

Die Hydroformylierung – das Paradebeispiel für die industrielle Verwirklichung von Entwicklungen aus Forschungslaboratorien in Universitäten (Foto: Ruhrchemie, Oberhausen).



Metallorganische Homogenkatalyse – Quo vadis?**

Wolfgang A. Herrmann* und Boy Cornils*

*In memoriam Sir Geoffrey Wilkinson († 26. September 1996),
einem wahren Pionier der metallorganischen Chemie und der Katalyse*

Die Homogenkatalyse war der Schlüssel zum Erfolg der metallorganischen Chemie. Am Anfang dieser Entwicklung stand die bahnbrechende Entdeckung der Hydroformylierung durch Otto Roelen (1938), die nicht nur riesige Produktionsanlagen mit sich brachte, sondern auch die systematische Erforschung der katalytischen Eigenschaften einer ständig steigenden Zahl von Organometallverbindungen auslöste. Eine Weiterentwicklung der chemischen Industrie hin zu umweltverträglichen, energiesparenden und zudem wirtschaftlichen Produktionsverfahren ist zweifellos abhängig von besseren Kata-

lysatoren, sei es im Bereich der Grundchemikalien oder der Feinchemikalien und Polymere. Molekular definierte, maßgeschneiderte Katalysatoren sind die sicherste Voraussetzung für Choselektivität, und genau aus diesem Grund bilden die metallorganischen Verbindungen mit ihrer überwältigenden Vielfalt an Strukturen und Zusammensetzungen den erfolgversprechendsten Ansatz („maßgeschneiderte Katalysatoren“). Dabei seien die von Wilkinson vorgestellten Katalysatoren des Typs $[{\text{H}}\text{Rh}(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$ und $[{\text{C}}\text{Ir}(\text{H})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$ als herausragende Beispiele genannt. Aber auch prozeß-

technische Überlegungen (z. B. Katalysatorabtrennung, Stoff- und Energiebilanz) müssen hierbei berücksichtigt und in die Kostenbetrachtung einbezogen werden. Die folgende Übersicht versucht, gegenwärtige Anforderungen und zukünftige Trends der angewandten metallorganischen Katalyse – eines „intellektuellen Handwerks“ mit Zukunft – kritisch zu beleuchten.

Stichworte: Homogene Katalyse · Industrielle Chemie · Metallorganische Chemie · Polymere · Reagentien

*Wirklich neue Reaktionen wird es
wohl nur noch auf dem Gebiet der
Übergangsmetall-organischen Chemie geben,
die uns in den nächsten Jahren weitere
„Wunderreagentien“ bescheren wird.
Dieter Seebach^[6,2b]*

1. Einleitung

Der Einfluß der Homogenkatalyse auf die Technologie industrieller Prozesse ist in den letzten Jahren im selben Maße gewachsen, wie sich die metallorganische Chemie als Wissenschaft etabliert hat. Neue Erkenntnisse über Struktur und Reaktivität von metallorganischen Verbindungen führten zur Entwicklung

neuer katalytischer Prozesse in der Industrie oder ermöglichen es, bereits bestehende katalytische Verfahren zu verbessern. Ein eindrucksvolles Beispiel ist der Ersatz von Cobalt durch Rhodium in einigen Prozessen, die industriell auf eine andere Weise nur schwer durchgeführt werden können, wie die Carbonylierung von Methanol und die Hydroformylierung. Die Wiedergewinnung des wertvollen Edelmetalls war damals (1964–1976) ein wesentlicher Kritikpunkt bei der Bewertung dieses neuen Verfahrens. Heute hängt die Wirtschaftlichkeit eines neuen Prozesses eher vom Preis eines mehr oder weniger ausfeilten Liganden ab, während die Kosten für das Metall vergleichsweise wenig ins Gewicht fallen, selbst dann, wenn es sich um Rhodium, Palladium oder Platin handelt. Prozeßtechnische Kostenfaktoren (z. B. die Energie- und Stoffbilanz) sind allemal einflußreicher als die Katalysatorkosten.

Seit der Geburtsstunde der Hydroformylierung (1938), der Olefin-Polymerisation (1953) und der Acetaldehyd-Synthese (1959) – um nur einige der „Flaggschiffe“ der metallorganischen Katalyse^[1] zu nennen – haben sich Homogenkatalyse und metallorganische Synthesekemie gegenseitig befriedet. Obwohl viele große Entdeckungen nicht zuletzt durch glückliche Zufälle („serendipity“)^[2] und das Glück des Tüchtigen zustande kamen, wie Karl Zieglers „Metallorganische Mischkatalysatoren“,^[3] so gründet sich die Mehrheit der homogenkatalytischen Anwendungen doch auf eine schrittweise, beharrliche Entwicklungs-

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/289-1-3473
E-mail: herrmann@zaphod.anorg.chemie.tu-muenchen.de

Prof. Dr. B. Cornils
Hoechst AG
Postfach 80 03 20, D-65926 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/305-83128

[**] „Organometallic Homogeneous Catalysis – where now?“, überarbeitete und aktualisierte Fassung von Kapitel 4.1 aus Lit. [26a], S. 1167–1197. – Essays on Organometallic Chemistry, 8. Mitteilung. – 7. Mitteilung: W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 149–174.

arbeit in den Industrielaboratorien und Versuchsanlagen, begleitet und unterstützt durch das ständig wachsende akademische Interesse und Wissen in der metallorganischen Chemie.^[4–6] Dennoch wird die Industrielandschaft immer noch von der Heterogenkatalyse dominiert: Ca. 85% aller bekannten katalytischen Prozesse (einschließlich der Mineralölveredelung) werden heterogenkatalytisch geführt.^[7]

2. Metallorganische Katalyse – warum und wozu?

In Tabelle 1 sind die Stärken und Schwächen von Homogen- und Heterogenkatalyse gegenübergestellt. Die „zwei Kulturen“ haben immer noch Schwierigkeiten miteinander, vor allem wenn es um die chemische Prozeßtechnik geht. Der unübertreffliche Vorteil der metallorganischen Katalysatoren liegt in ihrem eindeutig definierten molekularen Aufbau und ihrer hohen

Strukturvariabilität. Dieses Prinzip ermöglicht die Entwicklung maßgeschneiderter Katalysatoren. Verglichen mit klassischen, geträgerten Heterogenkatalysatoren liegen die Nachteile der Homogenkatalysatoren in ihrer geringeren thermischen Stabilität (fast durchweg <200 °C) und der schwierigeren Abtrennung des Katalysators vom Produkt.

Trotz dieser Vorteile in der Anwendung von Heterogenkatalysatoren (nicht ohne Grund sind die großen Mineralölverarbeitungsprozesse heterogen katalysiert) bieten die Homogenkatalysatoren die Chance, die Mechanismen der mikroskopisch ablaufenden Prozesse („Katalysecyclen“) viel besser verstehen zu lernen, und dies ist die Voraussetzung, um sterische und elektronische Eigenschaften dieser molekular definierten Systeme zu beeinflussen. Oftmals kann man Homogenkatalysen Schritt für Schritt auf eine bestimmte Problemlösung hin optimieren. Dies ist zweifellos der entscheidende Vorteil gegenüber der Heterogenkatalyse, weshalb jene auch als eine „schwarze Kunst“^[8] denunziert wurde (was natürlich einen heftigen Disput entfachte).^[9]

Die beiden „Philosophien“ lassen sich in Reinkultur an den Prototypen Hydroformylierung [Gl. (1)] bzw. Fischer-Tropsch-Reaktion [Gl. (2)] aufzeigen. Beides sind katalytische Verfahren zur chemischen Nutzung von Kohlenmonoxid. Im ersten Fall ist die trigonal-bipyramidale Struktur des homogenen d⁸-Rh^I-Katalysators (**1** und **2**) genau bekannt.^[6] Im Unterschied dazu ba-

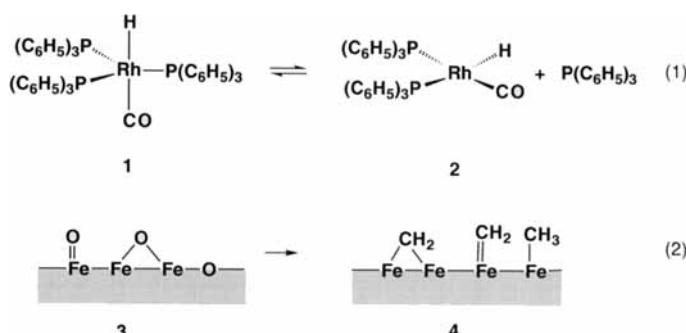


Tabelle 1. Vor- und Nachteile der Homogen- und der Heterogenkatalyse.

	Homogenkatalyse	Heterogenkatalyse
Aktivität (relativ zum Metallgehalt)	hoch	unterschiedlich
Selektivität	hoch	unterschiedlich
Reaktionsbedingungen	mild	aggressiv
Katalysatorstandzeit	unterschiedlich	groß
Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften	gering	hoch
Diffusionsprobleme	keine	möglich
Katalysatorrückführung	aufwendig und teuer	nicht notwendig
Variation der sterischen und elektronischen Katalysatoreigenschaften	möglich	nicht möglich
mechanistisches Verständnis	unter allen Bedingungen gegeben	außer für Modellsysteme eher nicht möglich

Boy Cornils, geboren 1938, promovierte bei dem Organofluorchemiker G. Schiemann in Hannover. In der Forschungsabteilung der Ruhrchemie AG in Oberhausen entwickelte er 1984 die industrielle Zweiphasen-Hydroformylierung mit wasserlöslichen metallorganischen Katalysatoren. Bei der Hoechst AG in Frankfurt am Main war er zunächst für die Forschung des Bereichs Organische Chemikalien, später für die Leitung des Bereichs Chemikalien verantwortlich. Er ist Autor von über 200 Originalpublikationen und Übersichtsartikeln auf dem Gebiet der industriellen Katalyse und Inhaber von ca. 80 Patenten im Bereich der angewandten Organischen Chemie und der Katalyse.

Wolfgang A. Herrmann, geboren 1948, erhielt seine akademische Ausbildung zum Metallorganiker bei E. O. Fischer in München, H. Brunner in Regensburg und P. S. Skell in Pennsylvania. Er wurde 1979 Professor in Regensburg und 1982 in Frankfurt. 1985 übernahm er den Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Technischen Universität München als Nachfolger von E. O. Fischer. Seine Forschung konzentriert sich auf die Homogenkatalyse mit Betonung auf Synthese- und Strukturchemie sowie Spektroskopie. Er verfasste ca. 450 Originalpublikationen, mehrere Übersichtsartikel und 38 Patente. Ehrendoktorwürden und zahlreiche wissenschaftliche Auszeichnungen wurden ihm verliehen. Seit 1996 ist er Präsident der Technischen Universität München.



B. Cornils



W. A. Herrmann

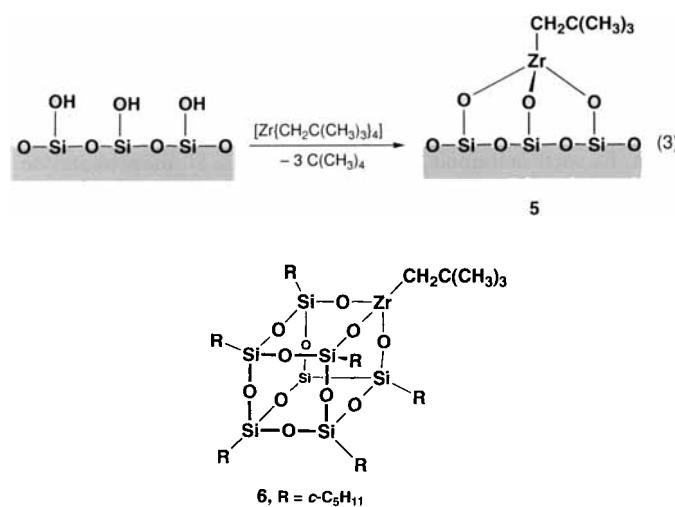
Tabelle 2. Industriell bedeutsame Oxoprozesse.

Katalysatormetall Variante Liganden Prozeß [a]	Cobalt original keine 1	Cobalt modifiziert Phosphane 2	Rhodium original keine 3	Rhodium modifiziert Phosphane 4	Rhodium modifiziert Phosphane 5
aktive Katalysator- Spezies	[HCo(CO) ₄]	[HCo(CO) ₃ L]	[HRh(CO) ₄]	[HRh(CO) ₄ L ₁] ^b	[HRh(CO)L ₂] ^c
T [C]	150–180	160–200	100–140	60–120	110–130
p [bar]	200–300	50–150	200–300	10–50	40–60
Kat./Olefin [%]	0.1–1	0.6	10 ⁻⁴ –0.01	0.01–0.1	0.001–1
LHSV [c]	0.5–2	0.1–0.2	0.3–0.6	0.1–0.2	>0.2
Produkte	Aldehyde	Alkohole	Aldehyde	Aldehyde	Aldehyde
Menge an Nebenprodukt	hoch	hoch	niedrig	niedrig	niedrig
n:iso	80:20 [b]	88:12	50:50	92:8	>95:5
empfindlich gegenüber Katalysatorgiften	nein	nein	nein	ja	nein

[a] 1: (z. B.) BASF, Ruhrchemie; 2: Shell; 3: Ruhrchemie; 4: Union Carbide (LPO); 5: Ruhrchemie/Rhône-Poulenc; L = P(C₆H₄-m-SO₃Na)₃ (TPPTS). [b] 65:35 in einem früheren Entwicklungsstadium. [c] LHSV = Liquid Hourly Space Velocity; L¹: P(C₆H₅)₃, L²: P(C₆H₄-m-SO₃Na)₃.

siert die Fischer-Tropsch-Chemie auf heterogenen Katalysatoren, die Strukturelemente wie **3** und **4** enthalten dürften, deren Oberflächenbeschaffenheit aber nicht exakt bekannt ist. Deshalb kann auch kein schlüssiger Mechanismus angegeben werden.^[10]

Die metallorganische Oberflächenchemie^[11] beginnt eine Brücke zwischen den beiden „Gegenpolen“ zu schlagen. Durch Verwendung wohldefinierter Startmoleküle (wie den Metallalkylen) und deren kontrollierte Reaktion mit oberflächlich gebundenen Gruppen (wie ≡SiOH) können molekulare, aber fest verankerte Katalysatorspezies in einer mehr oder minder gut bekannten chemischen Umgebung hergestellt werden. Die Alkylzirconium(IV)-Spezies **5** (die Olefine effizient hydrieren kann) ist ein Beispiel hierfür [Gl. (3)],^[11b] und die molekulare Modellverbindung **6**, die sich von einem „Silsesquioxan“ (R = Cyclopentyl) ableitet, ist mit dieser Spezies verwandt.^[11d]



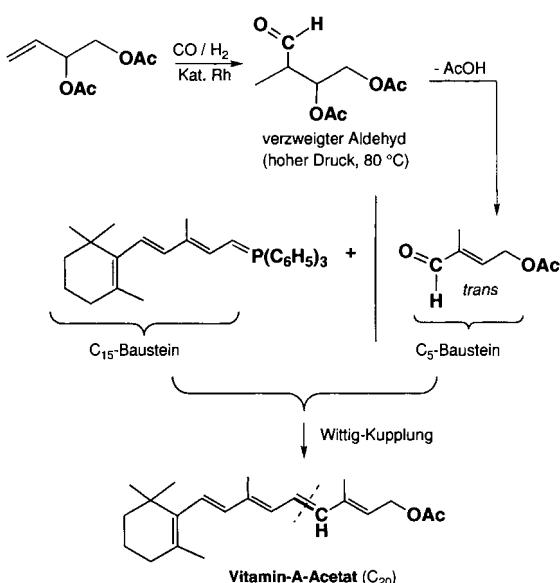
Wenn man sich diese Tatsachen vor Augen hält, so ist es nicht verwunderlich, daß als Kompromiß zwischen Homogen- und Heterogenkatalysatoren die *Immobilisierung* von homogenen Katalysatoren weiterhin attraktiv ist. Leider sind bisher alle

Experimente mit verankerten Katalysatoren wegen des berüchtigten Problems des „Ausblutens“ („Leaching“) fehlgeschlagen. So gesehen bleibt Heinemanns Frage von 1971 immer noch unbeantwortet: „Homogeneous and Heterogeneous Catalysis – common frontier or common territory?“^[12]

2.1. Hydroformylierung

Tabelle 2 zeigt, in welchem Ausmaß Homogenkatalysatoren den Produktbedürfnissen schrittweise angepaßt werden können und wie variabel und anpassungsfähig sie sind. Für den technischen Großprozeß der Hydroformylierung wird deutlich, daß hinsichtlich der Reaktionsbedingungen und der Produktabtrennung mehrere Lösungsmöglichkeiten zur Verfügung stehen, um jegliche Erfordernisse (Spezifikationen) eines modernen „Oxoprozesses“ zu erfüllen. Die Technologie und der homogene Katalysator können an unterschiedliche Zielvorgaben angepaßt werden, wohingegen bei heterogen ablaufenden Katalysen die Katalysatorwahl die Reaktionsbedingungen größtenteils schon festlegt (und oft auch deren technische Realisierung).

Ein frühes Beispiel, das die Variationsvielfalt von metallorganischen Katalysatoren bei der Vitamin-A-Synthese belegt, wurde in den späten 50er Jahren von Pommer et al. bei der BASF AG entwickelt. Seit 1971 ist hier eine Produktionsanlage mit einer Kapazität von 600 jato in Betrieb (Schema 1).^[13] Dabei wird zunächst 1-Vinylethylendiacetat unter hohem Druck hydroformyliert, so daß der verzweigte Aldehyd mit 80% Regioselektivität entsteht. Dieses Zwischenprodukt wird nun zu γ-Formylcrotylacetat (C₅) umgesetzt, das in einer Wittig-Reaktion mit Vinyl-β-ionon (C₁₅) zu Vitamin-A-Acetat reagiert.^[13] Die bei Hoffmann-La Roche verfolgte, alternative Syntheseroute enthält ebenfalls einen Hydroformylierungsschritt.^[14] Insgesamt wird mit beiden Prozessen der Großteil der weltweiten Produktionskapazität von ca. 3000 jato hergestellt. Dennoch ist die Hydroformylierung über die Produktion einiger weniger „global chemicals“ (insbesondere von n-Butyraldehyd) nicht hinausgekommen, trotz ihrer nunmehr 60jährigen Geschichte.

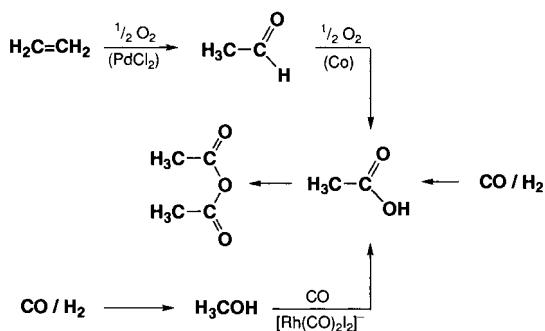


Schema 1. Vitamin-A-Synthese der BASF AG [13].

