

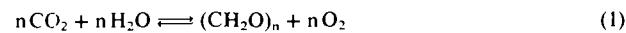
# Kohlendioxid als alternativer C<sub>1</sub>-Baustein: Aktivierung durch Übergangsmetallkomplexe

Von Arno Behr\*

Das Kohlendioxidmolekül hat bislang nur eine geringe Bedeutung als Synthesebaustein in der Organischen Chemie. Über seine Koordination an Übergangsmetalle ergeben sich jedoch vollkommen neue Reaktionsmöglichkeiten: CO<sub>2</sub> wird in vielfältiger Weise an Metallkomplexen fixiert, kann stöchiometrische Kupplungs- und Insertionsreaktionen eingehen sowie katalytisch mit anderen Substraten verknüpft werden. Insbesondere die homogenkatalytische C-C-Verknüpfung von Kohlendioxid mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen öffnet neue Wege zu technisch interessanten organischen Verbindungen.

## 1. Einleitung

Kohlendioxid in freier oder gebundener Form ist eine beachtliche Kohlenstoffquelle der Natur. In der Luft ist Kohlendioxid derzeit zu ca. 0.034 Vol.-% vorhanden<sup>[1]</sup>. Die Gesamtmenge Kohlenstoff in Form von Kohlendioxid, Carbonat- oder Hydrogencarbonat in der Atmosphäre, Hydrosphäre und Lithosphäre wird auf 10<sup>16</sup> t geschätzt<sup>[2]</sup>. Der natürliche Kreislauf eines Teils des Kohlendioxids auf der Erde wird teilweise durch den Menschen beeinflußt. Energiearmes Kohlendioxid wird mit Hilfe des Sonnenlichts in den Chloroplasten der Pflanzen mit Wasser zu Kohlenhydraten und Sauerstoff umgesetzt [Photosynthese, Gl. (1)]<sup>[3]</sup>. Eine grobe Schätzung ergibt, daß auf diese Weise pro Jahr ca. 200 Milliarden t Biomasse produziert werden. Damit steht die Photosynthese bezüglich der umgesetzten Stoffmenge mit Abstand an der Spitze aller chemischen Syntheseprozesse.



In vergleichbarem Umfang wird über die Atmung von Tier und Mensch sowie über den Abbau organischer Substanzen Kohlendioxid wieder an die Atmosphäre abgegeben, so daß sich letztlich ein Gleichgewicht einstellt. Dieses Gleichgewicht ist jedoch in den letzten Jahrzehnten durch Eingriffe des Menschen deutlich verschoben worden<sup>[4-5]</sup>. Der wachsende Energiebedarf seit Beginn der Industrialisierung hat dazu geführt, daß in verstärktem Maße fossiler Kohlenstoff, also Kohle, Erdöl und Erdgas, durch Verbrennungsprozesse in Kohlendioxid überführt wird. In den letzten 130 Jahren sind dadurch die CO<sub>2</sub>-Emissionen stark gestiegen, und niemand kann zur Zeit sicher absehen, welchen Einfluß dies auf unsere Umwelt haben wird. Es gibt zahlreiche Hinweise darauf, daß die erhöhte CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre den Strahlungshaushalt der Erde und somit das globale Klima verändern kann<sup>[6-12]</sup>.

Eine Verringerung dieser negativen Auswirkungen sollte zum einen durch eine veränderte Energiepolitik (geringere

CO<sub>2</sub>-Emissionen durch Nutzung alternativer Energiequellen) erreichbar sein. Zum anderen könnte ein gewisser Beitrag auch darin bestehen, Kohlendioxid an den Stellen, an denen es in konzentrierter Form anfällt, nicht einfach in die Atmosphäre zu entlassen, sondern über chemische Reaktionen in nützliche Produkte zu überführen.

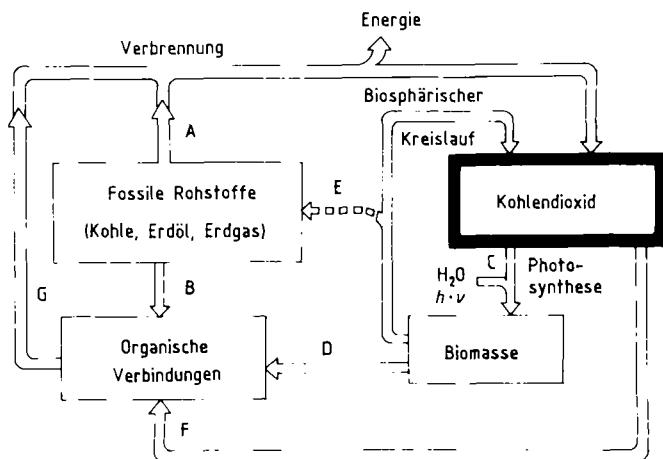


Abb. 1. Der Kohlendioxid-Kreislauf.

In Abbildung 1 ist die Stellung von Kohlendioxid im Kreislauf der Natur und in den von Menschen beeinflußten Prozessen wiedergegeben. Bisher werden überwiegend die fossilen Rohstoffe Kohle, Erdöl und Erdgas verwendet, um sowohl Energie (Weg A) als auch Chemikalien (Weg B) zu erzeugen. Bei der Energiegewinnung durch Verbrennung fällt Kohlendioxid an, das über die Photosynthese (Weg C) in Biomasse umgewandelt wird; diese wird bisher nur in Spezialbereichen zur Synthese von Chemikalien (Weg D) genutzt. Der Großteil der Biomasse durchläuft den biosphärischen Kreislauf: Die meisten Pflanzen sterben ab, und aus ihnen werden durch Mikroorganismen im Boden wieder Kohlendioxid und Wasser freigesetzt, ein kleiner Anteil wird von Tieren und Menschen als Nahrung verwendet und über die Atmung in CO<sub>2</sub> überführt. Als Weg E ist in Abbildung 1 die Bildung der fossilen Rohstoffe durch Sedimentation von Biomasse aufgeführt.

Von besonderer Bedeutung für die Technische Organische Chemie ist Weg F, die direkte Umwandlung von Koh-

[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Behr [\*]  
Institut für Technische Chemie und Petrochemie  
der Technischen Hochschule  
Worringer Weg 1, D-5100 Aachen

[\*] Neue Adresse: Henkel KGaA  
Postfach 1100, D-4000 Düsseldorf 1

lendioxid in kohlenstoffhaltige Chemikalien, die nach ihrer Nutzung wieder zu  $\text{CO}_2$  abgebaut werden können (Weg G). Bisher gibt es erst vier wichtige großtechnische Prozesse, in denen Kohlendioxid für organische Synthesen genutzt wird<sup>[13]</sup>: Die Harnstoffsynthese, die Synthese cyclischer Carbonate, das Kolbe-Schmitt-Verfahren zur Herstellung von Salicylsäure sowie die Methanolsynthese (Abb. 2).

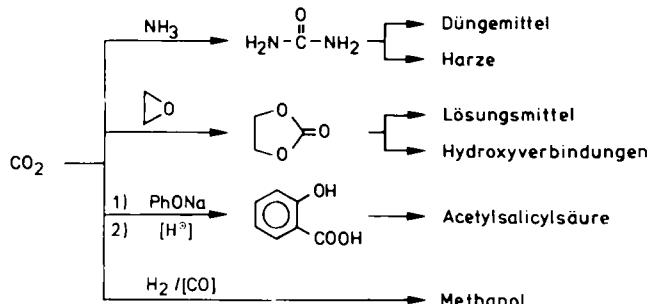


Abb. 2. Industrielle organische Synthesen mit Kohlendioxid.

Eine stärkere Nutzung von Kohlendioxid wird dann möglich sein, wenn es gelingt, das verhältnismäßig reaktionsträge  $\text{CO}_2$ -Molekül zu „aktivieren“. Dieses Ziel kann mit Übergangsmetallkatalysatoren erreicht werden, die die Aktivierungsenergie einer  $\text{CO}_2$ -Umsetzung senken und somit die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich steigern können. In Abbildung 3 ist schematisch gezeigt, wie ein solcher Metallkatalysator M die Verknüpfung eines  $\text{CO}_2$ -Moleküls mit einem beliebigen Substrat Su beeinflussen kann.

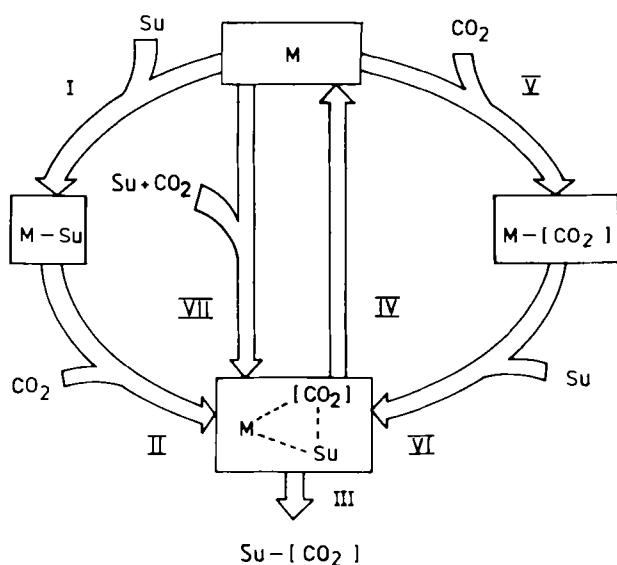


Abb. 3. Mögliche Reaktionsschritte bei der Verknüpfung von  $\text{CO}_2$  mit einem Substrat Su am Übergangsmetall M.

Denkbar ist, daß als erstes (Schritt I) das Substrat am Metall koordiniert und auf diese Weise in einen reaktionsfähigen Zustand überführt wird, aus dem heraus eine Verknüpfung mit Kohlendioxid (Schritt II) stattfinden kann. Das Zielmolekül  $\text{Su}-[\text{CO}_2]$  wird unter Rückbildung des Ausgangskomplexes (Schritt IV) eliminiert (Schritt III).

Aber es kann auch zuerst Kohlendioxid an den Metallkatalysator koordinieren (Schritt V) und dann mit dem Substrat reagieren (Schritt VI). Ebenfalls möglich ist, daß Substrat und  $\text{CO}_2$  gleichzeitig an das Metall koordinieren (Schritt VII).

In diesem Aufsatz sollen als wichtigste Reaktionsschritte näher besprochen werden

- die Koordination von  $\text{CO}_2$  an Übergangsmetallkomplexe (Schritt V)
- die gleichzeitige Koordination von  $\text{CO}_2$  und Substrat an Übergangsmetallkomplexe (Schritt VII)
- die Insertion von  $\text{CO}_2$  in M–Su-Bindungen (Schritt II)
- die katalytische Verknüpfung von  $\text{CO}_2$  und Substrat (mit den Schritten III und IV).

## 2. Koordination von Kohlendioxid an Übergangsmetallkomplexe

Kohlendioxid ist ein Moleköl mit mehreren prinzipiell reaktiven Koordinationsstellen: Es hat ein Lewis-acides Kohlenstoffatom und zwei schwach Lewis-basische Sauerstoffatome. Das Kohlenstoffatom kann somit als elektrophiles Reaktionszentrum und die Sauerstoffatome können als nucleophile Zentren bezeichnet werden. Außerdem enthält das im Grundzustand lineare Moleköl zwei gleichwertige C–O- $\pi$ -Bindungen, die ebenfalls für die Bindung an ein Übergangsmetallzentrum in Frage kommen. Durch diese Mehrfachfunktionalität von  $\text{CO}_2$  ergibt sich – zumindest theoretisch – eine breite Palette möglicher  $\text{CO}_2$ -Übergangsmetall-Komplexe (Tabelle 1).

Reagiert ein Metallzentrum mit einem Moleköl Kohlendioxid, so können sich z. B. die Addukte 1 bis 5 bilden. Der Bindungstyp 1 mit einer Metall-Kohlenstoff-Bindung wird auch als Metallacarboxylat bezeichnet. Insbesondere elektronenreiche Metallzentren sollten diese Bindungsart ermöglichen können. Die Strukturen 2 und 3 (side-on-Bindung) sind einander sehr ähnlich, da bei vergleichbarer räumlicher Anordnung der Atome nur die Bindungsart anders ist: dreigliedriger Metallacyclus bzw.  $\pi$ -Komplex. Eine Anordnung von  $\text{CO}_2$  in Form des Addukts 4 (end-on-Bindung) erscheint wenig wahrscheinlich, da hier die Koordination ausschließlich über ein freies Elektronenpaar eines Sauerstoffatoms erfolgt.

Da Kohlendioxid mehrere (bis zu drei) Bindungsmöglichkeiten aufweist, können auch mehrere – gleiche oder verschiedene – Metallzentren an ein  $\text{CO}_2$  koordinieren. In Tabelle 1 sind mit den Strukturen 6 bis 11 einige Beispiele vorgestellt, wie zwei Metallzentren mit einem  $\text{CO}_2$ -Moleköl Addukte bilden können. Umgekehrt können im Prinzip auch zwei Moleküle  $\text{CO}_2$  an ein Metallzentrum gebunden sein (Strukturen 12 bis 19). Dabei ist zusätzlich die Möglichkeit zu berücksichtigen, daß sich zwischen den beiden  $\text{CO}_2$ -Liganden in der Koordinationssphäre des Metalls eine Bindung bildet. In der letzten Zeile von Tabelle 1 (Strukturen 20 bis 24) werden beispielhaft einige Bindungsarten vorgestellt, in denen Metallzentren und  $\text{CO}_2$ -Ringe oder Ketten bilden.

In der Literatur wird von einer Vielzahl von  $\text{CO}_2$ -Übergangsmetall-Komplexen berichtet. Allerdings ist anzumerken, daß insbesondere in älteren Arbeiten die Komplexe

Tabelle 1. Möglichkeiten der Koordination von Kohlendioxid an Übergangsmetallzentren M.

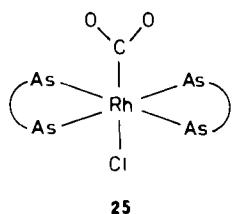
Verhältnis Metall: CO <sub>2</sub>	Elektronentransfer Metall → C	Elektronentransfer Metall → C und O → Metall	Bildung eines π-Komplexes	Elektronentransfer O → Metall
1 : 1	M → C <sup>1</sup>	M → C <sup>2</sup>	M → C <sup>3</sup>	M → O=C=O <sup>4</sup>
2 : 1	M → C <sup>6</sup>	M → C <sup>7</sup> und M → O <sup>8</sup>	M → C <sup>9</sup>	M → O=C=O → M <sup>11</sup>
1 : 2	M → C <sup>12</sup> und M → O <sup>13</sup>	M → C <sup>14</sup> und M → O <sup>15</sup> , M → C <sup>16</sup> und M → O <sup>17</sup>	M → C <sup>18</sup> und M → O <sup>19</sup>	
n : m	M → C <sup>20</sup> und M → O <sup>21</sup>	M → C <sup>22</sup>	M → C <sup>23</sup> und M → O <sup>24</sup>	

ausschließlich IR-spektroskopisch identifiziert wurden, was in einigen Fällen zu Irrtümern führte. Eine eindeutige Zuordnung isolierter CO<sub>2</sub>-Komplexe zu den in Tabelle 1 angegebenen Strukturen 1 bis 24 ist meist nur dann möglich, wenn auch eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt. Im folgenden werden einige CO<sub>2</sub>-Komplexe vorgestellt, deren Bindungstyp durch Röntgenstrukturanalyse belegt ist.

Mit dem Rhodiumkomplex **25** konnten Herskovitz et al. erstmals einen Komplex des Strukturtyps **1** isolieren<sup>[14, 15]</sup>.

