widmen ist. Wegen der umfangreichen prozeßtechnologischen Kenntnisse über die klassische Fischer-Tropsch-Synthese wird man zwar weiterhin im wesentlichen die alkalierten heterogenen Kontakte benutzen, gleichzeitig aber auch die Entwicklung löslicher Katalysatoren<sup>[1]</sup> mit ihrer Möglichkeit zur selektiven Produktsteuerung anstreben. In Reichweite gerückt ist dieses Ziel, seit die in diesem Aufsatz diskutierten metallinduzierten Modellreaktionen zur Synthesegas-Chemie nicht nur zu neuen Verbindungsklassen geführt, sondern auch die Kenntnisse über die elementaren Schritte der Kohlenmonoxid-Hydrierung grundlegend erweitert haben.

## 3. Randbedingungen für Reaktionsmechanismen

Jeder in Frage kommende Mechanismus für die Fischer-Tropsch-Synthese muß folgende Randbedingungen erfüllen: 1) Die Reaktion gehorcht dem Formalismus einer Polymerisationskinetik mit Schulz-Flory-Verteilung der Mo-

lekulargewichte. 2)  $\alpha$ -Olefine sowie Alkohole treten als Primärprodukte auf; die erhaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe sind nach  $^{14}\text{C}$ -Markierungsstudien<sup>[2b, 9]</sup> auf die vom eigentlichen Kettenaufbau-Prozeß abgekoppelte konsekutive Olefin-Hydrierung zurückzuführen.  $\alpha$ -Olefine werden daneben aber ebenso wie Alkohole und Aldehyde auch in wachsende Ketten inkorporiert. Aliphaten beteiligen sich nicht mehr an Sekundärreaktionen. 3) Die Kettenabbruchreaktionen inaktivieren die wirksamen Katalatorzentren nicht, denn die Kettenwachstumsgeschwindigkeit bleibt in der Regel über Wochen konstant. 4) Der Aufbau von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas nach Gl. (a) läuft auf eine Reduktion von CO zu  $\text{CH}_2$ -Bausteinen unter Bildung von Wasser (!) hinaus.

## 4. Der Carbid/Methylen-Mechanismus

Fischer und Tropsch hatten bereits in einer ihrer ersten Veröffentlichungen die CO-Hydrierung als „Polymerisation von Methylen-Gruppen“ angesehen und Oberflächen-Carbid-Spezies als unmittelbare Vorläufer der  $\text{CH}_2$ -Gruppen formuliert<sup>[10a]</sup>. Seit der Entdeckung und vollständigen Charakterisierung von stabilen Übergangsmetall-Methylen-Komplexen mit endständigen<sup>[11, 12]</sup> und brückengebundenen  $\text{CH}_2$ -Funktionen<sup>[13, 14]</sup> (Fig. 1) ist diese Vorstellung durch elegante Experimente wiederbelebt worden.

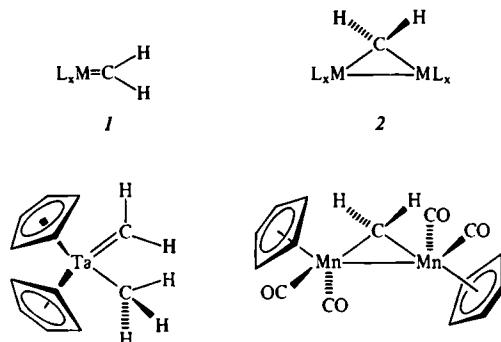
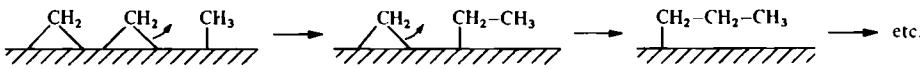


Fig. 1. Typische Methylen-Komplexe vom Typ 1 mit endständigen und vom Typ 2 mit brückengebundenen Methylen-Liganden. Der einkernige Tantal-Komplex ist durch selektive Deprotonierung der kationischen Vorstufe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CH}_3)]^+$  zugänglich [11, 12], während sich die Methylen-Brücke des zweikernigen Mangan-Komplexes mit Diazomethan aufbauen läßt [13, 14].

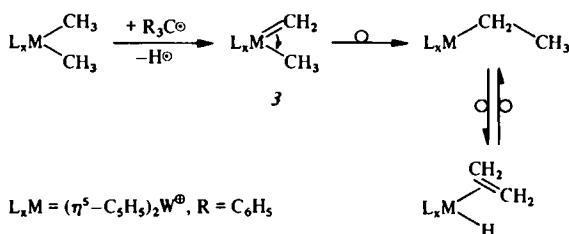
So hat man Ni-, Co- und Ru-Katalysatoren durch Boudouard-Disproportionierung von  $^{13}\text{CO}$  mit markiertem Kohlenstoff dotiert und anschließend unter Fischer-Tropsch(F.T.)-Bedingungen einem  $^{12}\text{CO}/\text{H}_2$ -Gemisch zugesetzt. Das Produktgemisch besteht überwiegend aus  $^{13}\text{CH}_4$  sowie Kohlenwasserstoffen, die mehrere (!)  $^{13}\text{C}$ -Atome im gleichen Molekül enthalten<sup>[10b]</sup>. Weitere Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß Kohlenmonoxid an F.T.-Katalysatoren in einem raschen Schritt durch dissoziative Chemisorption Carbid-Spezies ergibt, die mit  $\text{H}_2$  zu den sauerstofffreien  $\text{CH}_x$ -Bausteinen reagieren ( $x = 1-3$ ) und auf diese Weise für das Kettenwachstum sorgen (Schema 1)<sup>[10b]</sup>. Nicht unerwähnt soll bleiben, daß an Oberflächen gebundene  $\text{CH}_2$ -Gruppen auch in konkurrierende Olefin-Metatheseprozesse eingreifen können<sup>[1, 10b]</sup>. Die Carbidie-



Schema 1.

nung des Katalysator-Systems unter realen F.T.-Bedingungen ist im übrigen seit langem bekannt<sup>[2a]</sup>. Die in Schema 1 zur Polymerisation führende Methylen-Insertion in Metall-Methyl-Bindungen konnte soeben in der stöchiometrischen Modellreaktion des elektrophilen CH<sub>2</sub>-Komplexes 3 durch Markierungsexperimente reaktionsmechanistisch verifiziert werden<sup>[15a]</sup>. Die Thermolyse-Produkte des zwei-

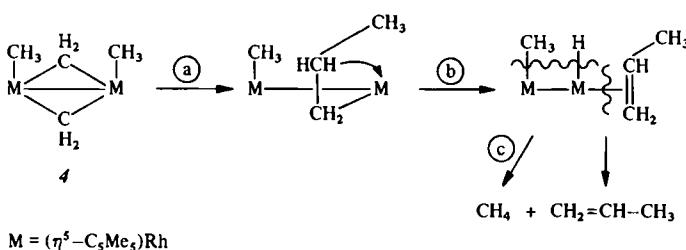
Methylen-Brücken an Oberflächen sollen nach jüngsten HMO-Rechnungen nicht wie in 2 tetraedrisch, sondern planar koordiniert sein<sup>[23a]</sup>, während sie sich in isolierbaren Zweikernkomplexen unabhängig vom simultanen Vorliegen einer zusätzlichen Metall-Metall-Bindung stets in verzerrt tetraedrischer Umgebung befinden<sup>[14]</sup>.



kernigen  $\mu$ -Methylen/-methyl-Komplexes 4 bestätigen die Methylen-Insertion eindrucksvoll<sup>[15b]</sup>: Das *cis*-Isomer ergibt bei 350 °C übersichtlich Methan (48%), Ethylen (20%), Ethan (2%) sowie Propen (30%); Propan und C<sub>4+</sub>-Kohlenwasserstoffe treten nur in Spuren auf, Cyclopropan wird

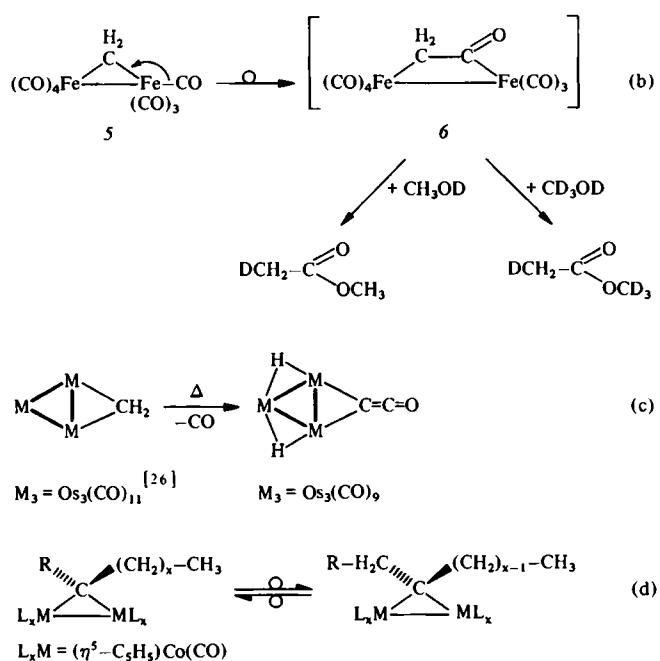
#### 4.1. Dimetallacyclopropane

Dimetallacyclopropane 2 sind die einfachsten denkbaren Modellverbindungen für Versuche zur Simulation der Chemie oberflächensorbierter Methylen- oder Alkyliden-Spezies. Strukturchemisch und spektroskopisch bestens untersucht, zeichnen sie sich durch eine besonders hohe Tendenz zur Inkorporierung von Olefinen (→ Olefin-Homologisierung) und Acetylen-Derivaten<sup>[14b]</sup> sowie eine ausgeprägte Reaktivität gegenüber Wasserstoff (→ Methan)<sup>[14b]</sup> und Protonensäuren (→  $\mu$ -Methylidin-Komplexe)<sup>[14b]</sup> aus. Für die interessante Bildung von Methylacetat (80%) bei der Umsetzung des  $\mu$ -Methylenidieisen-Komplexes 5 mit Methanol wird eine  $\mu,\eta^2$ -Keten-Zwischenstufe 6 (CO-Insertion) gemäß Gl. (b) postuliert<sup>[17a]</sup>; über den Verbleib der Komplexfragmente ist nichts bekannt. Möglicherweise bietet diese Reaktion einen Ansatzpunkt zum besseren Verständnis der katalytischen *Alkohol-Homologisierung*.