2.2. Carbonylierung von Methanol

Ein anderes Beispiel für die kommerziell bedeutsame Vielseitigkeit von Homogenkatalysatoren ist die Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure. Auch hier brachte der Ersatz von Cobalt- (im alten BASF-Prozeß) durch Rhodiumkatalysatoren (Monsanto) den Durchbruch: Unter milden Reaktionsbedingungen können höhere Ausbeuten und Selektivitäten erreicht werden. Durch diese einschneidende Verbesserung wurde Rhodium als Katalysatormetall in der chemischen Industrie eingeführt. In Abbildung 1 werden die erforderlichen Konzentrationen an Katalysatormetall, die Drücke und Temperaturen sowie die damit jeweils erzielten Selektivitäten für das alte und das neue Verfahren verglichen und die Vorteile, die die Umstellung auf Rhodium mit sich brachte, eindrucksvoll demonstriert.

Parallel dazu ist man in vielen Anlagen auch von Ethylen als Grundstoff der Essigsäureherstellung auf Methanol übergegangen (Schema 2). Als Folge dieser Entwicklung in der katalytischen



Schema 2. Übersicht über die gängigen Katalyserouten zur Essigsäureherstellung.

schene C-C-Verknüpfung wird immer weniger Acetaldehyd durch Ethylenoxidation (Wacker-Hoechst-Prozeß) hergestellt und zu Essigsäure weiterverarbeitet. Die zweite Generation, der Monsanto-Prozeß, ist jetzt schon von der dritten Generation hocheffizienter Carbonylierungsprozesse eingeholt, mit denen Essigsäure *und* Acetanhydrid produziert werden können (Schema 2, Tennessee-Eastman und BP). Allerdings scheiterte die industrielle Realisierung des am weitesten entwickelten Verfahrens der Hoechst AG an einem zaudernden Management. Es sei hier darauf hingewiesen, daß der Tennessee-Eastman-Prozeß (obwohl nicht zwingend notwendig) auf Kohle und das durch Kohlevergasung hergestellte Synthesegas als Rohstoff zurückgreift (Schema 2). Kürzlich kündigte nun BP an, einige der Methanolcarbonylierungsanlagen auf Iridiumkatalysatoren umzustellen („Cativa-Technologie“),^[15] nachdem dieses Metall über Jahrzehnte dem Rhodium nicht Paroli hat bieten können.

2.3. Acrylsäure

Die ständige Konkurrenz zwischen Homogen- und Heterogenkatalyse wird besonders deutlich bei der Synthese von Acrylsäure. Früher wurde die Acrylsäureherstellung, z. B. durch Addition von HCN an Ethylenoxid, heterogen katalysiert. Dann betrieb man eine Zeitlang fast ausschließlich die homogen katalysierte Carbonylierung (Ni) von Acetylen. Heute ist man wieder auf die heterogen katalysierte Propylenoxidation umgestiegen. Es wird sich noch herausstellen, ob die Homogenkatalyse eine Renaissance im Sinne sich ständig erneuernder „Lebenszyklen“ (Abb. 2) erfahren wird. Gewisse Aussichten, bis ins Stadium der Realisierung zu gelangen, hat momentan der „Union-Oil-Prozeß“, die Oxykarbonylierung von Ethylen mit Pt/Ce-Katalysatoren.

2.4. Katalysatorabtrennung und Ligandenvariation

Die Geschichte der Homogenkatalyse ist auch eine Erfolgsgeschichte der Prozeßtechnik, besonders wenn es um Katalysatorabtrennung und -recycling geht. In heterogenkatalytischen Prozessen gelingt die Katalysatorrückführung ohne Probleme, in homogenkatalytischen ist sie meist mit hohen Kosten verbunden (unter anderem Energiekosten durch destillative Aufarbeitung). Praktisch bedeutet dies, daß bei einer heterogenen Reak-

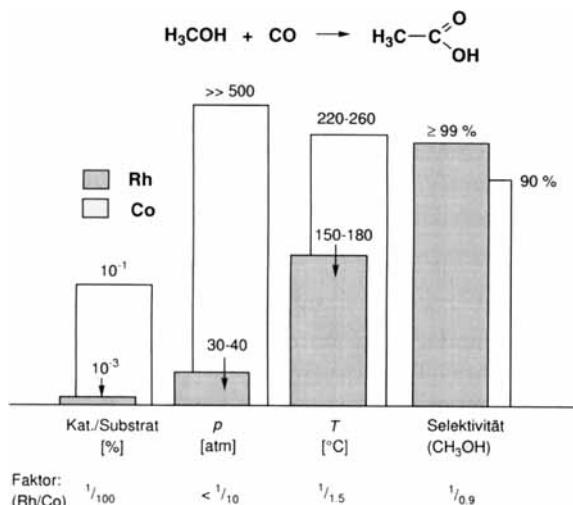


Abb. 1. Der Durchbruch von Rhodium- gegenüber Cobaltkatalysatoren bei der homogenkatalytischen Carbonylierung von Methanol.

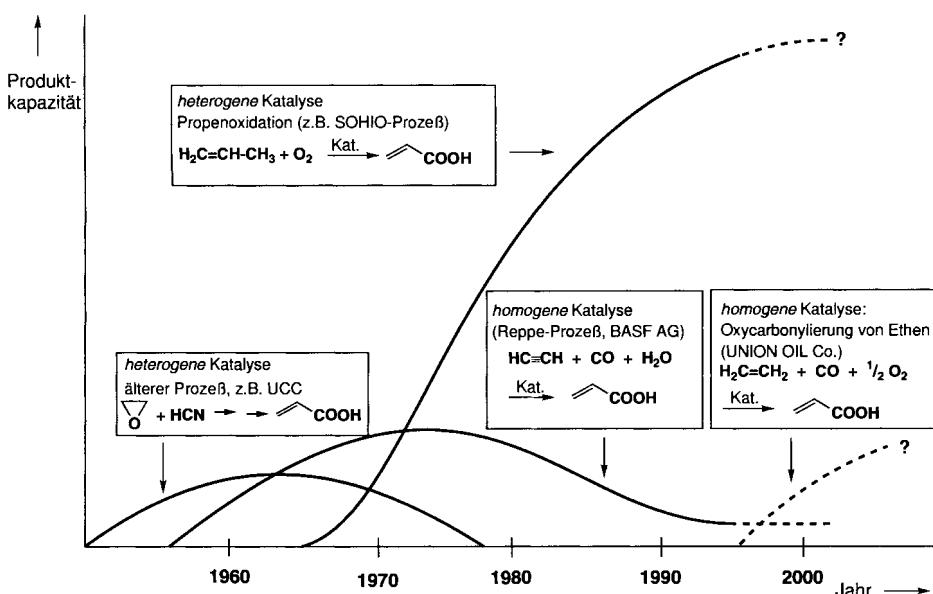


Abb. 2. Lebenszyklen von katalytischen Prozessen (am Beispiel der Acrylsäureproduktion).

tion der Katalysator nach der Reaktion einfach im Festbettreaktor verbleibt oder nach Filtration oder Zentrifugieren einem Recycling zugeführt wird. Die Homogenkatalyse hielt erst Einzug in die Technik, als erfolgreiche Verfahren zur Trennung von Katalysator und Produkt bereitstanden. Dies ist nicht erstaunlich, wenn man bedenkt, daß Metallkomplexkatalysatoren zumeist Übergangsmetalle (Edelmetalle) enthalten, deren hohe und oft spekulative Preislage (Tabelle 3) eine Abtrennung und Wiederverwendung unbedingt erforderlich macht. Ebenso wichtig ist der Aspekt der Produktkontamination durch Metallspurene.

Tabelle 3. Preise von Übergangsmetallen im Jahr 1991 [US\$ pro mol] [a].

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
0.13	0.82	0.26	0.04	0.13	0.90	0.10
Cu	Zr	Nb	Mo	Tc [b]	Ru	Rh
0.10	0.64	3.30	1.70	(6000)	210	4200
Pd	Ag	Hf	Ta	W	Re	Os
480	27	28	32	7.10	160	4300
Ir	Pt	Au				
2300	3600	2900				

[a] Aus A. Behr in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Aufl., VCH, Weinheim, 1991, A 18. [b] β -Strahler.

Die Variation der Liganden am katalytisch aktiven Übergangsmetall ist ebenfalls von zentraler Bedeutung. Auch dafür kann man die Hydroformylierung als Beispiel heranziehen (Tabelle 2). In den ersten Verfahren wurde noch $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ als Katalysator eingesetzt (O. Roelen), später Carbonylcobaltkomplexe mit unterschiedlichen Liganden (ab 1966 Shell-Verfahren mit Alkylphosphanen) und schließlich Triphenylphosphoranrhodiumkatalysatoren (LPO-Verfahren von Union Carbide). Rhodiumkatalysatoren mit wasserlöslichen Phosphanliganden (Ruhrchemie/Rhône-Poulenc) waren ein weiterer Meilenstein. Alle Modifizierungen des Verfahrens resultierten in höheren Selektivitäten und Ausbeuten (LPO-Verfahren verglichen mit

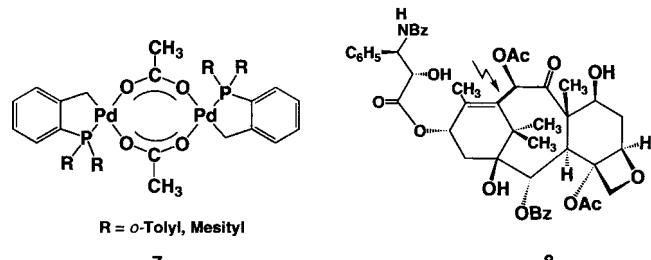
klassischen Verfahren), spezifischeren Produktverteilungen (im Shell-Prozeß), milderden Reaktionsbedingungen, erleichterter Katalysator-Produkt-Trennung und vereinfachter Prozeßtechnologie (neuer Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozeß, seit 1984).

3. Zukunftsweisende Entwicklungen

3.1. Verständnis des Mechanismus als Schlüssel zum Katalysatordesign

Das erklärte Ziel, eine Reaktion katalytisch ablaufen zu lassen, erfordert grundlegende mechanistische Studien, die auch auf Fragen der Thermodynamik ein-

gehen. Diese Einsicht ist beileibe nicht neu, wird aber zu gerne vergessen.^[6, 16, 17] Sorgfältig erstellte Zeit-Umsatz-Kurven, spektroskopische Untersuchungen *in situ* und, falls irgend möglich, die Aufstellung kinetischer Gleichungen sind die Fundamente der Katalyseforschung und die Voraussetzung für ein mechanistisches Verständnis. Oft werden Entdeckungen leider nicht gleich in einem interdisziplinären Zusammenhang gesehen. So blieb die vielseitige, vor 25 Jahren entdeckte „Heck-Reaktion“ lange Zeit eine Domäne der Organischen Chemie mit einer breiten Palette an Anwendungen in der Synthese. Katalysatorstudien fehlten weitgehend, und erst kürzlich wurden im Zuge detaillierter mechanistischer Studien entdeckt, daß die Phosphapalladacylen 7 hochfizielle Katalysatoren sind.^[18a] Dieses neue Katalysatorstrukturprinzip ermöglicht auch andere C-C- und N-C-Kupplungen.^[18b] Selbst einer der Schlüsselschritte in der Totalsynthese von Paclitaxel („Taxol“) 8 beruht auf einer intramolekularen Heck-Kupplung.^[18c, d] Kreuzkupplungen und sogar Aminierungen werden durch Palladacylen katalysiert.^[19]



R = o-Tolyl, Mesityl

7

8

Die homogene Katalyse steht vor einigen – scheinbar trivialem, aber immer noch ungelösten – Problemen, die zuvorderst vom (tieferen) mechanistischen Verständnis abhängen. Beispielsweise ist ungeklärt,^[20] warum manche Metalloxide die Olefinepoxidierung (V_2O_5 , MoO_3 , CH_3ReO_3), andere aber die Olefinhydroxylierung (OsO_4) katalysieren. Was sind die sterischen und elektronischen Voraussetzungen für diese unter-

schiedlichen Reaktivitäten? Und wenn man die Ursachen einmal kennt, wie kann man sie nutzen, um einen „Katalysator nach Maß“ zu entwickeln?

Leider sind thermodynamische Daten über katalytisch relevante Bindungssituationen nur vereinzelt bekannt, und schon deshalb verdient die physikalische metallorganische Chemie viel größere Beachtung. Auf diesem Gebiet müßten theoretische Überlegungen stärker in mechanistische Studien einbezogen werden. Quantenchemische Rechnungen, namentlich die Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Berücksichtigung relativistischer Effekte der (schwereren) Metalle, sollten sich in der (Homogen-)Katalyseforschung schnell etablieren.^[21] Zusätzlich hat das Molecular Modeling (MM) Vorhersagestatus erlangt, zumindest wenn Reihen von ähnlichen Katalysatorsystemen (z. B. im Hinblick auf die Ligandenperipherie eines bestimmten Metallzentrums) miteinander verglichen werden.^[22] Um theoretische Ergebnisse zu interpretieren und zu illustrieren, werden zunehmend spektroskopische Methoden hinzugezogen.^[23] Auch werden ältere Mechanismen oder kinetische Daten infolge verbesserter theoretischer Methoden durch neue und detailliertere Vorschläge aktualisiert. Es wird sich zeigen, ob durch diese Weiterentwicklungen neue Katalysatoren und Verfahren hervorgebracht werden können. Um die Fleißarbeit empirischer Studien kommen wir wohl noch lange nicht herum.

3.2. Katalysatoraktivität

Idealerweise sind die katalytischen Intermediate, zumindest aber die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte eines Katalysezyklus, bekannt. Nur die Gesamtaktivität der katalytischen Reaktion ist indessen für die industrielle Verwirklichung entscheidend: Wie verhält sich die Katalysatorstabilität bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, und wie kann die Standzeit des Katalysators erhöht werden? Kontinuierliche Laborversuchsanlagen sind notwendig, um die Güte eines neuen Katalysators einzuschätzen (Effizienz, Standzeitverhalten). Zur Charakterisierung der Strukturen der beteiligten katalytisch aktiven Spezies müssen spektroskopische Untersuchungen *in situ* durchgeführt werden (insbesondere IR- und NMR-Methoden, z. B. para-Wasserstoff-Markierung).^[26b] Katalytische Untersuchungen mit dem Katalysator oder der Katalysatorvorstufe außerhalb des Reaktors oder ohne eine unter Realbedingungen vorhandene Komponente können die wirkliche katalytische Reaktion immer nur in Teilen und in erster Näherung beschreiben. Auch Fragen des Massen- und Energiestroms müssen schon zu Beginn eines Katalyseprojekts berücksichtigt werden.

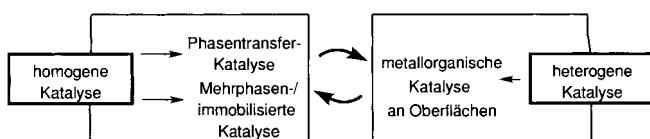
Die Katalysatoraktivität hat für die Industrie eine zentrale Bedeutung. In den letzten 50 Jahren hat sich die Aktivität von z. B. Hydroformylierungskatalysatoren um den Faktor 10000 (!) gesteigert: Übergang von zwei- oder dreistufigen Prozessen zu kontinuierlicher Reaktionsführung, Ersatz von Cobalt durch Rhodium, Modifikationen der Ligandensphäre (Phosphane), Wechsel der Reaktionsphase (von ein- zu zweiphasigen Prozessen). Gleichzeitig konnte eine Selektivitätssteigerung erreicht werden, ganz abgesehen von einer einfachen Produkt-Katalysator-Trennung. Eine ähnliche Entwicklung bahnt sich bei der Monsanto-Essigsäuresynthese an.^[27]

Homogenkatalysatoren sind gewöhnlich hinsichtlich einer bestimmten Anwendung optimiert und erfordern eine spezielle, „hausinterne“ Expertise. Daher wird meist auch nur wenig Detailwissen in der für jedermann zugänglichen Literatur preisgegeben. Die katalytisch aktiven Spezies werden oft *in situ* gebildet – und durch Lizenziierung geheim gehalten, so daß jede industrieunabhängige Katalyseforschung Gefahr läuft, möglicherweise schon bekanntes Wissen „neu zu erfinden“. Kooperation zwischen Universität und Industrie ist gerade in der Katalyseforschung eine Erfolgsbasis.

3.3. Immobilisierung

Die Stärken der metallorganischen Katalyse – Aktivität, Chemo-, Regio- und Stereoselektivität – resultieren aus diesem einfachen Konzept: Spezielle Liganden verhindern eine Aggregation der katalytisch aktiven Metallatome; gewöhnlich liegen einkernige Spezies mit definierter Konfiguration vor. Gleichzeitig unterliegen die Metallkomplexe einer Ligandendissoziation, so daß die Reaktivität des Metallzentrums durch verfügbare freie Koordinationsstellen garantiert ist. Die Löslichkeit der Komplexe in organischen Lösungsmitteln fördert die Zugänglichkeit aktiver Zentren (keine Stofftransportprobleme!), ist aber ein gravierender Nachteil in bezug auf die Katalysatorabtrennung.

Der Königsweg zur Überwindung dieses Problems ist eine Flüssig/Flüssig-Zweiphasenkatalyse, wobei der Katalysator seine vorteilhafte Molekularität bewahrt, aber durch die zweite, nicht mit der ersten mischbaren Phase gleichsam „immobilisiert“ vorliegt (Schema 3). Ein anderer Lösungsansatz war lange Zeit die Verankerung des Katalysators auf organischen (z. B. Polystyrol) oder anorganischen Polymeren (z. B. Polysiloxanen;

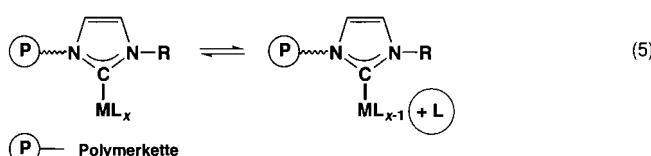
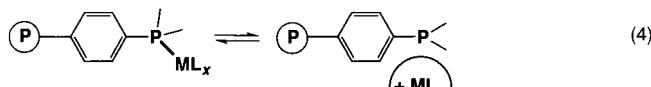


Schema 3. Übersicht über die Grenzgebiete von homogener und heterogener Katalyse.

Schema 3).^[28] Allerdings gibt es bis heute noch keinen Katalysator dieser Art, der den Anforderungen der Industrie entsprechen würde, denn das „Ausbluten“ ist nach wie vor das zentrale Problem. Aktive Katalysatoren wie OsO₄ (für die stereoselektive *cis*-Dihydroxylierung von Olefinen) werden kaum einen Industriereaktor „von innen sehen“, bevor sie nicht effektiv immobilisiert werden können, allein um eine Kontamination des Produkts durch den toxischen Katalysator sicher auszuschließen.

