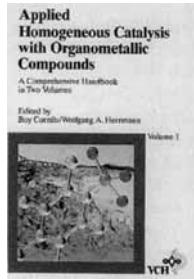


Ein homogenes Werk zur homogenen Katalyse

Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. A Comprehensive Handbook in Two Volumes. Herausgegeben von B. Cornils und W. A. Herrmann. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996. 571 S. (Vol. 1), 675 S. (Vol. 2), geb., zusammen 748.00 DM.—ISBN 3-527-29286-1

Dieses Handbuch kann gewissermaßen als vierter Teil einer Tetralogie über die Chemie der Übergangsmetalle angesehen werden: Als Prolog das klassische Buch 'Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry' von J. P. Collman, L. S. He gedus, J. R. Norton und R. G. Finke (University Science Books, Mill Valley, 1987), dann die zweite Auflage der 'Comprehensive Organometallic Chemistry', herausgegeben von dem inzwischen verstorbenen G. Wilkinson sowie von F. G. A. Stone und E. W. Abel (Pergamon Press, Oxford, 1996), und schließlich 'Organometallics in Synthesis – A Manual', herausgegeben von M. Schlosser (Wiley, Chichester, 1994). Das hier rezensierte Buch schließt nun die Lücken in der sonst so eindrucksvollen 14-bändigen Enzyklopädie der metallorganischen Chemie, die sich durch die aus heutiger Sicht überholte Behandlung katalytischer metallorganischer Verfahren bei Collman aufstun, wo die homogene Katalyse praktisch nicht vorkommt.



Wie von den Herausgebern betont wird, ist die homogene Katalyse die 'Erfolgsstory der metallorganischen Chemie'. Das Teamwork eines Industrieforschers und eines Hochschulchemikers garantiert eine kompetente Herausgeberschaft für eine umfassende Präsentation der homogenen Katalyse unter Berücksichtigung sowohl der Grundlagen als auch der industriellen Aspekte. Die Herausgeber haben eine Gruppe von 97 auf diesem Sektor angesehenen Autoren aus Hochschule (48) und Industrie (49) gewinnen können. Das Buch besteht aus nur vier Kapiteln, wobei der zentrale Teil den etablierten katalytischen Verfahren (Applied Homogeneous Catalysis, Kapitel 2, 542 Seiten) sowie den aktuellen Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet (Recent Developments in Homogeneous Catalysis, Kapitel 3, 590 S.) gewidmet ist.

In der Einleitung präsentieren die Herausgeber einen kurzen geschichtlichen Abriss der homogenen Katalyse sowie die wohlbekannten Vergleiche mit der heterogenen Katalyse. Sie machen die 'Lebenscyclen' in der Entwicklung beider Katalysetypen deutlich, die sich aus den Fortschritten durch grundlegende Entdeckungen, aus den veränderten Marktanforderungen sowie aus der Zugänglichkeit der Komponenten ergeben. Diese Gesichtspunkte kommen in Kapitel 2 zur Sprache. Ferner werden hier die Versuche umrissen, die – entweder auf molekularer (organometallic surface science) oder makroskopischer Ebene (n-phase processes) – mit dem Ziel einer Symbiose beider Katalysetypen unternommen wurden. Diese Aspekte kommen in einigen Teilen des 3. Kapitels zum Tragen.

In Kapitel 2 werden alle grundlegenden Verfahren behandelt, bei denen Übergangsmetallverbindungen zum Einsatz kommen – geordnet entweder nach Reaktionstypen (Hydrierung, Oxidation, Hydrosilylierung, Hydroaminierung, asymmetrische Synthesen) oder nach Reaktanden (Kohlenmonoxid und Synthesegas, ungesättigte Verbindungen, HCN, Kohlenwasserstoffe). Reaktionen mit Kohlenmonoxid (184 S.) werden im Detail von C. D. Frohning und C. W. Kohlpaintner (Hydroformylierung) sowie einer Reihe von zumeist in der Industrie tätigen Ex-