Schema 2. a) - c) siehe Text.

nicht beobachtet. Parallelexperimente schließen eine Beteiligung der  $\pi$ -gebundenen C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>-Liganden am Aufbau der Kohlenwasserstoffe aus. Besonders wichtig erscheint der Hinweis auf die Dominanz von Propen über Propan –  $\alpha$ -Olefine sind Primärprodukte der F.T.-Synthese! Der thermische Abbau des Zweikern-Systems 4 ist folglich am treffendsten durch Schema 2 zu beschreiben: Neben einer einleitenden zweifachen CH<sub>2</sub>-Insertion (a) (CC-Verknüpfung) umfaßt es die beiden wohl auch unter realen F.T.-Bedingungen wichtigsten Terminierungsschritte der kinetisch besonders begünstigten  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung (b) sowie der Alkyl/Wasserstoff-Eliminierung (c) (→ Alkane; hier: Methan) von zwei Metall-Zentren. Dieser letzte Schritt geht mit der Freisetzung des Olefins (hier: Propen) einher. Bis( $\mu$ -alkylen)-Komplexe ohne zusätzliche Alkyl-Liganden ergeben bei der Thermolyse in der Regel nur die auf Carben-Dimerisierung zurückzuführenden Olefine<sup>[15c]</sup>. Der Koordinationstyp der CH<sub>2</sub>-Spezies an Oberflächen (1 oder 2) bleibt unklar, da selbst diskrete Metall-Komplexe sowohl terminale als auch verbrückende Methylen-Liganden enthalten können<sup>[16]</sup>. C-Atome von

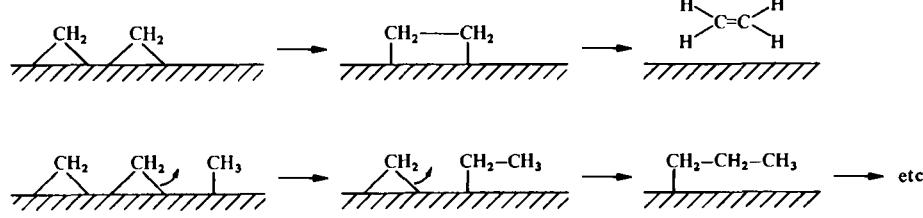


Auch die soeben beobachtete Carbonylierung einer Methylen-Brücke zur Ketenyldien-Funktion [Gl. (c)] ist in diesem Zusammenhang erwähnenswert<sup>[17b]</sup>. Falls jüngste Berichte über die mechanistisch noch ungeklärte Wanderung von M–M-Einheiten entlang der Kohlenstoffkette [Gl. (d)] zutreffen<sup>[17c]</sup>, so bietet dieser Prozeß ein weiteres Mo-

dell für die Isomerisierung mobiler Alkylen-Spezies an Metallocerflächen<sup>[18]</sup>. Über das Gleichgewicht (d) sollen stets die Methylen-Brücken vom Typ  $[R(CH_2)_x + CH]$  mit nur *einem* Substituenten erreichbar sein<sup>[17c]</sup>. Die Eliminierung einer Alkylen-Spezies von den Metallzentren wird nach Modellstudien durch  $\beta$ -Wasserstoff-Übertragung ( $\rightarrow$  Olefine) stark begünstigt, tritt aber ansonsten weit hinter die Decarbonylierung zurück, falls das Molekül gleichzeitig CO-Liganden aufweist<sup>[14]</sup>.

Die überzeugendste Stütze des Carbid/Methylen-Mechanismus ergab sich bei einer detaillierten Untersuchung der unter anderem durch Fischer-Tropsch-Katalysatoren induzierten Zersetzung von gasförmigem Diazomethan<sup>[10c]</sup>. An Ni-, Pd-, Fe-, Co-, Ru- und Cu-Oberflächen bilden sich zwischen 25 und 200 °C unter Normaldruck ausschließlich Ethylen und Stickstoff. In Abwesenheit anderer Reaktionspartner erfolgt also nur Dimerisierung der oberflächen-sorbierten  $CH_2$ -Fragmente (Schema 3, oben), nicht aber deren Polymerisation. Ein  $H_2/CH_2N_2$ -Gemisch hingegen ergibt an Co-, Fe- und Ru-Katalysatoren eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffen (im wesentlichen lineare Alkane und Olefine) mit der Isomeren- und Molekulargewichtsverteilung der typischen Fischer-Tropsch-Reaktionen! Diese in Figur 2 illustrierten Ergebnisse legen für die unter vergleichbaren Bedingungen ablaufenden  $H_2/CH_2N_2$ - und  $H_2/CO$ -Reaktionen den gemeinsamen Polymerisationsmechanismus nach Schema 3 (unten) nahe. Voraussetzung hierfür ist neben der CO-Aktivierung ( $\rightarrow$  Carbid  $\rightarrow$  Methylen) auch die dissoziative Chemisorption von  $H_2$ ; ist die Katalysator-Oberfläche hierzu nicht fähig (z. B. Kupfer), so beobachtet man keine F.T.-Reaktion mehr: Erwartungsgemäß führt die  $CH_2N_2$ -Zersetzung an solchen Katalysatoren selbst in Anwesenheit von  $H_2$  nur zu Ethylen<sup>[10c]</sup>. Die durch Einwirkung von  $H_2$  (ca. 12 bar, Benzol, 60 °C) auf den isolierbaren Modellkomplex ( $\mu\text{-}CH_2\text{)}Fe_2(\text{CO})_8$ ) hervorgerufene  $CH_4$ -Bildung<sup>[19a]</sup> widerspricht diesem Mechanismus nicht, da Monomethylen-Systeme keine repetierende  $CH_2$ -Insertion ermöglichen. Auch die selektive Bildung von Ethylen bei der Reduktion von koordiniertem Kohlenmonoxid mit  $AlH_3$ <sup>[19b]</sup> ist vermutlich den in Gl. (e) formulierten Methylen-Komplexen zuzuschreiben: So ergibt  $Cr(\text{CO})_6$  auch mit einem großen  $AlH_3$ -Überschuß in rascher Reaktion (15 min, 22 °C) ausschließlich (95%) Ethylen; erst beim Ansäuern mit  $H_2SO_4$  entstehen zusätzlich Methan und Ethan.

In Einklang mit dem Kettenaufbauformalismus von Schema 3 (unten) ist schließlich die Beobachtung, daß die Produktgase der Fischer-Tropsch-Synthese an mehreren Katalysatoren genau so zusammengesetzt sind wie die Kohlenwasserstoff-Gemische, die bei der Säurezersetzung der Katalysatoren nach dem Synthesebetrieb erhalten wurden<sup>[19c]</sup>.



Schema 3.

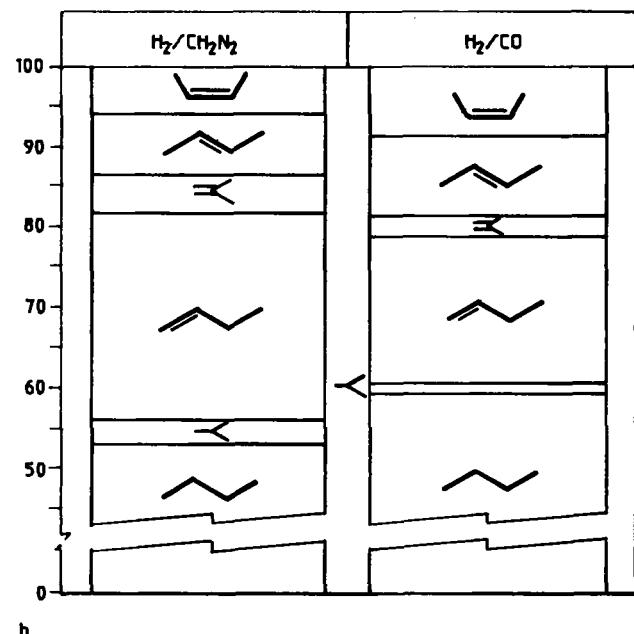
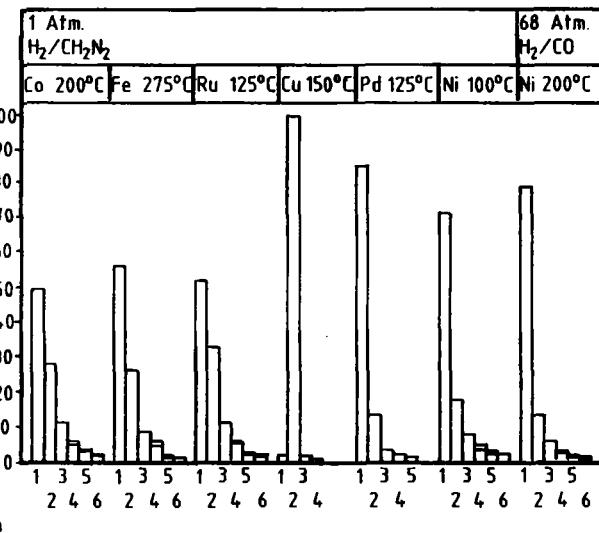
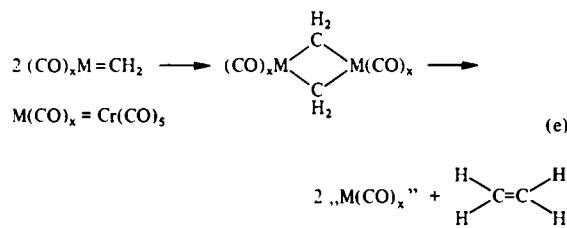


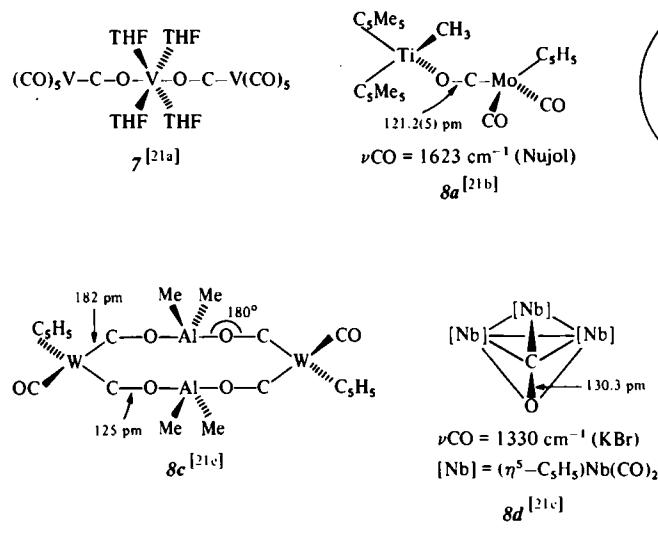
Fig. 2. a) Molekulargewichtsverteilung der an F.T.-Katalysatoren aus  $H_2/CH_2N_2$  sowie  $H_2/CO$  gebildeten Kohlenwasserstoff-Fraktionen. Alkane und Olefine sind entsprechend ihrer Kettenlänge (Abszisse) gemeinsam aufgeführt. Der von der Null-Linie ausgehende Block stellt den Anteil an linearen Kohlenwasserstoffen dar, während die oberen Abschnitte repräsentieren sind. Ordinate: Gew.-%. b) Vergleich der aus  $H_2/CH_2N_2$  sowie  $H_2/CO$  erhaltenen  $C_4$ -Kohlenwasserstoff-Fraktionen (39% Cobalt/Kieselgur-Katalysator, 210 °C, 1 bar). Ordinate: Gew.-% (nach [10c]).

#### 4.2. Carbid-Cluster

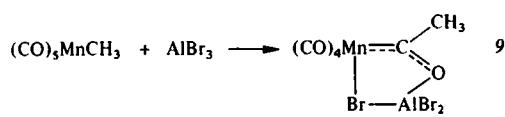
Der metallinduzierte Zerfall von Kohlenmonoxid unter Bildung von Cluster-Komplexen mit „nackten“ C-Atomen



als Liganden ist in der Organometallchemie heute keine Kuriosität mehr. Der Weg zum Bruch der C—O-Bindung dürfte besonders an Metallocerflächen durch die Koordination *beider* Atome geeignet werden<sup>[20]</sup>, wie sie in einer Reihe strukturchemisch wohlstabilisierter Mehrkernkomplexe (z. B. 7 und 8; THF = Tetrahydrofuran)<sup>[21]</sup> nachgewiesen ist. Die  $\eta^2,\mu_3$ -Komplexierung im Niob-Cluster 8d führt zu extremer Vergrößerung des C—O-Abstandes (ca. 130 pm)<sup>[21c]</sup>. Am Beispiel des Ytterbium(III)-Komplexes 8e zeigt sich der oxophile Charakter von Lanthanoid-Elementen. Auch hier ist die C—O-Bindung der Carbonyl-Brücke im Vergleich zur herkömmlichen Komplexierungsform deutlich geschwächt<sup>[21f]</sup>.