Das „Leaching“ resultiert in der Regel aus der Dissoziation des Metalls von einem der verankerten Liganden [Gl. (4)], wobei das aktive Katalysatormolekül freigesetzt wird. Leaching kann aber auch die Folge von Strukturveränderungen mit einhergehendem Bindungsbruch während des Katalysezyklus sein, so daß sich die Koordinationssphäre des Metalls ständig erneuert. Daher kommt es auf die spezifische Bindung zwischen Katalysator und Träger an. Bisher wurde allerdings nur die

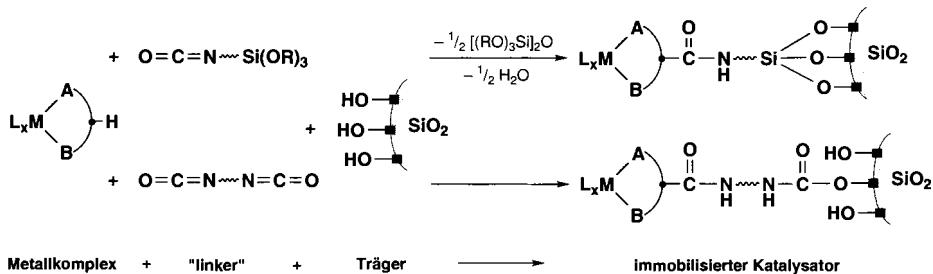
Dissoziation der Metallzentren als Ursache für das Leaching diskutiert; aber auch teure Liganden, vor allem solche für die stereoselektive Katalyse, können verlorengehen. Deshalb ist es wichtig, alle Arten von katalysförderlichen Liganden für die Immobilisierung in Betracht zu ziehen. Hier erscheinen N-heterocyclische Carbene [Gl. (5)] als erfolgversprechende Alter-



Polymerkette

native: Sie unterstützen die C-C-Kupplung, dissoziieren aber im Unterschied zu Phosphanliganden nicht.^[29] Als Träger werden anorganische Materialien gegenüber organischen Polymeren bevorzugt, weil sie eine hohe thermische und mechanische Stabilität aufweisen (z. B. Si-O-Si-O-Gerüste). Allerdings kann ein anorganisches Rückgrat durch seine Bindungsfähigkeit an das Metall^[11d] die Elementarschritte der Katalyse beeinflussen. Auch dürfen Diffusionsprobleme im Polymer, das den aktiven Katalysator umgibt, reaktionskinetisch nicht vernachlässigt werden.

Eine elegante Methode der Katalysatorimmobilisierung auf (sauren) Oberflächen ist die Fixierung der Liganden über Isocyanate (Schema 4). Diese „modulare Technik“ wurde kürzlich von Pugin et al. (Ciba-Geigy AG) vorgestellt.^[30] Ihr Erfolg wird letztlich von der Stabilität der verbrückenden Amidstruktur sowie der M-A- und M-B-Metall-Ligand-Bindungen unter Katalysebedingungen abhängen.



Schema 4. „Modulare Technik“ der Ciba-Geigy AG zur Katalysatorimmobilisierung [30].

Wenig beschäftigt hat man sich bisher mit Zeolithen und Polyoxometallaten als aktiven Trägermaterialien, zumindest was die Verankerung von metallorganischen Katalysatoren angeht. Wie sehr die Fixierung eines Übergangsmetalls in einer definierten Umgebung (z. B. auf einem Silicat) die Katalysatoraktivität beeinflussen kann, zeigt die bahnbrechende Entdeckung des „Titan-Effekts“ beim ENICHEM-TS-1-Katalysator.^[31] Ein vielversprechendes Gebiet ist hier die metallorganische Chemie auf Oberflächen (organometallic surface science): Molekulare Katalysatorvorstufen werden mit Oberflächengruppen von (meist anorganischen) Trägern zur Reaktion gebracht (z. B. mit

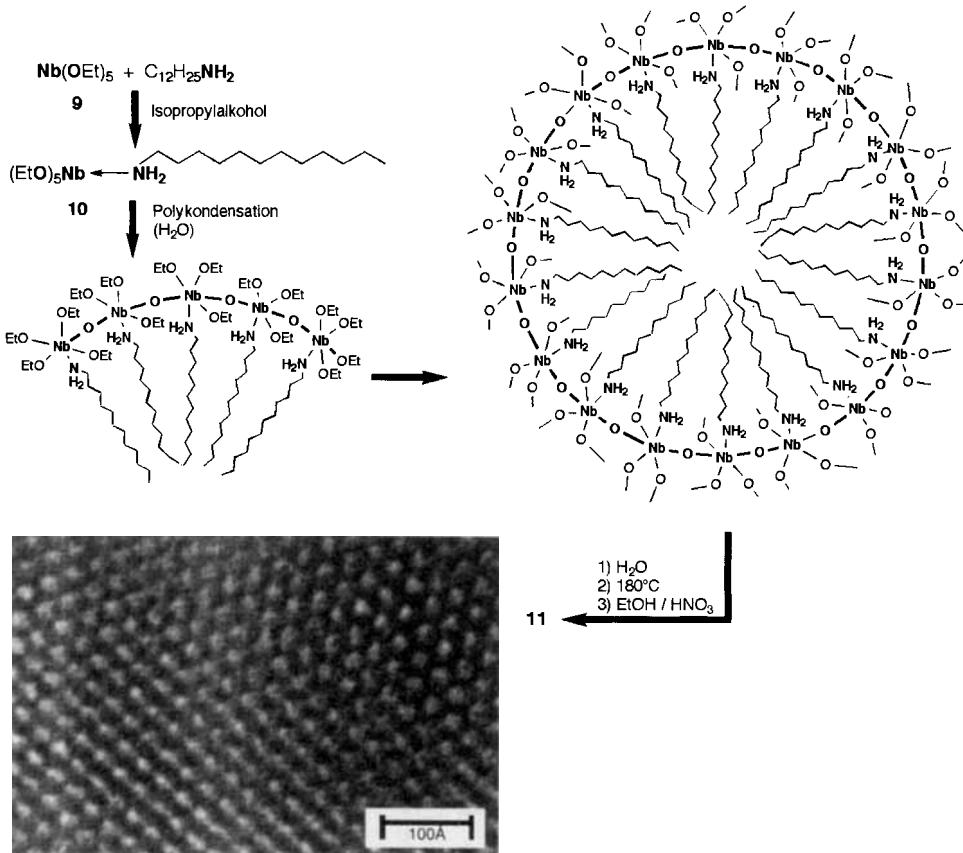
den Silanolgruppen von Silicagel), um die metallorganischen Verbindungen zu fixieren und so quasi-molekulare Domänen zu erhalten.^[32] Der zirconiumkatalysierte hydrogenolytische Abbau von C-C-Polymeren wie Polypropylen zu Oligomeren und Monomeren eröffnet dieser Technik ein breites Feld.^[33]

Eine weitere Anwendung ist die Einführung zusätzlicher katalytisch aktiver Domänen auf Zeolithen mit metallorganischen Vorstufen. Prinzipiell wäre es durchaus möglich, aktive Übergangsmetallzentren innerhalb von Zeolithen zu verankern sowie die Brønsted- oder Lewis-Acidität entsprechend zu variieren, doch es kommt dabei auf die Größe und die Struktur der metallorganischen Vorstufen an. Die Modifizierung auf molekularer Ebene erscheint um so bedeutsamer, als viele katalytische Prozesse weiterhin heterogen durchgeführt werden, vor allem wenn die Formselektivität von Sodalithen, Zeolithen, Pentasilien etc. genutzt werden soll. Ein erstaunliches Beispiel ist die kürzlich veröffentlichte Synthese des großporigen Zeolithen UTD-1 (Porendurchmesser 80 nm) mit $\{[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]_2\text{Co}\}\text{PF}_6$ als strukturdirezierendem Zusatz.^[34] Hier ist also auch die Synthesechemie im Vormarsch begriffen.

Es ist seit langem bekannt, daß Katalyse- und Materialforschung aufeinander angewiesen sind, vor allem wenn sich die Konzepte von Homogen- und Heterogenkatalyse immer mehr überschneiden. Hier tut sich das riesige, aber kaum erforschte Gebiet der maßgeschneiderten katalytischen Trägermaterialien auf. Mesoporöse Metalloxide erscheinen hier besonders attraktiv, weil sie große, leicht zugängliche Oberflächen aufweisen, eine hohe thermische (und Hydrothermal-) Stabilität sowie recht genau definierte Porengrößen im Bereich von 20–100 Å haben.^[35] Bei Mobil Oil hat man 1992 gezeigt, daß solche Materialien unter Zuhilfenahme von Tensiden (lyotropen Phasen) hergestellt werden können. Eine typische Synthese ist in Schema 5 dargestellt:^[36] Niob(v)-ethoxid 9 reagiert mit dem langketten Alkylamin Dodecylamin zum „Komposit-Tensid“

$[(\text{EtO})_5\text{Nb} \leftarrow \text{NH}_2\text{-C}_{12}\text{H}_{25}] \text{ 10}$ mit einer anorganischen Kopfgruppe. Diese Zwischenstufe ist hexagonal geordnet. Durch Zugabe von Wasser hydrolysiert sie, und die Polykondensation wird eingeleitet. Nach der Hydrothermalbehandlung bei 100–180 °C werden die Tenside oxidativ (HNO_3/EtOH) abgebaut, so daß Hohlräume zurückbleiben. Das mesoporöse Nb^v-Oxid 11 (spezifische Oberfläche $434 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) könnte als Trägermaterial für Organometallkatalysatoren dienen. Angesichts der

recht milden Reaktionsbedingungen wäre die obengenannte Synthese auch in Gegenwart eines homogenen Katalysators, z. B. $[(\text{cod})_2\text{Rh}_2(\text{OEt})_2]$, durchführbar ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$). Auf diese Weise stehen molekular geformte, mesoporöse Metalloxide für katalytische Anwendungen zur Verfügung. Nicht nur für formselektive katalytische Reaktionen, sondern auch für andere Einsatzgebiete, z. B. für die Verwendung redoxaktiver Metallzentren, eröffnen sich neue Möglichkeiten: In Zeolithen verankerte Rh^I-Komplexe führen z. B. zu einer deutlich erhöhten Regioselektivität bei der Hydroformylierung von 1-Hexen.^[37]



Schema 5. a) Synthese und b) transmissionselektronenmikroskopisch erhaltenes Bild des mesoporösen Nb^{V} -Oxids 11 (spezifische Oberfläche $434 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Bild aus Lit. [36]).

Die „heterogene Modifizierung“ homogener Katalysatoren umfaßt auch die supramolekularen Konzepte der Sol-Gel-Einschlußverbindungen,^[38] der Template^[38, 40] und der Wirt-Gast-Komplexe^[39, 42–44] sowie des „Ship-in-the-bottle“-Prinzips bei Zeolithen.^[45] Kürzlich erschienene Handbücher^[46a] und Monographien^[46b] beschäftigen sich mit diesem Gebiet.

Betrachtet man den zunehmenden industriellen Erfolg der Zweiphasenkatalyse (flüssig/flüssig), so erkennt man, daß sie noch lange nicht ihren Höhepunkt erreicht hat. Neuartige (wasserlösliche) Liganden sind eine Herausforderung für den Synthesechemiker.^[47] Auch neue Reaktionsmedien werden erforderlich, aber es erscheint fraglich, ob die kürzlich vorgestellten perfluoruierten Kohlenwasserstoffe einen echten Durchbruch bedeuten,^[48] besonders wenn man deren Umwelteigenschaften in Betracht zieht. Dennoch haben Studien ergeben, daß angesichts der temperaturabhängigen Misch- und Entmischbarkeit verschiedener Reaktanten und Solventien auf einfache Weise das Konzept der „Einphasenkatalyse mit zweiphasiger Trennung“ ohne zusätzliche Lösungsvermittler verwirklicht werden kann.

3.4. Organometallkatalyse durch Kolloide

Metallkolloide gelten als Bindeglied zwischen Homogen- und Heterogenkatalyse.^[49, 50] Daher ist es erstaunlich, daß sie als Katalysatoren noch immer wenig Beachtung finden, obwohl ihre Vorstufen, die metallorganischen Cluster, seit einiger Zeit ein hohes wissenschaftliches Interesse auf sich ziehen.^[51] Ob-

wohl mehr- und vielkernige Metall-Aggregate unter manchen Katalysebedingungen abgebaut werden (Denucleation) oder sich zum „Bulkmetall“ zusammenlagern (z. B. durch Änderung der Temperatur oder durch Verlust von stabilisierenden Liganden), gibt es überzeugende Hinweise, daß kolloidale Systeme an Katalyseprozessen beteiligt sind, die generell als „homogen“ angesehen werden.^[45, 52] Ein bekanntes Beispiel ist hier die Hydrosilylierung, bei der sich niedervalentes, kolloidales Platin am besten zu eignen scheint.^[52c] Allerdings ist wenig darüber bekannt, wie konventionelle Liganden oder andere Zusätze Metallkolloide in einem bestimmten „homogenen“ System stabilisieren. Informationen hierüber wären die Voraussetzung für eine direkte Anwendung dieser Liganden in kolloidalen Metallverbänden. Sowohl die Theorie der Kolloide (Zusammensetzung, Bildungskinetik, Struktur, Stabilität) als auch ihre katalytische Aktivität muß daher ein Schwerpunkt der Forschung werden.^[49]

Bönnemann et al. stellten kürzlich metallische Nanokolloide durch Reduktion von Metallhalogeniden mit (oberflächengebundenen) Hydridoboranaten (z. B. $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4][\text{HB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$) her.^[52a, b] Durch die Fixierung steigt die Aktivität der Katalysatoren gegenüber den herkömmlich verwendeten (heterogenen) Katalysatoren stark an. Baiker et al. berichten, daß chirale, durch Chinconidin stabilisierte Platinkolloide die Hydrierung von Ketonen zu Alkoholen katalysieren, und zwar je nach Partikelgröße mit 50–100% Umsatz und 69–85% Enantioselektivität.^[52d, e] Chirale „Schutzschild“ könnten dazu führen, daß die Umsetzung am Metallzentrum stereoselektiv verläuft, und gleichzeitig eine Katalysatorvergiftung verhindert.

3.5. Mehrkomponentenkatalyse und multifunktionelle Katalyse

Dimetall-Mehrkomponenten- und multifunktionelle Katalyse sind vertraute Motive in heterogen katalysierten Prozessen.^[53, 54] Dabei gibt es kaum eine Reaktion, die durch ein reines Metall katalysiert wird. Gewöhnlich werden spezielle Zusätze benötigt, um gezielt sterische oder elektronische Effekte zu erzielen (z. B. Ag-Re/Cs beim heterogen katalysierten Shell-Oxiran-Prozeß), und für viele Anwendungen wurden sogar intermetallische Phasen entwickelt. Es wäre auch interessant, dies als ein Konzept in die durch den molekularen Aufbau geprägte Homogenkatalyse einzuführen. Um wirklich katalytisch abzulaufen, ist bei vielen Reaktionen die Aktivierung von mindestens

zwei Substraten durch unterschiedliche Metalle erforderlich. Allerdings kann auch ein molekular definierter Einzentrenkatalysator von einem zweiten, naheliegenden Metall (z. B. als Elektronenreservoir) profitieren, etwa um reaktiviert zu werden. Dies ist synthesechemisch nicht einfach zu erreichen, da sich die koordinationschemischen Eigenschaften der beiden Metalle, die kombiniert werden sollen, in der Regel stark voneinander unterscheiden (z. B. Palladium bzw. Kupfer in der Wacker-Hoechst-Oxidation). Darüber hinaus könnten molekulare Lewis- oder Brønsted-Säuren wie die für die Oberflächenkatalyse so wichtigen SiOH-Gruppen mit einem katalytisch aktiven Metallzentrum gekoppelt werden. Dieses Gebiet beinhaltet eine risikoreiche Forschung aus synthesechemischer und katalytisch-mechanistischer Sicht, ist aber für die Zukunft zur „Veredelung“ von Homogenkatalysatoren von großer methodischer Bedeutung. Bleibt zu bemerken, daß die aktuelle Literatur nicht genau genug zwischen Mehrkomponenten- und multifunktioneller Katalyse unterscheidet: Mehrkomponentenkatalyse beinhaltet zwei oder mehr Metalle, bei denen die katalytische Aktivität in einer bestimmten Reaktion auf einen „kooperativen“ Effekt zurückzuführen ist. Hierfür ist die Hydroformylierung wiederum ein gutes Beispiel.^[55] Multifunktionelle Katalysatoren können unterschiedliche Reaktionen auslösen, z. B. die simultane oder schrittweise Oligomerisierung, kombiniert mit der Hydroformylierung.

3.6. Katalyse unter überkritischen Bedingungen

Die Homogenkatalyse in superkritischen Flüssigkeiten wurde bisher wenig beachtet, obwohl diese Methode bei Extraktionen (z. B. von Kaffee, Tee, Hopfen und natürlichen Aromastoffen) schon länger angewendet wird. Als Teil von homogenkatalytischen Prozessen^[56, 57] können überkritische Bedingungen das Löslichkeitsprofil von Solventien und die Reaktivität bestimmter Chemikalien dramatisch verändern. Beispielsweise wird die Rh-katalysierte Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure (in Gegenwart von Aminen) unter überkritischen Bedingungen deutlich erleichtert,^[58] zumal sich für CO₂ diese Bedingungen leicht einstellen lassen (31 °C, 74 atm). Es sollte auch die Aktivierung von Kohlenwasserstoffen wie Propan unter überkritischen Reaktionsbedingungen Fortschritte machen. Obwohl eine generelle Vorhersage der Eigenschaften von überkritischen Fluida schwer möglich ist, stellen sich diese Effekte bei Erreichen des kritischen Punktes schlagartig ein. Auch auf diesem Gebiet ist daher eine Zusammenarbeit von Molekülchemikern und Forschern aus der Technischen sowie der Physikalischen Chemie sowie aus der Verfahrenstechnik notwendig.

3.7. Katalysatorrückführung, Prozeß- und Reaktortechnik

Trotz aller Einzelerfolge haben bisher nur wenige metallorganisch katalysierte Reaktionen die Hürde zur industriellen Verwirklichung genommen. In anderen Worten: Eine Katalysator-Reaktivierung unter Prozeßbedingungen kann nur selten durchgeführt werden. Die berühmte Wacker-Hoechst-Oxidation von Ethylen wurde tatsächlich nur deshalb zum industriellen Verfahren, weil das Problem der Rückoxidation von Pd⁰ nach Pd^{II} gelöst werden konnte. Die akademische Katalyseforschung hat sich bisher wenig mit diesem zentralen Element der

Katalyse beschäftigt. Das Problem ist, daß einige nützliche Reaktionen, die über metallorganische Zwischenprodukte verlaufen, in ein thermodynamisches „Loch“ fallen, wo die entstandenen stabilen Bindungen nur schwer wieder zu aktivieren sind („Cycluskiller“). Beispiele aus der Reihe der „frühen Übergangsmetalle“^[55] sind die McMurry-Reaktion (Ti), wo durch Desoxygenierung von Ketonen C-C-Kupplungsprodukte und stabile Metalloxide entstehen, und die Kupplungen nach Kagan (Sm). Nur „Co-Reaktanten“ mit ähnlicher Oxophilie (und nicht deutlich unterschiedlichem Preis) sind zum Aufbau von Katalysecyclen geeignet. In schwierigen Fällen sollte man auch elektrochemische Reaktionen nicht außer acht lassen, da hier der Einsatz von besonders teuren Chemikalien oft vermieden werden kann. Ohne hier ins Detail gehen zu wollen: Die grundlegenden anorganisch-chemischen Eigenschaften eines Metalls sowie seine Redox- und Koordinationschemie sind meist der Schlüssel zur katalytischen Anwendung. So weisen einige derzeit im Versuchsstadion befindliche Prozesse ein besonderes Potential auf: Vinylacetat aus Synthesegas, Polymervorstufen von z. B. Polycarbonaten und Polyurethanen durch oxidative oder reduktive Carbonylierung, Methylmethacrylat und Adipinsäure über alternative Routen, Polypropylen und Cycloolefin-Copolymere (COCs) mit Metallocen-Katalysatoren, C-C-Kupplung durch Heck-Reaktionen (Pd) – für alle diese Fälle wurden neue Verfahren entwickelt. Das Beispiel der Metallocene verkörpert neuartige maßgeschneiderte, optimierte Homogenkatalysatoren. Dennoch bedurfte es zehn Jahre weltweiter, heftig konkurrierender Forschung, bis vor kurzem die ersten durch Metallocen-Katalyse hergestellten Produkte auf den Markt kamen (Abschnitt 4.5).