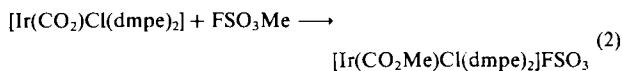
#### [Rh(r<sup>1</sup>-CO<sub>2</sub>)Cl(diars)] **25**

Es ist anzunehmen, daß die r<sup>1</sup>-Bindung von CO<sub>2</sub> durch zusätzliche C—H · · · O-Wechselwirkungen mit dem Liganden 1,2-Bis(dimethylarsino)benzol (diars) stabilisiert wird. Mit



hoher Wahrscheinlichkeit ist CO<sub>2</sub> im Iridiumkomplex [Ir(CO<sub>2</sub>)Cl(dmpe)]<sub>2</sub> (dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphino)-ethan) ebenfalls η<sup>1</sup>-koordiniert<sup>[16, 17]</sup>. Da bei diesem Komplextyp die Sauerstoffatome zugänglich bleiben, sind auch Reaktionen des koordinierten CO<sub>2</sub> möglich, z. B. die Addi-

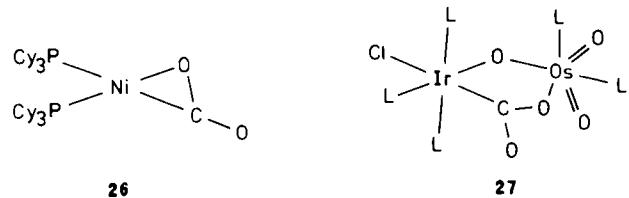
tion eines Methylkations [Gl. (2)]. Diese Reaktion ist ein Beispiel für den Schritt VI von Abbildung 3 mit dem Methyl-Kation als „Substrat“.



Aresta et al. gelang es 1975, den Nickelkomplex **26** dem Strukturtyp **2/3** zuzuordnen<sup>[18, 19]</sup> (Cy = Cyclohexyl). Auch

#### [\text{Ni}(\text{CO}\_2)(\text{PCy}\_3)\_2] **26**

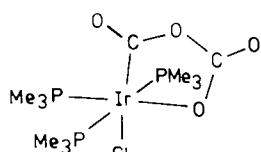
der Niobkomplex [Nb(CO<sub>2</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)] und der Molybdänskomplex [Mo(CO<sub>2</sub>)Cp<sub>2</sub>] (Cp = Cyclopentadienyl) gehören zu diesem Strukturtyp<sup>[20, 21]</sup>. Sie sind Beispiele für die Tatsache, daß auch die frühen „oxophilen“ Übergangsmetalle stabile CO<sub>2</sub>-Komplexe bilden können.



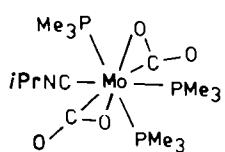
Zahlreiche Bindungsmöglichkeiten hat CO<sub>2</sub>, wenn sich zwei Übergangsmetallzentren zur Koordination anbieten. Die Struktur **7** wird vorgeschlagen für den Iridium-Osmi-

um-Komplex **27** ( $L = \text{Pyridin}$ ), der aus dem Vaska-Komplex  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  und Osmiumtetroxid in Gegenwart von Pyridin entsteht<sup>[22]</sup>. In diesem zweikernigen Komplex ist der Brückenligand  $\text{CO}_2$  aus  $\text{CO}$  und Sauerstoff gebildet worden. Von dem durch Methylierung des exocyclischen Sauerstoffatoms des verbrückenden  $\text{CO}_2$  in **27** mit Methyltrifluormethansulfonat erhaltenen Komplex liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor.

Wenige Beispiele für die Bindung von zwei  $\text{CO}_2$ -Molekülen an ein Übergangsmetallzentrum sind bisher bekannt geworden. Eines ist der von Herskovitz et al. isolierte Iridiumkomplex **28**, in dem das Kohlenstoffatom eines  $\text{CO}_2$ -Moleküls mit einem Sauerstoffatom des zweiten  $\text{CO}_2$ -Moleküls verknüpft ist (Struktur **15**)<sup>[23, 24]</sup>. Diese Art der  $\text{CO}_2$ -Dimerisierung in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetallzentrums wird auch als Kopf-Schwanz-Verknüpfung bezeichnet. Die Autoren nehmen an, daß die beiden  $\text{CO}_2$ -Moleküle nacheinander aufgenommen werden und daß sich das erste  $\text{CO}_2$ -Molekül über das Kohlenstoffatom an Iridium bindet.



**28**

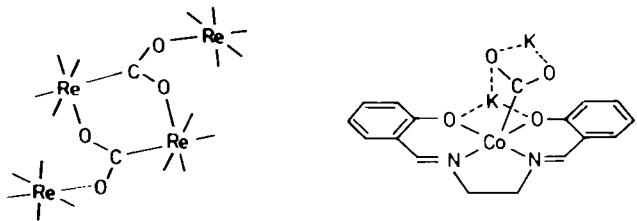


**29**

Ein weiteres Beispiel ist der von Carmona et al. beschriebene Molybdänkomplex **29**, in dem die beiden  $\text{CO}_2$ -Moleküle side on gebunden und zueinander *trans* angeordnet sind<sup>[25, 26]</sup>. Dieser Bindungstyp kann vereinfacht durch die Strukturformeln **16/17** wiedergegeben werden.

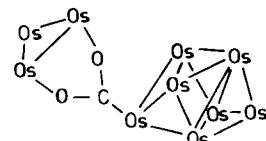
Im Hinblick auf die Verwendung von Kohlendioxid in der Synthese erscheinen Komplexe interessant, in denen zwei  $\text{CO}_2$ -Moleküle über eine „Kopf-Kopf-Verknüpfung“ der Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind. Diese Verknüpfung führt in einer stöchiometrischen Umsetzung zu Oxalatokomplexen und könnte der erste Schritt zu einer katalytischen Umwandlung von Kohlendioxid in Oxalsäure sein. Tatsächlich konnten 1983 Fröhlich et al. den zweikernigen OxalatotitanKomplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{TiCp}_2]$  des Strukturtyps **24** über eine  $\text{CO}_2$ -Verknüpfung herstellen<sup>[27]</sup>. Die Synthese einkerniger Oxalatokomplexe des Typs **19** aus Kohlendioxid ist bisher noch nicht beschrieben worden.

Zu den Strukturtypen, bei denen mehrere Metallzentren mit Kohlendioxid Ringstrukturen bilden, ist folgendes zu sagen: Eine  $\mu_3\text{-CO}_2$ -Verbrückung des Typs **21** wurde für den Rheniumkomplex **30** nachgewiesen<sup>[28]</sup>. Dieser Komplex entsteht jedoch nicht durch  $\text{CO}_2$ -Einwirkung, sondern aus „ $\text{Re}(\text{CO})_5\text{OH}^-$ -Einheiten unter Wasserabspaltung. Der Strukturtyp **22** enthält ebenfalls eine  $\mu_3\text{-CO}_2$ -Brücke. In diese Klasse gehört der von Floriani et al. gefundene Cobaltkomplex **31**, in dem das Kohlenstoffatom an das Übergangsmetallzentrum gebunden ist und jedes Sauerstoffatom mit mindestens einem Kalium-Ion wechselwirkt<sup>[29-33]</sup>. Diese Struktur ist ein Beispiel für die „bifunktionelle“  $\text{CO}_2$ -Aktivierung durch Kombination basischer und saurer Metallzentren. Bemerkenswert ist, daß **31** ein reversibler  $\text{CO}_2$ -Träger ist, d.h. daß die Co-C-Bindung auch einfach



**30**

**31**



**32**

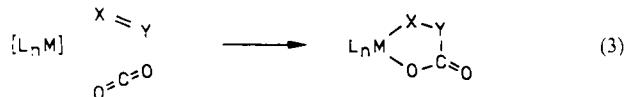
wieder zu lösen ist. Komplex **32** schließlich ist ein Beispiel für den Strukturtyp **22**, in dem nur gleiche Übergangsmetallatome auftreten<sup>[34, 35]</sup>.

Die mit Abstand bedeutendsten Synthesen von  $\text{CO}_2$ -Komplexen nutzen Substitutions- und Additionsreaktionen, die auch in der homogenen Übergangsmetallkatalyse eine entscheidende Rolle spielen. Bei den Komplexsynthesen sind außerdem die sehr milden Reaktionsbedingungen, fast immer Raumtemperatur und Normaldruck, auffällig. Auch homogen übergangsmetallkatalysierte Reaktionen laufen meist bei niedrigen Drücken und Temperaturen ab<sup>[36-43]</sup>, so daß hier ebenfalls Parallelen zu erkennen sind. Aufgrund dieser Beobachtungen erscheint es sehr erfolgversprechend, Kohlendioxid in homogenkatalytischen Prozessen einzusetzen.

Bei katalytischen Reaktionen mit Kohlendioxid bindet sich  $\text{CO}_2$  in der Koordinationssphäre des Metalls an ein Substrat Su (vgl. Abb. 3). Dies kann dadurch geschehen, daß sich  $\text{CO}_2$  und Substrat gleichzeitig in einer oxidativen Kupplung an das Übergangsmetallzentrum addieren (Schritt VII in Abb. 3). Ebenfalls denkbar ist, daß sich  $\text{CO}_2$  in eine schon vorhandene M-Su-Bindung einschiebt (Schritt II in Abb. 3). Genaue Untersuchungen dieser beiden wichtigen potentiellen Katalyseschritte werden in den Abschnitten 3 und 4 vorgestellt.

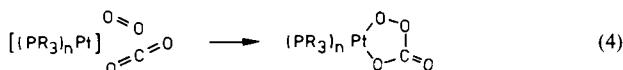
### 3. Oxidative Kupplungen mit Kohlendioxid

Die oxidative Kupplung ist eine wichtige Basisreaktion der stöchiometrischen Kohlendioxidchemie und führt zu Produkten, die als Zwischenstufen katalytischer Cyclen diskutiert werden. Mit oxidativer Kupplung wird im folgenden eine Reaktion von Kohlendioxid bezeichnet, in der ein Metallzentrum M, eine ungesättigte Verbindung X=Y und  $\text{CO}_2$  einen Metallacyclus gemäß Gleichung (3) bilden.

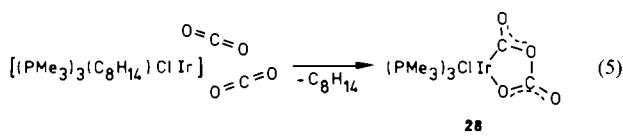


In den bisher bekannten Verbindungen dieses Typs ist immer ein Sauerstoffatom des  $\text{CO}_2$ -Moleküls an das Me-

tallzentrum gebunden und nicht das Kohlenstoffatom. Im Prinzip ist die oxidative Kupplung mit  $\text{CO}_2$  seit langem bekannt: Wilkinson et al. beschrieben schon 1967 die Umsetzung von Phosphanplatinkomplexen mit Sauerstoff und Kohlendioxid. Neben einem Carbonatokomplex erhielten sie einen Peroxycarbonatokomplex [Gl. (4)]<sup>[44-48]</sup>. Ähnliche Umsetzungen wurden auch mit Rhodiumkomplexen beschrieben<sup>[49, 50]</sup>.

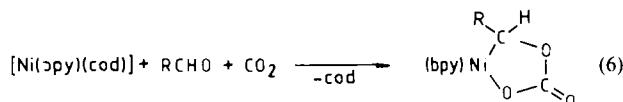


Eine schon in Abschnitt 2 vorgestellte Reaktion, die 1976 von Herskovitz et al. entdeckte Kupplung zweier  $\text{CO}_2$ -Moleküle am elektronenreichen Iridiumzentrum unter Bildung des Komplexes **28** kann ebenfalls als oxidative Kupplung aufgefaßt werden [Gl. (5)]<sup>[23, 24]</sup>.

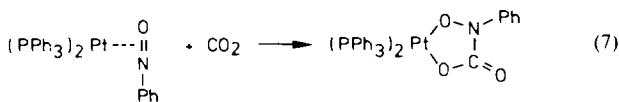


Genauer untersucht wird die oxidative Kupplung mit  $\text{CO}_2$  seit Anfang der achtziger Jahre. Dabei zeigte sich, daß neben den schon aufgeföhrten O-CO<sub>2</sub>-Verknüpfungen auch N-CO<sub>2</sub>- sowie C-CO<sub>2</sub>-Kupplungen möglich sind. Als Übergangsmetallverbindungen wurden überwiegend elektronenreiche Nickel(0)-Komplexe eingesetzt.

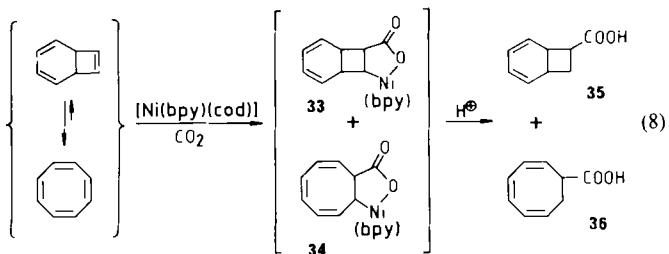
Die Umsetzung von Kohlendioxid mit aliphatischen Aldehyden in Gegenwart von (2,2'-Bipyridin)(1,5-cyclooctadien)nickel [ $\text{Ni}(\text{bpy})(\text{cod})$ ] führt schon bei Raumtemperatur und Normaldruck zu einem  $\text{NiC}_2\text{O}_2$ -Ring [Gl. (6)]<sup>[51, 52]</sup>.



Analoge Reaktionen, jedoch unter C-N-Kupplung, laufen mit Azaolefinen  $\text{RCH}=\text{NR}'$  ab<sup>[53-56]</sup>. Auch mit Carbodiimiden<sup>[57]</sup> oder Azadienen<sup>[58]</sup> wird immer eine N-C-Verknüpfung gefunden. Cenini et al. beobachteten die oxidative Kupplung von  $\text{CO}_2$  an einen  $\eta^2$ -gebundenen Nitroso-benzolliganden [Gl. (7)]<sup>[59, 60]</sup>.

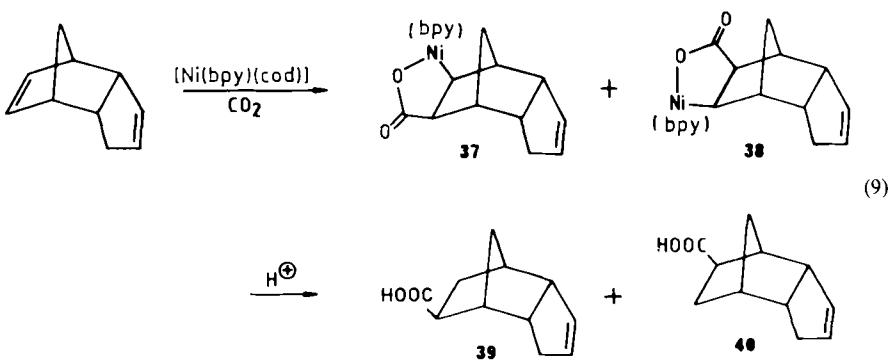


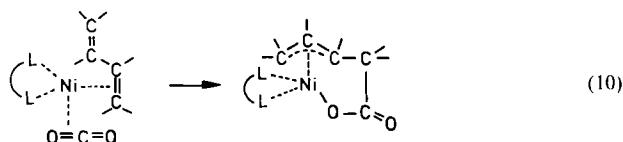
Eine C-C-Verknüpfung resultiert, wenn Alkine, z. B. Acetylen, 2-Butin oder Tolan, mit Kohlendioxid und Nickelkomplexen umgesetzt werden<sup>[61-63]</sup>. In Ausbeuten zwischen 40 und 90% entstehen Oxanickelacyclopentenderivate. Statt Alkinen können auch Olefine eingesetzt werden. Sowohl offenketige als auch cyclische Olefine führen zu Oxanickelacyclopantanen, die entweder als Komplexe isoliert oder, nach Behandlung mit Säure, anhand der Zersetzungsprodukte identifiziert wurden<sup>[63-67]</sup>. Die oxidative Kupplung mit Olefinen wird im folgenden an einigen Umsetzungen mit Cycloalkenen erläutert<sup>[68]</sup>. Bei der Umsetzung von Bicyclo[4.2.0]octatrien, das mit Cyclooctatetraen im Gleichgewicht steht, mit  $\text{CO}_2$  reagieren beide isomeren Cycloalkene [Gl. (8)]. Es entsteht ein Gemisch der Nickelkomplexe **33** und **34**, aus dem mit Salzsäure die Carbonsäuren **35** und **36** freigesetzt werden.



Als „Fünfringmolekül“ wurde Dicyclopentadien eingesetzt, das zwei Fünfringe mit sehr unterschiedlicher Reaktivität enthält. Wie Gleichung (9) zeigt, geht ausschließlich die norbornenartige Doppelbindung eine oxidative Kupplung mit  $\text{CO}_2$  und Nickel ein. Es entstehen die Komplexe **37** und **38**, deren Zersetzung mit Salzsäure die beiden diastereomeren Carbonsäuren **39** und **40** liefert.