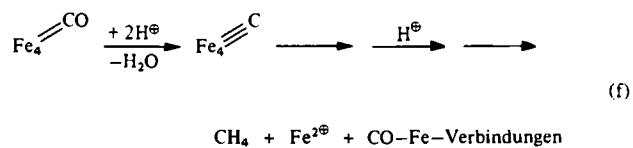
Neben der O-Komplexierung ist seit den grundlegenden Arbeiten von Shriver et al. auch der aktivierende Effekt von Lewis-Säuren gut untersucht<sup>[22a,b]</sup>. So erhöht der Zusatz von Aluminiumtribromid die Geschwindigkeit der intramolekularen Methylgruppen-Wanderung um Größen-



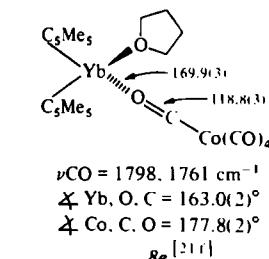
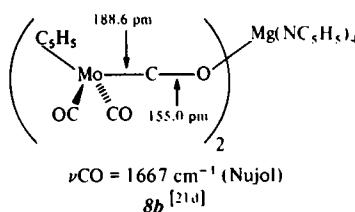
ordnungen, wobei die „ambiphile“ Lewis-Säure im Röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Produkt 9 durch eine Halogenid-Funktion nicht nur die bei der Umlagerung freigewordene Koordinationsstelle am Übergangsmetall stabilisiert, sondern mit dem elektronenarmen Aluminium-Atom auch die basische Acetyl-Funktion komplexiert. Ähnliche Wirkung wie AlBr<sub>3</sub> in Lösung zeigen Alu-

minumoxid-Oberflächen auf die Geschwindigkeit des Methylen-Carbonyl-Transfers<sup>[23]</sup>.

Mit Brønsted-Säuren ließ sich ein anionischer Carbonyl-Komplex unter CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-Entwicklung glatt abbauen [Gl. (f)]. Durch [<sup>2</sup>H]-Markierung ist sichergestellt, daß der Methan-Wasserstoff aus der zugesetzten Säure stammt<sup>[22c]</sup>. Entsprechend geben schon bei tiefen Temperaturen die Ein- und Zweikernkomplexe ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Fe(CO)<sub>2</sub>Li und Mg[ $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ]Fe(CO)<sub>2</sub>·x THF infolge  $\eta^2(\text{C},\text{O})$ -Koordina-

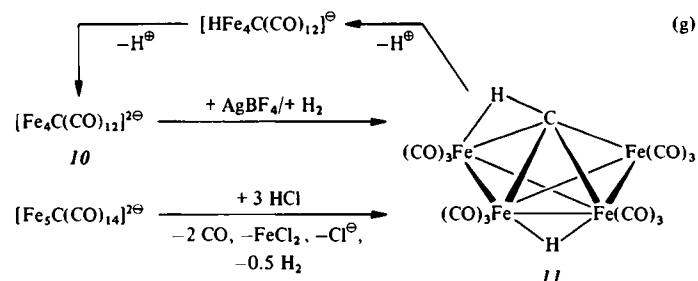


tion Methan, Ethylen und Ethan frei, für deren Bildung kationische Fe=CH<sub>2</sub>-Spezies diskutiert werden<sup>[22d]</sup>. Die Kohlenwasserstoff-Ausbeuten solcher Reaktionen sind jedoch häufig gering, was die Plausibilität vorgeschlagener Mechanismen verringert. Unter diesem Aspekt sollten stark oxophile Zentren die Carbid-Bildung begünstigen,

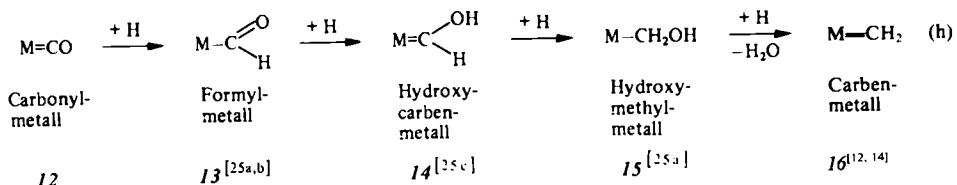


doch sind gerade die hierfür in Frage kommenden Metalle der 4. und 5. Nebengruppe einer Fischer-Tropsch-Synthese merkwürdigerweise eher hinderlich.

Muetterties hat unlängst übersichtliche Synthesemethoden für Carbid-Komplexe entwickelt<sup>[23]</sup> und darüber hinaus gezeigt<sup>[24a]</sup>, daß strukturell exponierte, vierfach koordinierte anionische Carbid-C-Atome mit H<sub>2</sub> unter oxidieren-



den Bedingungen komplexierte CH-Funktionen ergeben [Gl. (g)] und somit als Schlüsselspezies beim Aufbau von CH<sub>2</sub>-Einheiten aus CO in Betracht zu ziehen sind. Alternativ kann eine CH-Bindung durch Protonierung geknüpft werden [Gl. (g)]. Rascher Wasserstoff-Austausch zwischen der CH- und der FeH-Funktion lässt die Bedeutung solcher Prozesse an Metalloberflächen erahnen. Die im stabilen „butterfly“-Molekül 11 (siehe Fig. 3) nachgewiesene  $\eta^2$ -



CH-Dreizentrenbindung<sup>[24a,b]</sup> scheint im übrigen der energetisch günstigsten Form der Methylidin-Komplexierung an gewissen Metalloberflächen nahezukommen<sup>[24c]</sup> und

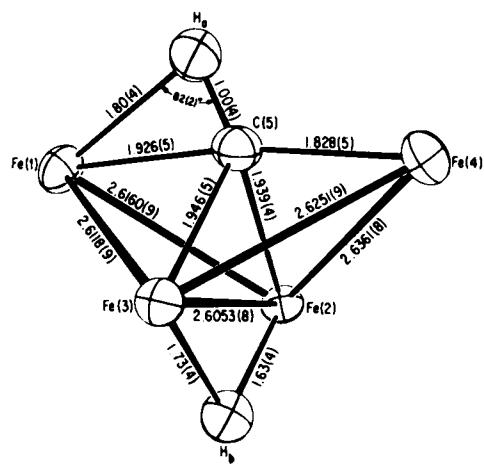
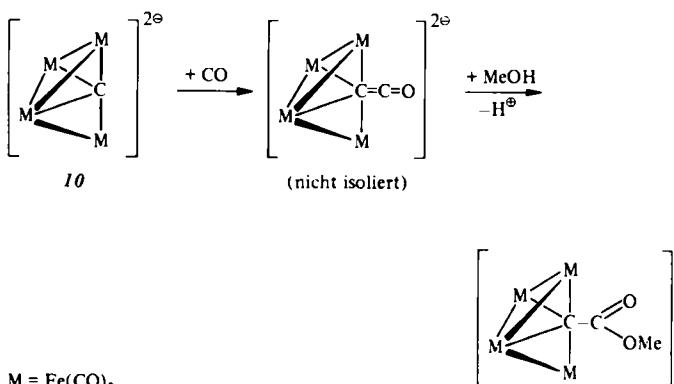


Fig. 3. Strukturausschnitt aus dem  $\mu_4,\eta^2$ -Methylidin-Cluster 11. Die Carbonyl-Liganden sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen; Bindungslängen in pm (nach [24b]; Reproduktion mit Genehmigung der American Chemical Society).

unterstreicht daneben die Bedeutung von M-H-Wechselwirkungen in Katalyseprozessen. Neben der oxidativen

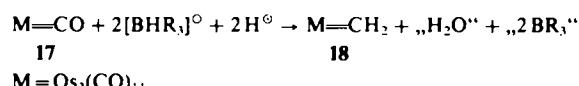


Addition von H<sub>2</sub> bieten Carbid-Cluster (wie 10) auch die Möglichkeit der Carbonylierung<sup>[24d]</sup>.

### 4.3. Schrittweise CO-Hydrierung

Einen alternativen, seit langem diskutierten Zugang zu Methylen-Funktionen eröffnet die *schrittweise* Hydrierung von (in 12 Metall-koordiniertem) Kohlenmonoxid, wobei in der Reaktionsfolge (h) plausible, präparativ als ein- und mehrkernige Komplexe realisierbare Strukturtypen 13–15<sup>[12, 14, 25]</sup> durchlaufen werden sollten. Ausgehend vom

dreikernigen Carbonylosmium-Komplex **17** konnte durch konsekutive, die Bruttogleichung



beschreibende H<sup>-</sup>/H<sup>+</sup>-Reaktionen die lückenlose Sequenz **12-16** durch Spektroskopie und [<sup>2</sup>H]-Markierung wahrscheinlich gemacht werden<sup>[26]</sup>. Von besonderer Bedeutung ist hierbei der Befund, daß der *hybridische* Wasserstoff des Reduktionsmittels K[BH(O—i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>] in der Methylen-Funktion von **18** erscheint, während die nachträglich zugesetzte Phosphorsäure (H<sup>+</sup>) für die Ablösung des Carbonyl-Sauerstoffatoms notwendig ist. Hiermit in Einklang bleibt die Bildung des Methylen-Clusters **18** aus, wenn diese Reagentien dem Carbonyl-Komplex **17** in umgekehrter Reihenfolge zugesetzt werden. Der intermediär durch H<sup>-</sup>-Addition erzeugte anionische Formyl-Komplex Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>[C(=O)H]<sup>-</sup> (Typ **13**) wurde am <sup>1</sup>H-NMR-Signal bei  $\delta = 16.0$  sowie an einer intensiven νCO-Bande bei 1577 cm<sup>-1</sup> erkannt<sup>[26]</sup>.

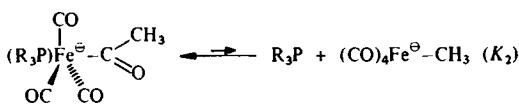
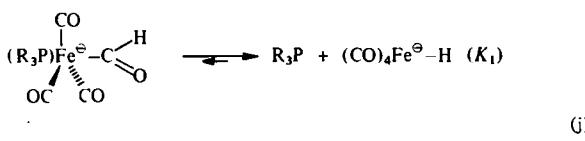
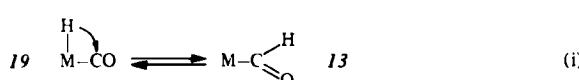
#### 4.4. Formyl-Komplexe

Ein- und mehrkernige Komplexe mit maximal zwei  $\eta^1$ -gebundenen Formyl-Funktionen sind seit den umfangreichen Arbeiten von *Casey*<sup>[25a]</sup> und *Gladysz*<sup>[25b]</sup> durch Reduktion der entsprechenden kationischen oder neutralen Carbonylmetall-Vorstufen mit handelsüblichen Hydrid-Reagentien bequem und in großer Zahl zugänglich und auch strukturchemisch wohluntersucht.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch lassen sich Formyl-Funktionen typischerweise durch Tieffeld-Signale im Bereich  $\delta > 10$  einwandfrei nachweisen. Komplexanionen dieses Typs sind chemisch durch eine ausgeprägte Hydrid-Reaktivität gekennzeichnet: So eignet sich der gut untersuchte Eisen-Komplex  $[\text{L}(\text{CO})_3\text{Fe}|\text{C}(=\text{O})\text{H}]^-$  [ $\text{L} = \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ] nicht nur zur glatten Reduktion von 2-Butanon zu 2-Butanol (92%), sondern auch zum Hydrid-Transfer auf neutrale Fischer-Carbene oder Carbonylmetall-Verbindungen, z. B.  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  bzw.  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ <sup>[25a]</sup>. Reaktivitätsstudien legen ferner die Beteiligung der Oxycarben-Struktur  $\text{M}=\text{C}(\text{O}^-)\text{H}$  am Grundzustand anionischer Formylmetall-Systeme nahe. In Abwesenheit geeigneter Reaktions-

onspartner dominiert die für neutrale Formyl-Komplexe typische irreversible Decarbonylierung, wobei nach dem Schema  $M-C(=O)H \rightarrow M-H + CO$  in meist guten Ausbeuten die Metallhydrid-Derivate entstehen<sup>[25a,b]</sup>. An Metallformyl-Funktionen beobachtet man gelegentlich auch intermolekulare Disproportionierung im Sinne einer Claisen-Tischtschenko-Reaktion. So zerfällt der neutrale Formylmangan-Komplex *mer*-(CO)<sub>3</sub>[P(OMe)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Mn[C(=O)H] oberhalb 0°C unter CO<sub>2</sub>- sowie CO-Entwicklung und ergibt dabei das einkernige, bereits bekannte Methyl-Derivat *mer*-(CO)<sub>3</sub>[P(OMe)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>MnCH<sub>3</sub> (40%) sowie den zweikernigen Komplex Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>[P(OMe)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> (8%). Mit dieser Beobachtung konnten Berke et al. erstmals nachweisen, daß ein Aktionsweg von komplexgebundenen Formyl- zu Methyl-Gruppen grundsätzlich gangbar ist<sup>[25d]</sup>.