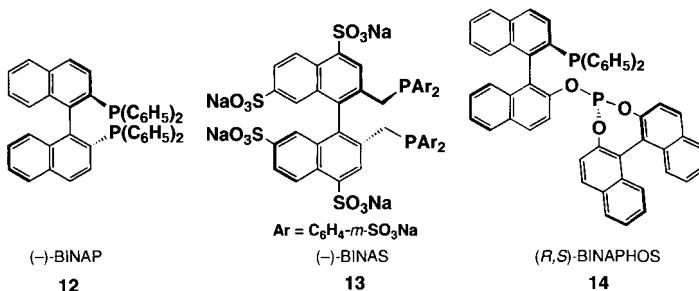
4. Neue Anwendungen

4.1. Stereoselektive Katalyse

Ihre größte Stärke wird die homogene Katalyse in der Zukunft wohl im Bereich der stereoselektiven Synthese ausspielen. Der weltweite Markt für chirale Pharmaka wurde für 1994 auf ein Gesamtvolumen von 45.2 Mrd. \$ geschätzt, was einem Anstieg von 27% in nur einem Jahr entspricht! Für die nächste Zeit wird ein jährliches Wachstum von ca. 9% vorausgesagt, wobei hier nur jene Arzneimittel gerechnet werden, die zum jetzigen Zeitpunkt schon zugelassen sind.^[60] Unter allen diesen Produkten soll allein das führende Antischmerzmittel (S)-(+)-Ibuprofen als frei verkauftes Arzneimittel ein Verkaufspotential von 1 Mrd. \$ pro Jahr aufweisen. Bemerkenswerterweise wurden vor 1983 nur 11% der chiralen Pharmaka als reine Stereoisomere produziert; von 1983–1987 stieg dieser Anteil auf 26%, und heute gehen vorsichtige Schätzungen davon aus, daß Ende dieses Jahrhunderts ca. 80% aller chiralen Arzneimittel optisch rein hergestellt werden.^[61] Dieselbe Entwicklung beginnt auf dem Agrochemiesektor.^[129]

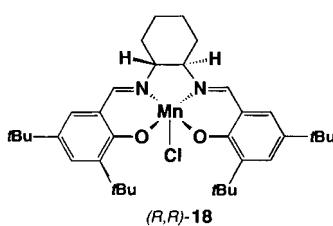
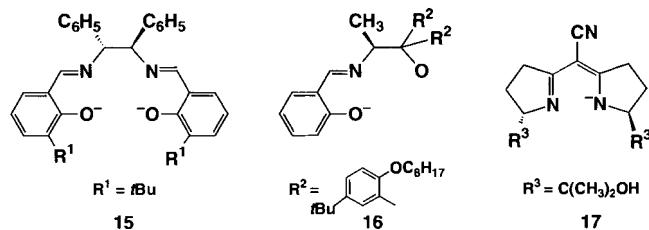
Diese Zahlen bedeuten enorme Herausforderungen an die stereoselektive Synthese. Gleichzeitig wird die organische Synthesechemie der Zukunft vom Prinzip der „chiralen Selektion“ bestimmt werden.^[62] Neben Phosphanen werden weitere konformativ stabile Liganden für Synthetiker auf dem Gebiet der (metall-) organischen Chemie in Frage kommen.^[63] Außerdem stehen auch weiterhin immobilisierte und oberflächenveran-

kerte Katalysatoren hoch im Kurs, nicht nur aus Gründen der verringerten Toxizität (Abschnitt 3.3). Chirale Modifikationen von Oberflächen können stereoselektiv wirken,^[64] was bisher aber ebenfalls wenig untersucht wurde. Momentan sieht es so aus, als ob zweizähnige Liganden mit C_2 -Symmetrie (Atropisomere) die zukünftigen Entwicklungen beherrschen werden, zu mindest was das Gebiet der allgegenwärtigen Phosphanliganden betrifft. Dem Prototyp BINAP **12**^[65a] sind mittlerweile einige verwandte Verbindungen gefolgt, wobei sich die enantiomerenreinen Liganden BINAS **13**^[65b] und BINAPHOS **14**^[65c–f] in der enantioselektiven Hydroformylierung bewährt haben.

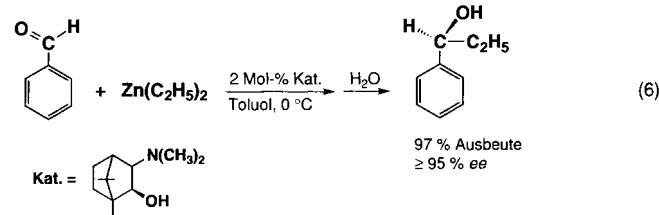


Die Synthese mehrzähniger chiraler N/O-Liganden wie **15–17** verdient ebenfalls Aufmerksamkeit. Da diese Liganden immer komplizierter werden, sind intelligente Lösungsansätze gefragt.^[66] N/O-Liganden sind naturgemäß stabiler gegenüber einer Oxidation als Phosphane. Daher sind vierzähnige Salicyaldimin-Derivate wie **18** in der stereoselektiven Epoxidation so erfolgreich.^[67, 68] Auch Cu^{II}- oder Co^{II}-Komplexe mit Semicorrin- oder Schiff-Base-Liganden bewirken hohe chirale Induktionen bei der Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoalkanen,^[69] wodurch ein neuer Zugang zu Insektiziden (Permethrin) und Arzneimitteln (Cilastatin (Sumitomo)) eröffnet wurde. Es sieht danach aus, als wären starre Ligandenkörper in einer äquatorialen Anordnung um ein Metallzentrum besonders effizient bei der Übertragung von Chiralität.

Liganden aus dem „chiral pool“ wie Saccharide, Cyclodextrine, Amino- und Nucleinsäuren waren bisher in der Koordinationschemie sowie bei der stereoselektiven Katalyse stark unterrepräsentiert. Außerdem ist sehr wenig über die in biologischen Systemen (Zellen) ablaufende Organometallchemie bekannt.^[70] Besondere Beachtung verdient das Phänomen der „chiralen

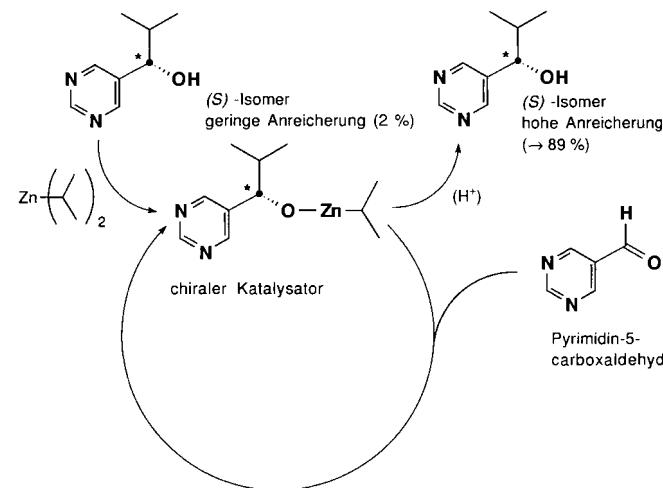


Amplifikation“: Ein chiraler Ligand geringer optischer Reinheit liefert dabei hohenantiomerenechte Produkte. Zur Illustration: Aus den achiralen Substraten Benzaldehyd und Diethylzink bildet sich der Alkohol mit 95 % ee [Gl. (6)], wenn eine kleine



Menge an (–)-3-exo-(Dimethylamino)borneol ((–)-DAIB) mit nur 15 % optischer Reinheit zugesetzt wird.^[69a, b] In diesem Fall konkurrieren chirale und achirale Metallkomplexe miteinander (Reaktionsgeschwindigkeit > 600:1). Die asymmetrische Autokatalyse ist sicher ein interessantes aber noch weitgehend unerforschtes Gebiet.^[71] Auch Zweiphasenprozesse werden gegenwärtig im Hinblick auf stereoselektive Synthesen untersucht,^[72] und darüber hinaus ist hier die Phasentransferkatalyse zu nennen.

Ein überzeugender Fall von „chiraler Amplifikation“, der ein großes Potential für die stereoselektive Katalyse verspricht, ist der folgende:^[69c] Durch Zusatz von Diisopropylzink und Pyrimidin-5-carboxaldehyd zu einem 5-Pyrimidylalkohol, der nur mit geringem Enantiomerenüberschuss (2 %) eingesetzt wird, kommt eine autokatalytische Reaktion in Gang, die den chiralen Alkohol in immer größer werdender Menge liefert. Der chirale Katalysator wird dabei aus dem anfangs eingesetzten Alkohol gebildet. Dabei verbessert sich die Ausbeute an (*S*)-Enantiomer schrittweise: 2 → 10 → 57 → 81 → 89 %. Für das Katalysesystem in Schema 6 wurden Verstärkungsfaktoren von bis zu 1700 bestimmt.^[69c] Zum ersten Mal ist hier also der Enantiomerenüberschuss des Produkts größer als der des chiralen Katalysators.^[73]



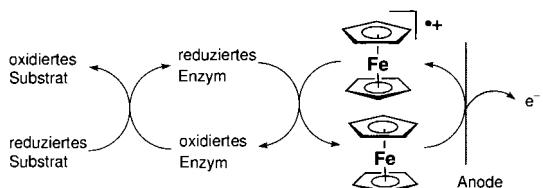
Schema 6. „Chirale Amplifikation“ bei der Reduktion eines Pyrimidin-5-carboxaldehyds zum 5-Pyrimidylalkohol mit Diisopropylzink [69c].

4.2. Metallorganische Elektrokatalyse

Lange Zeit wurde die Elektrokatalyse überhaupt nicht in Zusammenhang mit der metallorganischen Chemie gesehen, obwohl viele bekannte Prozesse auf Redoxreaktionen beruhen

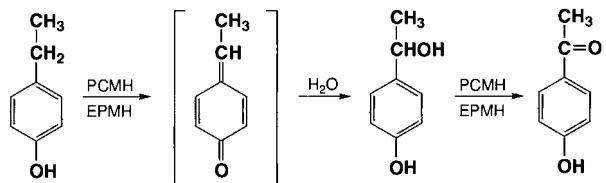
(z. B. Wacker-Hoechst-Ethylenoxidation, oxidative Carbonylierung von Olefinen, Aktivierung von CO_2 an Metallzentren). Man erkennt zunehmend, daß einige katalytische Probleme nicht ohne Berücksichtigung elektrochemischer Schritte gelöst werden können.^[74] Deshalb müssen Elektronentransfer- und radikalische Prozesse noch besser untersucht werden.^[75] Bei zahlreichen metallkatalysierten Reaktionen sind die Aufarbeitung und die Katalysatorrückführung offensichtlich nur auf elektrochemischem Wege möglich – was aber nicht die schlechteste Alternative sein muß! Hier verdienen radikalisch ablaufende katalytische Reaktionen vermehrt Beachtung, wobei hauptsächlich auf die Aktivierung von Halogenkohlenwasserstoffen^[76] und allgemein auf die metallorganische Chemie von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase hingewiesen werden soll. Ausgefielte massenspektrometrische Analysemethoden können auf diesem Gebiet gute Dienste leisten, um mehr über die Elementarschritte der Organometallkatalyse zu erfahren.^[77]

Elektroenzymatische Prozesse in Enzym-Membran-Reaktoren können als Brücke zu den biokatalytischen Reaktionssystemen angesehen werden, wobei z. B. das Ferrocenium-Ion als sauberes Ein-Elektronen-Oxidationsmittel dient (Schema 7).



Schema 7. Das Ferrocenium-Ion als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel in elektroenzymatischen Prozessen.

Beispielsweise kann 4-Ethylphenol mit dem Redoxkatalysator Ferrocen zum 4-Hydroxyacetophenon oxidiert werden (Schema 8).^[78] Enzymanaloge biokatalytische und antikörperkatalysierte Prozesse werden gegenwärtig intensiv untersucht und verbinden die moderne Chemie mit der Biologie.^[41, 79] Umfassende Übersichtsartikel zu diesem Thema finden sich in Lit.^[80]



Schema 8. Ferrocen als Redoxkatalysator bei der enzymatischen Oxidation von 4-Ethylphenol zu 4-Hydroxyacetophenon [78]. PCMH = Parachinonmonoxygenase, EPMH = Ethylphenolmonoxygenase.

4.3. Neue Grundstoffe für die homogene Katalyse

Die metallorganische Katalyse greift im wesentlichen auf Grundchemikalien wie Alkine, Alkene und Diene, Kohlenmonoxid sowie Wasserstoff zurück. Die mittlerweile klassischen Prinzipien – σ,π -Komplexierung, oxidative Addition, Insertion/Umlagerung und reduktive Eliminierung – reichen aus, um die Reaktionen der meisten Katalysecyclen zu beschreiben. Leider sind alternative und besonders preiswerte Grundchemikalien

nur mäßig reaktiv. Methan, Ethan, Propan und Kohlendioxid sind wegen ihrer universellen Verfügbarkeit besonders interessant. Die metallorganische Chemie von C_1 - bis C_3 -Bausteinen ist jedoch bisher nicht als wirklich „katalytisch“ zu bezeichnen,^[81–83] auch wenn die Vorteile auf der Hand liegen:

- Methan ist eine in der Natur im Überfluß verfügbare „Chemikalie“, die als Ersatz für Olefine (Ethylen und Propylen) und CO dienen könnte.
- Propan ist ein abundantes Raffineriegas (ca. 60 %), gefolgt von Butan (ca. 30 %). Daher wird die Funktionalisierung dieser beiden Kohlenwasserstoffe in der Heterogenkatalyse-Forschung schon seit geraumer Zeit verfolgt.
- Kohlendioxid könnte zumindest bei der Synthese von Carboxyverbindungen und Heterocyclen Verwendung finden, wenn es nicht teilweise sogar das teurere Kohlenmonoxid ersetzt (z. B. bei der Ameisensäureherstellung). Allerdings ist der Einsatz von CO_2 in reduktiven Prozessen mit höheren Kosten verbunden, da eine weitere Komponente (z. B. H_2) zur Entfernung des „überzähligen“ Sauerstoffäquivalentes notwendig ist.

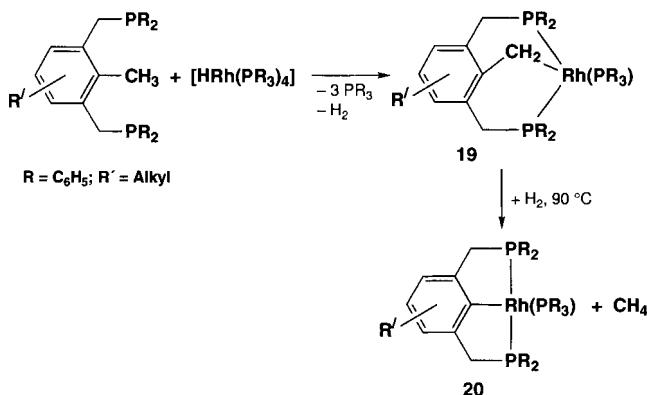
Die selektive und katalytische Spaltung von C-C- und C-H-Bindungen (reaktionsträger, gesättigter) Kohlenwasserstoffe wie Ethan und Methan gilt immer noch als der „heilige Gral“ der Katalysechemie. Eine katalytische Aktivierung solcher Moleküle unter milden (z. B. nichtphotolytischen) Bedingungen wäre eine Revolution in der Katalyseforschung. Diese Errungenschaft würde eine starke Konkurrenz zu den klassischen Hochtemperatur-Reforming-Verfahren der petrochemischen Industrie bedeuten, die heute den weitaus größten Anteil an industriellen Katalysen ausmachen. Eine Lösung des Problems ist derzeit nicht in Sicht, wenngleich in den letzten Jahren einige vielversprechende Ansätze zur C-H-, C-C- und C-F-Aktivierung vorgestellt wurden.^[84–86]

4.3.1. C-H-Bindungen

Bei $+10^\circ\text{C}$ wird Methan durch den Iridiumkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}(\text{PMe}_3)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ oxidativ addiert, und es entsteht $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)\text{CH}_3]$.^[84a] Diese Reaktion paßt zu früheren Ergebnissen, nach denen unter photochemischen Bedingungen aus dem leicht dissoziierenden Carbonylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ und Methan das Hydrido(methyl)-Derivat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{CO})\text{H}(\text{CH}_3)]$ entsteht. Auch an Watsons elegante Arbeit über den in Gegenwart von Methan stattfindenden Austausch von $^{13}\text{CH}_3$ gegen $^{12}\text{CH}_3$ im Lutetium(III)-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Lu}(\text{CH}_3)]$ sei erinnert.^[84b]

4.3.2. C-C-Bindungen

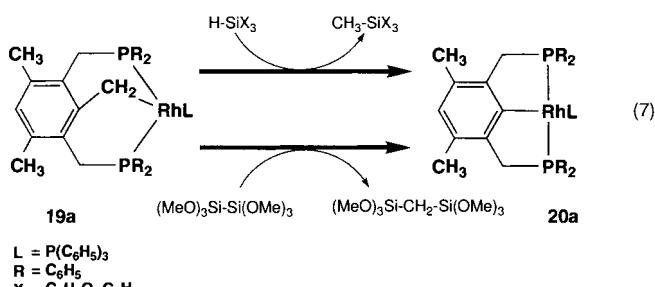
Milstein et al. haben gezeigt (Schema 9), daß eine Methylgruppe erst CH-aktiviert und dann aus dem Intermediat **19** durch Hydrogenolyse als Methan eliminiert wird.^[84c] Die vorgeschaltete CH-Aktivierung findet sofort statt und läuft wohl viel schneller ab als der nachfolgende C-C-Bindungsbruch. Zweifellos besteht die treibende Kraft dieser Reaktion in der Bildung der neuen Rhodium-Phenyl-Bindung in **20** sowie der speziellen P,C,P-Koordination. Trotzdem wurde die Spaltung einer wenig reaktiven Bindung zwischen sp^2 - und sp^3 -hybridisierten C-Atomen über den Umweg der CH-Aktivierung ermöglicht.