Walther, Dinjus et al. konnten zeigen, daß auch konjugierte Diene mit Kohlendioxid an Nickel(0)-Komplexen reagieren. Das Produkt ist hier kein Metallafünfring, sondern ein Komplex mit einem dianionischen Liganden, der eine  $\eta^3$ -koordinierte Allylgruppe und eine Carboxylatgruppe enthält [Gl. (10)]<sup>[69-73]</sup>. Diese C-C-Verknüpfung kann über eine primäre  $\eta^2$ -Koordination des 1,3-Diens erklärt werden. Mit  $\text{L}^{\text{C}}\text{L}=\text{Tetramethylethylendiamin}$  und 2,3-Dimethylbutadien als Dien wurde ein kristalliner

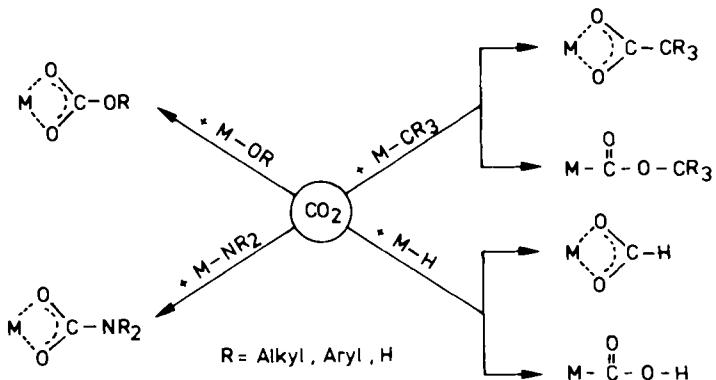




Bildung des Dicarboxylatokomplexes **42** einschieben. In dieser Reaktion findet eine oxidative Kupplung und eine Insertion von  $\text{CO}_2$  am gleichen Nickelzentrum statt.

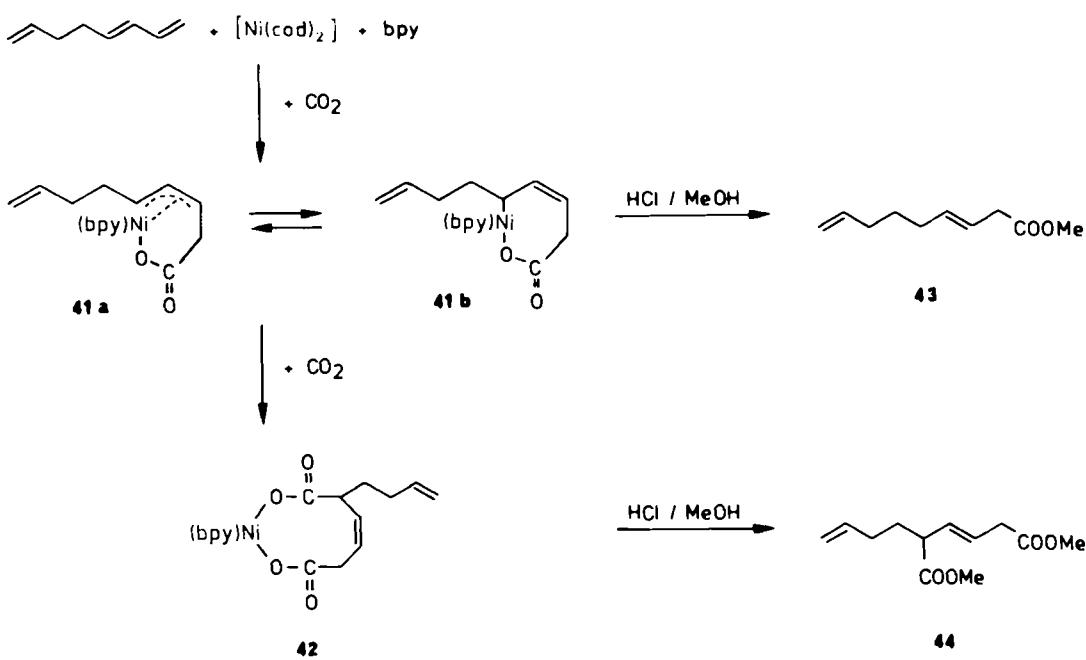
#### 4. Insertionsreaktionen mit Kohlendioxid

Zahlreiche Einschubreaktionen von Kohlendioxid in M–C-, M–H-, M–O- und M–N-Bindungen sind in den letzten zwei Jahrzehnten beschrieben worden. Schema 2 gibt einen Überblick über einige Insertionsprodukte.



Schema 2. Einige Produkte der Insertion von  $\text{CO}_2$  in M–X-Bindungen ( $X = \text{H}, \text{O}, \text{N}, \text{C}$ ).

Der Einschub von  $\text{CO}_2$  in die M–C-Bindung führt in der Regel unter Knüpfung einer neuen C–C-Bindung zu Carboxylatkomplexen. Nur in Sonderfällen konnte bisher der umgekehrte Einschub, d.h. die Bildung von 1-Metallameisäureestern mit einer neuen O–C-Bindung, beobachtet werden. Auch bei der Insertion in die M–H-Bindung gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: Die Bildung von Formiatokomplexen oder von 1-Metallameisäuren. Der Einschub in die M–O-Bindung führt bevorzugt zu Al-



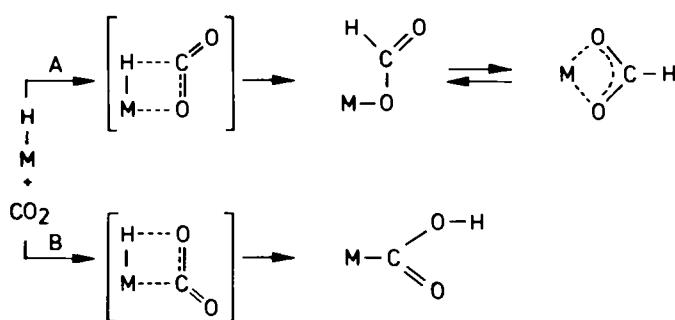
Schema 1. Kupplung eines Moleküls mit Mono- und Dieneinheit mit  $\text{CO}_2$ .

kyl- oder Arylcarbonatokomplexen, der in die M–N-Bindung ergibt Carbaminatokomplexe.

Zu diesen Einschubreaktionen sind bereits einige Über-sichten erschienen<sup>[78–85]</sup>. In diesem Beitrag soll daher nur an einigen typischen Beispielen die Anwendungsbreite dieser Reaktionen erläutert werden.

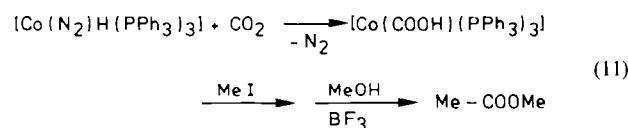
#### 4.1. CO<sub>2</sub>-Insertion in die M–H-Bindung

Bei den Einschubreaktionen koordiniert sich CO<sub>2</sub> im ersten Reaktionsschritt an das M–X-Fragment (X = H, O, N, C). Bei Hydridometallkomplexen können sich auf diese Weise Hydrido-CO<sub>2</sub>-Metall-Zwischenstufen bilden (Schema 3), die sich unter Wasserstoffwanderung in die Formiatospezies (Weg A) oder in 1-Metallameisensäure (Weg B) umlagern.



Schema 3. CO<sub>2</sub>-Insertion in die M–H-Bindung.

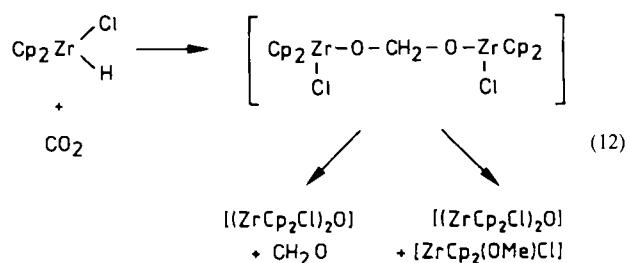
Die meisten Hydridoübergangsmetallkomplexe reagieren mit CO<sub>2</sub> zu Formiatokomplexen. Wichtige Beispiele sind die Hydridocarbonylmallate  $[\text{MH}(\text{CO})_5]^{\ominus}$  (M = Cr, Mo, W)<sup>[86–88]</sup> sowie Hydridorhenium<sup>[89,90]</sup>, -eisen<sup>[91]</sup>, -ru-thenium<sup>[92–94]</sup> und -kupferkomplexe<sup>[95,96]</sup>. Bisher gibt es nur einen indirekten Hinweis auf die Bildung einer 1-Metallameisensäure. *Kolomnikov, Vol'pin et al.* fanden bei der Umsetzung eines Stickstoffcobaltkomplexes mit CO<sub>2</sub> die 1-Metallameisensäure in einer Ausbeute von 17%<sup>[78,97]</sup>. Wie in Gleichung (11) angegeben, wurde dieser Insertionstyp



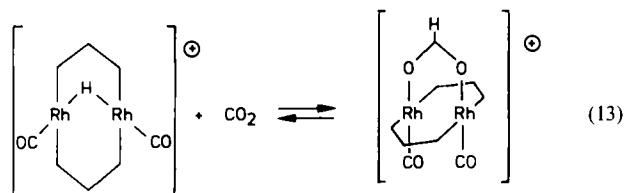
über das Produkt der Folgereaktion mit Methyliodid und Methanol/BF<sub>3</sub> nachgewiesen. Neben der Ameisensäurespezies bilden sich aber auch bei den Reaktionen der Hydridocobaltkomplexe mit CO<sub>2</sub> meist Formiatokomplexe<sup>[8,99]</sup>.

Nicht alle Hydridoübergangsmetallkomplexe reagieren mit CO<sub>2</sub> zu Komplexen der Form M(O<sub>2</sub>CH) oder M-COOH. Dies zeigen die folgenden Beispiele.

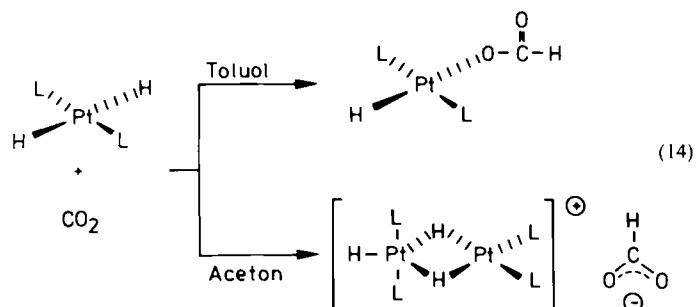
Der Hydridozirconiumkomplex [ZrCp<sub>2</sub>ClH] reagiert mit CO<sub>2</sub> im Überschuß zu [(ZrCp<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>O] und Formaldehyd<sup>[100–102]</sup>. Eine Reduktion des Hydridokomplexes zum Methanolatozirconiumkomplex kann erreicht werden, indem man den Hydridokomplex im Überschuß vorlegt. Alle Produkte bilden sich vermutlich über eine instabile Dime-tallzwischenstufe mit O–CH<sub>2</sub>–O-Brücke [Gl. (12)].



Außergewöhnlich ist auch die von Eisenberg et al. untersuchte Reaktion eines hydridoverbrückten Dirhodiumkomplexes mit CO<sub>2</sub><sup>[103]</sup>, die zu einem Dirhodiumkomplex mit Formiatobrücke führt [Gl. (13)].

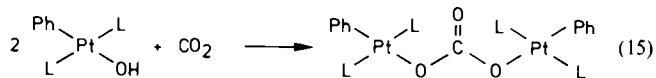


Eine interessante Beobachtung wurde bei der Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Hydridoplatinkomplexen gemacht. Aus Komplexen [PtH<sub>2</sub>L]<sub>n</sub> bildet sich in Benzol oder Toluol der Monoformiatokomplex<sup>[104]</sup>, in Aceton oder Acetonitril hingegen ein zweikerniger, kationischer Platinkomplex mit einem freien Formiat-Ion<sup>[105]</sup> [Gl. (14), L = PEt<sub>3</sub>].

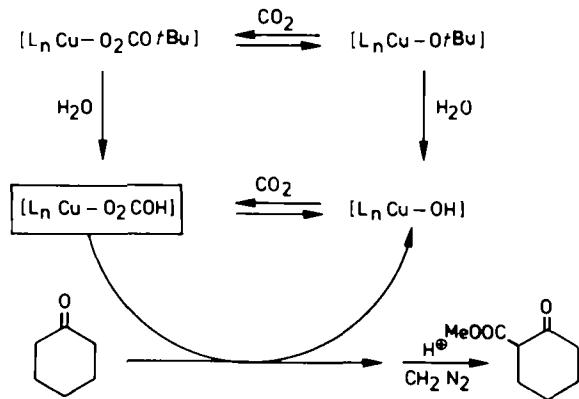


#### 4.2. CO<sub>2</sub>-Insertion in die M–O-Bindung

In eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen mit M–OR-Gruppe kann CO<sub>2</sub> eingeschoben werden. Ist R ein organischer Rest, bilden sich Alkyl- oder Arylcarbonatokomplexe (vgl. Schema 2); bei R = H entstehen Hydrogen-carbonatspezies. Beispiele für die Bildung von Alkylcarbonatokomplexen gibt es für Zirconium<sup>[106]</sup>, Vanadium<sup>[107]</sup>, Tantal<sup>[108]</sup>, Molybdän<sup>[109]</sup> und Wolfram<sup>[110]</sup> sowie für Lanthanoide<sup>[111]</sup>. Alkylcarbonatokomplexe können auch in situ aus der Metallkomponente, einem Alkohol und Kohlendi-oxid erhalten werden<sup>[104, 112–114]</sup>. Hydrogencarbonatokomplexe sind insbesondere für Rhodium und Iridium bekannt geworden<sup>[115, 116]</sup>. In einigen Fällen wurde auch die Bildung von Metalcarbonaten beobachtet<sup>[117, 118]</sup>. Ein interessanter dimerer Carbonatokomplex, in dem der CO<sub>3</sub>-Ligand als  $\eta^1,\eta^1$ -Brücke fungiert, entsteht bei der Umsetzung des Hydroxoplatinkomplexes [L<sub>2</sub>PtPh(OH)] mit CO<sub>2</sub> [Gl. (15), L = P(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]<sup>[119]</sup>.



Der  $\text{CO}_2$ -Einschub in Alkoxokupferkomplexe verdient besondere Beachtung. Es bilden sich einerseits die erwarteten Alkylcarbonatokomplexe<sup>[120, 121]</sup>, andererseits läßt sich über mehrere Routen (Schema 4) ein Hydrogencarbonatokupferkomplex

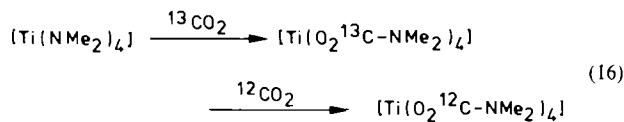


Schema 4.  $\text{CO}_2$ -Insertion in Alkoxokupferkomplexe.  $\text{L} = \text{CN}i\text{Bu}$ .

natokupferkomplex herstellen<sup>[122, 123]</sup>, der sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser  $\text{CO}_2$  abspalten und auf ein organisches Substrat übertragen kann. In Schema 4 ist als Beispiel einer Transcarboxylierung die Umsetzung mit Cyclohexanon aufgeführt. Der Hydrogencarbonatokupferkomplex wirkt in dieser Reaktion als reversibler  $\text{CO}_2$ -Träger und könnte daher bei katalytischen Reaktionen Bedeutung erlangen.

#### 4.3. $\text{CO}_2$ -Insertion in die M–N-Bindung

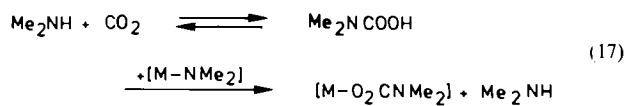
Ähnlich wie beim Einschub von  $\text{CO}_2$  in die M–O-Bindung, findet man auch für die Insertion in die M–N-Bindung viele Beispiele mit frühen Übergangsmetallen. In fast allen Reaktionen werden Carbaminatometallkomplexe gebildet (vgl. Schema 2). Chisholm und Extine untersuchten den  $\text{CO}_2$ -Einschub in Dimethylamintitan- und -zirconiumkomplexe und beobachteten bei Experimenten mit  $^{13}\text{C}$ -markiertem Kohlendioxid einen schnellen  $\text{CO}_2$ -Austausch [Gl. (16)]<sup>[124, 125]</sup>. Das Kohlendioxid ist offensichtlich nur



sehr locker gebunden, so daß die Carbaminatokomplexe, ähnlich wie die in Schema 4 vorgestellte Hydrogencarbonatokupferspezies, als  $\text{CO}_2$ -Träger aufgefaßt werden können.