#### 4.5. Das Formyl/Hydrido(carbonyl)-Gleichgewicht

Die Knüpfung der ersten C—H-Bindung ist von entscheidender Bedeutung bei der stufenweisen, d. h. nicht-dissoziativen CO-Reduktion. Obwohl man das Formyl/Hydrido(carbonyl)-Gleichgewicht (i) als Analogiesfall des wohltabuierten, vollständig reversiblen Acetyl/Hydrido(methyl)-Systems<sup>[35]</sup> seit Jahren für die Erklärung kinetischer Daten der CO-Substitution von Carbonyl(hydrido)metall-Verbindungen heranzieht, verstärkten neuere Beobachtungen an isolierbaren Formyl-Komplexen den Verdacht, daß die Umlagerung 19→13 aus thermodynamischen Gründen nicht in nennenswertem Ausmaß stattfindet. Für die mit isolierbaren Formyl- und Acetyl-Komplexen durchgeföhrten Modellreaktionen [Gl. (j)] wurde nämlich ein Gleichgewichtsverhältnis  $K_1/K_2 > 10^5$  ermittelt, woraus für die kinetisch mäßig stabile Formylspezies eine dem analogen Acetylkomplex um Größenordnungen unterlegene thermodynamische Stabilität folgt. Während somit verständlicherweise sowohl die Decarbonylierung (Abschnitt 4.4) als auch die Formyl→Hydrido(carbonyl)-Re-

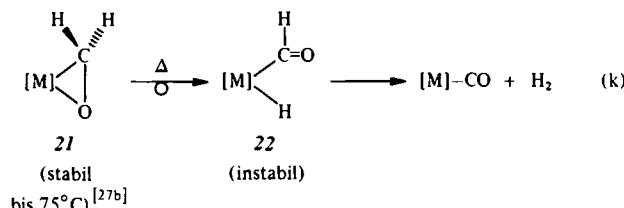
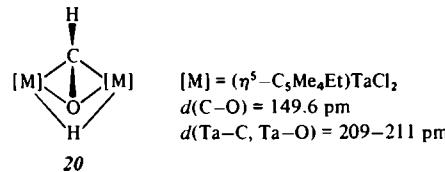


$$K_1 = \frac{[R_3P] [(CO)_4Fe^{\ominus} - H]}{[(R_3P)(CO)_3Fe^{\ominus} - C(=O)H]} ; \quad K_2 = \frac{[R_3P] [(CO)_4Fe^{\ominus} - CH_3]}{[(R_3P)(CO)_3Fe^{\ominus} - C(=O)CH_3]}$$

aktion 13→19 praktisch immer präparativ realisierbar sind, hat man die umgekehrte, in Gl. (i) formulierte „CO-Insertion“ (19→13) noch nie beobachtet. Die stark von-einander abweichenden Gleichgewichtslagen in Gl. (j)

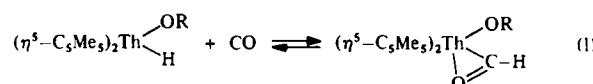
dürften darauf zurückzuführen sein, daß die M—H-Bindung um 20–30 kcal/mol stabiler als die M—CH<sub>3</sub>-Bindung ist.

Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß eine zusätzliche Koordination des Formyl-Sauerstoffatoms [vgl. 20-22, Gl. (k)]<sup>[27a, b]</sup> an Heterogen-Katalysatoren die Formyl-Bildung gemäß Gl. (i) begünstigt, denn Lewis-Säure-Effekte dieser Art beschleunigen auch die formal analoge intra-



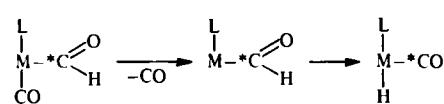
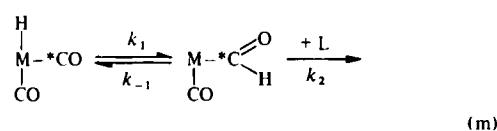
$$[M] = Os(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$$

molekulare Methylgruppen-Wanderung ( $\text{CH}_3-\text{M}-\text{CO}$  →  $\text{M}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ ) in homogenen sowie heterogenen Systemen um Größenordnungen (siehe Abschnitt 4.2). So entstammt der Röntgen-strukturanalytisch charakterisierte  $\mu,\eta^2$ -Formyl-Komplex **20** der Einwirkung von CO auf die zweikernige Hydrido-Vorstufe  $\{(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{TaCl}_2\}_2(\text{H})_2^{[27a]}$ ; das Gleichgewicht (**1**) wurde IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen<sup>[27c]</sup>. Auch die Destabilisierung der  $\text{M}-\text{CO}$ -Bindung durch d<sup>0</sup>-Metalle sollte zur Bevorzugung von **13** beitragen [Gl. (i)].



R = 1-*tert*-Butyl-2,2-dimethylpropyl oder 2,6-Di-*tert*-butylphenyl

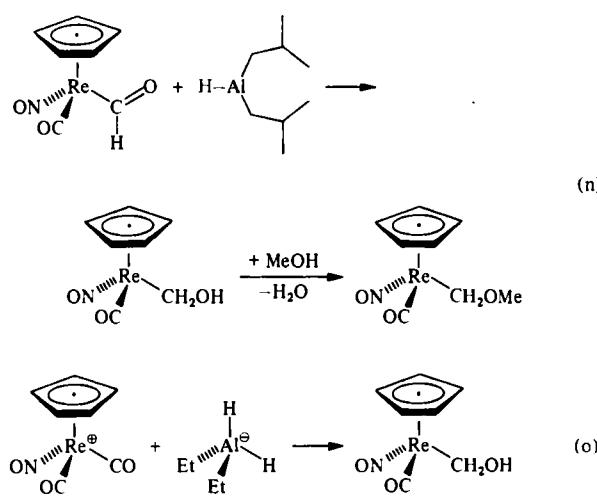
Mehrere Autoren haben in einem soeben erschienenen Kommentar<sup>[27d]</sup> zur bekannteren äußerst rasch verlaufenden CO-Substitution in anionischen, neutralen sowie kationischen Carbonyl(hydrido)metall-Komplexen [z. B. HMn(CO)<sub>5</sub>] darauf hingewiesen, daß gerade die kinetische Charakteristik solcher Reaktionen auf nur *geringe* Konzentrationen der Formylmetall-Zwischenstufen [Gl. (m)] angewiesen ist. Frühere Beobachtungen von *Basolo*, *Heck* und *Brown* sowie die Reaktivität von H<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>Ru(CO)<sub>4</sub> und ihren Derivaten legen die Ansicht nahe, daß gerade die thermodynamische Instabilität der Formyl-Stufe eine notwendige Voraussetzung für die der Substitution folgende irreversible Reaktion vom Typ 13 → 19 ist<sup>[27d]</sup>. Ungeklärt bleibt die Frage nach der Realisierbarkeit des Gleichgewichts (i) an Katalysator-Oberflächen.



$\text{L}$  = Phosphan oder Phosphit,  $\text{M}$  = z. B.  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  oder  $\text{HFe}(\text{CO})_3$

#### 4.6. Hydroxymethyl-, Methoxymethyl-, Methoxy- und Hydroxycarbene-Komplexe

Durch weitere Reduktion von Formyl-Komplexen ist der Weg zu Hydroxymethyl-Derivaten prinzipiell offen. So beschreiben Casey et al. die übersichtlich verlaufende, durch das potente Hydrid-Transfer-Reagens Diisobutyl-aluminiumhydrid bewerkstelligte Reaktion (n). Hydroxymethyl-Liganden sind präparativ jedoch meist übersichtlicher durch direkte Umsetzung der entsprechenden Carbonyl-Verbindungen mit Hydrid-Derivaten wie  $\text{BH}_3$  und  $[\text{H}_2\text{AlEt}_2]^-$  zugänglich [Gl. (o)]<sup>[25a,b]</sup>. Eine hervorstechende

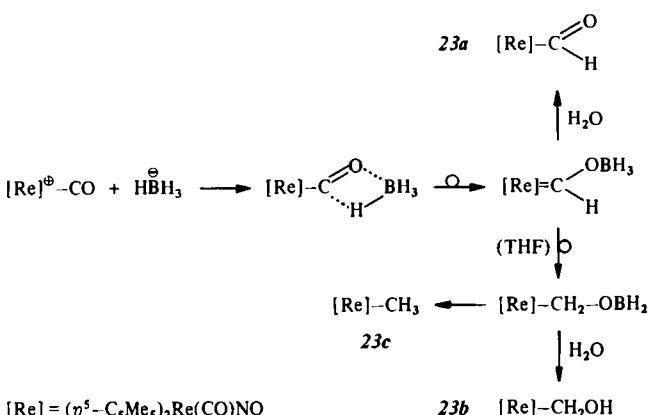


Eigenschaft der Hydroxymethyl-Komplexe ist ihre Reaktion mit Methanol zu Methoxymethyl-Derivaten [Gl. (n)]<sup>[25a]</sup>.

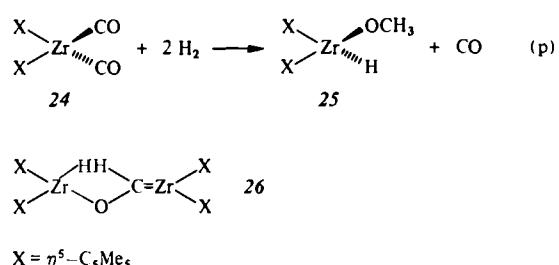
Als Musterbeispiel für die schrittweise Reduktion von koordiniertem CO zu isolierbaren Formyl-, Hydroxymethyl- sowie Methyl-Liganden 23a-c haben Sweet und Graham die Umsetzung des Komplexkations  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}(\text{CO})_2\text{NO}]^+$  mit  $\text{NaBH}_4$  in THF/ $\text{H}_2\text{O}$  vorgestellt und mechanistisch interpretiert<sup>[29a]</sup>. Unter ähnlichen Bedingungen wurden in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Lösungsmittels, der Reaktionsdauer sowie der Reaktionstemperatur aus dem entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplex schon früher die Analoga von 23a-c in überraschend hohen Ausbeuten (bis 95%) erhalten<sup>[29b]</sup>.