Schema 9. C-H-Aktivierung durch Hydridorhodium(I)-Phosphan-Komplexe [84c].

licht. Schwieriger ist allerdings die Spaltung rein aliphatischer C-C-Bindungen, da deren sp^3 -Orbitale längs der Bindungssachse ausgerichtet und daher für Metalle kaum zugänglich sind.

Eine interessante Variante ist die Übertragung einer CH-aktivierten Methylgruppe als *Methyleneeinheit* auf ein anderes Substrat. Ausgehend vom gespannten Rhodacyclus **19a** führt die Insertion zumindest in stöchiometrischer Reaktion zum Produkt **20a** [Gl. (7)].^[84d, e]



Es ist anzumerken, daß die Spaltung starker C-C-Bindungen durch Insertion eines Übergangsmetalls unter milden Bedingungen thermodynamisch auf eine angekoppelte „Hilfsreaktion“ (z. B. eine Hydrierung) angewiesen ist. Milsteins Arbeit zeigt deutlich, daß eine oxidative Addition [Gl. (8)] vor allem von der

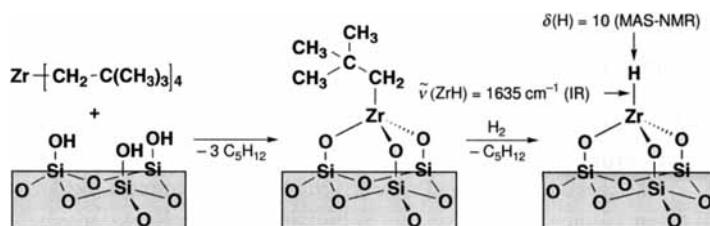


Elektronendichte am Metall abhängt, aber thermodynamisch durchaus gegenüber der konkurrierenden CH-Aktivierung bevorzugt sein kann. Die C-C-Bindungsspaltung kann in der Tat mit einer sterisch günstigeren C-H-Bindungsaktivierung beginnen. Die Reaktivität des Kohlenwasserstoffs, der durch ein Metallzentrum aktiviert werden soll, ist also entscheidend für die hier ablaufende Chemie.

Ein reizvolles Beispiel für die Metathese einer paraffinischen C-C-Bindung ist die kürzlich entdeckte Umsetzung von Ethan zu Methan und Propan. Diese Reaktion läuft unter milden Bedingungen an einem oberflächenverankerten, aber molekular definierten Katalysator ab. Diese neuartige Kohlenwasserstoff-„Dismutation“ [Gl. (9)] beginnt wieder mit einer C-H-Bindungs-

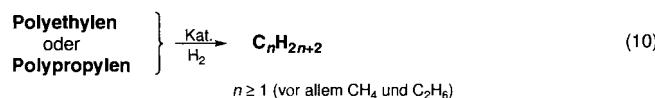


aktivierung, wobei konventionelle Metall-Alkyl-Intermediate beteiligt sind.^[84i] Dieses Ergebnis ähnelt der Hydridoziuronium-katalysierten Hydrogenolyse (25 °C) einfacher Alkane mit derselben Art von Katalysator, wie er aus Tetrakis(neopentyl)zirconium und teilweise dehydroxyliertem Silicagel (Degussa Aerosil) hergestellt wird (Schema 10). Methan und Propan, welches in Gegenwart des Katalysators in Wasserstoff-Atmosphäre nicht gespalten wird, sind die Endprodukte dieses Prozesses.^[84b]



Schema 10. Synthese einer oberflächenverankerten Zirconiumhydrid-Spezies [84i].

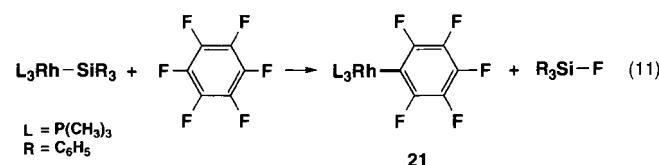
Das Prinzip kann auch auf den erschöpfenden Abbau von Polyethylen und Polypropylen zu niedermolekularen Oligomeren, Ethan und Methan angewendet werden, wenn der Zirconiumkatalysator aus Schema 10 eingesetzt wird [Gl. (10)].^[33, 84i]



Interessant zu wissen wäre, wie chlorierte Polymerabfälle (z. B. aus PVC) gegenüber diesem äußerst elektronenarmen Katalysator reagieren. Jedenfalls sind die bemerkenswerten Ergebnisse von Basset und Dufaud bisher die einzigen „echten“ katalytischen Spaltungen von *gesättigten* Kohlenwasserstoffen. Die detaillierte Erforschung des katalytischen Polymerabbaus scheint bezüglich einer neuen Rohstoffbasis für organische Chemikalien lohnenswert.^[33, 84i–l] Außerdem muß man sich zukünftig auch mit der geringen Aktivität höherer Olefine (z. B. „Raffinat-2“) bei der Hydroformylierung auseinandersetzen.

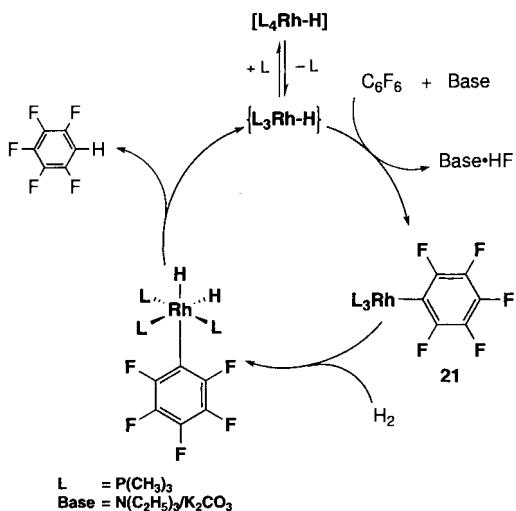
4.3.3. C-F-Bindungen

Die metallinduzierte Spaltung der stärksten Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung, der C-F-Bindung, stellt immer noch große Herausforderungen an die Katalyseforschung.^[84f] Die Funktionalisierung polyfluorierter organischer Verbindungen würde einem solchen Prozeß einen breitgefächerten Markt eröffnen; er würde die chemische, die pharmazeutische und die Werkstoff-Industrie umfassen. Ein erster Erfolg auf diesem Gebiet basiert auf der stöchiometrischen Reaktion (11), deren



Thermodynamik eindeutig durch die Stärke der Si-F-Bindung bestimmt ist. Auch die Rhodium-Perfluorphenyl-Bindung in **21** begünstigt diese Art der CF-Aktivierung.^[84g]

Der entsprechende Rhodium-Phosphan-Komplex katalysiert die Hydrogenolyse von Hexafluorbenzol: Mit Hexafluorbenzol als Lösungsmittel wird beim Erhitzen mit $[(\text{PMe}_3)_4\text{RhH}]$ in Gegenwart einer Base (z. B. NEt_3 oder $\text{NEt}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$) und von Wasserstoff Fluor eliminiert; das entstehende HF wird durch die Base neutralisiert. Im vorgeschlagenen Katalysezyklus (Schema 11) sind Hydridorhodium(I)-Phosphan-Komplexe die



Schema 11. C-F-Bindungsspaltung durch Hydridorhodium(I)-Phosphan-Komplexe [84g].

CF-bindungsspaltenden Spezies. Dies bedeutet, daß Vorstufen zu diesen Verbindungen ebenfalls aktive Katalysatoren sein müssen. Die Entwicklung effizienter Katalysatoren vorausgesetzt, hat die CF-Aktivierung ein enormes Potential. Bisher wurden aber leider nur Umsatzzahlen (turnover numbers, TON) ≤ 114 erhalten.^[84h]

Auch die heterogen katalysierte Hydrogenolyse von C-F-Bindungen ist bekannt; allerdings sind dazu sehr hohe Temperaturen erforderlich, und von Selektivität kann keine Rede sein. Dies demonstriert wieder einmal das Zukunftspotential der Homogenkatalyse.

4.4. Neue Reaktionen, bessere Katalysatoren

Kaum ein neues Syntheseverfahren der Organischen Chemie verläuft nicht über einen Reaktionsschritt, an dem ein Metallzentrum beteiligt ist. Viele dieser Reaktionen laufen aber lediglich stöchiometrisch ab, so daß ein „echter Katalysechemiker“ sie nicht in seinen Zuständigkeitsbereich einordnen würde. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Pauson-Khand-Reaktion (Co), die einen günstigen Zugang zu Cyclopentenonen als wichtigen Synthesebausteinen schafft (z. B. für Riechstoffprodukte; Firmenich AG). Auch Metalle, die niemals zuvor in organischen Synthesen Verwendung fanden, sind heutzutage für hohe Ausbeuten und Selektivitäten gut: Nb^{III} kuppielt nach Pedersen Aldehyde mit Iminen oder Alkinen;^[87] Sm^{II} -iodid ist nach Kagan ein selektives Ein-Elektronen-Reduktionsmittel zur

C-C-Kupplung von Ketonen.^[88, 89] Die Herausforderung besteht nun darin, diese Metalle mit einem Liganden so zu umgeben, daß die Reaktionen auch katalytisch verlaufen (d.h. $\ll 1$ Mol-% Katalysator). So bedarf die titaninduzierte Synthese von Olefinen aus Ketonen, die bekannte McMurry-Reaktion, noch deutlicher Verbesserung, was ihre katalytischen Varianten betrifft.^[50] Katalysatoren mit zweiwertigem Chrom werden neuerdings von Fürstner et al. für C-C-Kupplungen eingesetzt (Nozaki-Hiyama-Kishi-Reaktion).^[91]

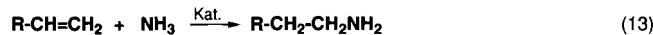
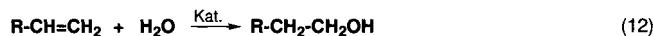
Ein ungeahntes Potential liegt in der noch recht wenig erforschten Organischen Chemie der Seltenerdmetalle (der „Fußnoten des Periodensystems“). Hier ist wie in keiner anderen Elementgruppe eine Feineinstellung der Reaktivität wegen der schrittweisen Eigenschaftsabstufung („Lanthanoidenkontraktion“) möglich.^[59] Normalerweise wird das „Fein-Tuning“ in der metallorganischen Katalyse mit den Liganden erreicht, während man bei den Lanthanoiden die Eigenschaften der Metalle selbst nutzt (Größe, Lewis-Acidität). In der Tat könnte die Zukunft von supersauren löslichen sowie immobilisierten Katalysatoren in der Seltenerdmetallchemie liegen, die „kleinen Brüder“ Scandium und Yttrium eingeschlossen. Kürzlich wurden lanthanoidkatalysierte Tishchenko-Reaktionen von Mono- und Dialdehyden vorgestellt.^[92] Es liegt auf der Hand, daß aus Gründen der Toxizität und des Preises für alle diese wunderbaren Reagentien nur katalytische Anwendungen in Frage kommen und entwickelt werden müssen, wobei auch die saubere Abtrennung vom Produkt ansteht. „Wunderreagentien“ (Seebach) müssen erst zu „Wunderkatalysatoren“ werden, bevor sie erfolgreich sind auf der Bühne der Industrie. Daher sollte man jedes neu entdeckte Reagens mit einem geeigneten Ligandenkostüm versehen, um den (Wieder-) Eintritt in einen Katalysezyklus zu ermöglichen. Es ist klar, daß in der metallorganischen Koordinationschemie dieser Liganden noch große Anstrengungen im Hinblick auf die Synthese und die Aufklärung der Strukturen unternommen werden müssen.

Sauerstoff, Wasser und Ammoniak sind bevorzugte Reagenzien in der angewandten Homogenkatalyse, einfach wegen ihres günstigen Preises. Tatsächlich machen Oxidationen den weitaus größten Teil aller homogenkatalytischen Prozesse aus, wenn man metallvermittelte Gasphasenreaktionen (z. B. Synthese von Terephthalsäure) einbezieht.^[93] Die geringe Selektivität der heterogen katalysierten Oxidationsprozesse (ca. 85%) ist eine besondere Chance für die Homogenkatalyse. Die selektive Aktivierung von elementarem Sauerstoff ist aber schwierig zu bewerkstelligen, und in einigen Fällen müssen mehrere Prozesse verknüpft werden, wie bei der Kombination aus einem sekundären Alkohol und Sauerstoff.^[94] Ironischerweise wird in den Wacker-Oxidationsprozessen – Prototypen metallorganisch katalysierter Reaktionen! – das Katalysatormetall dazu verwendet, Ethylen zu oxidiieren, während Sauerstoff dann das Palladium reaktiviert [$\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{\text{II}}$]. Nicht eine einzige metallorganisch aktivierte Reaktion, die auf Sauerstoff als Reaktant zurückgreift, steht in naher Zukunft vor der technischen Verwirklichung. Hierfür könnte sich das weite Feld der Chemie von Metallen in hohen Oxidationsstufen erschließen.^[20]

Wasserstoffperoxid ist ein reaktiver (allerdings auch teurer) Ersatz für Sauerstoff mit einer breit gefächerten und recht gut untersuchten Koordinationschemie.^[94a] Die Prioritätsliste der Oxidantien Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, *tert*-Butylhydro-

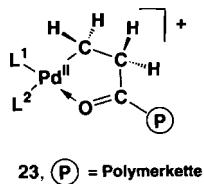
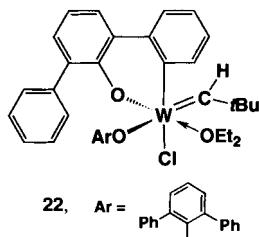
peroxid und andere Oxidationsmittel (in fallender Reihenfolge) ist generell akzeptiert, auch wenn sie gewöhnlich nicht die strengen ökonomischen Kriterien für die oxidative Herstellung von industriellen Großchemikalien erfüllt.^[93] Stöchiometrische Oxidationsmittel wie „Chromsäure“ werden aus ökologischen Gründen bald nicht mehr im technischen Maßstab eingesetzt werden, selbst wenn derzeit noch höher veredelte Chemikalien wie Vitamin K₃ so produziert werden.^[93] Katalytische Verfahren sind die einzige vernünftige Alternative. Methyltrioxorhenium(VII) hat sich als aktiver Katalysator für mehrere Oxidationsprozesse, vor allem unter Verwendung von H₂O₂, herausgestellt.^[20, 95] Es wird selbst bei stereoselektiven Oxidationen von Fall zu Fall entscheiden sein, ob solche Oxidationsmittel, die eine hohe Salzfracht (z. B. NaOCl) nach sich ziehen, im Industriemaßstab Verwendung finden. Daher ist es unbedingt erforderlich, daß das alte Thema der O₂-Aktivierung auf der Prioritätenliste zukünftiger Forschung wieder ganz oben steht, sowohl in der Koordinationschemie als auch in der Katalyse. Die scheinbar einfache Frage nach der Sauerstoffübertragung von Peroxo-Metall-Intermediaten auf Olefine ist mechanistisch noch immer umstritten.

Auch Wasser ist ein ideales umweltverträgliches Reagens mit interessanten Zukunftsaussichten, aber unzählige Fragen stehen auch hier noch offen. Ist die *anti*-Markownikoff-Addition von Wasser an Olefine möglich? Primäre Alkohole wären auf diese Weise leicht zugänglich [Gl. (12)]. Welches ist der richtige Katalysator, um Ammoniak an eine Doppelbindung zu addieren [Gl. (13); siehe auch die Hydroaminierung^[96a]], um so organi-



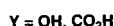
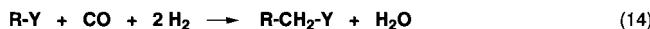
sche Amine als Ausgangssubstanzen für Feinchemikalien zu gewinnen? Von Driess-Mölscher et al. wurde die Selektivität der Hydroaminierung durch Anwendung des Konzeptes der Zweiphasenkatalyse (Pd^{II}/TPPTS) verbessert.^[96b]

Es gibt aber auch einige bereits etablierte Reaktionen, die der Spezialisierung bedürfen. Beispielsweise bräuchte man einen effizienten Katalysator für die Hydroformylierung von Perfluoralkenen, deren Produkte vielseitige Verwendung in der Pharmaindustrie finden.^[97] Wie können funktionalisierte Olefine industriell eingesetzt werden, basierend auf den kürzlich entdeckten speziellen Wolfram-Carben-Katalysatoren **22**, welche sogar die Metathese C-C-ungesättigter Thioether ermöglichen, während alle bisher bekannten Katalysatoren durch dieses Substrat vergiftet werden?^[98] Ist die gesteuerte Ethylen/CO-Copolymerisation von Drent et al. [siehe Gl. (15)]^[99a–c] mit dem Strukturprinzip der Zwischenstufe **23** von allgemeiner Bedeu-



tung, z. B. um funktionalisierte Olefine wie Fluorolefine zu erhalten, oder um Isonitrile statt CO zu verwenden? Was sind die Strukturvoraussetzungen für konsekutive Carbonylreaktionen?

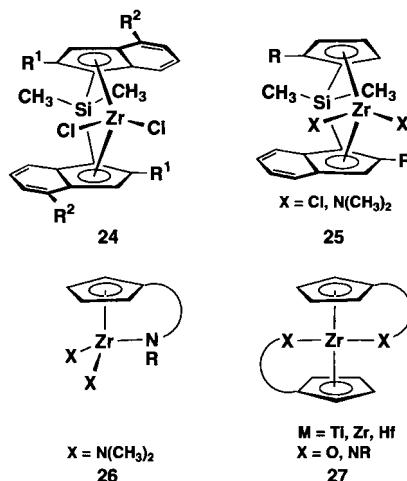
Bemerkenswerterweise hat die interessante Homologisierungsreaktion (14), formell eine Methylen-Insertion, bisher wenig Beachtung gefunden.^[100] Dieses Syntheseprinzip erscheint für solche homologen Verbindungen vielversprechend, von denen nur einfache Derivate zugänglich sind.