Der  $\text{CO}_2$ -Einschub in die M–N-Bindung ist nicht nur an Metallen der Titangruppe<sup>[126, 128]</sup>, sondern auch an Metallen der Vanadium-<sup>[129]</sup> und der Chromgruppe<sup>[130–134]</sup> untersucht worden. Mechanistische Studien zeigen, daß geringe Anteile freies Amin die Reaktionen deutlich beschleunigen. Es ist deshalb anzunehmen, daß Amin und

$\text{CO}_2$  eine Carbaminsäure bilden, die dann mit dem Aminmetallkomplex reagiert [Gl. (17)]. Dies würde bedeuten,



dass keine  $\text{CO}_2$ -Insertion, sondern ein Ligandaustausch stattfindet.

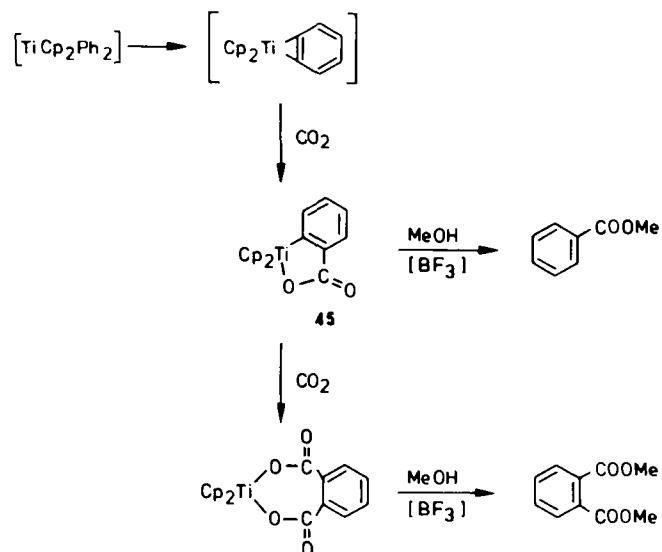
Von Aminuran-<sup>[135]</sup>, -rhodium-<sup>[136]</sup>, -zink-<sup>[133, 137]</sup> und -kupferkomplexen<sup>[121, 138–140]</sup> sind ebenfalls Reaktionen mit  $\text{CO}_2$  bekannt, während entsprechende Umsetzungen mit Komplexen der Metalle der Eisen-, Cobalt- und Nickelgruppe bisher nicht beobachtet wurden. Auf „indirekte“ Weise, d.h. durch Reaktion von Metallkomplexen mit Aminen und  $\text{CO}_2$ , sind aber auch Carbaminatokomplexe der Edelmetalle zugänglich. So bilden  $\text{Me}_2\text{NH}$  und  $\text{CO}_2$  mit dem Hydridorutheniumkomplex  $[\text{RuH}(\text{PR}_3)_5]\text{PF}_6$  den Carbaminatokomplex  $[\text{Ru}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)(\text{PR}_3)_4]\text{PF}_6$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) und mit den Dimethylpalladiumkomplexen  $[\text{PdMe}_2\text{L}_2]$  das Produkt  $[\text{PdMe}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)\text{L}_2]$  ( $\text{L} = \text{PR}_3$ )<sup>[141, 142]</sup>.

#### 4.4. $\text{CO}_2$ -Insertion in die M–C-Bindung

Wie in Schema 2 dargestellt, ist bei den Komplexen mit einer M–C-Bindung – ähnlich wie bei denen mit einer M–H-Bindung – sowohl ein „normaler“ Einschub zum Carboxylatokomplex als auch ein „inverser“ Einschub zum 1-Metallameisensäureester möglich. Dies ist jedoch eine sehr vereinfachte Beschreibung, so daß im folgenden die  $\text{CO}_2$ -Insertion in die M–C-Bindung detaillierter betrachtet werden soll.

##### 4.4.1. Insertion in Metall-Aryl- und Metall-Alkyl-Bindungen

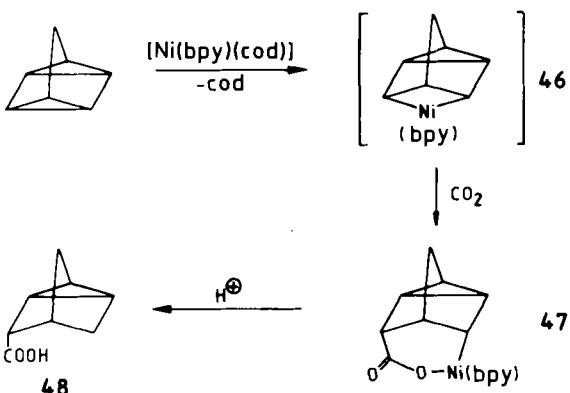
Schon frühzeitig wurde der Einschub von  $\text{CO}_2$  in Aryltitankomplexe untersucht<sup>[143–145]</sup>. Bei der Umsetzung von Diphenyltitanocen mit  $\text{CO}_2$  beobachteten Kolomnikov et al. die Bildung des Metallacyclus **45** (Schema 5), dessen Struktur röntgenographisch bestätigt wurde; als Zwischen-



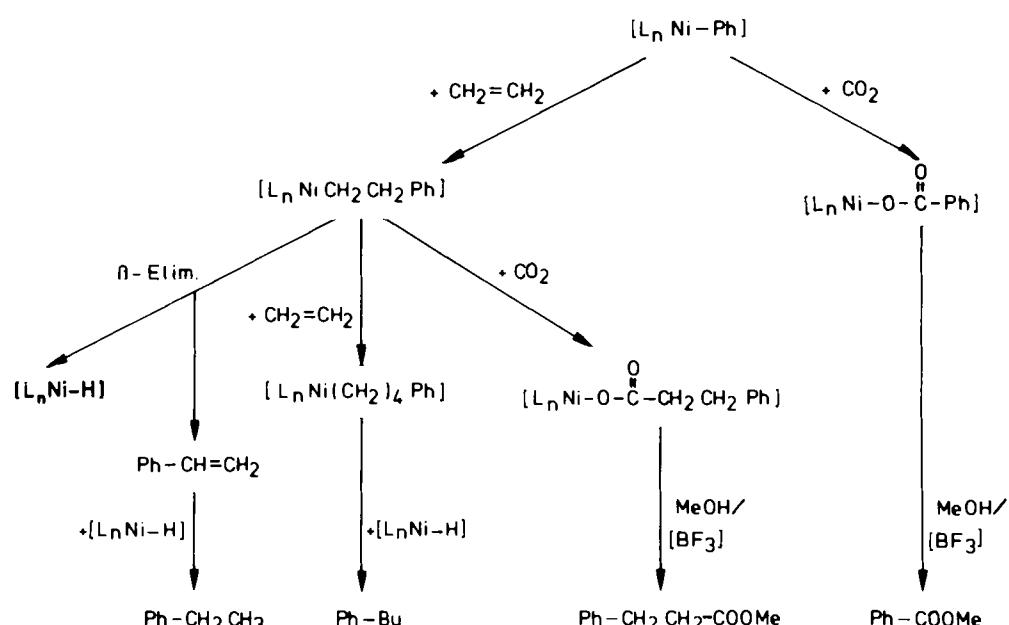
Schema 5.  $\text{CO}_2$ -Insertion in Diphenyltitanocen.

stufe wird ein Arinititankomplex angenommen. Bei der Zersetzung des Rohprodukts mit Methanol/BF<sub>3</sub> wurde neben dem erwarteten Produkt Benzoesäuremethylester ein kleiner Anteil Phthalsäuredimethylester erhalten, das Produkt eines doppelten CO<sub>2</sub>-Einschubes.

In Phenylnickelkomplexe kann ebenfalls CO<sub>2</sub> eingeschoben werden; es entsteht ein Benzoatonickekomplex, aus dem nach Veresterung Benzoesäuremethylester freigesetzt wird (Schema 6). Ebenfalls bekannt ist, daß in die Nickel-Phenyl-Bindung Ethen eingeschoben werden kann. Es resultiert ein (2-Phenylethyl)nickelkomplex, aus dem durch  $\beta$ -Eliminierung Styrol abgespalten wird. Durch zweifachen Etheneinschub entsteht ein (4-Phenylbutyl)nickelkomplex, dessen Abspaltungsprodukt *n*-Butylbenzol ebenfalls nachgewiesen wurde.



Schema 7. CO<sub>2</sub>-Insertion in einen Nickelacyclus.



Schema 6. Reaktionen mit Phenylnickelkomplexen. Für L siehe [146].

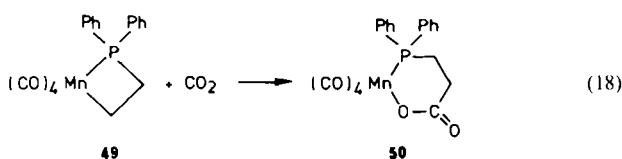
Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, daß erstmals Ethen und Kohlendioxid auch gemeinsam eingeschoben werden konnten<sup>[146]</sup>. Wahrscheinlich bildet sich dabei zuerst der (2-Phenylethyl)nickelkomplex, in dessen Ni-C-Bindung sich dann CO<sub>2</sub> einschiebt. Durch Umsetzung mit Methanol/BF<sub>3</sub> wird der  $\beta$ -Phenylpropionsäuremethylester freigesetzt (Schema 6).

#### 4.4.2. Insertion in Metallacycloalkane

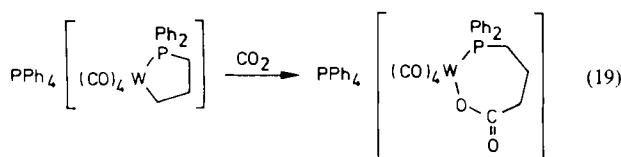
Die Insertion von CO<sub>2</sub> in Metallacycloalkane ist deshalb von Bedeutung, weil Metallacyclen bei zahlreichen Übergangsmetallkatalysierten C–C-Verknüpfungen als Intermediate diskutiert werden, z. B. bei der Dimerisierung von Cyclopropenderivaten und von Methylencyclopropan<sup>[147]</sup>, bei der Oligomerisierung von Allen<sup>[148]</sup> oder bei der Ethen-Dimerisierung<sup>[149]</sup>.

Als ein Beispiel für die Insertion in Metallacyclen sei das Nickelacyclobutan 46 aufgeführt, das *in situ* durch Umsetzung von (Bipyridin)cyclooctadien(nickel(0)) und Quadricyclan hergestellt wurde (Schema 7). Durch Reak-

tion von 46 mit CO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur wurde der Carbonylatonickekomplex 47 in 92% Ausbeute erhalten<sup>[68]</sup>. Mit Säure entsteht aus 47 die *endo*-Nortricyclan-3-carbonsäure 48. Das Manganaphosphacyclobutan 49 bildet mit CO<sub>2</sub> das Einschubprodukt 50 in Ausbeuten bis zu 40% [Gl. (18)]<sup>[150]</sup>.



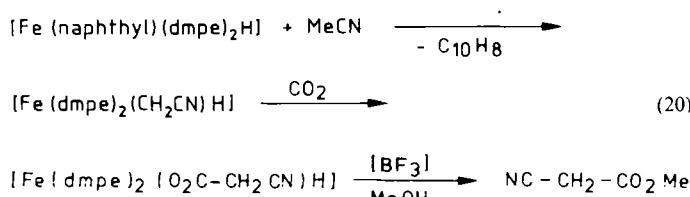
Während das Manganacyclobutan mit CO<sub>2</sub> zum sechsgliedrigen Ring reagiert, findet eine analoge Insertion in das Manganaphosphacyclopantan unter Bildung eines siebengliedrigen Rings nicht statt. Bei anderen Übergangsmetallverbindungen, z. B. bei anionischen Wolframkomplexen [Gl. (19)], ist jedoch auch der siebengliedrige Ring ausreichend stabil<sup>[151]</sup>.



#### 4.4.3. Insertion in die in situ erzeugte M-C-Bindung

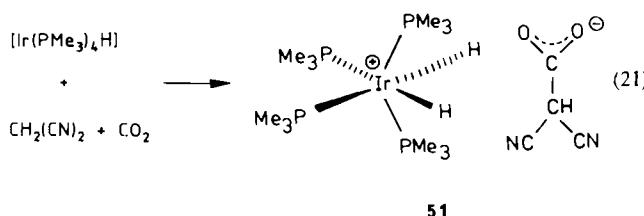
In den Abschnitten 4.4.1 und 4.4.2 wurden Versuche vorgestellt, Kohlendioxid in Übergangsmetall-Kohlenstoff- $\eta^1$ -Bindungen definierter Komplexe einzuschieben. Ebenfalls wurde schon die Möglichkeit erwähnt, M-C-Bindungen in situ durch oxidative Addition von Cycloalkanen an Übergangsmetallkomplexen zu erzeugen und in sie  $\text{CO}_2$  einzuschieben (siehe Schema 7). Im folgenden werden Arbeiten zu einer weiteren in-situ-Methode vorgestellt: Durch oxidative Addition von C-H-aciden Verbindungen können sich intermediär Alkylmetallkomplexe bilden, in die sich  $\text{CO}_2$  einschiebt.

*Ittel, Tolman et al.*<sup>[152]</sup> konnten in einen Hydrido(naphthyl)eisenkomplex unter Naphthalinabspaltung  ${}^0\text{H}_2\text{CCN}$  (aus MeCN) einbauen. Der Einschub von  $\text{CO}_2$  in die Fe-C-Bindung ergab einen spektroskopisch nachgewiesenen Carboxylatokomplex, der nach Spaltung mit Methanol/ $\text{BF}_3$ , Cyanessigsäuremethylester lieferte [Gl. (20)].



Eine analoge Umsetzung in der Iridiumchemie wurde von *English* und *Herskovitz* beschrieben<sup>[153]</sup>. Mit diesen Reaktionen wurde die Möglichkeit vorgezeichnet, acide Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen mit Kohlendioxid unter C-C-Verknüpfung umzusetzen.

Zum besseren Verständnis des Reaktionsablaufes wurden weitere Versuche mit Iridium- und Rhodiumkomplexen und dem stark C-H-aciden Malodinitril durchgeführt<sup>[154]</sup>. Wird Hydridotetrakis(trimethylphosphan)iridium mit äquimolaren Mengen Malodinitril und Kohlendioxid umgesetzt, so kann der Komplex **51** isoliert werden [Gl. (21)].



Die aus spektroskopischen Daten postulierte verzerrt tetraedrische Anordnung der Phosphanliganden wurde durch das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 4). Es zeigte sich dabei auch, daß das Dicyanacetat

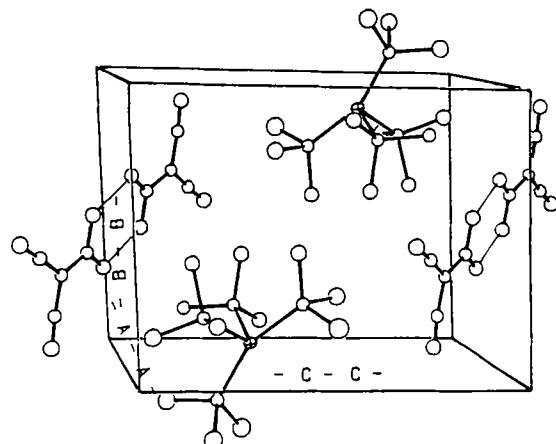
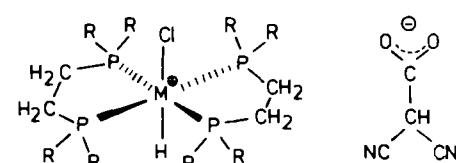
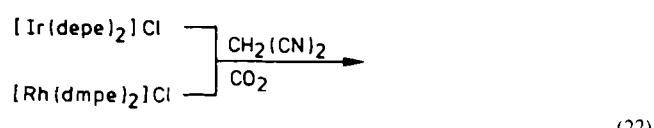


Abb. 4. Elementarzelle und Struktur des Komplexes **51** im Kristall.

nicht monomer, sondern dimer auftritt. In diesem Dimer ist das zentrale Kohlenstoffatom, das die Carboxylatgruppe und die beiden Cyanogruppen gebunden hat,  $\text{sp}^2$ -hybridisiert [siehe auch Gl. (23)]. Der Abstand zwischen zwei sich gegenüberliegenden Sauerstoffatomen beträgt 258 pm und befindet sich somit in dem für dimere Carbonsäuren üblichen Bereich.