Unter Änderung des koordinierenden Atoms im Liganden verlief die erste stöchiometrische Hydrierung von komplexiertem Kohlenmonoxid in homogener Phase [Gl. (p)]. Mechanistisch ist diese Reaktion nicht geklärt, doch gibt sie ein überzeugendes Beispiel für die ausgeprägte

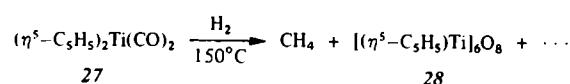
Oxophilie von elektronenarmen Übergangsmetallen [hier:  $\text{Zr}^{II}$ ] sowie für den betont *hydridischen* Charakter



( $\text{M}^{6+} - \text{H}^{6-}$ ) von deren Hydrido-Derivaten [hier:  $(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrH}_2$  oder  $(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\text{CO})\text{H}_2$ ]. Falls die Um-



wandlung 24  $\rightarrow$  25 wirklich intermolekular verläuft, sind Zirconiumoxycarbene-Zwischenstufen 26 wahrscheinlich, wie man sie bei der Umsetzung von  $(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrH}_2$  mit  $\text{W}(\text{CO})_6$  in Substanz isoliert hat<sup>[30a]</sup>. Mit der Bildung des strukturchemisch charakterisierten sechskernigen Oxo-Komplexes 28<sup>[30c]</sup> geht die Reduktion der Carbonyltitan-Verbindung 27 mit  $\text{H}_2$  zu *Methan* einher<sup>[30b]</sup>. Labinger et



al. haben die Nucleophilie  $\text{H}_2\text{O}$ -resistenter Hydridoniob-Komplexe [z. B.  $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}_3$ ] zur Reduktion elektrophiler Carbonylmetall-Verbindungen  $\text{M}(\text{CO})_n$  genutzt<sup>[31a,b]</sup> und dabei in gewissen Fällen [z. B.  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , 2 h,  $45^\circ\text{C}$ ] selektive Alkan-Bildung beobachtet; Markierungsexperimente zeigen das Auftreten von Ethylen als primärer Komponente an, die anschließend katalytisch zu Ethan hydriert wird<sup>[31a]</sup>. Die auch hier spektroskopisch nachgewiesenen zweikernigen Primärprodukte vom Typ 29 eröffnen jedoch die Möglichkeit zur Reaktionsverzweigung [Gl. (q)], was häufig zu stabilen  $\mu$ -Hydrido-Komplexen 30 führt (Fig. 4)<sup>[31b-d]</sup>. Naturgemäß erweisen sich CO-Reduktionen mit Hydridoübergangsmetall-Komplexen als viel komplizierter als Reduktionen mit den in ihrer Reduktionskraft meist ebenbürtigen Hydriden der Hauptgruppenelemente (z. B. Red-Al®, K-Selectride etc.), doch eignen sich letztere wegen ihrer extremen Hydrolyseneigung nur für stöchiometrische Reaktionen.

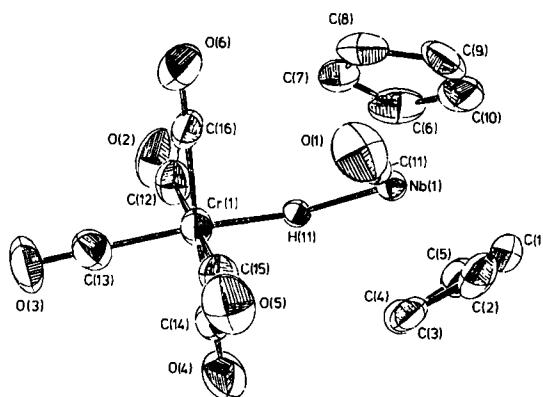
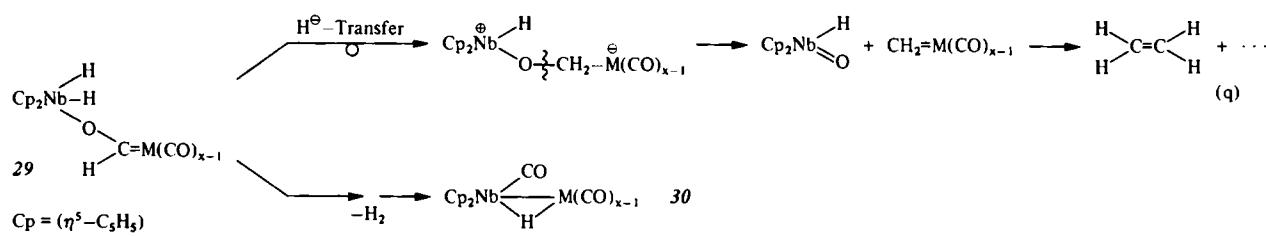
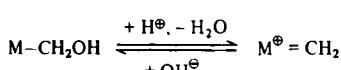
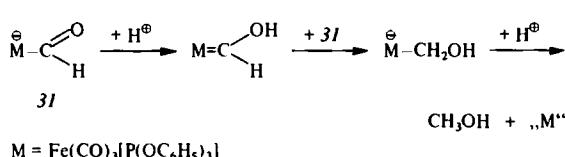


Fig. 4. Molekülstruktur des  $\mu$ -Hydrido-Komplexes ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>Nb(CO)<sub>2</sub>H—Cr(CO)<sub>3</sub> (Typ 30), der durch gemeinsame Photolyse von ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>NbH<sub>3</sub> und Cr(CO)<sub>6</sub> als stabiles Endprodukt zugänglich ist. Die Bildung solcher Verbindungen kann durch eine auf Wasserstoffwanderung zurückzuführende Nioboxycarben-Zwischenstufe (Typ 29) erklärt werden. — Ausgewählte Moleküldaten: Nb(1)—Cr(1) 345.3(2), Cr(1)—H(11) 118.2(102), Nb(1)—H(11) 182.4(99) pm; Cr(1), H(11), Nb(1) 137.4(54) $^\circ$ ;  $R_{\text{in}} = 0.045$ ,  $R_{\text{unw}} = 0.077$  (W. A. Herrmann, M. L. Ziegler et al., unveröffentlichte Ergebnisse 1980/1981).

Methylen-Komplexe  $M^+ = CH_2$  sind mit den Hydroxy-methyl-Vorstufen über das Säure/Base-Gleichgewicht



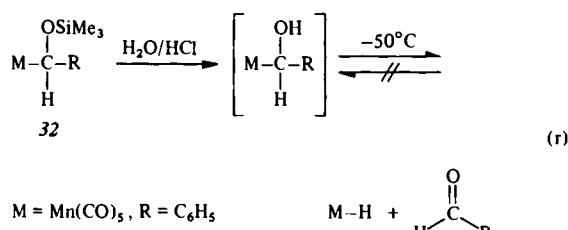
verknüpft. Hydroxycarben-Komplexe werden möglicherweise bei der Protonierung anionischer Formyl-Derivate wie 31 nach



durchlaufen, doch ist hier die primäre Bildung von Formaldehyd sowie dessen Reduktion mit dem Hydrid-Donor **31** nicht auszuschließen<sup>[32]</sup>. Das Auftreten von freiem Formaldehyd unter realen F.T.-Bedingungen wird häufig ausdrücklich nicht in Betracht gezogen<sup>[33]</sup>, doch gibt es massenspektroskopische Hinweise für seine Beteiligung an den Primärprodukten<sup>[33a]</sup>. Für  $\alpha$ -Hydroxylalkyl-Komplexe kann nach einer neueren Arbeit über die Protodesilylierung von **32** auch der irreversible Abbau zu freiem Aldehyd sowie dem Metallhydrid erwartet werden [G]. (r)]<sup>[34]</sup>.

Soeben wird berichtet, daß freier Formaldehyd in metallkatalysierten Cannizzaro-Reaktionen als Hydrid-Donor

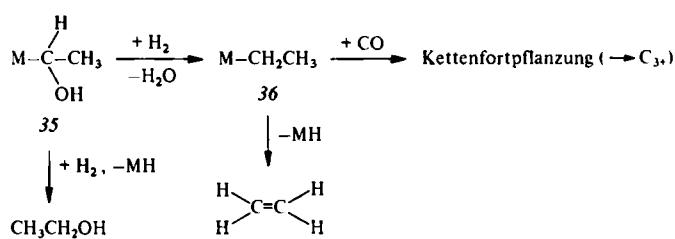
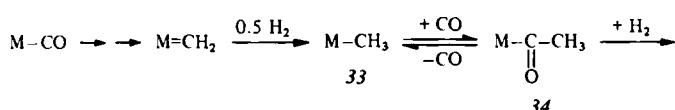
gegenüber Ketonen oder höheren Aldehyden unter Bildung der entsprechenden Alkohole fungieren kann<sup>[33b]</sup>. Ein Gemisch aus Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol (1.0 : 0.10 : 0.15 : 0.03) tritt bei der durch Zirconocendi-



chlorid katalysierten reduktiven CO-Oligomerisation in Gegenwart von Diisobutylaluminiumhydrid auf<sup>[33c]</sup>. Auch Octacarbonyldicobalt gilt als schwacher Katalysator für die Methanol-Bildung aus Synthesegas, doch sind hier für akzeptable Ausbeuten drastische Reaktionsbedingungen erforderlich (300 bar, 200 °C)<sup>[33d]</sup>.

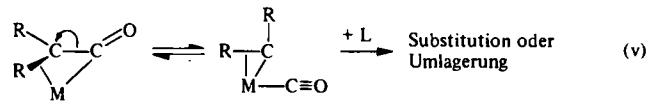
## 5. Der CO-Insertionsmechanismus

Der populärste, nach dem heutigen Stand des Wissens aber vermutlich bestenfalls den Aufbau der sauerstoffhaltigen F.T.-Produkte beherrschende Mechanismus beruht auf der „CO-Insertion“<sup>[15]</sup> in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung als fundamentalem Kettenaufbauschritt (Alkyl-Wanderung)<sup>[2b, 3a]</sup>. Die erste M—CH<sub>3</sub>-Gruppe 33 kommt nach diesen Vorstellungen durch Reduktion eines metallfixierten Formyl-Bausteins zustande, wie sie im Prinzip aus Gl. (h) hervorgeht. Die nachfolgende Reduktion der so gebil-

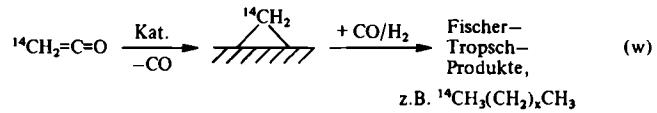


deten Acetyl- zur Ethyl-Einheit ist als Schlüsselreaktion auf dem Weg zur konsekutiven CO-Einschiebung anzusehen. Ist die Decarbonylierung 34 → 33 schneller als der Al-