Neue C-C-Kupplungen halten gegenwärtig Einzug in die Metallkomplex-Katalyse, z. B. die asymmetrische Aldoladdition (Mukaiyama),^[101, 102] die Diels-Alder-Cyclisierung^[103] und die Alkylierung mit Indium oder Zink.^[104] Das Prinzip der molekularen Erkennung muß beim Design von Katalysatoren verstärkt berücksichtigt werden. Durch spezifische strukturelle Wechselwirkungen zwischen höheren Olefinen (z. B. 1-Decen) und chemisch modifizierten β -Cyclodextrinen wird in einem zweiphasigen, wäßrigen System eine effiziente Hydroformylierung möglich, obwohl das Olefin völlig unlöslich in Wasser ist; gleichzeitig wird eine Isomerisierung des Olefins am Rhodiumkatalysator unterdrückt.^[103]

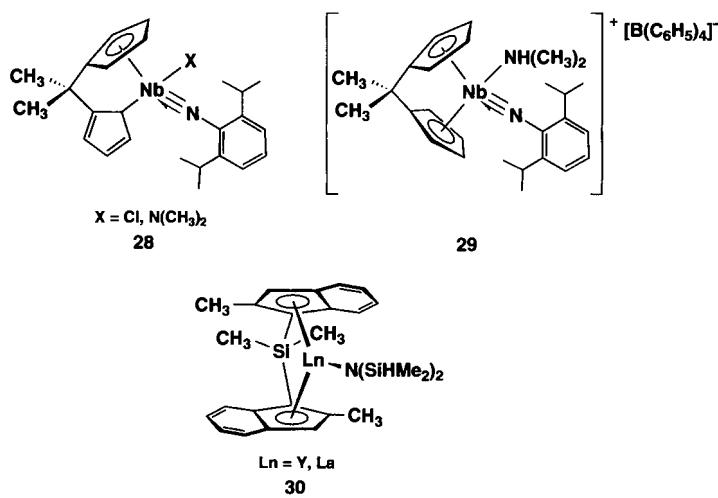
4.5. Organometallkatalysatoren zur Herstellung von Polymeren: neue Kunststoffgenerationen

In den vergangenen Jahrzehnten waren viele Weiterentwicklungen in der makromolekularen Chemie nur mit metallorganischen Katalysatoren möglich. Zu nennen sind hier die Olefinmetathese (CdF Norsorex, Hüls Vestenamer, Hercules DCP), die spezielle Ringöffnungsmetathese (ROMP) und die Ethylen/CO-Copolymerisation. Auch die Zweiphasenkatalyse wurde hierbei schon eingesetzt.^[105] Neuerdings sind C-C-Kupplungsprodukte wie COC-Materialien mit besonderen Eigenschaften wie hoher Transparenz und Härte verfügbar geworden, indem man hinsichtlich ihrer Struktur genau maßgeschneiderte metallorganische Katalysatoren einsetzte. Die neuartigen Polyketone mit ihren hohen Schmelzpunkten (> 220 °C) wurden in Abschnitt 4.4 schon erwähnt.^[95] Lange Zeit blieb aber die Ziegler-Katalyse – 1953 entdeckt – die einzige Organometallkatalyse in der makromolekularen Chemie. Die Revolution kam mit der Entdeckung, daß einige Zirconocene vom Typ **24** mit fixierter C₂-Symmetrie die streng isotaktische Propylenpolymerisation ermöglichen.^[106] Es ist zu betonen, daß es interdisziplinäre Forschung war, die zu diesem Erfolg geführt hat: Sinn und Kaminsky untersuchten die Wirkung von Methylalumoxan,^[107] Bräntzinger et al. stellten die ersten chiralen Zirconocenkomplexe her,^[108] und Kaminsky entdeckte die besonderen Polymerisationseigenschaften dieser Verbindungen.^[108, 109] Gleichzeitig wurde in Laboratorien auf der ganzen Welt die Entwicklung auf diesem Gebiet seit 1984 aus einem starken industriellen Interesse forciert („technology push, market pull“). Neue Perspektiven brachten auch die Verbindungen **24–27**, deren Chemie zuvor populär noch attraktiv gewesen



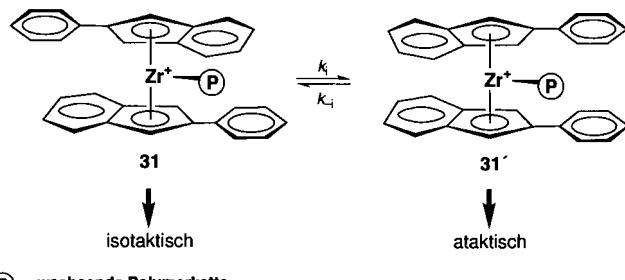
war. Besondere Copolymeren sind momentan das vorderste Ziel der Katalyseforschung auf diesem Gebiet. Soeben erschienen die ersten mit Metallocenen als Katalysatoren hergestellten Polymere auf dem Markt: Hostacen (Hoechst AG), Exact (Exxon) und Affinity (Dow). Selbst komplizierte Metallocene können heute im 10- bis 40-kg-Maßstab produziert werden.

Trotz dieser vielen Erfolge auf dem Gebiet der Metallocenchemie konzentrieren sich die Synthesechemiker heute fast nur noch auf Zirconium und Hafnium. Man weiß wenig über *ansa*-Metallocene verwandter Metalle wie Niob und Tantal, woran sich ein bedauernswertes Verlust an „Synthesekultur“ als Folge industrieller Erfolge knüpft. Der Imido-Komplex **28**, sein solvatisiertes Kation **29** und die *ansa*-Indenyl-Amide **30** der Seltenerdmetalle gehören zu den wenigen Ausnahmen.^[110] *ansa*-Lanthanoidocene wie der Lanthankomplex **30** ($\text{Ln} = \text{La}$) sind jetzt



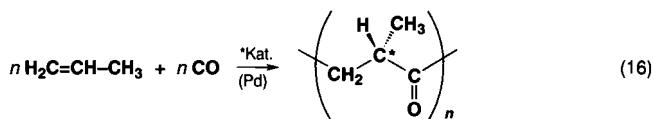
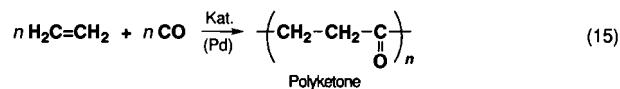
über die Amidroute leicht zugänglich.^[110c] Diese unterdrückt die in dieser Chemie sonst üblichen Redoxnebenreaktionen. Auch reaktive Salen-Komplexe der Seltenerdmetalle sind seit kurzem bekannt.^[110f]

Besonders „intelligent“ sind Waymouths unverbrückte Zirconocene **31**: Durch Verlagerung des Gleichgewichts zwischen den Konformationen **31** und **31'** kann die Polymerisation von der isotaktischen auf die ataktische „umgeschaltet“ werden.



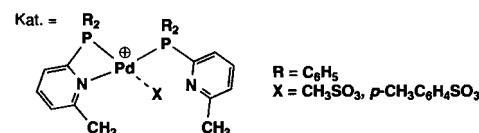
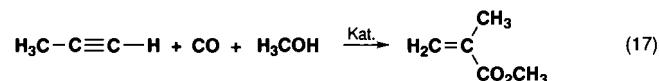
Der Wechsel zwischen chiraler und achiraler Koordinationsgeometrie ist hier die molekulare Grundlage für neue thermoplastische Elastomere, wobei der isotaktische Anteil von der Temperaturführung und dem Propylendruck abhängt (isotaktischer Bereich im Produkt: ca. 6–28%).^[111] Dieses Beispiel verdeutlicht, wie die schon beinahe vergessene Generation älterer Metallorganiker eine erfolgreiche Technologie neu befachten kann.

Auf der Grundlage einer Shell-Entwicklung [Gl. (15)] wurde eine hohenantioselektive Copolymerisation von Propen [Gl. (16)] oder Styrol und CO mit einem chiralen BINAP-



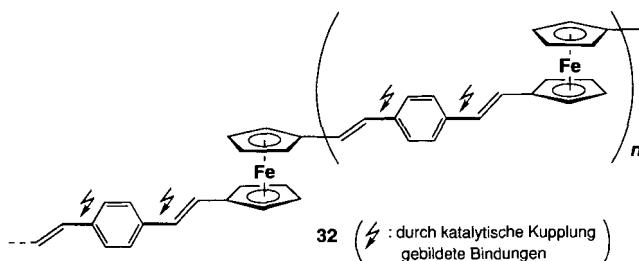
PHOS(**14**)-Palladiumkatalysator entwickelt.^[99] Das optisch aktive Polymer hat eine molare Masse von $\approx 10^5$ und ein M_w/M_n -Verhältnis von 1.6, wenn der kationische Katalysator $[\text{CH}_3\text{Pd}-\{(R,S)\text{-BINAPHOS}\}(\text{N}\equiv\text{CCH}_3)]$ verwendet wurde.^[99] In nur drei Jahren entstand aus dem Prinzip der perfekt alternierenden CO/Olefín-Copolymerisation eine neue Generation von Polymeren (Shell).

Systematische mechanistische Untersuchungen auf diesem Gebiet brachten auch die hocheffiziente Carboxylierung von Propin zu Methylmethacrylat (TON = 4×10^4) in Gegenwart eines Pd^{II}-Katalystor hervor.^[99c] Die Selektivität der Umsetzungen (17) liegt bei > 99.9 %, wenn man bestimmte 2-Pyridylphos-



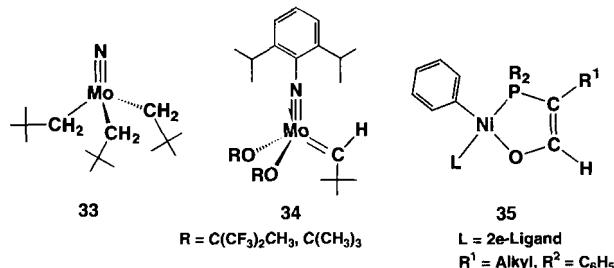
phane als Liganden sowie Protonenquellen mit schlecht koordinierenden Anionen verwendet.

Polykupplungen mit redoxempfindlichen Vorstufen liefern Polymere wie **32** und sind ein Beispiel für metallorganische Bau-



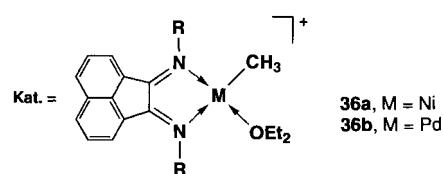
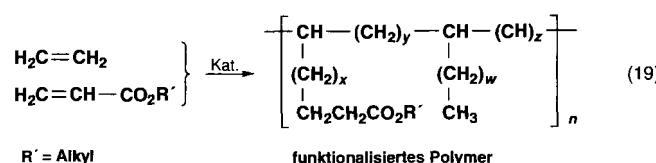
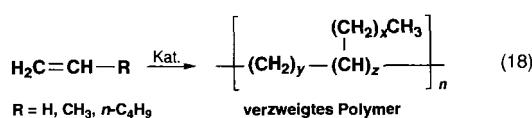
steine bei der Polymersynthese.^[112] Ein weiteres Gebiet ist die Übertragung der molekularen Katalyse auf die Polymersynthese; als Beispiel sei die „Poly-Heck“-Kupplung genannt, die stark Entwicklungsfähig ist.^[113]

Ein klassisches Feld der Polymerchemie, die Kupplung von Alkinen, ist mit der Entwicklung von neuartigen Nitridometall-Alkyl-, Metall-Carben- und Metall-Ylid-Katalysatoren wie 33–35 wieder im Aufwind.^[114–116] Zuvor wurden lediglich ein-



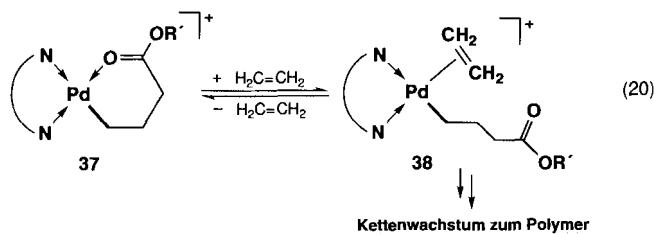
fache Metallhalogenide (z. B. $NbCl_5$) mit unbekannter Katalysestruktur verwendet. Beim Imidocarben-Komplex 34 kann die Konfiguration des Poly(2,3-trifluormethyl)norbornadiens von 100% *trans* ($R = tBu$) zu 100% *cis* ($R = C(CF_3)_2CH_3$) wechseln.^[115a] Mit ersten chiralen Varianten von 34 gelingen hochdiastereoselektive Ringschlußmetathesen.^[115b]

Kationische Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexe wie 36a bzw. b mit N,N-chelatisierenden Diiminliganden scheinen einen neuen Zweig der metallorganischen Polymerchemie zu eröffnen. Nach Brookhart et al. verlaufen Homo- [Gl. (18)] sowie Copolymerisationen [Gl. (19)] von α -Olefinen zumindest mit den Nik-



kelkomplexen mit den gleichen enzymartigen Aktivitäten, wie sie gewöhnlich bei Metallocen-Katalysatoren festgestellt werden. Zum ersten Mal kann durch einfache Variation von Druck, Temperatur und Substituenten ein Ethylen-Homopolymer erhalten werden, dessen Struktur von einem hochverzweigten, vollständig amorphen zu einem linearen, semikristallinen Material hoher Dichte eingestellt werden kann, wobei der Vernetzungsgrad von 1 bis 300 Vernetzungen pro 1000 Kohlenstoffatome variiert. Das Katalysatorsystem Diimin/ $NiBr_2/MAO$ ($MAO = \text{Methylalumoxan}$) ist als Alternative zu 24 ebenfalls für die Polymerisation von Ethylen und höheren α -Olefinen geeignet.^[117]

Die besondere Leistung dieser neuen Katalysatoren liegt in ihrer Fähigkeit, funktionalisierte Vinylmonomere umzusetzen, die bei den üblichen Katalysen an oxophilen „frühen“ Übergangsmetallen die Polymerisation zum Stillstand bringen. „Späte“ Übergangsmetalle, namentlich Nickel, sind hingegen dafür bekannt, Olefine zu dimerisieren oder zu oligomerisieren, und zwar durch Bevorzugung der β -Wasserstoff-Eliminierung. Aus diesem Grund werden Ethylen/Acrylat- und Ethylen/Vinylacetat-Copolymere ausschließlich über radikalische Prozesse hergestellt, die oft hohe Drücke erfordern. Palladiumkomplexe des Typs 36 ermöglichen die Bildung hochmolekularer Zufalls-Copolymere; das Acrylat-Comonomer ist dabei über alle Polymerprodukte mit monomodalem verteilten Molekulargewichten gleichmäßig verteilt. Die Vernetzung erreicht ca. 100 Verzweigungen pro 1000 C-Atome, wobei sich die Estergruppen hauptsächlich am Ende dieser Verzweigungen befinden [Gl. (19)]. Der geringfügig modifizierte Katalysator 37 addiert Olefine rever-



sibel, während das Intermediat 38 für das Kettenwachstum verantwortlich ist, z. B. für die konsekutive Insertion von Ethylen in die Pd-Alkyl-Bindung [Gl. (20)].^[118] Brookhart et al. beschreiben eine richtungsweisend neue Art der Organometallkatalyse in der makromolekularen Chemie. DuPont hat Patente angemeldet (mit über 500 Ansprüchen) und hofft auf baldige Kommerzialisierung.^[119] Aber auch die frühen Ergebnisse von Ostoja-Starzewski (Bayer AG) darf man nicht vergessen zu erwähnen.^[120] Darüber hinaus sollten andere elektronenreiche Chelatliganden statt der Diimine verwendet werden können.

Neue Entwicklungen finden auch bei wasserlöslichen Katalysatoren statt, z. B. für die Ringöffnungsmetathese^[121] sowie die lebende Polymerisation („living polymerization“) von α -Olefinen durch cyclische Titan(IV)-amide.^[122] In der ROMP-Forschung ist plötzlich Ruthenium als Katalysatormetall in den Vordergrund getreten, was abermals zeigt, wie rasch derzeit verbreitete Standardvorstellungen aufbrechen.

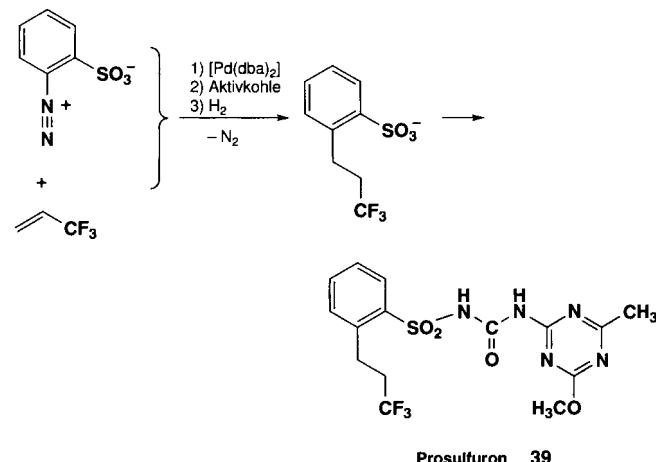
5. Fazit: Homogenkatalyse und Heterogenkatalyse: Gemeinsam sind wir stärker!

Viele Fragen wurden in diesem Artikel aufgeworfen, die sicher in absehbarer Zeit nicht so schnell beantwortet werden können. Aber noch nie hat man sich so intensiv mit katalytischen Anwendungen der metallorganischen Chemie beschäftigt wie heute. Mehr als je zuvor wird fächerübergreifende Zusammenarbeit entscheidend für den Erfolg sein, denn wie überall werden die schwierigsten Probleme zuletzt gelöst. Allerdings steht uns heutzutage ein großes Methodenarsenal zur Verfügung, und auch die Theorie liefert wichtige Beiträge. Gleichzeitig werden komplizierte metallorganische Synthesen, z. B. von raffiniert substituierten Metallocenen, selbst im Großmaßstab zum Industriestandard. Die Zeit der metallorganischen Labor-Kuriositäten ist vorbei. Heute gilt kaum noch das Prinzip „l'art pour l'art“ in der metallorganischen Chemie, wie es etwa in den 60er Jahren noch vorherrschte. Wichtiger ist jetzt die Verknüpfung der Koordinations- und der Organometallchemie mit der Homogenkatalyse. Außerdem müssen Theoretische und Technische Chemie in den Entwicklungsprozeß einbezogen werden, nicht zuletzt, um frühzeitig abschätzen zu können, ob eine Reaktion, ein Mechanismus oder ein Prozeß überhaupt industriell realisiert werden können, und zwar unter verfahrenstechnischen wie auch ökonomischen Aspekten.