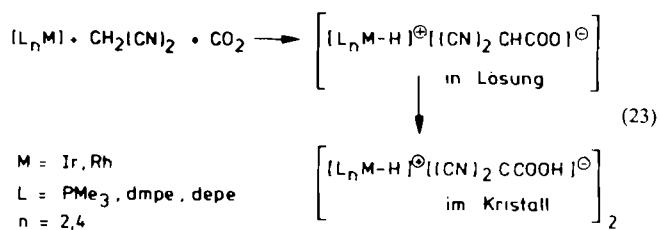
Die C-C-Verknüpfung zwischen  $\text{CO}_2$  und Malodinitril verläuft nicht nur mit Hydridometall-, sondern auch mit Chlorometallkomplexen, z. B. mit  $[\text{Ir}(\text{depe})_2\text{Cl}]$  ( $\text{depe} = 1,2\text{-Bis(diethylphosphino)ethan}$ ). Wie in Gleichung (22) beschrieben, entstehen dann jedoch Komplexe mit einer nahezu oktaedrischen Anordnung der Liganden um das Übergangsmetall; dabei sind der Chloroligand und das neu addierte Wasserstoffatom in *trans*-Position.



**52** :  $\text{M} = \text{Ir}$ ,  $\text{R} = \text{Et}$

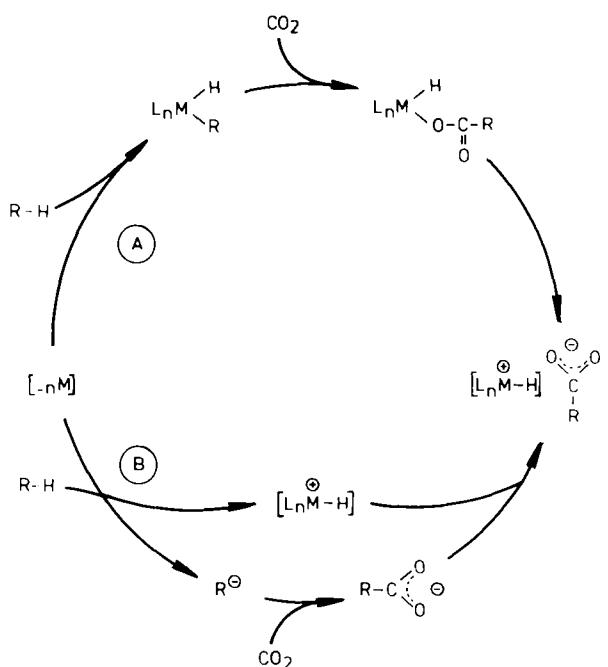
**53** :  $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$

Die Umsetzungen der Iridium- und Rhodiumkomplexe mit Malodinitril und Kohlendioxid können in Form der allgemeinen Gleichung (23) zusammengefaßt werden. Zuerst bildet sich ein positiv geladener Hydridometallkomplex:



plex, der in Lösung durch ein Dicyanacetat-Gegenion stabilisiert ist. Malodinitril und  $\text{CO}_2$  gehen also die erwartete C–C-Verknüpfung ein, bleiben dann aber nicht, wie bisher angenommen, als Ligand am Übergangsmetall gebunden, sondern bilden ein in Lösung frei bewegliches Anion. Bei der Kristallisation kommt es zu einer weiteren Besonderheit: Das Methinproton des Dicyanacetats wandert an ein Carboxylat-Sauerstoffatom, so daß eine C-deprotonierte Carbonsäure entsteht, die über Wasserstoffsbrücken dimerisiert.

Es stellt sich die Frage, wie die beschriebene C–C-Verknüpfung abläuft. Eine Möglichkeit ist Weg A in Abbildung 5: Die C–H-acide Verbindung R–H addiert sich oxidativ an den Übergangsmetallkomplex  $[\text{L}_n\text{M}]$  und bildet



Abt. 5. Mögliche Mechanismen bei der Verknüpfung C–H-acider Substrate mit  $\text{CO}_2$  in Gegenwart elektronenreicher Übergangsmetallkomplexe.

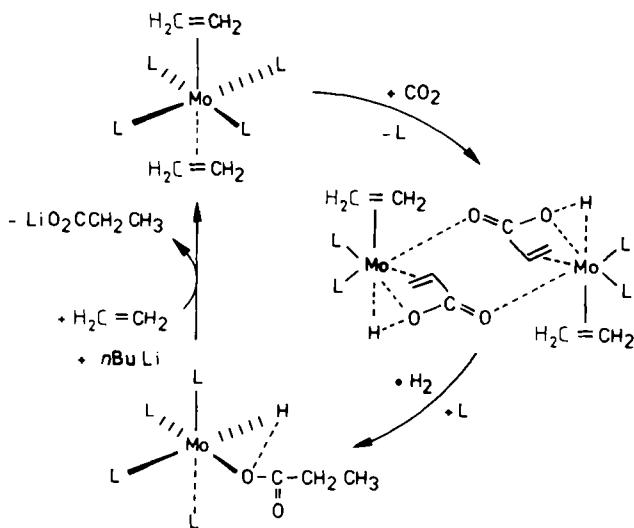
einen Alkylhydridometallkomplex. Durch Insertion von  $\text{CO}_2$  in die M–C-Bindung kann eine Carboxylatohydrido-Zwischenstufe entstehen, die sich aufgrund des elektro-nenziehenden Effekts von R in die ionische Spezies  $[\text{L}_n\text{MH}]^\circ \text{RCOO}^\circ$  umwandelt.

Ebenfalls möglich ist, daß im ersten Reaktionsschritt (Weg B in Abb. 5) die C–H-acide Verbindung R–H ein Proton an den Übergangsmetallkomplex  $[\text{L}_n\text{M}]$  abgibt und als Carbanion  $\text{R}^\bullet$  mit dem Elektrophil  $\text{CO}_2$  zu  $\text{R}-\text{COO}^\circ$  weiterreagiert. Auch dieser Weg, der als „Übergangsmetall-initiierte“ C–C-Verknüpfung, aber nicht als  $\text{CO}_2$ -Insertion zu bezeichnen wäre, würde die Entstehung der Komplexe  $[\text{L}_n\text{MH}]^\circ \text{RCOO}^\circ$  erklären.

#### 4.4.4. Insertion in Metall-Olefin-Bindungen

Bemerkenswert ist die Reaktion des Bis(ethen)molybdänkomplexes  $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_4]$  mit  $\text{CO}_2$ <sup>[155]</sup>. Dieser Komplex enthält ein sehr elektronenreiches Metallzentrum, das von leicht dissoziierenden Trimethylphosphanliganden umgeben ist.  $\text{CO}_2$  reagiert unter C–C-Verknüpf-

fung mit dem koordinierten Ethen, und es bildet sich ein zweikerniger Molybdänkomplex, dessen Metallzentren durch zwei Acrylsäuremoleküle verbrückt werden (Schema 8). Durch Hydrierung entsteht ein Hydridopropionato-

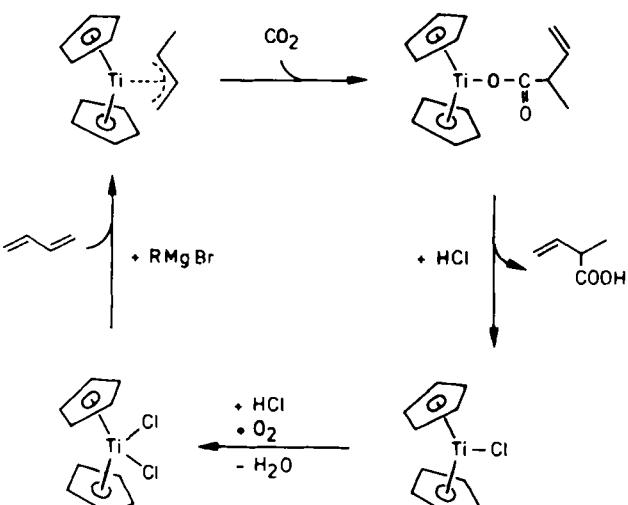


Schema 8.  $\text{CO}_2$ -Insertion in eine Mo-Ethen-Bindung. L =  $\text{PMe}_3$ .

komplex, der mit *n*-Butyllithium und Ethen unter Freisetzung von Lithiumpropionat den Ausgangskomplex zurückbildet. Diese Reaktionsfolge ist von besonderem Interesse, da sie eine mögliche katalytische Synthese der technisch bedeutsamen Acrylsäure aus Ethen und Kohlendioxid in Aussicht stellt.

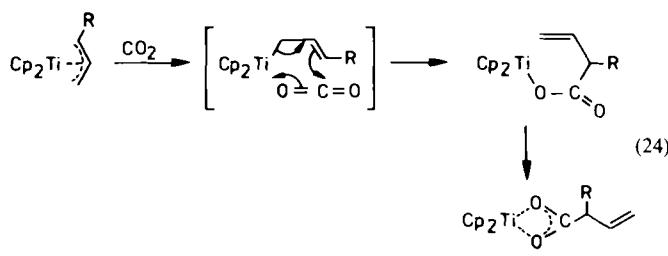
#### 4.4.5. Insertion in Metall-Allyl-Bindungen

Detailliert untersucht wurden die  $\text{CO}_2$ -Einschubreaktionen in  $\eta^3$ -Allyltitankomplexe<sup>[156–159]</sup>. Sato et al. synthetisierten Crotyltitanocen aus  $[\text{TiCp}_2\text{Cl}_2]$ , Butadien und Grignard-Reagens (Schema 9) und setzten es mit  $\text{CO}_2$  zum

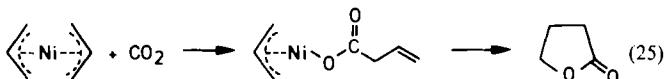


Schema 9.  $\text{CO}_2$ -Insertion in eine Titan-Allyl-Bindung.

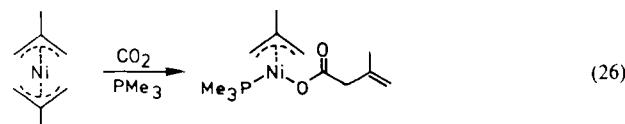
Crotonatokomplex um, aus dem durch Hydrolyse 2-Methyl-3-butensäure und  $[\text{TiCp}_2\text{Cl}]$ , das wieder zu  $[\text{TiCp}_2\text{Cl}_2]$  oxychloriert werden kann, erhalten wurden. Durch diese stöchiometrische Reaktionssequenz wird eine katalytische Synthese der Methylbutensäure aus Butadien und  $\text{CO}_2$  simuliert, wenn auch mit stöchiometrischem Verbrauch von Salzsäure und Grignard-Reagens. Besonders hervorzuheben ist, daß Cyclopentadienylliganden mit chiralen Substituenten eine asymmetrische Insertion von  $\text{CO}_2$  bewirken. Aus einem Crotyltitanocenkomplex mit einem methylsubstituierten Cyclopentadienylliganden wurde das *S*-Enantiomer mit 18.9% ee erhalten. Einen anderen Mechanismus für die Umsetzung der Allyltitankomplexe mit  $\text{CO}_2$  schlagen Teuben et al. vor: eine elektrocyclische Reaktion, verbunden mit einer Allylwanderung [Gl. (24), R = H,  $\text{CH}_3$ ].



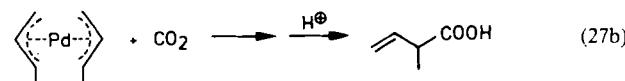
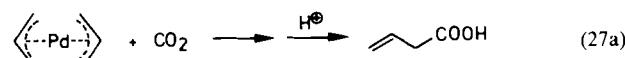
Bis( $\eta^3$ -allyl)nickel reagiert bei Raumtemperatur mit  $\text{CO}_2$  zu  $\eta^3$ -Allyl(vinylacetato)nickel, das bei Erhöhen der Temperatur auf  $140^\circ\text{C}$   $\gamma$ -Butyrolacton abspaltet [Gl. (25)]<sup>[160]</sup>.



Jolly, Wilke et al. konnten zeigen, daß Bis( $\eta^3$ -2-methylallyl)nickel in Gegenwart basischer Phosphane schon bei  $-30^\circ\text{C}$  quantitativ zum Carboxylatokomplex reagiert [Gl. (26)]<sup>[161]</sup>.

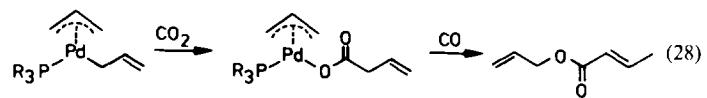


Allylpalladiumkomplexe wurden ebenfalls mit  $\text{CO}_2$  umgesetzt. Ito et al. führten die Reaktion von Bis( $\eta^3$ -allyl)palladium und Bis( $\eta^3$ -crotyl)palladium mit  $\text{CO}_2$  durch und erhielten nach saurer Aufarbeitung die entsprechenden Carbonsäuren [Gl. (27a), (27b)]<sup>[162]</sup>.

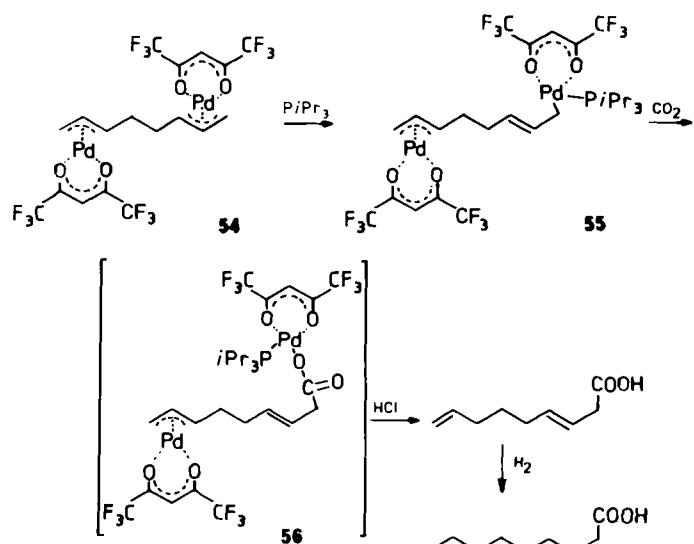


Durch Zusatz basischer Phosphane konnten Jolly, Wilke et al. Zwischenstufen dieser Reaktion abfangen<sup>[163]</sup>. Mit Trimethyl- oder Tricyclohexylphosphan entstehen Komplexe, die sowohl eine  $\eta^1$ - als auch eine  $\eta^3$ -gebundene Allylgruppe aufweisen. Durch Einschub von  $\text{CO}_2$  in die

Pd-C- $\sigma$ -Bindung bildet sich ein Allyl(carboxylato)komplex, dessen Liganden durch Kohlenmonoxid verdrängt werden können [Gl. (28), R = Me, Cy].

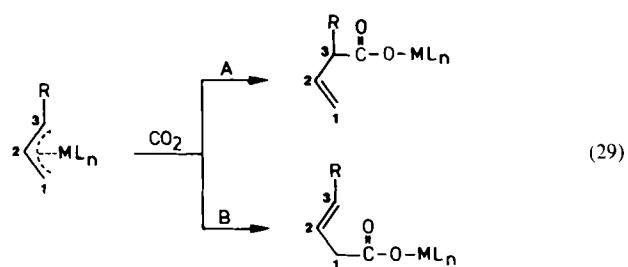


Bemerkenswert verhält sich der zweikernige Octadienidypalladiumkomplex **54** (Schema 10)<sup>[164, 165]</sup>. Durch Addition eines Äquivalents Triisopropylphosphan bildet sich selektiv Komplex **55**, in dem nur an eines der beiden Palladiumzentren ein Phosphanligand koordiniert ist. Bei der Umsetzung von **55** mit  $\text{CO}_2$  entsteht die Verbindung **56**, aus der mit Salzsäure 3,8-Nonadiensäure freigesetzt wird. Durch katalytische Hydrierung dieser Säure wird Pelargonsäure erhalten.



Schema 10.  $\text{CO}_2$ -Insertion in einen Komplex mit zwei Allyleinheiten.