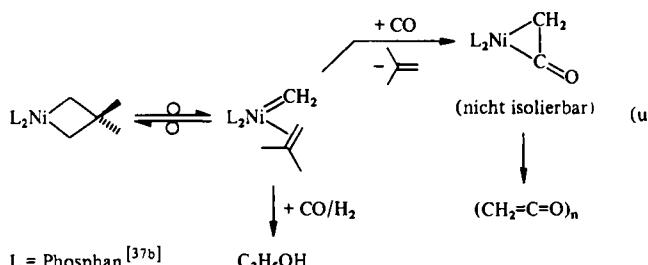
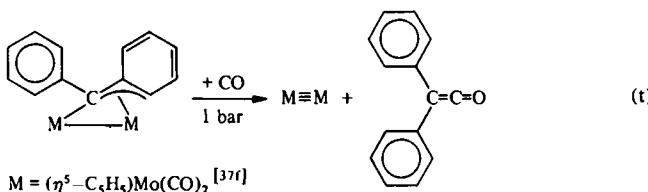
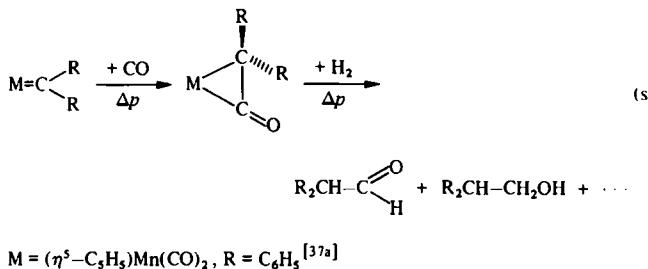
kyltransfer, so bilden sich keine Aufbauprodukte. Wesentlich in dieser Schrittsfolge ist die Reduktion der  $\alpha$ -Hydroxyalkyl-Zwischenstufen (z. B. 35) zu Alkoholen unter Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung sowie die mit dem Kettenaufbau erfolgreich konkurrierende  $\beta$ -Wasserstoff-Abstraktion auf der Alkyl-Stufe (z. B. 36) zu  $\alpha$ -Olefinen. Die Alkohol-Bildung könnte aber auch von Metall-Carben-Spezies ausgehen, für deren einkernige Modellsysteme neben der hydrogenolytischen Ablösung der Carben-Bausteine<sup>[36]</sup> auch die CO-Addition nachgewiesen ist [Gl. (s)–(u)]<sup>[37a,b,f]</sup>. Die CO-Addition ergibt primär die ent-



$M = Fe(CO)_3$ ,  $R = C_6H_5$



Produkten durch CO-Insertion in oberflächensorbierte Alkyliden-Brücken wurde bereits erwähnt (Abschnitt 4.1).



sprechenden, teils in Substanz isolierbaren, strukturchemisch wohlcharakterisierten Keten-Komplexe (vgl. Fig. 5)<sup>[37a]</sup>. Entscheidend für den Ablauf der Reaktion (u) ist das auch bei Platin nachgewiesene Metallacyclobutan/Metall-Olefin-Methylen-Gleichgewicht<sup>[37b]</sup>. An mehrfach metallverankerten Ketenen gefundener intramolekularer CO-Austausch legt den reversiblen Bruch einer Keten-CC-Bindung in der Komplexsphäre gemäß Gl. (v) nahe (Fig. 6)<sup>[37c]</sup>. Demnach könnten sich auch oberflächensorbierte Ketene am Kettenaufbau beteiligen. Erinnert sei in diesem Zusammenhang, daß der Einbau des Methylen-Fragments von Keten in die Fischer-Tropsch-Produkte seit langem bekannt ist [Gl. (w)]<sup>[35a]</sup>.

Alternativ gelingt der Aufbau von Keten-Funktionen durch Carben-Transfer auf Carbonylmétall-Verbindungen<sup>[37c]</sup>. Der Syntheseschritt 34 → 36 ist am Beispiel der Reduktion von einkernigen Acetyleneisen- und -ruthenium-Komplexen mit Boran verifiziert worden und könnte damit prinzipiell auch in Katalysecyclen stattfinden<sup>[37d]</sup>. Die Möglichkeit der selektiven Bildung von sauerstoffhaltigen

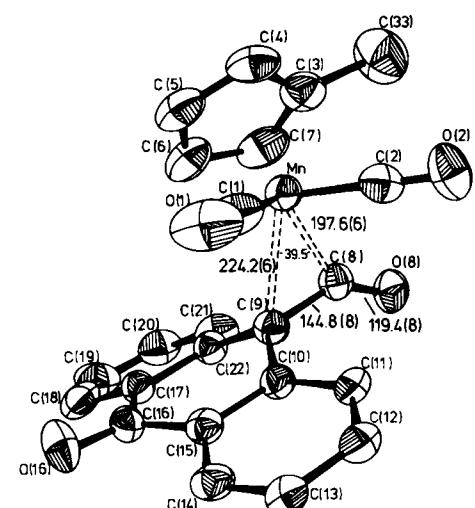


Fig. 5. Molekülstruktur des durch metallinduzierten Carben-Transfer auf eine Mangan-CO-Funktion erhaltenen Keten-Derivats Dicarbonyl( $\eta^2$ -10-carbonyl-9-anthron)( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)mangan [37e] (Bindungsängen in pm, Winkel in Grad).

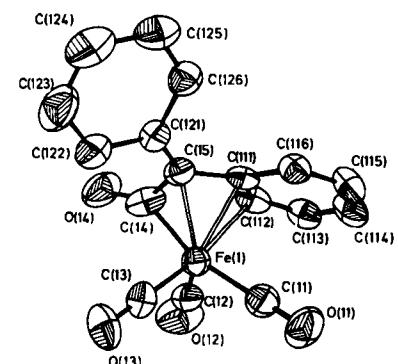
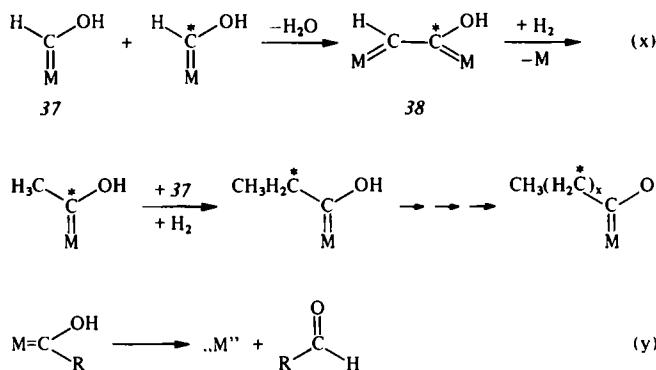


Fig. 6. Molekülstruktur des  $\eta^1:\eta^2$ -Diphenylketen-Komplexes  $[(C_6H_5)_2C=C=O]Fe(CO)_4$ . Durch Markierungs- und Kreuzungsexperimente wurde der intramolekulare Bruch der durch Komplexbildung aktivierten C(14)—C(15)-Bindung nachgewiesen [37c].

## 6. Der Hydroxycarbon-Mechanismus

Nach einem Vorschlag von Storch et al.<sup>[2c,38]</sup>, der von Kölbel et al.<sup>[39]</sup> wieder aufgegriffen wurde, findet der Kettenaufbau durch intermolekulare („multisite“-)Kondensationsreaktionen von Hydroxycarbon-Spezies (aus Formyl-Vorstufen) statt. Leider ist in der Organometallchemie über

die Reaktivität der meist sehr instabilen Hydroxycarben-Komplexe bisher wenig bekannt, so daß derzeit nicht zu ermessen ist, ob die vorgeschlagene Kettenaufbaussequenz [Gl. (x)] wirklich in Betracht kommt. Als starkes Argument für das Auftreten „enolischer“ Primärkomplexe hat man unter anderem Befunde von Untersuchungen über den Einbau von Alkoholen und Aldehyden in die F.T.-Produkte angeführt<sup>[2a]</sup>, doch sollte zumindest bei homogenen Modellsystemen der selektiven Hydrierung der Dicarben-Brücke von **38** an nur einer M=C-Bindung Skepsis entgegengebracht werden. Ferner ist für Hydroxycarben-Oberflächenkomplexe der bekannte Zerfall unter 1,2-Wasserstoffverschiebung bei gleichzeitiger Bildung der freien Aldehyde [Gl. (y)] zu erwarten<sup>[25c, 40]</sup>. Es ist nicht sicher, ob



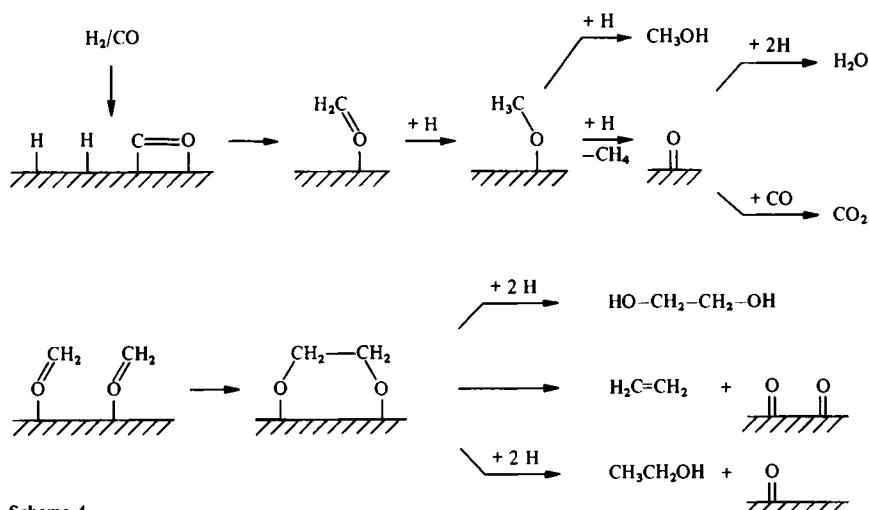
diese Reaktion im Sinne eines  $d^n \rightarrow d^{n-2} \rightarrow d^n$ -Prozesses eine Hydrido(acyl)-Zwischenstufe ( $d^{n-2}$ ) einschließt.

schenksweise Stütze für den mechanistischen Eintritt von Aldehyden in die Fischer-Tropsch-Synthese und ermöglichen zudem ein elegantes Syntheseverfahren für Hydroxycarben-Komplexe, deren Zahl bisher stark begrenzt ist – beides eine Herausforderung an den Organometall-Chemiker!

Die Brauchbarkeit des Hydroxycarben- oder Hydroxymethylen-Modells [Gl. (x)] läßt sich aber auch an der Realisierbarkeit der in Gl. (z) skizzierten Terminierungsschritte prüfen: Keine der beiden Abbaureaktionen hat man ausgehend von isolierbaren Hydroxycarben-Komplexen **39** nachvollziehen können, doch liegt dies vielleicht an der koordinativen Sättigung der verfügbaren Substrate. Mehrkernige, durch Hydroxyalkyliden-Bausteine verbrückte Systeme mit leicht eliminierbaren Stützliganden könnten das Bild grundlegend ändern.

## 7. Der Oxid-Mechanismus

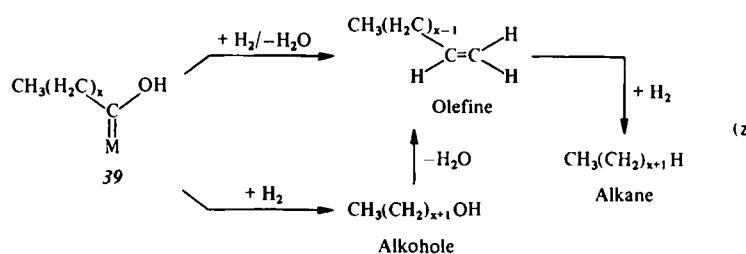
Der jüngste, erst im August 1981 von R. S. Sapienza (Brookhaven National Laboratory) bekanntgegebene „Oxid-Mechanismus“ der Fischer-Tropsch-Synthese<sup>[42]</sup> hat den schwerwiegenden Nachteil, daß er spekulativ und durch Modellsysteme nicht gestützt ist. Das Konzept dieses Vorschlags besteht darin, daß die Kettenaufbauschritte an der Metalloxid-Oberfläche vollzogen werden, ohne daß die zu verknüpfenden C-Atome mit den Metallzentren in Berührung kommen. So glaubt man insbesondere, daß primär gebildeter Formaldehyd nur über das Sau-



Schema 4.