Der oft bezeichnete Spagat der Heterogenkatalyse, einerseits Strukturuntersuchungen unter realistischen Bedingungen durchzuführen und andererseits daraus Schlüsse auf den tatsächlich eingesetzten Katalysator zu ziehen, wird ein zentrales Problem bleiben. Oder um es anders auszudrücken: Das größte Potential der Homogenkatalyse liegt in der schrittweisen Optimierung, basierend auf der Möglichkeit, die molekularen Vorgänge unter echten Katalysebedingungen zu untersuchen und zu verstehen. Verglichen damit befindet sich die Heterogenkatalyse immer noch auf der Stufe der Empirie („black art“). Um einen geeigneten Homogenkatalysator für eine spezielle Anwendung auszuwählen, braucht man keine Handbücher über die jeweiligen Katalsatoren und deren Aktivität („Experten-systeme“)^[123] wie in der Heterogenkatalyse. Vielmehr ist die Logik der Synthesechemie gefragt, flankiert vom spektroskopischen und kinetischen Methodenarsenal. Im direkten Vergleich erweisen sich Heterogenkatalysatoren oft als preiswerter als entsprechende Homogenkatalysatoren, was vor allem auf ihre oft hohe Aktivität und Produktivität zurückzuführen ist.^[131] Eine kritische Abhandlung über Katalysatorimmobilisierungen wurde von Blaser und Pugin verfaßt.^[132]

Generell ist zu beobachten, daß immer mehr Chemiefirmen die homogene Katalyse in Forschung und Produktion integrieren. So hat die Ciba-Geigy AG

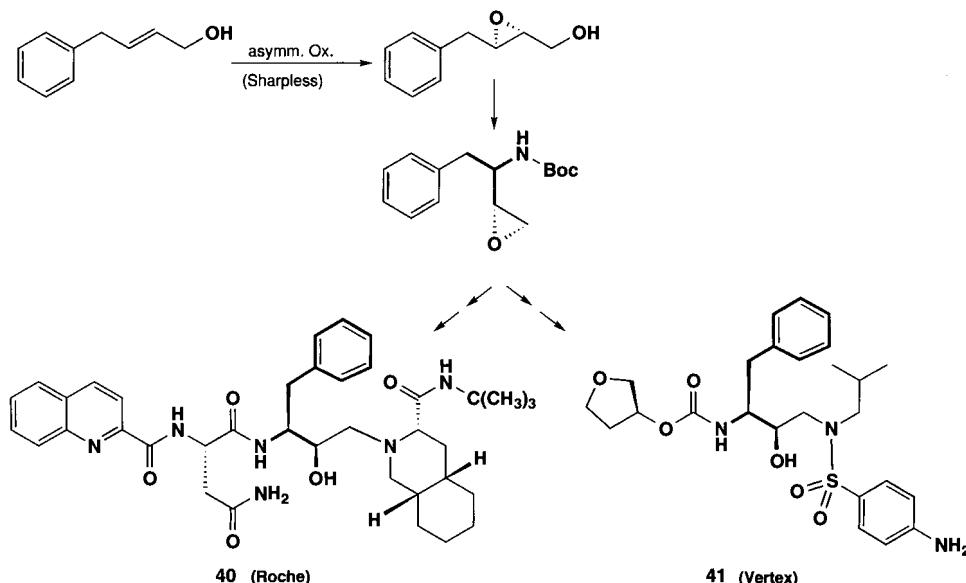
unlängst die Synthese der Agrochemikalie Prosulfuron **39**, eines Herbizids, das über die [Pd(dba)₂]-katalysierte Matsuda-Reaktion von 3,3,3-Trifluorpropen mit einem Aryldiazoniumsalz hergestellt wird (dba = Dibenzylidenaceton; Schema 12),^[124]



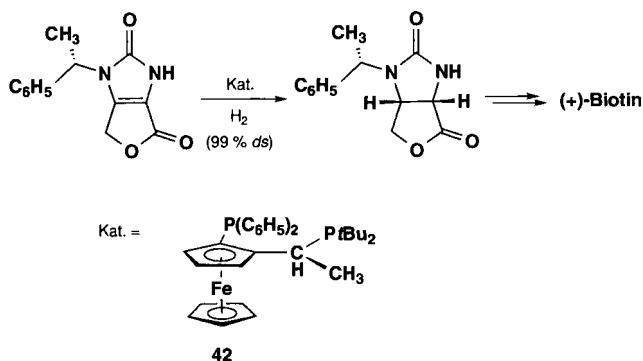
Schema 12. [Pd(dba)₂]-katalysierte Synthese der Agrochemikalie Prosulfuron **39** (Ciba-Geigy AG) [124].

als ihren ersten metallorganisch katalysierten homogenen Prozeß (100 jato) kommerzialisiert. Der Prozeß beginnt mit Anilin-2-sulfosäure, ohne daß das Diazonium-Intermediat isoliert wird. Auch der Großteil der japanischen L-Menthol-Produktion läuft als metallorganische Katalyse, und zwar über einen asymmetrischen rhodiumkatalysierten Schritt.^[125] Die asymmetrische Sharpless-Epoxidierung ist mittlerweile Standard in unterschiedlichen pharmazeutischen Synthesen und Teil einer extensiven Lizenzpolitik,^[126] z. B. beim ersten (Ti-katalysierten) Schritt der industriellen Produktion von Protease-Inhibitoren wie **40** und **41** (Schema 13).^[127]

Chirale Ferrocenylphosphane wie **42** (Togni et al.) werden in einer rhodiumkatalysierten Hydrierung als Teilschritt einer neuen (+)-Biotin-Synthese eingesetzt (Schema 14).^[127] Die



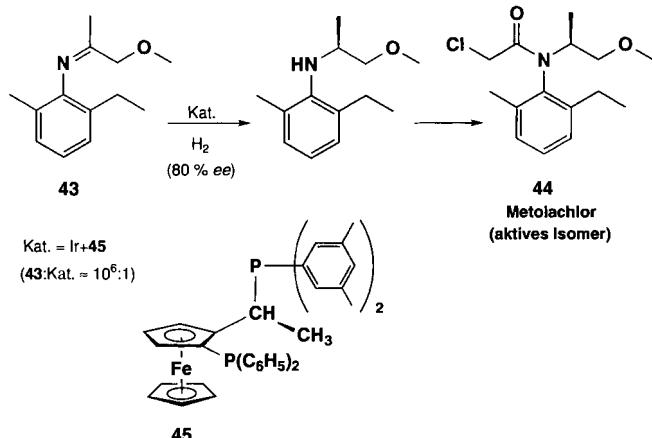
Schema 13. Sharpless-Epoxidation in der industriellen Synthese der Protease-Inhibitoren **40** und **41** [126].



Schema 14. Das chirale Ferrocenylphosphan **42** als Ligand in der rhodiumkatalysierten Hydrierung im Teilschritt einer neuen (+)-Biotin-Synthese [127].

Lonza AG ist dem Vernehmen nach dabei, diesen Prozeß zu kommerzialisieren.^[128]

Die Ciba-Geigy AG (jetzt Novartis) kündigte 1996 eine neue Herbizidsynthese von (*S*)-Metolachlor **44** (DUAL) an. Sie beruht auf der enantioselektiven Hydrierung des Imins **43** mit dem chiralen Ferrocenylphosphan **45** (Schema 15).^[129] Dies



Schema 15. Synthese des Herbizids (*S*)-Metolachlor **44** (Ciba-Geigy AG) durch enantioselektive Hydrierung der Iminvorstufe **43** mit dem chiralen Ferrocenylphosphan **45** [129].

ist der erste industrielle Prozeß, in dem ein vom historischen Ferrocen abgeleiteter Ligand Verwendung findet. Das Imin wird mit TON = 10⁶ und TOF > 200 000 h⁻¹ (TOF = turnover frequency) an einem Iridiumzentrum hydriert. 1996 wurde mit der industriellen Produktion von (*S*)-Metolachlor (> 10 000 jato) begonnen. Möglich war diese langjährige Entwicklung nur in einem forschungsorientierten Team aus zahlreichen Experten und mit Muße zur Innovation – Vorbild für die vielen durch andauernde Hektik geprägten Unternehmen mit versinkender Forschungskultur!

Die Hoechst AG verwirklicht einen zweiphasigen katalytischen Prozeß zur Suzuki-Kupplung,^[130a] in dem Metallkomplexe mit dem wasserlöslichen Liganden P(C₆H₄-m-SO₃Na)₃ (TPPTS) eingesetzt werden.^[130b] Diese Stoffklasse war synthetisch und analytisch vor einiger Zeit erschlossen worden.^[130b, c] Palladacyclen **7**^[18a] werden im Technikumsmaßstab für die Heck-Kupplung von Ethylen mit Halogenarenen erprobt,^[130d] sie sind aus Palladium(II)-acetat einfach und nahezu quantitativ erhältlich sowie außergewöhnlich thermostabil.^[130e]

Die metallorganische Chemie steht so sehr im Zentrum interdisziplinärer Forschung, daß ihre Fortentwicklung in der Katalyse eine tagtägliche Herausforderung ist. Es ist zu hoffen, daß Homogen- und Heterogenkatalyse eines Tages als abgewandelte, weniger apodiktische Variante der von C. P. Snow proklamierten „two cultures“^[133] miteinander verschmelzen.

Diese Arbeit wurde großzügig durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Gisela Gerstberger für die Reinschrift des Manuskripts, Martin Geisberger für die Anfertigung der Formelbilder und der Schemata sowie Robert Eckl für die Literaturrecherche.

Eingegangen am 9. September 1996 [A 189]
Übersetzt von Gisela Gerstberger, Garching

- [1] Historisch korrekt muß man auch frühere Beispiele der Homogenkatalyse an Metallzentren erwähnen. Die Hg²⁺-katalysierte Acetylenhydrierung wurde 1912 zu einem industriellen Prozeß. Ein intermedialer π-Acetylen-Komplex aktiviert hier das Substrat. Der „Bleikammerprozeß“ zur Schwefelsäureherstellung (NO_x-Katalyse), bei dem aber keine Metallkatalysatoren verwendet werden, ist sogar noch älter.
- [2] Das Wort „serendipity“ wurde von Horace Walpole in einem Brief an Sir Horace Mann im Jahre 1754 geprägt und geht auf das Märchen „Die Drei Prinzen von Serendip“ (oder Serendib, ein alter Name für Ceylon, das heutige Sri Lanka) zurück: R. M. Roberts, *Serendipity—Accidental Discoveries in Science*, Wiley, New York, 1989. Der Begriff wird heute für glückliche, aber völlig unerwartete und zufällige Entdeckungen verwendet, deren weitreichende Bedeutung vom sachkundigen Experimentator aber richtig eingeschätzt werden kann.
- [3] „Metallorganische Mischkatalysatoren“ für die Ethylenpolymerisation, die (zufällig) entdeckt wurden, als in leicht verunreinigten Autoklavnen eine „Aufbaureaktion“, die Reaktion von Al(C₂H₅)₃ mit Ethylen, durchgeführt wurde.
- [4] Diesbezüglich kommt uns die erste umfassende Monographie, *Die Chemie der metallorganischen Verbindungen*, von E. Krause und A. von Grosse[5a] in den Sinn. Sie erschien im Jahr 1937, kurz vor der Entdeckung der Hydroformylierung. In diesem 900-seitigen Werk ist nur wenig über die heute am häufigsten verwendeten Homogenkatalysatoren zu lesen (z. B. Platin: drei Seiten mit sechs Literaturhinweisen; Cobalt, Rhodium und Palladium werden überhaupt nicht erwähnt). Was für ein Gegensatz ist da das Monumentalwerk *Comprehensive Organometallic Chemistry*[5b] (neun Bände, 8750 Seiten), das 45 Jahre später erschien, wobei die zweite Auflage schon 14 Bände umfaßt! Bis jetzt wurden vom *Chemical Abstract Service* ca. 24 000 metallorganische Verbindungen katalogisiert. 1963 wurde das *Journal of Organometallic Chemistry* gegründet, von dem mittlerweile bereits der 540. Band erscheint: insgesamt 20 500 Beiträge auf > 200 000 Seiten! Zwei weitere wichtige Zeitschriften – das *Journal of Molecular Catalysis* (gegründet 1975) und *Organometallics* (gegründet 1982) – berichten seit Jahren breitgefächert über katalytische Anwendungen von metallorganischen Verbindungen.
- [5] Ältere und aktuelle Literatur zu diesem Thema: a) E. Krause, A. von Grosse, *Die Chemie der metallorganischen Verbindungen*, Borntraeger, Berlin, 1937; Nachdruck: Dr. Martin Sändig, Wiesbaden, 1965. Spezielle Verwendungen von Organomagnesium- (Grignard) und Organoalkalimetallverbindungen sind sehr viel älter: W. Runge, *Organometallic Verbindungen*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1931 (2. Aufl., 1944); b) G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford 1982 (2. Aufl., 1996); c) *Dictionary of Organometallic Compounds* (Hrsg.: J. Buckingham), Chapman and Hall, London, 1984; d) *Dictionary of Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. J. Aylett, M. F. Lapport, P. L. Pauson), 2. Aufl., Chapman and Hall, London, 1995.
- [6] a) „The 16- and 18-Electron Rule in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis“: C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.* 1972, 1, 337; b) *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis* (Hrsg.: M. Tsutsui, R. Ugo), Plenum, New York, 1977; c) J. K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, 1978; d) J. Halpern, *Pure Appl. Chem.* 1983, 55, 99.
- [7] G. W. Parshall, R. E. Putscher, *J. Chem. Educ.* 1986, 63, 189.
- [8] a) R. Schlögl, *Angew. Chem.* 1993, 102, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 381; b) *ibid.* 1994, 106, 319 bzw. 1994, 33, 311.
- [9] J. M. Thomas, K. I. Zamaraev, *Angew. Chem.* 1994, 106, 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 308.
- [10] Übersichtsartikel: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 1982, 94, 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1982, 21, 117.
- [11] Siehe z. B. a) B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, 1992; b) C. Lecuyer, F. Quignard, A. Choplin, D. Olivier, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 36, 1660; c) T. A. Bud-

- zichowski, S. T. Chacon, M. Chrisholm, F. J. Feher, W. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 689; d) W. A. Herrmann, R. Anwander, V. Dufaud, W. Scheer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1285.
- [12] H. Heinemann, *CHEMTECH* **1971**, 286.
- [13] a) H. Pommer, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 811; b) *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 423; c) W. Reif, H. Grassner, *Chem. Ing. Tech.* **1973**, *45*, 646; d) H. Pommer, P. C. Thieme, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 165; e) J. Paust, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 45; f) W. Sarnecki, H. Pommer (BASF AG), DE-A 1060368, **1957**; g) H. Pommer, W. Sarnecki (BASF AG), DE-A 1068702, **1958** [*Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 10812e]; h) W. Himmle, F. J. Müller, W. Aquila (BASFAG), DE-A 2039078, **1972**.
- [14] P. Fitton, H. Mofset (Hoffmann-La Roche), US-A 4124619, **1978** [*Chem. Abstr.* **1979**, *86*, 10596y].
- [15] a) *Chem. Ind. (Duesseldorf)* **1996**, *13*, 483; b) mechanistische Gesichtspunkte: P. M. Maitlis, A. Haynes, G. J. Sunley, M. J. Howard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2187.
- [16] J. D. Atwood, *Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions*, Brooks/Cole, Monterey, Kanada, **1985**.
- [17] a) J. F. Waller, *J. Mol. Catal.* **1985**, *31*, 123; b) G. W. Parshall, *Organometallics* **1987**, *6*, 687; c) E. Drent, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 661.
- [18] a) W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priemermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *35*, 1844; b) M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Broßmer, *ibid.* **1995**, *107*, 1992 bzw. **1995**, *35*, 1846; c) J. J. Masters, J. T. Link, L. B. Snyder, W. B. Young, S. J. Danieshfsky, *ibid.* **1995**, *107*, 1886 bzw. **1995**, *35*, 1723; d) Übersichtsartikel: K. C. Nicolaou, R. K. Guy, *ibid.* **1995**, *107*, 2247 bzw. **1995**, *35*, 2079.
- [19] J. Louie, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *36*, 2359.
- [20] a) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 149; b) W. A. Herrmann, F.-E. Kühn, *Acc. Chem. Res.* **1997**, im Druck.
- [21] Siehe z. B.: a) T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651; b) *Density Functional Methods in Chemistry* (Hrsg.: J. K. Labanowski, J. W. Andzelm), Springer, New York, **1991**; c) O. D. Häberlein, N. Rösch, *J. Phys. Chem.* **1993**, 4970; d) S. Köstlmeier, O. D. Häberlein, N. Rösch, W. A. Herrmann, B. Solouki, H. Bock, *Organometallics* **1996**, *15*, 1872.
- [22] P. Comba, T. W. Hambley, *Molecular Modelling*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [23] J. S. Giovannetti, C. M. Kelly, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4040.
- [24] a) M. W. Balakos, S. S. C. Chuang, *J. Catal.* **1995**, *151*, 253, 266; b) R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 1996; c) S. S. Divekar, R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *Catal. Lett.* **1993**, *21*, 191.
- [25] R. V. Gholap, O. M. Kut, J. R. Bourne, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 1597, 2446.
- [26] a) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**; b) J. Bargon in Lit. [26a], Kap. 3.1.3, S. 672.
- [27] M. J. Baker, J. R. Dilworth, J. G. Glenn, N. Wheatley, (BP Chemicals Ltd.), EP-A 0632006, **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 164060h].
- [28] F. R. Hartley, *Supported Metal Complexes. A New Generation of Catalysts*, Reidel, Dordrecht, **1985**.
- [29] a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 3005; b) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher (Hoechst AG), DE-A 4447066, 4447067, 4447068, **1994** [*Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 143019y, 167338c, 167571y]; c) W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627; d) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *ibid.* **1996**, *2*, 772; e) W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *ibid.* **1996**, *2*, 229; f) Übersichtsartikel: W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.*, in Vorbereitung; g) W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2805.
- [30] a) B. Pugin, F. Spindler, M. Müller (Ciba-Geigy AG), EP-A 496699, EP-A 496700, **1991** [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 212722w, 234253w]; b) B. Pugin, H. Landert, L. Martin, *Abstr. Pap. Xth Int. Conf. Homogen. Catal.*, **1996**, Princeton, CL-5.
- [31] U. Romano, A. Esposito, F. Maspero, C. Neri, M. G. Clerici, *Chim. Ind. (Milano)* **1990**, *72*, 610.
- [32] Übersichtsartikel: S. L. Scott, J.-M. Basset, G. P. Niccolai, C. C. Santini, J.-P. Candy, C. Lecuyer, F. Quignard, A. Choplin, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 115.
- [33] V. Dufaud, J.-M. Basset, *Science* **1997**, im Druck.
- [34] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, Jr., M. E. Davis, *Nature* **1996**, *381*, 295.
- [35] P. Behrens, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 515.
- [36] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 426.
- [37] J.-A. M. Andersen, A. W. C. Currie, *Chem. Commun.* **1996**, 1543.
- [38] a) D. Avnir, J. Blum, A. Rosenfeld, H. Schumann, H. Sertchook, S. Wernik, *Abstr. Pap. 9th Int. Symp. Homogen. Catal.*, Jerusalem, Israel, **1994**, S. 144; b) G. Wulff, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1812.
- [39] *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: G. A. Melson), Plenum, New York, **1979**.
- [40] a) M. de Sousa Healy, A. J. Rest, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1978**, *21*, 1; b) J. Steinke, D. C. Sherrington, I. R. Dunkin, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *123*, 81.
- [41] P. G. Schultz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1283.
- [42] a) H. Höning, R. Rogi-Kohlenprath, H. Weber in *Chiral Reactions in Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Jannes, V. Dubois), Plenum, **1995**, S. 135; b) C. Exl, I. Francesconi, H. Höning, R. Rogi-Kohlenprath, vorgetragen auf dem 8th Int. Symp. Relat. Homogen. Heterogen. Catal., Balatonfüred, Ungarn, **1995**.
- [43] a) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89; b) D. J. Cram, *ibid.* **1988**, *100*, 1041 bzw. **1988**, *27*, 1009.
- [44] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *35*, 2328.
- [45] D. E. De Vos, F. Thibault-Starcyc, P. P. Knops-Gerrits, R. F. Parton, P. A. Jacobs, *Macromol. Symp.* **1994**, *80*, 157.
- [46] a) *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**; b) J. M. Thomas, J. W. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [47] a) Monographie: *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, im Druck; b) Übersichtsartikel: W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524.
- [48] a) I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, *266*, 72; b) M. Vogt, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, **1991**; c) I. T. Horváth, J. Rábai (Exxon Research and Engineering Co.), EP-A 0633062, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, *123*, 87349a]; d) I. T. Horváth in Lit. [26a], Kap. 3.1.2, S. 601; e) D. P. Curran, S. Hadida, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2532.
- [49] Monographie: *Clusters and Colloids* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**.
- [50] M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2240.
- [51] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 169.
- [52] a) H. Bönnemann, W. Brioux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Jouen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1312; b) H. Bönnemann, W. Brioux, R. Brinkmann, R. Fretzen, T. Joussen, R. Köppler, B. Korall, P. Neiteler, J. Richter, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 129; c) L. N. Lewis, J. Stein, K. A. Smith in *Progress in Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: B. Marciniec, J. Chojonovski), Gordon-Beach, Langhorne, USA, **1995**, S. 263; d) T. J. Wehrli, A. Baiker, D. M. Monti, H. U. Blaser, *J. Mol. Cat.* **1990**, *61*, 207; e) *Workshop on Bimetallic Effects in Chemistry*, European Science Foundation, Parma, **1995**.
- [53] a) Lit. [46a]; b) J. H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts—Discoveries, Concepts and Applications*, Wiley, New York, **1983**.
- [54] J. R. Anderson, M. Boudart, *Catalysis—Science and Technology*, Springer, Berlin, **1981**.
- [55] a) M. E. Broussard, B. Juma, S. G. Train, W.-J. Peng, S. A. Laneman, G. G. Stanley, *Science* **1993**, *260*, 1784; b) G. Süss-Fink, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 67; c) R. C. Matthews, D. K. Howell, W.-J. Peng, S. G. Train, W. D. Treleaven, G. G. Stanley, *ibid.* **1996**, *108*, 2402 bzw. **1996**, *35*, 2253; d) W.-J. Peng, S. G. Train, D. K. Howell, F. R. Fronczek, G. G. Stanley, *Chem. Commun.* **1996**, 2607.
- [56] B. Cornils, W. Konkol, H. W. Bach, G. Dämbkes, W. Gick, E. Wiebus, H. Bahrmann (Ruhrochemie AG), DE-A 3415968, **1984** [*Chem. Abstr.* **1986**, *104*, 209147p], EP-A 0160249, **1985**.
- [57] J. W. Rathke, R. J. Klinger (Argonne Natl. Lab.), US-A 5198589, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 141597n].
- [58] R. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature (London)* **1994**, *368*, 231; *ibid.* **1995**, *269*, 1065; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259; siehe auch: W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2391.
- [59] *Top. Curr. Chem.* **1996**, *179* (Hrsg.: W. A. Herrmann).
- [60] a) S. Stinson, *Chem. Eng. News* **1994**, *72* (38), 33; b) *ibid.* **1995**, *73* (41), 44.
- [61] C. Botteghi, S. Paganelli, A. Schionato, M. Marchetti, *Chirality* **1991**, *3*, 355.
- [62] a) L. S. Hegedus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1994**; *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, **1995**; b) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1320.
- [63] H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [64] a) Y. Orito, S. Imai, S. Niwa, *J. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 1118; b) H.-U. Blaser, H. P. Jalet in *Heterogen. Catal. Fine Chem. III* (Hrsg.: M. Guisnet), Elsevier, Amsterdam, **1993**, S. 139; c) B. Minder, T. Mallat, A. Baiker, G. Wang, T. Heinz, A. Pfaltz, *J. Catal.* **1995**, *154*, 371; d) K. E. Simons, G. Wang, T. Heinz, T. Giger, T. Mallat, A. Pfaltz, A. Baiker, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 505.