Die in Schema 10 beschriebene Insertion von  $\text{CO}_2$  in die Pd-Allyl-Bindung ist ungewöhnlich. Bei den bisher bekannten  $\text{CO}_2$ -Einschubreaktionen in Allylübergangsmetallkomplexe mit unsymmetrischen Allylgruppen wurde sowohl bei Titan (Schema 9) als auch bei Palladium [Gl. (27)] ausschließlich eine Insertion am sekundären C3 [Weg A in Gl. (29)] beobachtet. Endprodukte dieser Reaktion sind zwangsläufig verzweigte Verbindungen. Die Insertion bei Komplex **55** erfolgt jedoch am endständigen C1 [Weg B in Gl. (29)], so daß nach Aufarbeitung ein lineares Endprodukt erhalten wird.

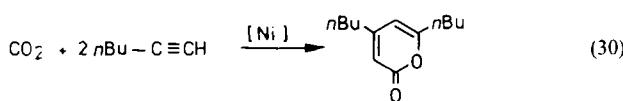


## 5. Homogenkatalytische Verknüpfung von Kohlendioxid mit Kohlenwasserstoffen<sup>[191]</sup>

Die Reaktion zwischen Kohlendioxid und einem oder mehreren Kohlenwasserstoffmolekülen kann als Carboxylierung bezeichnet werden. Die als Kolbe-Schmitt-Synthese bekannte Carboxylierung von Arenen verläuft ohne Übergangsmetallkatalyse<sup>[13]</sup>. Analoge Reaktionen lassen sich auch mit gesättigten, C-H-aciden Kohlenwasserstoffen durchführen<sup>[166]</sup>. Zur Anknüpfung von CO<sub>2</sub> an ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Alkine, Mono- und Diene werden jedoch bevorzugt homogene Übergangsmetallkatalysatoren eingesetzt.

### 5.1. Reaktion mit Alkinen

Die Umsetzung von Alkinen mit Kohlendioxid wurde erstmals 1977 von Inoue et al.<sup>[167]</sup> beschrieben. Bei der Reaktion zwischen 1-Hexin und CO<sub>2</sub> bildete sich 4,6-Dibutyl-2-pyron mit 50% Ausbeute [Gl. (30)]. Auch Alkine mit



nicht endständiger Dreifachbindung, z. B. 3-Hexin oder 4-Octin, reagieren analog<sup>[168]</sup>. Als Katalysatoren eignen sich Nickelkomplexe mit zweizähnigen Phosphanliganden.

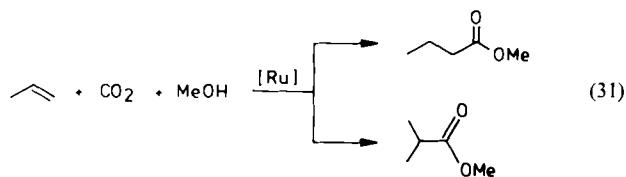
Der Mechanismus dieser Reaktion wurde intensiv untersucht<sup>[63]</sup>, und zwei Reaktionswege, die Cyclen A und B in Abbildung 6 wurden diskutiert. Im Cyclus A wird die Reaktion durch die oxidative Kupplung zweier Alkinmoleküle unter Bildung einer Nickelacyclopentadienspezies eingeleitet. Durch Einschub von CO<sub>2</sub> in eine Ni-C-Bindung sollte sich dann ein cyclischer Carboxylatokomplex bilden, der in einer reduktiven Eliminierung das Pyron freisetzt. Dieser Katalysezyklus ließ sich jedoch durch stöchiometrische Vergleichsversuche mit Nickelacyclopentadienen nicht bestätigen. Im Cyclus B bilden ein Alkin- und ein CO<sub>2</sub>-Molekül mit dem Katalysator im ersten Reaktionsschritt ein Oxanickelacyclopenten, das sich mit einem weiteren Alkin zum siebgliedrigen Ring erweitert. Wird als stabilisierender Ligand L ein zweizähniger, basischer Chelatbildner wie N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin

eingesetzt, so können beide postulierten Zwischenstufen in Substanz isoliert werden. Für den Fall der nickelkatalysierten Reaktion kann somit Cyclus B als gut belegter Mechanismus angenommen werden.

Aresta und Albano<sup>[169]</sup> untersuchten die Reaktion von CO<sub>2</sub> und Propin mit [Rh(dppe)(η-BPh<sub>4</sub>)] (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) als Katalysator; sie erhielten maximal 3% 4,6-Dimethyl-2-pyron. Als Mechanismus wurde eine Reaktionsfolge vorgeschlagen, in der nicht Metallacyclen, sondern Rhodiumkomplexe mit nicht cyclisch gebundenen Liganden die aktiven Zwischenstufen sind.

### 5.2. Reaktion mit Monoenen

Übergangsmetallkatalysierte Umsetzungen von Kohlendioxid mit Monoenen sind wesentlich schwieriger durchzuführen als die mit Alkinen. Lapidus et al.<sup>[170]</sup> berichteten 1978 über eine rhodiumkatalysierte Reaktion von CO<sub>2</sub> und Ethen, die zu Propionsäure und Propionsäureethylester führte. Bei Drücken von 700 bar und einem Katalysatorsystem aus Wilkinson-Komplex und Halogenwasserstoff wurden bis zu 38% Produkte erhalten. Besecke und Schröder<sup>[171]</sup> ließen sich 1981 ein Verfahren zur Estersynthese aus Propen und Kohlendioxid in Gegenwart von Rutheniumkatalysatoren und Alkoholen patentieren [Gl. (31)].



Mechanistische Untersuchungen mit <sup>13</sup>C-markiertem Methanol zeigten jedoch, daß der Kohlenstoff der Carboxylgruppe nicht aus dem Kohlendioxid sondern aus dem Alkohol stammt<sup>[172]</sup>.

Reaktiver als lineare Olefine sind Methylencyclopropane. 1979 gelang es Inoue et al.<sup>[173]</sup> mit Palladiumkatalysatoren aus substituierten Methylencyclopropanen und Kohlendioxid γ-Lactone herzustellen [Gl. (32)]. In Gegenwart von Palladiumkomplexen mit einzähnigen Phosphanliganden bildet sich bevorzugt das β-Methylenlacton, während mit [Pd(dppe)<sub>2</sub>] das α,β-ungesättigte Lacton als Hauptpro-

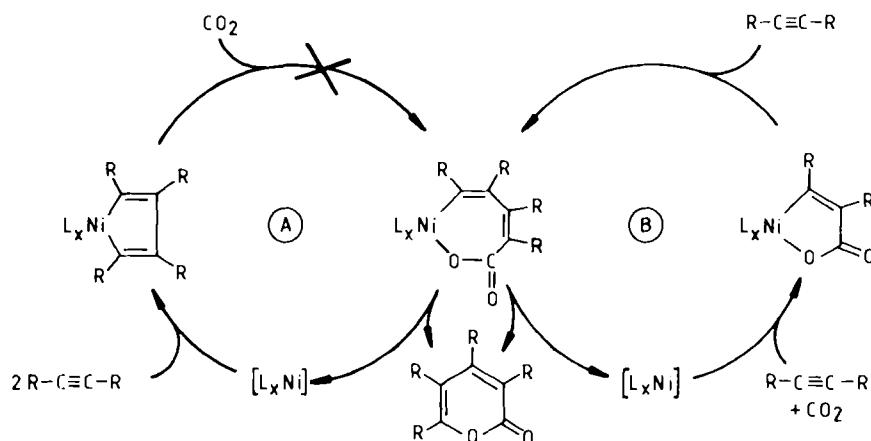
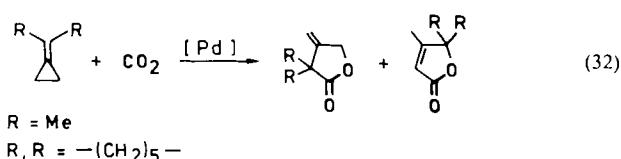


Abb. 6. Vorschläge zum Mechanismus der nickelkatalysierten Alkin-CO<sub>2</sub>-Umsetzung.



dukt isoliert wird. Der vorgeschlagene Mechanismus (Abb. 7) verläuft über eine Trimethylenmethan-Palladium-Zwischenstufe. Durch  $\text{CO}_2$ -Einschub ergibt sich eine cyclische Carboxylatospezies, aus der das Lacton freigesetzt wird.

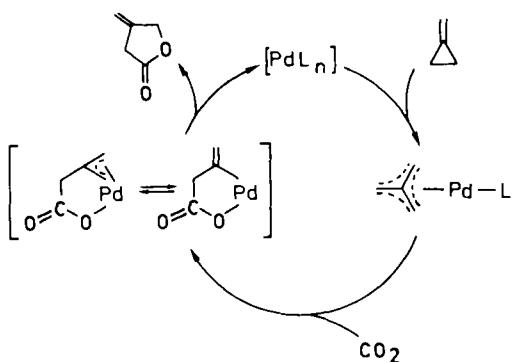
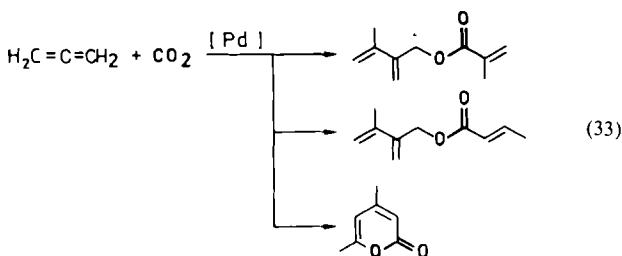


Abb. 7. Vorschlag zum Mechanismus der Methylencycloproman- $\text{CO}_2$ -Umsetzung.

Mit der Stammverbindung Methylencycloproman haben Binger et al.<sup>[174]</sup> umfangreiche Untersuchungen durchgeführt. Mit  $\text{CO}_2$  bildet sich bei optimalen Reaktionsbedingungen 3-Methyl-2-buten-4-olid in 80% Ausbeute. Neben diesem „Codimer“ entstehen aber durch Reaktion des Lactons mit dem Edukt auch Cotrimere, Cotetramere und Copentamere.

### 5.3. Reaktion mit Dienen

Sowohl kumulierte als auch konjugierte Diene können mit  $\text{CO}_2$  reagieren. Die palladiumkatalysierte Umsetzung von  $\text{CO}_2$  mit Allen führt zu zwei Estern und einem Pyron [Gl. (33)]. Da Pyrone auch aus Alkinen und  $\text{CO}_2$  entstehen,<sup>[175]</sup>



wurde vermutet, daß Allen zuerst zu Propin isomerisiert. Experimente mit Propin anstelle von Allen zeigten jedoch, daß das Alkin unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen nicht mit Kohlendioxid reagiert<sup>[175]</sup>.

Der optimale Katalysator für die Allen- $\text{CO}_2$ -Reaktion ist eine Kombination aus Bis( $\eta^3$ -allyl)palladium und 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan. Die Synthese verläuft vermutlich über Metallacyclen als Zwischenstufen. Cyclische Carboxylatnickelkomplexe könnten auch bei stö-

chiometrischen Umsetzungen von Allenen, Kohlendioxid und Nickelkomplexen isoliert werden<sup>[176]</sup>.

Erste Untersuchungen zu katalytischen Reaktionen von 1,3-Dienen mit  $\text{CO}_2$  wurden Ende der siebziger Jahre in den Arbeitsgruppen von Inoue<sup>[177, 178]</sup> und Musco<sup>[179, 180]</sup> durchgeführt. Ihnen gelang es, aus Dienen und  $\text{CO}_2$  in kleinen Mengen Lactone und Ester zu synthetisieren, die durch präparative Gaschromatographie oder Säulenchromatographie in analytischem Maßstab isoliert werden konnten. In der Folgezeit wurden, ausgehend von diesen ersten Ergebnissen, Synthesen entwickelt, die es ermöglichen, aus Dienen und Kohlendioxid in technischem Umfang Feinprodukte herzustellen<sup>[181-188]</sup>.

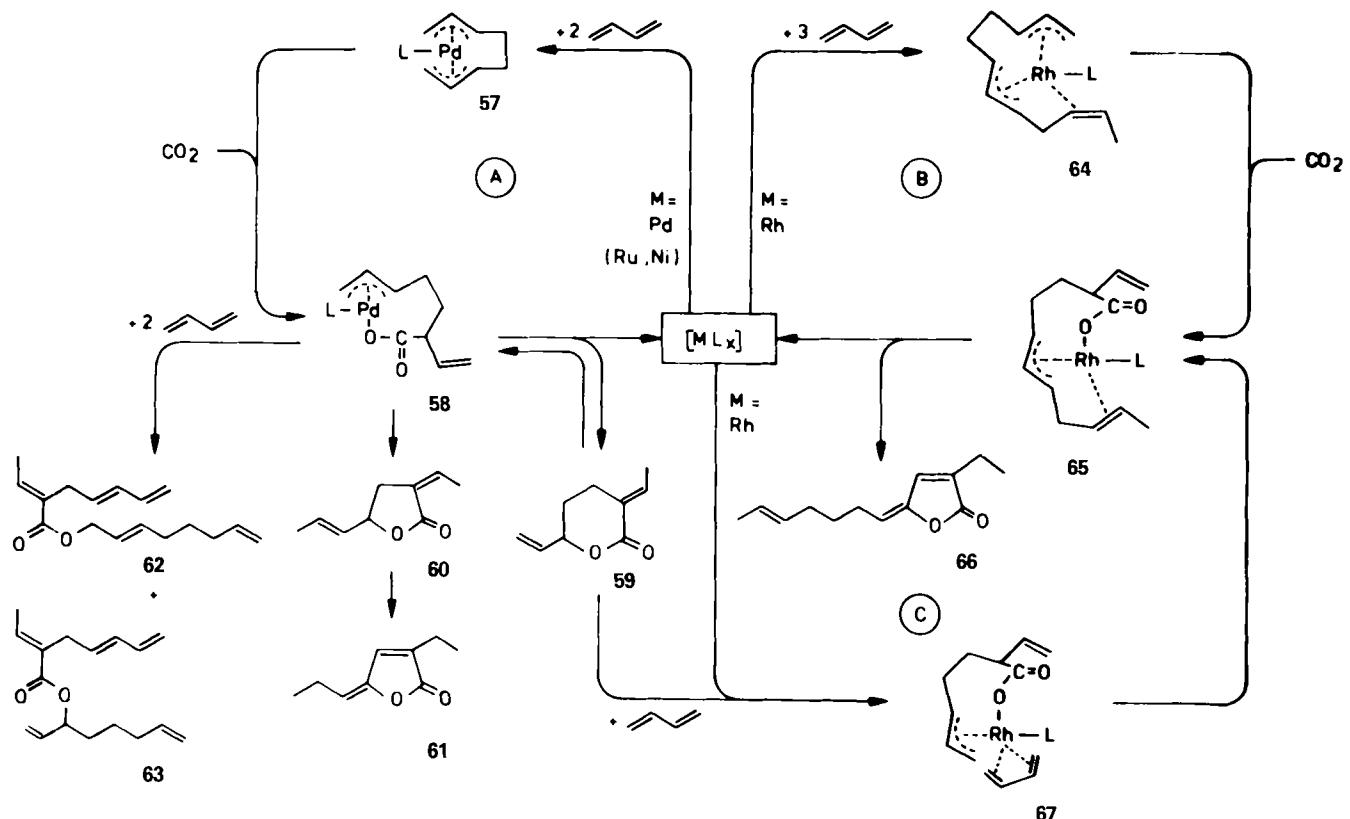
Die Reaktion von Butadien mit  $\text{CO}_2$  führt je nach Katalysatormetall zu unterschiedlichen Produkten. Abbildung 8 zeigt, daß ausgehend vom Übergangsmetallkomplex  $[\text{ML}_x]$  mehrere miteinander verknüpfte Katalysezyklen postuliert werden können. Cyclus A ist auf Palladium-, Ruthenium- und Nickelkatalysatoren anzuwenden. Unter Verknüpfen der Addition von zwei Butadienmolekülen bildet sich der Bis( $\eta^3$ -allyl)komplex 57. Kohlendioxid schiebt sich in eine Allylbindung ein, und es entsteht der Allylcarboxylatokomplex 58, aus dem unter Rückbildung des Katalysators  $[\text{ML}_x]$  die Produkte 59 bis 63 freigesetzt werden können. Durch Ringschluß entstehen das  $\delta$ -Lacton 2-Ethyliden-6-hepten-5-olid 59 sowie die  $\gamma$ -Lactone 60 und 61; durch Addition zweier weiterer Butadienmoleküle erhält man die Ester 62 und 63.