Modellreaktionen für die Umkehrung von Gl. (y) sind bis heute unbekannt, doch böten gerade sie die wün-

derstoffatom an der Katalysator-Oberfläche verankert ist. Nach dieser Anschaufung steuert die Stabilität der M—O-

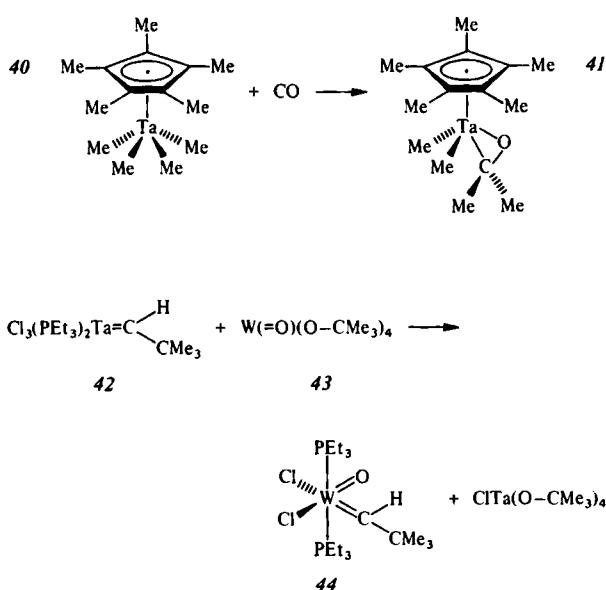


Bindungen entscheidend das Produktbild (Schema 4): Nach der Reduktion bzw. Kupplung der Formaldehyd-Gruppen bilden sich Kohlenwasserstoffe (starke M—O-Bindungen) oder sauerstoffhaltige Produkte (schwache M—O-Bindungen). Es ist gewiß unbestritten, daß der Aufbau oxidischer Oberflächenschichten die Produktbildung nachhaltig beeinflußt, doch ist die Ausklammerung von Reaktionsschritten am Metallzentrum zweifellos eine zu starke Vereinfachung.

Ebenso wie einem verwandten, von Hydroxy-Ankergruppen ausgehenden Aufbauprinzip<sup>[43]</sup> muß daher dem Oxid-Mechanismus vorgehalten werden, daß selbst ausgesprochen oxophile Metalle ( $Ta^{IV}$ ) sowie Metallzentren in höheren Wertigkeitsstufen ( $W^{VI}$ ) einfache O,C-Liganden nicht ausschließlich über die Sauerstoffatome binden und daß umgekehrt Oxo(methylen)-Komplexe offensichtlich keine Tendenz zur Umlagerung in Aldehyd- oder Keton-Derivate aufweisen. Schlüsselbeispiele hierfür sind der gut charakterisierte  $\eta^2$ -Aceton-Komplex 41, der sich durch CO-Insertion in die Metall-Methyl-Bindung der Vorstufe 40 bildet<sup>[44]</sup>. Auch bei Cycloadditionsreaktionen von Diphenylketen an Titan-Komplexen bleibt die C-Koordination der Primärstufen erhalten<sup>[45]</sup>. Schließlich wird der Neopentyliden-Ligand von 42 nicht auf die Oxo-Gruppe

klarer erkennbar, als man die Reaktionsprinzipien von Carbid-, Methylen-, Hydroxymethyl-, Formyl- und Hydroxycarben-Komplexen jetzt besser versteht und damit unrealistische Reaktionsschritte ausschließen kann. Es mehren sich die Beweise dafür, daß der Carbid/Methylen-Mechanismus die reduktive CO-Oligomerisierung zu sauerstofffreien Produkten am besten beschreibt. Gegen die Beteiligung von Formyl-Zwischenstufen am Kettenaufbau spricht bisher noch der fehlende Nachweis einer Hyrido(carbonyl)→Formyl-Umwandlung. Die Frage ist aber noch nicht grundsätzlich geklärt. Verschwiegen sei nicht, daß einige Experimentalbefunde weiterhin ihrer Interpretation harren. So bleiben z. B. alle bisher in Betracht gezogenen Mechanismen die Erklärung für die durch zunehmendes  $H_2/CO$ -Druckverhältnis begünstigte Alkohol-Bildung unter den realen Bedingungen der Heterogenkatalyse schuldig. Ungeklärt ist ferner die Beteiligung des Nebenprodukts Wasser [Gl. (a)] an den Elementarschritten sowie die Möglichkeit konsekutiver CO-Insertionen in Methylen- oder Alkyl-Metall-Bindungen. Besondere Schwierigkeiten bereitet mithin die mechanistische Rekonstruktion der CO-Hydrierung zu sauerstoffhaltigen Produkten sowie die der Alkohol-Homologisierung. Die Carbonylierung von Metallacyclen bietet sich als Möglichkeit für die Klärung solcher Fragen an. Zweifellos werden auch  $\mu$ -Methylen-Komplexe mit zwei verschiedenen Metall-Atomen eine Schlüsselrolle in weiteren Modellstudien einnehmen. Hier wird zunächst zu prüfen sein, ob die Kombination von typischen Fischer-Tropsch-Metallen (z. B. Übergangsmetalle der 8. Gruppe) mit den ausgeprägt oxophilen, elektronenarmen Metallen der 4. und 5. Nebengruppe (Ti, Nb, Ta) katalytische CO/ $H_2$ -Reaktionen ermöglicht. Schließlich sind an den nun gut zugänglichen isolierbaren Carbid-Clustern weitere Untersuchungen hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Initiierung der Fischer-Tropsch-Synthese erforderlich. Immobilisierte, polymerverankerte Katalysezentren<sup>[41]</sup> sollten schließlich die Grenzlinie zwischen heterogen und homogen katalysierten CO/ $H_2$ -Reaktionen aufzeigen und Aufschluß über die Bedeutung der „multisite“-Aktivierung beim F.T.-Prozeß erbringen. Dabei müßte es auch möglich sein, die Grenzlinien zu anderen Katalysemechanismen, z. B. der Olefin-Metathese, zu erkennen.

In der Praxis ist man zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch an der eingangs erwähnten Erhöhung der Selektivität durch schrittweise Verbesserung der Heterogenkatalysatoren brennend interessiert. Um solche Entwicklungen in diesem Aufsatz über die metallorganischen Aspekte der Fischer-Tropsch-Synthese nicht vollständig zu vernachlässigen, sei abschließend die Quintessenz von zwei richtungsweisenden Arbeiten referiert. Nach Okuhara et al. verbessert sich die Selektivität für  $C_2$ - bis  $C_5$ -Olefine von 40 auf 55% ( $H_2:CO = 2:1$ ; 200°C), wenn man für die Herstellung von Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren nicht die üblichen Vorstufen RuCl<sub>3</sub> oder Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> verwendet, sondern das katalytisch wirksame Metall aus Lösungen von Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> auf das Trägermaterial niederschlägt. Noch aufschlußreicher erscheint der Befund, daß ein Zusatz des Standard-Promotors Kalium zum „Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>“/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakt die Selektivität für die niederen Olefine nochmals drastisch erhöht (80% bei 1 Gew.-% K-Dotierung), zugleich aber die Katalysatoraktivität für die CO-Hydrierung insgesamt auf mehr als die Hälfte herabsetzt<sup>[47]</sup>. Die Gegenläufigkeit bei-



des Carben-Acceptors 43 übertragen, sondern vielmehr auf dessen Metallzentrum. Die katalytische Aktivität der  $W^{VI}$ -Verbindung 44 (Olefins-Metathese) ist ausschließlich auf die Phosphan-Dissoziation zurückzuführen, spielt sich also unmittelbar im Zentrum des Moleküls ab<sup>[46]</sup>.

## 8. Ausblick

Was haben wir gelernt? Metallorganische Modellreaktionen haben zahlreiche, teils völlig neuartige Elementarschritte der Synthesegas-Chemie ans Licht gebracht und darüber hinaus – besonders wertvoll – detaillierte Kenntnis über einfache Komplexspezies, z. B. Formyl- und  $\mu$ -Methylen-Systeme, vermittelt. Das mechanistische Gesamtkonzept der Fischer-Tropsch-Synthese ist insofern

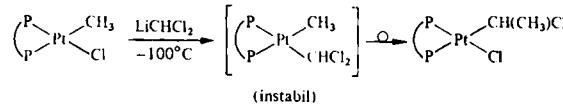
der Effekte - Selektivität vs. Aktivität - ist beim herkömmlichen „RuCl<sub>3</sub>“/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakt weit weniger stark ausgeprägt. Es gibt gute experimentelle Hinweise dafür, daß Kalium einerseits die oberflächeninduzierte H<sub>2</sub>-Dissoziation unterdrückt und andererseits das adsorbierte Kohlenmonoxid stabilisiert, was letztlich eine abgeschwächte Katalyseaktivität nach sich zieht. Die beobachtete hohe Olefin-Selektivität deutet wohl darauf hin, daß die an der Oberfläche verankerten Alkyl-Gruppen rascher unter β-H-Abstraktion reagieren<sup>[47]</sup>. Eine andere Studie erbringt den Nachweis, daß Ruthenium/Zeolith-Kontakte (z. B. Ru/Zeolon; 3% Ru; Si/Al = 5:1) mit zunehmender Acidität der Trägersubstanzen in ihrer Wirksamkeit für die Konvertierung von Synthesegas zu Methan nachlassen - ein Effekt, der direkt mit der zunehmenden Elektronenarmut des katalytisch wirksamen Metalls zusammenhängt<sup>[48]</sup>. Solche Erkenntnisse sind für die „Maßschneider“ neuer Katalysator-Systeme gewiß nicht uninteressant.

*Die in dieser Übersicht zitierten eigenen Ergebnisse verdanke ich den begeisterten, engagierten Untersuchungen meiner Mitarbeiter. Für großzügige Unterstützung durch Sach- und Personalmittel sowie durch Chemikalienspenden danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASFAG, der Hoechst AG, den Chemischen Werken Hüls, der Degussa Hanau, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung sowie der Karl-Winnacker-Stiftung.*

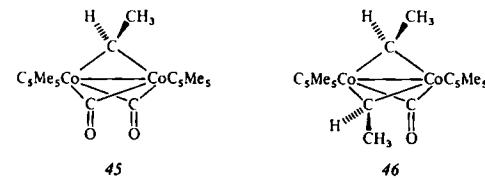
Eingegangen am 22. September 1981 [A 399]

- [1] Übersicht: a) T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.* 16 (1977) 283; b) N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *ibid.* 17 (1979) 449; N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, *Angew. Chem.* 88 (1976) 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 401; c) R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* 24 (1978) 1; d) R. Streck, *Chem.-Ztg.* 99 (1975) 397.
- [2] Beiträge zur Fischer-Tropsch-Synthese unter Berücksichtigung verfahrenstechnischer Aspekte: a) C. D. Frohning, H. Kölbel, M. Ralek, W. Rottig, F. Schnur, H. Schulz in J. Falbe: *Chemierohstoffe aus Kohle*, Thieme, Stuttgart 1977, Kap. 8, S. 219ff.; b) H. Pichler, H. Schulz, *Chem.-Ing.-Tech.* 42 (1970) 1162; c) H. H. Storch, N. Golicum, R. B. Anderson: *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, Wiley, New York 1951; d) C. D. Frohning in Winnacker-Küchler: *Chemische Technologie*, 4. Aufl., Hanser, München 1981, Bd. 5, S. 518ff.; e) C. D. Frohning in J. Falbe: *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer, Berlin 1980.
- [3] a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* 88 (1976) 144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 136; J. Mol. Catal. 3 (1978) 443; 4 (1978) 379; b) C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 80; c) H. Pichler, *Adv. Catal.* 4 (1952) 272; d) Ch. K. Rofer-De Poorter, *Chem. Rev.* 81 (1981) 447.
- [4] Modellreaktionen: a) E. L. Muettterties, J. Stein, *Chem. Rev.* 79 (1979) 479; b) P. C. Ford, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 31.
- [5] Vgl. a) P. Collman, L. S. Hegedus: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill. Valley, Calif. 1980, Kap. 8, S. 419ff.; b) F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York 1980, Kap. 30; *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [6] R. L. Pruitt, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 295 (1977) 239; J. F. Knifton, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3959, zit. Lit.
- [7] a) M. Araki, V. Ponec, *J. Catal.* 44 (1976) 439; b) C. P. Huang, J. T. Richardson, *ibid.* 51 (1978) 1, zit. Lit.
- [8] Zu homogen katalysierten CO/H<sub>2</sub>-Reaktionen vgl. [6] sowie a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* 91 (1979) 83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 77; b) W. Keim, M. Berger, J. Schlupp, *J. Catal.* 61 (1980) 359, zit. Lit.; c) B. D. Dombeck, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6855; 103 (1981) 6508.
- [9] H. Schulz, B. R. Rao, M. Elstner, *Erdöl Kohle* 23 (1970) 651, zit. Lit.
- [10] a) F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst.-Chem.* 7 (1926) 97; b) P. Biloen, J. N. Helle, W. M. H. Sachtleber, *J. Catal.* 58 (1979) 95; c) R. C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6181.
- [11] a) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6577; b) L. J. Guggenberger, R. R. Schrock, *ibid.* 97 (1975) 6578.
- [12] Übersicht: R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 98.