- [65] a) R. Noyori, *Science* **1990**, *248*, 1194; *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 187; b) W. A. Herrmann, R. Eckl, unveröffentlichte Ergebnisse; c) N. Sakai, S. Mano, K. Nozaki, H. Takaya, *ibid.* **1993**, *115*, 7033; d) N. Sakai, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, *395*; e) T. Higashizima, N. Sakai, S. Mano, K. Nozaki, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2023; K. Nozaki, T. Nanno, H. Takaya, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 103.
- [66] A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *34*, 497.
- [67] a) A. Pfaltz, *Mod. Synth. Methods* **1989**, *5*, 199; b) T. Aratani, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1839.
- [68] a) E. N. Jacobsen, L. Deng, Y. Furukawa, E. Martinez, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *50*, 4323; b) E. N. Jacobsen in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**, S. 159–202; c) B. D. Brandes, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5123; d) *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4378.
- [69] a) M. Kitamura, S. Suga, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6071; b) M. Kitamura, S. Okada, S. Suga, R. Noyori, *ibid.* **1989**, *111*, 4028; c) K. Soai, T. Shibata, H. Morioka, K. Choji, *Nature* **1993**, *378*, 767.
- [70] Übersichtsatikel: a) A. D. Ryabov, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 931; b) N. Sträter, W. N. Lipscomb, T. Klabunde, B. Krebs, *ibid.* **1996**, *108*, 2158 bzw. **1996**, *35*, 2024.
- [71] Kurze Übersicht: C. Bolm, F. Bienewald, A. Seger, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1767; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1656.
- [72] a) K. T. Wan, M. E. Davis, *Nature* **1994**, *370*, 449; *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis* (Hrsg.: I. T. Horváth, F. Joó), Kluwer, Dordrecht, **1995**; b) M. Sawamura, K. Kitayama, Y. Ito, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 1529.
- [73] T. Shibata, K. Choji, H. Morioka, T. Hayase, K. Soai, *Chem. Commun.* **1996**, *751*.
- [74] D. Astruc in Lit.[26a], Kap. 3.2.8, S. 915.
- [75] D. Astruc, *Electron Transfer and Radical Processes in Transition Metal Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [76] G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1992**.
- [77] a) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1121; c) B. S. Freiser, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 353; c) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1973; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2126; d) H. H. Cornehl, G. Hornung, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9960; e) A. Fiedler, I. Kretzschmar, D. Schröder, H. Schwarz, *ibid.* **1996**, *118*, 9941.
- [78] B. Brielbeck, E. Spika, M. Frede, E. Steckhan, *Bioforum* **1994**, *17*, 22.
- [79] a) R. A. Lerner, S. J. Benkovic, P. G. Schultz, *Science* **1991**, *252*, 659; b) J. D. Stewart, L. J. Liotta, S. J. Benkovic, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 396; c) B. L. Iverson, *Chemtech* **1995**, *25*(6), 17; d) E. Keinan, S. C. Sinha, D. Shabat, H. Itzhaky, J.-L. Reymond, *Abstr. Pap. 9th Int. Symp. Homogen. Catal.*, Jerusalem, Israel, **1994**, S. 383.
- [80] a) K. Drauz, H. Waldmann, B. Sauerbrei in Lit.[26a], Kap. 3.2.1, S. 768; b) *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis* (Hrsg.: K. Drauz, H. Waldmann), VCH, Weinheim, **1995**.
- [81] a) C. G. Hill, *Activation and Functionalization of Alkanes*, Wiley, New York, **1989**; b) R. G. Bergman, *ACS Adv. Chem. Ser.* **1992**, *230*, 211; c) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 987.
- [82] Übersichtsatikel: „Kohlenstoff als alternativer C₁-Baustein: Aktivierung durch Übergangsmetallkomplexe“: A. Behr, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 661.
- [83] Monographien: a) A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, Weinheim, **1988**; b) *Catalysis in C₁-Chemistry* (Hrsg.: W. Keim), Reidel, Dordrecht, **1983**.
- [84] a) R. G. Bergman, B. A. Arndtzen, *Science* **1995**, *270*, 1970; b) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51; c) M. Gozin, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1993**, *364*, 699; siehe auch: W. D. Jones, *ibid.* **1993**, *364*, 676; d) M. Gozin, M. Aizenberg, S.-Y. Liou, A. Weisman, J. Ben-David, D. Bilsten, *ibid.* **1994**, *370*, 42; e) S.-Y. Liou, M. Gozin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9774; f) M. Hudlicky, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, 2. Aufl., Prentice-Hall, New York, **1992**, S. 175; g) M. Aizenberg, D. Milstein, *Science* **1994**, *265*, 359; h) M. Aizenberg, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8674; i) J.-M. Basset, V. Dufaud, unveröffentlichte Ergebnisse; k) J. Corker, F. Lefevre, C. Lécuyer, V. Dufaud, F. Quignard, A. Choplin, J. Evans, J.-M. Basset, *Science* **1996**, *271*, 966; l) J.-M. Basset, V. Dufaud, Fr-A 9 508 552, **1995**.
- [85] M. Tanaka, T. Sakakura, *Adv. Chem. Ser.* **1992**, *230*, 181.
- [86] J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1068.
- [87] a) E. J. Roskamp, S. F. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3152; *ibid.* **1987**, *109*, 6551; b) J. B. Hartung, Jr., S. F. Pedersen, *ibid.* **1989**, *111*, 5468.
- [88] a) H. B. Kagan, J. L. Namy, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6573; b) H. B. Kagan, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 453; c) J. A. Soderquist, *Aldrichimica Acta* **1991**, *24*, 24; d) G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29.
- [89] Siehe auch: H. B. Kagan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1988**, 846.
- [90] a) W. A. Herrmann in Lit.[26a], Kap. 3.2.10, S. 948; b) A. Fürstner, A. Hupperts, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4468.
- [91] A. Fürstner, N. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2533.
- [92] S. Onozawa, T. Sakakura, M. Tanaka, M. Shiro, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4291.
- [93] a) R. A. Sheldon, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *164*, 21; b) *Chemtech* **1991**, *566*; c) R. A. Sheldon, J. Dakka, *Catal. Today* **1994**, *19*, 215; d) W. A. Herrmann, W. Adam, R. W. Fischer, J. Lin, C. R. Saha-Möller, J. D. G. Correia (Hoechst AG), DE-A 4419799, **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, *123*, 285 566g]; EP-A 665 209, **1994**; e) W. A. Herrmann, W. Adam, J. Lin, C. R. Saha-Möller, R. W. Fischer, J. D. G. Correia, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2475; f) W. Adam, W. A. Herrmann, C. R. Saha-Möller, M. Shimizu, *J. Mol. Catal.* **1995**, *97*, 15.
- [94] Monographien: a) *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant* (Hrsg.: G. Strukul), Kluwer, Dordrecht, **1992**; b) L. I. Simandi, *Catalytic Activation of Dioxygen by Metal Complexes*, Kluwer, Dordrecht, **1992**; c) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, London, **1981**; d) *The Activation of Dioxygen and Homonuclear Catalytic Oxidation* (Hrsg.: D. H. R. Barton, A. E. Martell, D. T. Sawyer), Plenum, New York, **1993**.
- [95] a) Anonymus, *Chemtech* **1996**, *26*, 3; siehe auch T. R. Boehlow, C. D. Spilling, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2717; b) R. W. Murray, K. Iryana, J. Chen, J. T. Wearing, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8099.
- [96] a) R. Taube in Lit.[26a], Kap. 2.7, S. 507; b) T. Prinz, W. Keim, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1708.
- [97] Siehe z. B.: C. Botteghi, G. Del Ponte, M. Narchetti, S. Paganelli, *J. Mol. Catal.* **1994**, *93*, 1.
- [98] a) J.-L. Couturier, C. Paillet, M. Leconte, J.-M. Bassat, K. Weiss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 628; b) J.-L. Couturier, K. Tanaka, M. Leconte, J.-M. Bassat, *ibid.* **1993**, *105*, 99 bzw. **1993**, *32*, 112.
- [99] a) E. Drent (Shell), EP-A 121 965, **1984** [*Chem. Abstr.* **1985**, *102*, 46423]; b) E. Drent, J. A. M. van Broekhoven, M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 235; c) K. Nozaki, N. Sato, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9911; d) E. Drent, P. Arnoldy, P. H. M. Budzelaar, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 57; e) *ibid.* **1994**, *475*, 75.
- [100] a) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1992**, S. 123; b) B. Cornils, H. Bahrmann, *Chemiker-Ztg.* **1980**, *104*, 39; c) J. F. Knifton, *Catal. Today* **1993**, *18*, 355.
- [101] a) M. T. Reetz, S.-H. Kyung, C. Bolm, T. Zierke, *Chem. Ind.* **1986**, 824; b) U. Koert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1995**, *43*, 1068.
- [102] G. Dyker, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2223.
- [103] E. Montflier, G. Fremy, Y. Castanet, A. Mortreux, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2269.
- [104] a) C. J. Li, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 517; b) R. Sjöholm, R. Rairama, M. Ahonen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1217.
- [105] B. M. Novak in Lit.[26a], Kap. 3.3.10.1, S. 1132.
- [106] F. Küber in Lit.[26a], Kap. 3.4.6, S. 893.
- [107] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99, zit. Lit.
- [108] Übersichtsatikel und Monographien: a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 143; b) H. Cherdron, M.-J. Brekner, F. Osan, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *223*, 121; c) *Ziegler Catalysts* (Hrsg.: G. Fink, R. Mühlaupt, H. H. Brintzinger), Springer, New York, **1995**.
- [109] a) F. Küber, *New Sci.* **1993**, *139*(1886), 28; b) F. Küber, M. Aulbach, *Chem. Unserer Zeit* **1994**, *28*, 197.
- [110] a) W. A. Herrmann, W. Baratta, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2098; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1951; b) W. A. Herrmann, J. Eppinger, R. Anwander, O. Runte, M. Spiegler, *Organometallics* **1997**, im Druck; c) J. Eppinger, Diplomarbeit, Technische Universität München, **1996**; d) W. A. Herrmann, H. Baratta, M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, C4; e) W. A. Herrmann, W. Baratta, *ibid.* **1996**, *506*, 357; f) O. Runte, T. Priermeier, R. Anwander, *Chem. Commun.* **1996**, 1385.
- [111] a) G. W. Coates, R. M. Waymouth, *Science* **1995**, *267*, 217.
- [112] O. Nuyken et al., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [113] W. A. Herrmann in Lit.[26a], Kap. 3.1.6, S. 712.
- [114] a) W. A. Herrmann, S. Bogdanovic, R. Poli, T. Priermeier, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4989; b) S. Bogdanovic, Dissertation, Technische Universität München, **1994**.
- [115] a) R. R. Schrock, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1447; b) O. Fujimura, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2499; c) C. M. Huwe, J. Velder, S. Blechart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2376.
- [116] K. A. Ostoja-Starzewski in Lit.[108c], S. 497.
- [117] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- [118] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267.
- [119] J. Haggis, *Chem. Eng. News* **1996**, *74*(6), 6.
- [120] Alkin-Polymerisation: K. A. Ostoja-Starzewski in *Transition Metal Carbyne Complexes* (Hrsg.: F. R. Kreißl et al.), Kluwer, Amsterdam, **1993**, S. 67.
- [121] B. Mohr, D. M. Lynn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1996**, *15*, 4317.
- [122] J. D. Scollard, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10008.

- [123] a) Lit.[46a], Kap. 2.5; b) Übersichtsartikel: F. Agbosson, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2485; c) M. Baerns in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Krözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCh, 1997.
- [124] a) R. R. Bader, P. Baumeister, H.-U. Blaser, *Chimia* **1996**, *50*, 99; b) P. Baumeister, G. Seifert, H. Steiner (Ciba-Geigy AG), EP-A 584043, **1992** [*Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 322 928 n]; c) P. Baumeister, W. Meyer, K. Oertle, G. Seifert, U. Siegrist, H. Steiner, vorgetragen auf dem *4th Int. Symp. Heterogen. Catal. Fine Chem.*, **1996**; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, im Druck.
- [125] a) B. Cornils, W. A. Herrmann in Lit.[26a], Kap. 1, S. 1, zit. Lit.; b) Übersichtsartikel: R. Noyori, *Science* **1990**, *248*, 1194; R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345.
- [126] M. J. Cannarsa, *Chem. Ind.* **1996**, *10*, 374.
- [127] J. McGarry, F. Spindler, R. Fuchs, M. Eyer (Lonza AG), EP-A 624 587-A2, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, *122*, P81369q].
- [128] A. Togni, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1475.
- [129] a) F. Spindler, B. Pugin, H.-P. Jalett, H.-P. Buser, W. Pittelkow, H.-U. Blaser in *Catalysis of Organic Reactions* (Hrsg.: R. E. Malz), Marcel Dekker, New York, **1996**, S. 153; b) F. Spindler, B. Pugin (Ciba-Geigy AG), EP-A 0256982, **1988** [*Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 138 725 e]; c) R. R. Bader, H.-U. Blaser, vorge tragen auf dem *4th Int. Symp. Heterogen. Catal. Fine Chem.* **1996**; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, im Druck.
- [130] a) S. Haber, H.-J. Kleiner (Hoechst AG), DE 19 527118.1, DE 19 535 528, DE 19 527118, **1995**; b) Pdⁿ/TPPTS-Komplexe: W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, H. Bahrmann, W. Konkol, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 35; W. A. Herrmann, J. Kellner, H. Riepl, *ibid.* **1990**, *389*, 103; W. A. Herrmann, J. Kulpe, H. Kellner, H. Riepl (Hoechst AG), DE 3840 600, **1988** [*Chem. Abstr.* **1991**, *114*, 43 174 z]; EP 0 372 313, **1997**; c) J. A. Kulpe, Dissertation, TU München, **1989**; J. Kellner, Dissertation, TU München, **1989**; C. W. Kohlpaintner, Dissertation, TU München, **1992**; d) W. A. Herrmann in Lit. [26a], S. 712; e) W. A. Herrmann, C. Broßmer, M. Beller, H. Fischer (Hoechst AG), DE 4.421.730, DE 4.421.753, **1994**.
- [131] H.-U. Blaser, H.-P. Jalett, F. Spindler, *J. Mol. Catal.* **1996**, *107*, 85.
- [132] H.-U. Blaser, B. Pugin, *Chiral Reactions in Heterogeneous Catalysis*, Plenum, New York, **1995**, S. 33.
- [133] C. P. Snow, *The Two Cultures: And a Second Look*, Cambridge University Press, London, **1959**.

Die Stellung von Literaturverweisen

Mancher Autor hat schon sich oder uns gefragt, warum wir in der deutschen Ausgabe der *Angewandten Chemie* Hinweise auf Literaturzitate **vor** und in der englischen Ausgabe **hinter** Satzzeichen plazieren. Eine deshalb eingeleitete „Nachforschung“ hat nun ergeben, daß auch in deutschsprachigen Empfehlungen zur Gestaltung wissenschaftlicher Texte der Plazierung hinter dem Satzzeichen der Vorzug gegegen wird.^[1] Aus diesem Grund und um uns und den Autoren das Leben zu erleichtern, werden wir daher ab diesem Jahr auch in der deutschen Ausgabe die Literaturverweise **hinter** die Satzzeichen stellen. Unsere Autoren bitten wir, ab sofort bei eingereichten Manuskripten diese neue Gestaltung bereits zu berücksichtigen.

Vielen Dank

Die Redaktion

[1] *Rechtschreibung der deutschen Sprache und der Fremdwörter* (Duden Band 1), 19. Aufl., Bibliographisches Institut, Mannheim, **1986**, S. 73; H. F. Ebel, C. Bliefert, *Schreiben und Publizieren in den Naturwissenschaften*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1994**, S. 227, 369.