Cyclus B wird bei Rhodiumkatalysatoren beobachtet. Drei Moleküle Butadien lagern sich an das Metallzentrum zum Komplex 64 an; dieser reagiert mit Kohlendioxid zur Zwischenstufe 65, aus der das  $\gamma$ -Lacton 66 resultiert.

Cyclus C beschreibt eine Variante der Reaktion, die ebenfalls durch Rhodiumkomplexe katalysiert ist. Rhodiumverbindungen sind in der Lage, das  $\delta$ -Lacton 59 unter Ringöffnung zu binden und zugleich ein weiteres Molekül Butadien zu koordinieren. Es entsteht der Zwischenkomplex 67, der unter C–C-Verknüpfung ebenfalls die Zwischenstufe 65, die Ausgangsstufe für das  $\gamma$ -Lacton 66, bildet.

Die entscheidende Zwischenstufe der Butadien- $\text{CO}_2$ -Umsetzungen sind Carboxylatokomplexe. Um die Mechanismusvorschläge in Abbildung 8 zu belegen, wurde versucht, in einem stöchiometrischen Vergleichsexperiment eine Carboxylatospezies zu isolieren. Bei der Umsetzung von Bis(acetylacetato)palladium mit Triisopropylphosphan und dem  $\delta$ -Lacton 59 gelang es, den Komplex Bis(2-ethyliden-4,6-heptadienoato)bis(triisopropylphosphan)palladium 68 auszufällen. Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 9) zeigt, daß in diesem Komplex die beiden Phosphanliganden sowie die Carboxylatliganden jeweils trans-ständig am quadratisch-planar koordinierten Palladiumatom angeordnet sind und daß die Carboxylatliganden lediglich über ein Sauerstoffatom an Palladium gebunden sind.

Die Katalysatoren, die in guten Ausbeuten (> 50%) die Butadien- $\text{CO}_2$ -Reaktion katalysieren, eignen sich weder für die Reaktion von Isopren noch für die von 1,3-Pentadien (Piperylen) mit Kohlendioxid. Als durchführbar erwiesen sich jedoch gemeinsame Verknüpfungen von Isopren oder Piperylen mit Butadien und Kohlendioxid, bei denen die neuen Lactone 69, 71 und 73 (Abb. 10) erhalten



Abf. 8. Katalytische Umsetzung von Butadien mit Kohlendioxid: Produkte und postulierte mechanistische Zwischenstufen. L = PR<sub>3</sub>.

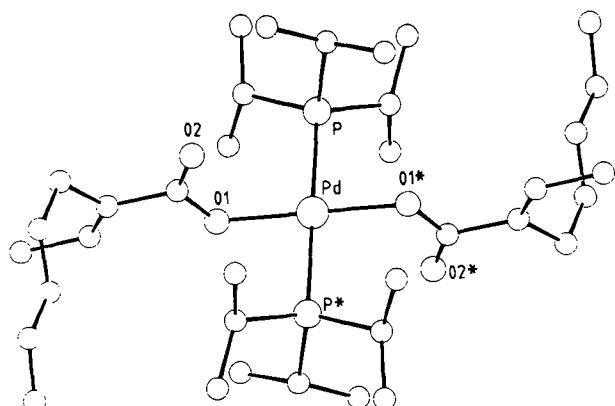


Abb. 9. Struktur des Komplexes 68 im Kristall.

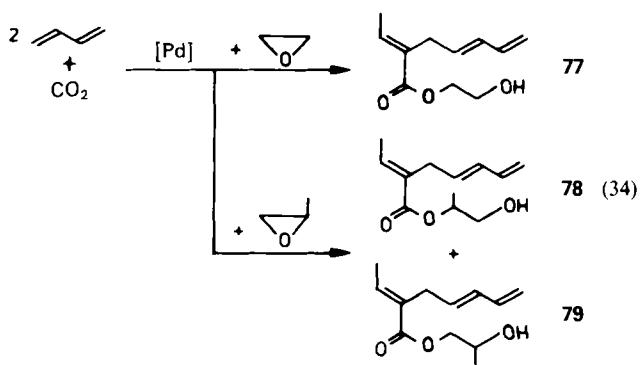
wurden. Die Ausbeuten dieser „Dreikomponentensynthesen“ sind, verglichen mit denen der Umsetzung von Butadien mit Kohlendioxid, gering (maximal 5%).

Bei der palladiumkatalysierten Umsetzung von Isopren mit Butadien wird sowohl ein Produkt mit Kopf- als auch eines mit Schwanz-Verknüpfung des Isoprenmoleküls gebildet. Als mechanistische Zwischenstufen sind deshalb zwei Bis( $\eta^3$ -allyl)palladiumkomplexe mit der zusätzlichen Methylgruppe in 3- bzw. 2-Position zu formulieren. Der anschließende Einschub von Kohlendioxid erfolgt in beiden Fällen ausschließlich in die Allylgruppe, die aus Butadien gebildet wurde.

Bei der Reaktion zwischen Piperylen, Butadien und Kohlendioxid wird nur das schwanz-verknüpfte Produkt 73 beobachtet. Eine Kopf-Verknüpfung, die zu den Lactonen 75 und 76 führen würde, tritt nicht auf. CO<sub>2</sub> wird vollkommen analog zur Reaktion mit Isopren ausschließlich an der nichtsubstituierten Allylgruppe eingeschoben.

Neben diesen Dien-CO<sub>2</sub>-Reaktionen wurden auch „Dreikomponentensynthesen“ mit Dienen, Kohlendioxid und Epoxiden durchgeführt. Mit diesen Umsetzungen wurde versucht, das in Abbildung 3 formulierte Katalyseprinzip auf Reaktionen von Kohlendioxid mit zwei vollkommen unterschiedlichen Substraten Su auszuweiten.

Butadien, Kohlendioxid und Ethylenoxid reagieren in Gegenwart von Palladiumkatalysatoren zum Glycolester 77 der 2-Ethyldien-4,6-heptadiensäure [Gl. (34)]<sup>[189]</sup>. Ganz analog verläuft die Umsetzung mit Propylenoxid, die auf-



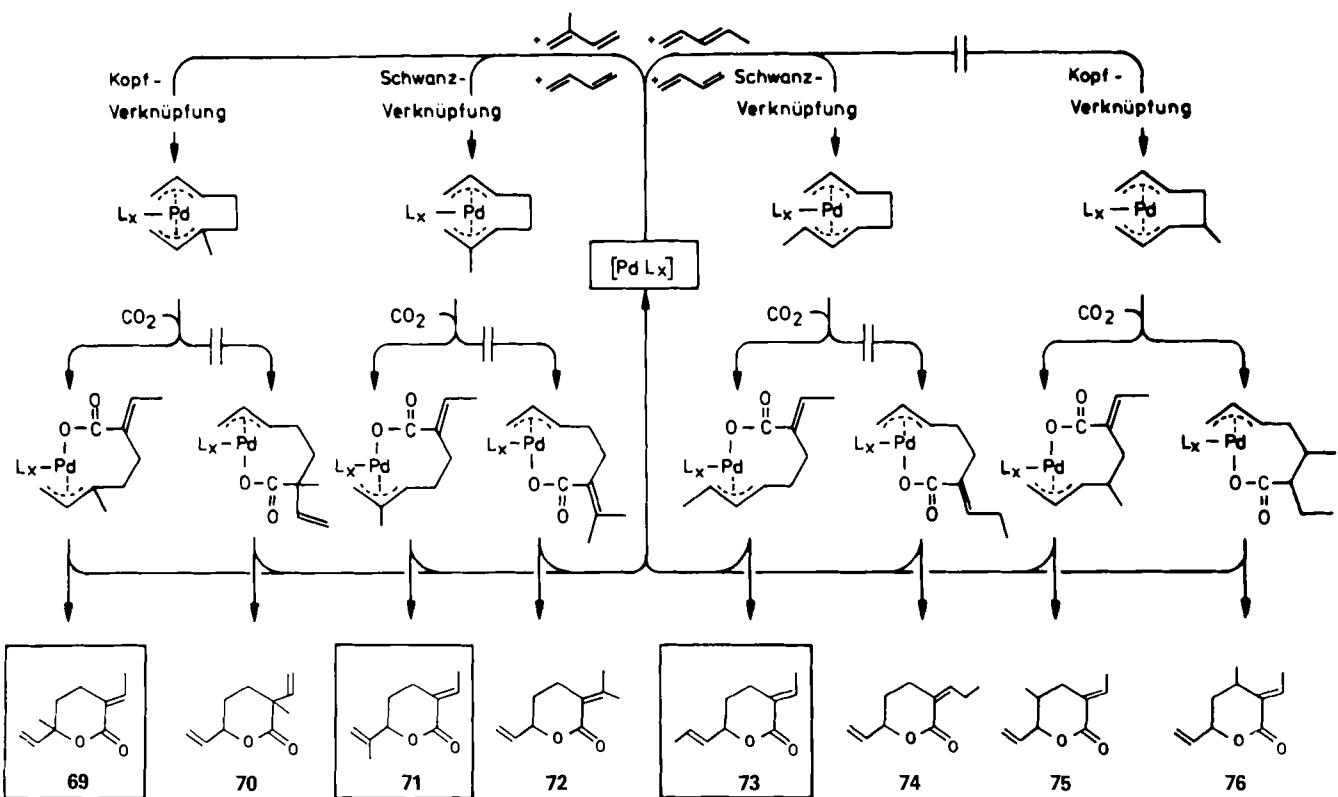


Abb. 10. Verknüpfung von Isopren oder Piperylen mit Butadien und Kohlendioxid. L = PR<sub>3</sub>.

grund der zusätzlichen Methylgruppe die beiden isomeren Ester **78** und **79** liefert.

Es ist bemerkenswert, daß sowohl die beiden Octadienyl-ester **62** und **63** als auch die Glycolester **77** bis **79** Derivate der gleichen Carbonsäure sind. Dies macht es wahrscheinlich, daß die Mechanismen für ihre Bildung einander ähnlich sind (Abb. 11). Die ersten Katalyse schritte die-

ser Reaktion sind offensichtlich wieder die verknüpfende Addition zweier Butadienmoleküle und die Insertion von CO<sub>2</sub> zum Carboxylatopalladiumkomplex **58**. Das Epoxid koordiniert sich an diese Zwischenstufe, öffnet sich und schiebt sich in die Pd–O-Bindung ein. Unter Eliminierung des Glycolesters bildet sich schließlich der Ausgangskatalysator zurück.

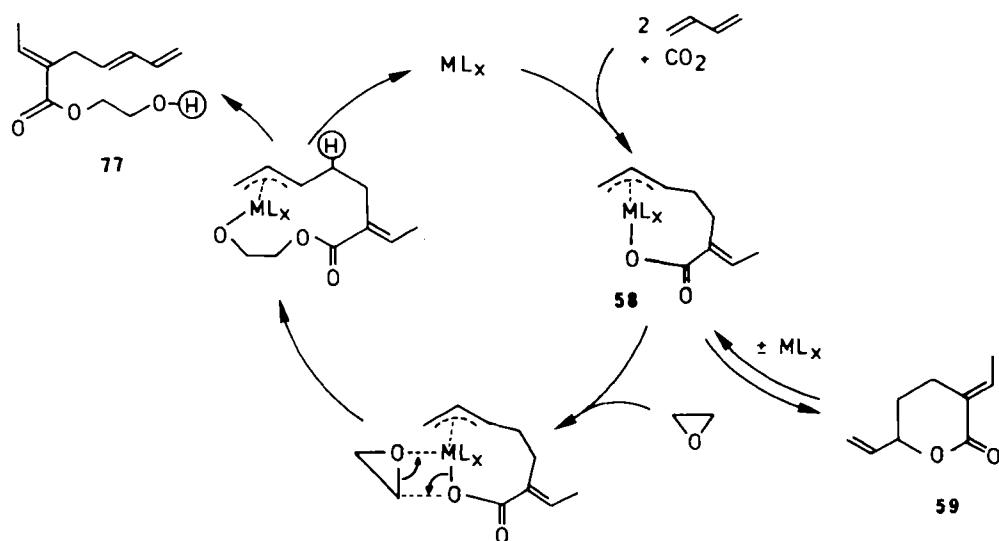


Abb. 11. Mechanismusvorschlag zur Estersynthese aus Butadien, Ethylenoxid und Kohlendioxid. M = Pd, Rh; L = PR<sub>3</sub>.

## 6. Schlußbemerkungen

Wie wird die Kohlendioxidchemie sich weiterentwickeln? Auf der „NATO Summer School on Carbon Dioxide“, die 1986 in Pugnochiuso (Italien) stattfand<sup>[190]</sup>, wurden die unterschiedlichsten Ansatzpunkte sichtbar.

Große Anstrengungen werden zur Zeit auf dem Gebiet der elektrochemischen CO<sub>2</sub>-Nutzung unternommen. Sowohl die Elektroreduktion von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid, Ameisensäure oder Oxalsäure als auch die Elektrocarylierung von Olefinen, Arenen, Carbonyl- und Halogenverbindungen werden intensiv bearbeitet. Auch die Photochemie von CO<sub>2</sub> hat in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht; jedoch ist eine technische Anwendung vorerst noch nicht abzusehen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Bakterien zur Umwandlung von Kohlendioxid in organische Produkte zu nutzen.

Auch nach Aktivierung an heterogenen Kontakten kann Kohlendioxid eine Reihe wirtschaftlich bedeutender Reaktionen eingehen. Zu betonen ist die oftmals höhere Aktivität und Selektivität der heterogenkatalysierten CO<sub>2</sub>-Reaktionen verglichen mit den analogen Umsetzungen mit Kohlenmonoxid.

Besonders aussichtsreich jedoch erscheint die Koordinationschemie von CO<sub>2</sub> und die damit eng in Verbindung stehende homogene Übergangsmetallkatalyse. Mit „maßgeschneiderten“ Metallkomplexkatalysatoren können Umsetzungen von Kohlendioxid gesteuert und mit hoher Selektivität organische Feinprodukte synthetisiert werden.