perten behandelt (Synthese niedriger Säuren, Carbonylierung von Benzyl- und Aryl-Einheiten, Amidocarbonylierung und oxidative Carbonylierungen). Dieses Kapitel gibt einen aktuellen und bündigen Abriss eines Gebiets, auf dem die homogene Katalyse ihre größten Erfolge erzielt hat. Reaktionskinetiken und Mechanismen, kommerzielle Anwendungen und Hinweise auf jüngste Entwicklungen geben dem Leser einen guten Einblick in die Zweiphasen-Hydroformylierung und die Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure, Acetanhydrid und Methylcarbonat.

Reaktionen ungestättigter Kohlenwasserstoffe werden von einer 16-köpfigen Autorenschaft behandelt (u. a. L. Böhm, Y. Chauvin, E. Drent, W. Kaminsky, R. Taube, G. Wilke), die dieses Gebiet auf 154 Seiten erschöpfend beschreibt. Die Dimerisierung, Codimerisierung, Oligomerisierung, Cyclooligomerisierung und Polymerisation von Alkenen, Alkinen und 1,3-Dienen sowie die entsprechenden Kreuzreaktionen werden unter Berücksichtigung industrieller Anwendungen diskutiert. Dieser Bericht über 'ierungs-Reaktionen' wird durch eine exzellente Übersicht über die alternierende Copolymerisation von Alkenen und Kohlenmonoxid sowie eine Beschreibung der Telomerisation von Olefinen ergänzt, die sich jedoch nur auf die Produktion von 1-Octanol beschränkt. Etwas zu kurz kommt schließlich die Metathese, zu der nur wenige Informationen über Ringöffnungspolymerisationen angeboten werden.

Die beschriebenen Oxidationen betreffen vorwiegend die Umwandlung von Olefinen in Carbonylverbindungen sowie weitere Palladium-vermittelte oder -katalysierte Reaktionen (37 S., R. Jira), einschließlich einer detaillierten Beschreibung der Wacker-Hoechst-Verfahren, einem kurzen Beitrag (6 S.) über die Bildung von aliphatischen Carbonsäuren mit Hilfe der Aldehydoxidation sowie von Reaktionen mit Arenen und alkylsubstituierten Aromaten (35 S., R. W. Fischer und F. Röhrscheid). Die kurze Abhandlung (13 S., R. A. Sheldon) über die Herstellung von Oxiranen mit Schwerpunkt auf Entwicklungen in der organischen Synthese, insbesondere bei der Herstel-

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezessenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an die Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-69451 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland, senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

lung chiraler Verbindungen, vervollständigt dieses Unterkapitel (91 S.). Die hohen Selektivitäten der in die industrielle Praxis umgesetzten homogenkatalytischen Verfahren verdeutlichen die aktuelle Relevanz.

Die kürzeren Beiträge in Kapitel 2 konzentrieren sich vorwiegend auf jüngste Fortschritte in der homogenkatalytischen Praxis. Am deutlichsten kommt dies in dem Bericht von R. Noyori und S. Hashiguchi zum Ausdruck, in welchem der Einsatz chiraler molekularer Katalysatoren für die Synthese bioaktiver Moleküle zusammengefaßt wird. Auf 19 Seiten werden Beispiele für die Verwendung einzähniger P-, hauptsächlich aber zweizähniger N-N-, N-O-, P-P-, P-N- und P-O-Liganden für die Herstellung von Terpenen (Takasago), Profenen, Pyrethroiden, Prostaglandinen, sekundären Alkoholen, Aminoalkoholen, Aminosäuren (Monsanto-Saerle) sowie Carbapenemen (Takasago) gegeben. Das Unterkapitel über Reaktionen mit HCN enthält auch Beispiele für die asymmetrische Hydrocyanierung von Olefinen (K. Huthmacher und S. Krill, 20 S.). Die Hydrosilylierung und verwandte Reaktionen von Siliciumverbindungen (B. Marciniac, 20 S.) zeigen die jüngsten Fortschritte auf dem Gebiet der dehydrierenden Kupplung von Hydrosilanen und der Disproportionierung von siliciumhaltigen Olefinen. Schließlich wird von R. Taube auf den Mangel an effizienten Katalysatoren für die Hydroaminierung von Olefinen hingewiesen (14 S.), der anzeigt, daß auf dem Gebiet der homogenen Katalyse noch viele Herausforderungen warten.