- [13] W. A. Herrmann, B. Reiter, H. Biersack, *J. Organomet. Chem.* 97 (1975) 245.
- [14] Übersicht: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 800; b) *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck; c) *Pure Appl. Chem.*, im Druck.
- [15] a) J. C. Hayes, G. D. N. Pearson, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4648. - Eine ähnliche Methylen-Insertion scheint der Bildung des α-Chlorethyl-Platin-Komplexes

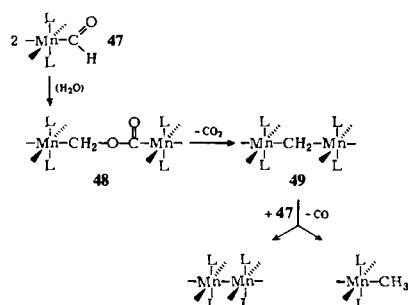


zugrunde zu liegen, bei der die Beteiligung von freiem Chlorcarben :C(H)Cl auszuschließen ist: P. W. N. M. Van Leeuwen, C. F. Roobeek, R. Huis, *J. Organomet. Chem.* 142 (1977) 243. b) K. Isobe, D. G. Andrews, B. E. Mann, P. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 809; c) M. Cooke, D. L. Davies, J. E. Guerchias, S. A. R. Knox, K. A. Mead, J. Roué, P. Woodward, *ibid.* 1981, 862. - Mono(μ-alkyliden)-Komplexe mit β-Wasserstoffatomen eröffnen einen weiteren Zerfallsweg. So ergibt das μ-Ethylen-Derivat 45 im festen Zustand bei 250°C praktisch quantitativ Ethylen (1,2-H-Verschiebung). Der Bis(μ-ethylen)-Komplex 46 hingegen zerfällt unter vergleichbaren Bedingungen zu *cis*- und *trans*-2-Buten (91%), während die Thermolyse in Toluol (110°C) nur Ethylen (48%) und Methan (52%) ergibt; W. A. Herrmann, J. M. Huggins, unveröffentlichte Ergebnisse, 1981; zur Synthese dieser Komplexe



- vgl. W. A. Herrmann, J. M. Huggins, Ch. Bauer, M. Smischek, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, *J. Organomet. Chem.* (1982), im Druck.
- [16] a) W. A. Herrmann, *Xth Int. Conf. Organomet. Chem.*, Abstract S9, Toronto 1981; b) A. F. Dyke, S. A. R. Knox, K. A. Mead, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 861.
- [17] a) W. Keim, M. Röper, H. Strutz, *J. Organomet. Chem.* 219 (1981) C 5; b) A. C. Sievert, D. S. Strickland, J. R. Shapley, G. R. Steinmetz, G. L. Geoffroy, *Organometallics*, im Druck; c) K. H. Theopold, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [18] Chemie an Metallocerflächen: a) E. L. Muettterties, *Angew. Chem.* 90 (1978) 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 545; b) G. Ertl, *ibid.* 88 (1976) 423 bzw. 15 (1976) 391.
- [19] a) C. E. Sumner, Jr., P. E. Riley, R. E. Davis, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1752; b) C. Masters, C. van der Woude, J. A. van Doorn, *ibid.* 101 (1979) 1633; vgl. Anmerkungen in [14b]; c) M. Ritschel, W. Vielstich, *Chem.-Ing.-Tech.* 52 (1980) 327.
- [20] E. L. Muettterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 84 (1975) 959; 85 (1976) 451.
- [21] a) M. Schneider, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 121 (1976) 365; b) D. M. Hamilton, Jr., W. S. Williams, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4255; c) W. A. Herrmann, H. Biersack, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, R. Siegel, D. Rehder, *ibid.* 103 (1981) 1692, zit. Lit.; d) S. W. Ulmer, P. M. Skarstad, J. M. Burlitch, R. E. Hughes, *ibid.* 95 (1973) 4469; vgl. J. M. Burlitch, R. B. Petersen, *J. Organomet. Chem.* 24 (1970) C 65; e) R. R. Schrieke, J. D. Smith, *ibid.* 31 (1971) C 46; G. J. Gainsford, R. R. Schrieke, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 650; f) T. D. Tilley, R. A. Andersen, *ibid.* 1981, 985.
- [22] a) D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.* 94 (1975) 259; b) H. A. Hodai, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1236, zit. Lit.; c) K. Whitmire, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1456; d) A. Wong, M. Harris, J. D. Atwood, *ibid.* 102 (1980) 4529.
- [23] a) E. L. Muettterties, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 177; b) M. Tachikawa, E. L. Geerts, E. L. Muettterties, *ibid.* 213 (1981) 11.
- [24] a) M. Tachikawa, E. L. Muettterties, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4541; b) M. A. Beno, J. M. Williams, M. Tachikawa, E. L. Muettterties, *ibid.* 103 (1981) 1485; c) J. E. Demuth, H. Ichab, *Surf. Sci.* 78 (1978) L 238; d) J. S. Bradley, G. B. Ansell, E. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7417; J. S. Bradley, G. B. Ansell, M. E. Leonowicz, E. W. Hill, *ibid.* 103 (1981) 4968.
- [25] Übersicht: a) C. P. Casey, S. M. Neumann, M. A. Andrews, D. R. McAlister, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 625; b) J. A. Gladysz in Y. Ishii, M. Tsutsui: *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 2, Plenum Publ. Co., New York 1978; J. A. Gladysz, *Aldrichim. Acta* 12 (1979) 13; c) E. O. Fischer (Nobel-Vortrag), *Angew. Chem.* 86 (1974) 651; *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) I. - Erstes authentisches Beispiel eines an-

ionischen Formyl-Komplexe: J. P. Collman, S. R. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4089; d) H. Berke, G. Weiler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982), Nr. 2. Diese Reaktion setzt die Anwesenheit katalytischer Mengen Wasser voraus und läuft vermutlich nach folgendem Schema ab ( $L = P(OMe)_3$ ; CO-Gruppen weggelassen):



Die instabile Zwischenstufe 48 wird in Analogie zur Bildung eines isierbaren Metallocester-Komplexes aus einem Formylrhodium-Komplex [25e] postuliert, während die eigentlich disproportionierende  $\mu$ -Methylen-Spezies 49 nach <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen und chemischen Indizien plausibel ist; e) C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAlister, J. E. Rinz, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1927.

- [26] G. R. Steinmetz, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1278.
- [27] a) M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 274; b) K. L. Brown, G. R. Clark, C. E. L. Headford, K. Marsden, W. R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 503. - Der strukturchemisch analogen Eisen-Komplex *trans*-(CO)<sub>4</sub>[P(OMe)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Fe( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>O) ist durch Umsetzung von ( $\mu$ -N)(CO)<sub>4</sub>[P(OMe)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> mit Formaldehyd zugänglich; H. Berke, W. Bankhardt, G. Huttner, J. von Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2754. c) T. J. Marks, P. J. Fagan, E. A. Maatta, E. A. Minz, *Xth Int. Conf. Organomet. Chem.*, Abstract 3D05, Toronto 1981; P. J. Fagan, K. G. Moloy, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6959; d) R. G. Pearson, H. W. Walker, H. Mauermann, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2741.
- [28] D. F. Shriver et al., *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5864; 102 (1980) 5093, 5112.
- [29] a) J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *Xth Int. Conf. Organomet. Chem.*, Abstract 2E13, Toronto 1981; b) J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* 173 (1979) C9.
- [30] a) J. E. Bercaw et al., *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6734; 100 (1978) 2716; 101 (1979) 218; b) Übersicht: P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 121; c) J. C. Huffman, J. G. Stone, W. C. Krusell, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5829.
- [31] a) K. S. Wong, J. A. Labinger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3652; b) J. A. Labinger, *Adv. Chem. Ser.* 167 (1978) 149; c) K. S. Wong, W. R. Scheidt, J. A. Labinger, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 136; d) W. A. Herrmann, H. Biersack, M. L. Ziegler, P. Wülklnitz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 388.
- [32] C. P. Casey, S. M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2544.
- [33] a) H. Kölbel, D. Hanus, *Chem.-Ing.-Tech.* 46 (1976) 1042; D. Kitzelmann, W. Vielstich, T. Dittrich, *ibid.* 49 (1977) 463; b) J. Cook, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 942; c) L. I. Shoer, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5831; d) J. W. Rathke, H. M. Feder, *ibid.* 100 (1978) 3623.
- [34] J. A. Gladysz, J. C. Selover, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6766.
- [35] Übersicht: F. Calderazzo, *Angew. Chem.* 89 (1977) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 299. - Erstes authentisches Beispiel einer echten CO-Insertion: H. Brunner, H. Vogt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 405.
- [36] C. P. Casey, S. M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1651.
- [37] a) W. A. Herrmann, J. Plank, *Angew. Chem.* 90 (1978) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 525; b) R. H. Grubbs, A. Miyashita, *Tetrahedron Lett.* 1981, 1255; c) W. A. Herrmann, J. Gimeno, J. Weichmann, M. L. Ziegler, B. Balbach, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) C26; d) J. A. Van Doorn, C. Masters, H. C. Volger, *ibid.* 105 (1976) 245; e) W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3133; f) zur Umwandlung eines  $\mu$ - $\eta^1$ -Diphenylmethylen-Liganden in freies Diphenylketen vgl. L. Messerie, M. D. Curtis, *ibid.* 102 (1980) 7789.
- [38] R. B. Anderson, L. J. Hofer, H. H. Storch, *Chem.-Ing.-Tech.* 30 (1958) 560.
- [39] H. Kölbel, J. Trapper, *Angew. Chem.* 78 (1966) 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 843.
- [40] M. Ryang, I. Rhee, S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 37 (1964) 341; isierbare Hydroxycarbon-Komplexe vgl. E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* 56 (1973) C37.
- [41] P. Perkins, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3985.
- [42] Zitiert bei J. Haggan, *Chem. Eng. News* 59 (1981), Nr. 43, S. 22.
- [43] A. Deluzarche, J. Cressely, R. Kieffer, *J. Chem. Res. (M)* 1979, 1657.
- [44] C. D. Wood, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5421.
- [45] G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2995.
- [46] J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. R. Missert, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4515.
- [47] T. Okuhara, K. Kobayashi, T. Kimura, M. Misono, Y. Yoneda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1114.
- [48] D. G. Blackmond, J. G. Goodwin, Jr., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 125.