Eingegangen am 4. August 1986,  
veränderte Fassung am 14. Januar 1987 [A 671]

- [1] H. D. Freyer, *Technik heute* 1984, Nr. 7, S. 38.
- [2] E. Hillenbrand in: *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*. Band 14, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1977, S. 569.
- [3] H. Reichel, U. Harding: *Die Funktionen des CO<sub>2</sub> in der belebten Natur (Physiologie und Biochemie in schematischer Darstellung, Band 3)*, F. K. Schattauer, Stuttgart 1975.
- [4] W. C. Clark (Hrsg.): *Carbon Dioxide Review*: 1982, University Press, Oxford 1982.
- [5] W. P. Elliott, L. Machta (Hrsg.): *Carbon Dioxide Effects Research and Assessment Program*, NTIS: Springfield, VA, USA 1979; *Chem. Abstr.* 92 (1980) 168.395f.
- [6] J. H. Krieger, *Chem. Eng. News* 59 (1981) Nr. 4, S. 34.
- [7] N. J. Rosenberg, *Prepr. Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc.* 26 (1981) 1026.
- [8] R. G. Watts, *Prepr. Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc.* 26 (1981) 959.
- [9] H. Flohn, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 305.
- [10] J. Lemons, *J. Environ. Sci.* 28 (1985) 60.
- [11] T. M. L. Wigley, P. D. Jones, *Nature (London)* 292 (1981) 205.
- [12] J. Williams (Hrsg.): *Carbon Dioxide, Climate and Society (IASA Proc. Ser. Environ. I)* (1978).
- [13] a) A. Behr, *Chem. Ing. Tech.* 57 (1985) 893; b) *Chem. Eng. Technol.* 10 (1987) 16.
- [14] J. C. Calabrese, T. Herskovitz, J. B. Kinney, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5914.
- [15] T. Herskovitz, *Inorg. Synth.* 21 (1982) 99.
- [16] T. Herskovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2391.
- [17] R. L. Harlow, J. B. Kinney, T. Herskovitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 813.
- [18] M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni, M. Manassero, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 636.
- [19] M. Aresta, C. F. Nobile, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 708.
- [20] G. S. Bristow, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1145.
- [21] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2985.
- [22] J. D. Audett, T. J. Collins, B. D. Santarsiero, G. H. Spies, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7352.
- [23] T. Herskovitz, G. W. Parshall, US-Pat. 3954821 (4. Mai 1976); *Chem. Abstr.* 85 (1976) 108.778d.
- [24] T. Herskovitz, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1615.
- [25] R. Alvarez, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, J. M. Marin, A. Monge, M. L. Poveda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1326.
- [26] R. Alvarez, E. Carmona, J. M. Marin, M. L. Poveda, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2286.
- [27] H. O. Fröhlich, H. Scherer, *Z. Chem.* 23 (1983) 348.
- [28] W. Beck, K. Raab, U. Nagel, M. Steimann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 526.
- [29] C. Floriani, G. Fachinetti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 615.
- [30] G. Fachinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7405.
- [31] G. Fachinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi, A. R. Zanzari, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3469.
- [32] S. Gambarotta, F. Arena, C. Floriani, P. F. Zanazzi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5082.
- [33] C. Floriani, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1.
- [34] C. R. Eady, J. J. Guy, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 602.
- [35] J. J. Guy, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* 34 (1978) 1718.
- [36] G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*. Wiley-Interscience, New York 1980.
- [37] A. Nakamura, M. Tsutsui: *Principles and Applications of Homogeneous Catalysis*. Wiley-Interscience, New York 1980.
- [38] C. Masters: *Homogeneous Transition Metal Catalysis*. Chapman and Hall, London 1981.
- [39] J. Falbe, H. Bahrmann, *Chem. Unserer Zeit* 15 (1981) 37.
- [40] W. Keim, *Chem. Ind. (Düsseldorf)* 36 (1984) 397.
- [41] H. Bönnemann, *Österr. Chem. Z.* 85 (1984) 29.
- [42] K.-H. Schmidt, *Chem. Ind. (Düsseldorf)* 37 (1985) 762.
- [43] F. J. Waller, *J. Mol. Catal.* 31 (1985) 123.
- [44] C. J. Nyman, C. E. Wymore, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* 1967, 407.
- [45] F. Cariati, R. Mason, G. B. Robertson, R. Ugo, *Chem. Commun.* 1967, 408.
- [46] C. J. Nyman, C. E. Wymore, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1968, 561.
- [47] P. J. Hayward, D. M. Blake, G. Wilkinson, C. J. Nyman, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5873.
- [48] D. M. Blake, D. M. Roundhill, *Inorg. Synth.* 18 (1978) 120.
- [49] L. Dahlburg, C. Prengel, *Organometallics* 3 (1984) 934.
- [50] M. Aresta, E. Quaranta, A. Ciccarese, *C. Mol. Chem. I* (1985) 267.
- [51] E. Dinjus, J. Kaiser, J. Sieler, D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 483 (1981) 63.
- [52] J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golić, E. Dinjus, D. Walther, *J. Organomet. Chem.* 224 (1982) 81.
- [53] D. Walther, E. Dinjus, *Z. Chem.* 21 (1981) 415.
- [54] D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, J. Kaiser, O. Lindqvist, L. Anderson, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) 289.
- [55] D. Walther, E. Dinjus, V. Herzog, *Z. Chem.* 22 (1982) 303.
- [56] D. Walther, E. Dinjus, V. Herzog, *Z. Chem.* 24 (1984) 260.
- [57] D. Walther, E. Dinjus, V. Herzog, *Z. Chem.* 23 (1983) 188.
- [58] D. Walther, E. Dinjus, *Z. Chem.* 24 (1984) 298.
- [59] P. L. Bellon, S. Cenini, F. Demartin, M. Pizzotti, F. Porta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 265.
- [60] S. Cenini, F. Porta, M. Pizzotti, C. Crotti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 163.
- [61] G. Burkhardt, H. Hoburg, *Angew. Chem.* 94 (1982) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 76; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 147.
- [62] H. Hoburg, D. Schäfer, *J. Organomet. Chem.* 238 (1982) 383.
- [63] H. Hoburg, D. Schäfer, G. Burkhardt, C. Krüger, M. J. Romão, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) 203.
- [64] E. Dinjus, D. Walther, H. Schütz, *Z. Chem.* 23 (1983) 408.
- [65] D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, L. Andersen, O. Lindqvist, *J. Organomet. Chem.* 276 (1984) 99.
- [66] H. Hoburg, Y. Peres, A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.* 307 (1986) C 38.
- [67] H. Hoburg, Y. Peres, A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.* 307 (1986) C 41.
- [68] A. Behr, G. Thelen, *C. Mol. Chem. I* (1984) 137.
- [69] D. Walther, E. Dinjus, *Z. Chem.* 22 (1982) 228.
- [70] E. Dinjus, D. Walther, H. Schütz, W. Schade, *Z. Chem.* 23 (1983) 303.
- [71] D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, N. N. Thanh, W. Schade, I. Leban, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 835.
- [72] D. Walther, E. Dinjus, *Z. Chem.* 24 (1984) 63.
- [73] D. Walther, E. Dinjus, H. Görls, J. Sieler, O. Lindqvist, L. Andersen, *J. Organomet. Chem.* 286 (1985) 103.
- [74] H. Hoburg, D. Schäfer, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) C 15.
- [75] H. Hoburg, D. Schäfer, B. W. Oster, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) 313.
- [76] H. Hoburg, B. Apotecher, *J. Organomet. Chem.* 270 (1984) C 15.
- [77] A. Behr, U. Kanne, *J. Organomet. Chem.* 317 (1986) C 41.
- [78] M. E. Vol'pin, I. S. Kolomnikov, *Organomet. React.* 5 (1975) 313.
- [79] R. Eisenberg, D. E. Hendriksen, *Adv. Catal.* 28 (1979) 79.
- [80] S. Inoue, N. Yamazaki (Hrsg.): *Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide*, Kodansha, Tokio 1982.
- [81] R. P. A. Sneeden in G. Wilkinson (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 8. Pergamon, Oxford 1982, S. 225.
- [82] D. J. Daresbourg, R. A. Kudaroski, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 129.
- [83] A. Behr in W. Keim (Hrsg.): *Catalysis in C<sub>1</sub>-Chemistry*. Reidel, Dordrecht 1983, S. 169.
- [84] D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, *Z. Chem.* 23 (1983) 237.

- [85] R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.* 7 (1983) 613.  
[86] D. J. Daresbourg, A. Rokicki, *Organometallics* 1 (1982) 1685.  
[87] D. J. Daresbourg, C. Ovalles, *CHEMTECH* 15 (1985) 636.  
[88] S. G. Slater, R. Lusk, B. F. Schumann, M. Daresbourg, *Organometallics* 1 (1982) 1662.  
[89] M. G. Bradley, D. A. Roberts, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 379.  
[90] B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1244.  
[91] V. D. Bianco, S. Doronzo, N. Gallo, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 16 (1980) 97.  
[92] I. S. Kolomnikov, A. I. Gusev, G. G. Aleksandrov, T. S. Lobeeva, Y. T. Struchkov, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* 59 (1973) 349.  
[93] I. S. Kolomnikov, T. S. Belopotapova, M. E. Vol'pin, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 45 (1975) 1958.  
[94] S. Komiyama, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 784.  
[95] B. Beguin, B. Denise, R. P. A. Sneeden, *J. Organomet. Chem.* 208 (1981) C 18.  
[96] C. Bianchini, C. A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* 248 (1983) C 13.  
[97] I. S. Kolomnikov, G. Stepovska, S. Tyrik, M. E. Vol'pin, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 42 (1972) 1645.  
[98] V. D. Bianco, S. Doronzo, N. Gallo, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 17 (1981) 75.  
[99] A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 371.  
[100] P. Etievant, G. Tainturier, B. Gautheron, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C* 283 (1976) 233.  
[101] G. Fachinetti, C. Floriani, A. Roselli, S. Pucci, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 269.  
[102] S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6278.  
[103] C. P. Kubiak, C. Woodcock, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2119.  
[104] A. Immirzi, A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* 22 (1977) L 35.  
[105] R. S. Paonessa, W. C. Troglar, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3529.  
[106] M. Hidai, T. Hikita, Y. Uchida, *Chem. Lett.* 1972, 521.  
[107] G. A. Razuvayev, L. I. Vyshinskaya, V. V. Drobotsenko, G. Ya. Malkova, N. N. Vyshinskii, *J. Organomet. Chem.* 239 (1982) 335.  
[108] N. A. Ovchinnikova, M. A. Glushkova, Yu. A. Buslaev, *Koord. Khim.* 5 (1979) 385.  
[109] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, W. W. Reichert, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1727.  
[110] M. H. Chisholm, M. Extine, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5625.  
[111] M. N. Bochkarev, E. A. Fedorova, Y. F. Rad'kov, G. S. Kalinina, S. Ya. Khorshev, G. A. Razuvayev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 279 (1984) 1386.  
[112] T. V. Ashworth, E. Singleton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 204.  
[113] S. Inoue, M. Nukui, F. Kojima, *Chem. Lett.* 1984, 619.  
[114] M. Kato, T. Ito, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 504, 509.  
[115] B. R. Flynn, L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5081.  
[116] T. Yoshida, D. L. Thorn, T. Okano, J. A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4212.  
[117] R. van Eldik, D. A. Palmer, H. Kelm, G. M. Harris, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3679.  
[118] E. Chaffee, T. P. Dasgupta, G. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4169.  
[119] R. A. Michelin, G. Strukul, N. Bresciani-Pahor, E. Zangrandi, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* 84 (1984) 229.  
[120] T. Tsuda, T. Saegusa, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2561.  
[121] T. Yamamoto, M. Kubota, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 680.  
[122] T. Tsuda, S.-I. Sanada, K. Ueda, T. Saegusa, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2329.  
[123] T. Tsuda, Y. Chujo, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 431.  
[124] M. H. Chisholm, M. W. Extine, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 782.  
[125] M. H. Chisholm, M. W. Extine, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 792.  
[126] G. Chandra, A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2550.  
[127] P. Sobota, B. Jezowska-Trzebiatowska, Z. Janas, *J. Organomet. Chem.* 118 (1976) 253.  
[128] J. N. Armor, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 213.  
[129] M. H. Chisholm, L. S. Tan, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4879.  
[130] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, D. C. Rideout, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3536.  
[131] M. H. Chisholm, W. W. Reichert, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 767.  
[132] M. H. Chisholm, D. A. Haitko, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6784.  
[133] M. J. Chetcutt, M. H. Chisholm, K. Folting, D. A. Haitko, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2138.  
[134] T. W. Coffindaffer, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1433.  
[135] A. L. Arduini, J. D. Jamerson, J. Takats, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2474.  
[136] G. La Monica, S. Cenini, F. Porta, M. Pizzotti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1777.  
[137] J. G. Noltes, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 84 (1965) 126.  
[138] J. Vlčková, J. Barton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 306.  
[139] T. Tsuda, K. Watanabe, K. Miyata, H. Yamamoto, T. Saegusa, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2728.
- [140] E. G. Boguslavskii, A. A. Shklyaev, N. G. Maksimov, Z. M. Alaudinova, I. S. Kolomnikov, V. F. Anufrienko, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1980, 1231.  
[141] T. V. Ashworth, M. Nolte, E. Singleton, *J. Organomet. Chem.* 121 (1976) C 57.  
[142] F. Ozawa, T. Ito, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* 1979, 735.  
[143] I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeeva, V. V. Gorbachevskaya, G. G. Aleksandrov, Y. T. Struchkov, M. E. Vol'pin, *Chem. Commun.* 1971, 972.  
[144] L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8068.  
[145] M. K. Grigoryan, I. S. Kolomnikov, E. G. Berkovich, T. V. Lysyak, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1978, 1177.  
[146] A. Behr, W. Keim, G. Thelen, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) C 38.  
[147] P. Binger, M. Cetinkaya, M. J. Doyle, A. Germer, U. Schuchardt, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.* 3 (1979) 271.  
[148] P. W. Jolly, C. Krüger, R. Salz, J. C. Sekutowski, *J. Organomet. Chem.* 165 (1979) C 39.  
[149] J. D. Fellmann, G. A. Rupprecht, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5099.  
[150] A. Behr, U. Kanne, G. Thelen, *J. Organomet. Chem.* 269 (1984) C 1.  
[151] D. J. Daresbourg, R. Kudaroski, T. Delord, *Organometallics* 4 (1985) 1094.  
[152] S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7577.  
[153] A. D. English, T. Herskovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1648.  
[154] a) A. Behr, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, W. Keim, W. Kipshagen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1262; b) *Organometallics* 6 (1987) 2307.  
[155] R. Alvarez, E. Carmona, D. J. Cole-Hamilton, A. Galindo, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. L. Poveda, C. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5529.  
[156] F. Sato, S. Iijima, M. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 180.  
[157] J. Blenkers, H. J. de Liefde Meijer, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* 218 (1981) 383.  
[158] E. Klei, J. H. Teuben, H. J. de Liefde Meijer, E. J. Kwak, A. P. Bruins, *J. Organomet. Chem.* 224 (1982) 327.  
[159] K. Tamao, M. Akita, R. Kanatani, N. Ishida, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* 226 (1982) C 9.  
[160] T. Tsuda, Y. Chujo, T. Saegusa, *Synth. Commun.* 9 (1979) 427.  
[161] P. W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 90 (1978) 144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 124.  
[162] T. Ito, Y. Kindaichi, Y. Takami, *Chem. Ind. (London)* 1980, 83.  
[163] T. Hung, P. W. Jolly, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* 190 (1980) C 5.  
[164] A. Behr, G. von Ilsemann, W. Keim, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Organometallics* 5 (1986) 514.  
[165] A. Behr, G. von Ilsemann, *J. Organomet. Chem.* 276 (1984) C 77.  
[166] G. Bottaccio, G. P. Chiusoli, *Chem. Commun.* 1966, 618.  
[167] Y. Inoue, Y. Itoh, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* 1977, 855.  
[168] Y. Inoue, Y. Itoh, H. Kazama, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 3329.  
[169] P. Albano, M. Aresta, *J. Organomet. Chem.* 190 (1980) 243.  
[170] A. L. Lapidus, S. D. Pirozhkov, A. A. Koryakin, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* 1978, 2513.  
[171] S. Bescke, G. Schröder, DOS 2948888 (11. Juni 1981), Röhm GmbH.  
[172] A. Behr, U. Kanne, W. Keim, *J. Mol. Catal.* 35 (1986) 19.  
[173] Y. Inoue, T. Hibi, M. Satake, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 982.  
[174] P. Binger, H.-J. Weintz, *Chem. Ber.* 117 (1984) 654.  
[175] A. Döhring, P. W. Jolly, *Tetrahedron Lett.* 1980, 3021.  
[176] H. Hoberg, B. W. Oster, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) 321.  
[177] Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 605.  
[178] Y. Inoue, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 2375.  
[179] A. Musco, C. Perego, V. Tartiari, *Inorg. Chim. Acta* 28 (1978) L 147.  
[180] A. Musco, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1980, 693.  
[181] J. A. Daniels, Eur. Pat. Appl. EP 50445 (28. April 1982); *Chem. Abstr.* 97 (1982) 127500w.  
[182] A. Behr, K.-D. Juszak, W. Keim, *Synthesis* 1983, 574.  
[183] A. Behr, K.-D. Juszak, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) 263.  
[184] A. Behr, K.-D. Juszak, R. He, *Proc. Int. Congr. Catal.* 8th 1984, Vol. V, S. 565.  
[185] A. Behr, R. He, *J. Organomet. Chem.* 276 (1984) C 69.  
[186] W. Keim, A. Behr, K.-D. Juszak, DOS 3317013 (15. November 1984).  
[187] A. Behr, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 94 (1985) 671.  
[188] A. Behr, R. He, K.-D. Juszak, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 119 (1986) 991.  
[189] A. Behr, U. Kanne, *J. Organomet. Chem.* 309 (1986) 215.  
[190] Summer School on Carbon Dioxide: Chemical and Biochemical Uses as a Source of Carbon (Pugnochiuso, Italien, 22. Juni - 3. Juli 1986). Die Hauptvorträge dieses Kongresses erschienen als *NATO ASI Ser. Ser. C* 206 (1987).  
[191] Eine neue Übersicht zur übergangsmetallkatalysierten Bildung von C-C-Bindungen mit CO<sub>2</sub>: P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *Chem. Rev.* 88 (1988), im Druck.