Mit einigen dieser Heraufforderungen befaßt sich Kapitel 3, Band 2: In drei Abschnitten werden Methodenentwicklung (195 S.), spezielle Katalysatoren und Verfahren (224 S.) sowie Produkte (173 S.) diskutiert. Das erste Unterkapitel läßt sich in drei Hauptgebiete einteilen: Katalysatorrückgewinnung, Verständnis und Modellierbarkeit katalytischer Aktivität sowie katalytische C-C-Kupplungsreaktionen. Mit dem schwerwiegendsten Nachteil der homogenen Katalyse, nämlich der Katalysatorrückgewinnung, befassen sich gleich mehrere Beiträge. Immobilisierung durch wäßrige Katalysatoren (B. Cornils und W. A. Herrmann, 26 S.), Heterogenisierung durch andere nichtmischbare Phasen (I. T. Horváth, 5 S.) und Immobilisierung durch Träger (P. Panster und S. Wieland, 19 S.) werden mit ihren Vor- und Nachteilen für die industrielle Anwendung diskutiert, wobei die Zweiphasen-Hydroformylierung von Propen nach dem Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren als Beispiel gewählt wurde. Des Weiteren werden ligandstabilisierte

Cluster und Kolloide (G. Schmid, 8 S.) und reimmobilisierte Katalysatoren (H. Bahrmann, 10 S.) besprochen, die mit der Abtrennung über Membranen neue technische Probleme aufwerfen. Ein Überblick über Aspekte des Catalytic Engineering (M. Maerns und P. Claus, 15 S.) und des Molecular Modelling (R. Klein und R. Schmid, 18 S.) zeigt die Modellierbarkeit katalytischer Aktivität auf und fördert das Verständnis für die Thematik. Die spezifischen Anforderungen an die In-situ-Techniken für mechanistische Untersuchungen zeigt beispielhaft die Einführung in die neue analytische Methode der Parawasserstoff-Markierung in der homogenen Katalyse (J. Bargon, 12 S.). Einführende Beiträge zu metallorganischen Oberflächen (J.-M. Basset und G. P. Nicolai, 12 S.), zur Fischer-Tropsch-Synthese (W. A. Herrmann, 16 S.) und zu den Mehrkomponenten- oder multifunktionalen Katalysatoren (D. Hesse, 13 S.) sollen insbesondere im Grenzbereich zwischen homogener und heterogener Katalyse neue Wege aufzeigen.

Katalytische C-C-Kupplungsreaktionen werden unter drei wesentlichen Aspekten mit Bezug zu Anwendungen in der organischen Synthese behandelt. Die Heck-Reaktion in all ihren Varianten (Blaser, Jeffrey, Bozell, Milstein, intramolekular...) wird zusammengefaßt (W. A. Herrmann, 21 S.), und auch jüngste Verbesserungen über die Verwendung von Palladacylen und heterocyclischen Carben-Palladiumkomplexen sind erwähnt. Außerdem wird kurz über Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen, Grignard-Kreuzkupplungen und über die Phenol-Kupplung berichtet (W. A. Herrmann, 6 S.). Zum Abschluß werden die jüngsten Entwicklungen auf dem Gebiet der katalytischen Cyclopropanierung (A. F. Noels und A. Demonceau, 15 S.) vorgestellt, der Schwerpunkt liegt hier auf enantioselektiven Katalysatoren auf Kupfer- und Rhodiumbasis.

Das zweite Unterkapitel in Kapitel 3 enthält einige Aspekte, deren Klassifizierung schwerfällt. Einige Texte befassen sich zweifellos mit Methoden oder Katalysatoren, andere aber mit Reaktanden oder Prozessen. Zur ersten Kategorie gehören: Phasentransfer-Katalyse und verwandte Systeme (Y. Goldberg und H. Alper, 22 S.), wobei es vorwiegend um Oxidationen, Carbonylierungen und Reaktionen des Heck-Typs unter Phasentransfer-Bedingungen geht; Membranreaktoren (U. Kragl und Ch. Wandry, 12 S.), in denen Membranen als Katalysatoren oder als physikalische Barriere für sperrige Komponenten wie Kolloide, Dendrimere usw. fungieren; homogene Elektrokatalyse (D. Astruc, 14 S.) und Photokatalyse (A. Heumann und M. Channon, 15 S.), bei denen Elektronen oder Photonen oft nur die Bildung der katalytisch aktiven Spezies aus den entsprechenden Vorstufen bewirken. Zur zweiten Kategorie, die sich mit den Katalysatoren selbst beschäftigt, liefert der Beitrag über Biokatalysatoren und enzymanaloge Prozesse (K. Drauz, H. Waldmann und B. Sauerbrei, 34 S.) neben einer Übersicht über den Einsatz von Hydrolasen, Dehydrogenasen, Aldolasen und Transferasen wertvolle Beispiele für kommerzielle Anwendungen, die denen der abiotischen Katalysatoren vergleichbar sind. Eine Zusammenfassung der Möglichkeiten von Templayen über Gast-Wirt-Beziehungen (F. Vögtle, R. Hoss und M. Händel, 22 S.) komplettiert diesen Beitrag, in dem neue Konzepte für homogene Katalysatoren mit supramolekularer Kontrolle der Wechselwirkung zwischen den katalytisch aktiven Zentren und den Reaktanden vorgestellt werden. Der Einsatz von Seltenerd-Verbindungen (R. Anwander, 27 S.) und Metallocenen (F. Küber, 10 S.) beschließt diesen zweiten Abschnitt: Die Autoren zeigen, daß sowohl chirale Metallocene der 4. Gruppe als auch Lanthanidorganyle einzigartige stereoselektive Eigenschaften für eine effiziente Bildungsbildung zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff (Oligomerisierung und Polymerisation, Diels-Alder Reaktionen, Aldolisierung usw.) sowie zwischen Kohlenstoff und Heteroelementen (Hydrosilylierung, Hydroaminierung, Epoxidierung usw.) aufweisen. Als dritte Kategorie werden spezifische Reaktanden behandelt, wie Aldehyde und Ketoverbindungen für die Bildung von Olefinen (W. A. Herrmann, 9 bzw. 5 S.): Zunächst werden Parallelen zwischen der Wittig-Reaktion sowie der Molybdän- und Rhenium-vermittelten Olefinierung von Aldehyden mit Diazo-Verbindungen aufgezeigt; die Diskussion der McMurry-Kupplung ist ein weiteres Beispiel dafür, wie man durch die richtige Wahl der beteiligten Komponenten von einer stöchiometrischen Reaktion zu einem katalytischen Verfahren gelangen kann. Die vierte Kategorie schließlich umfaßt spezielle katalytische Verfahren wie Homologisierung, Isomerisierung, Wassergas-Verschiebungsreaktion und Hydrodesulfurierungsprozesse. Die Homologisierung von Methanol (H. Bahrmann, 13 S.) mit Bemerkungen zu technischen Anwendungen vervollständigt die Serie der Carbonylierungen (Kapitel 2); das Kapitel über Doppelbindungsomerisierung von Olefinen (W. A. Herrmann, 12 S.) lenkt das Augenmerk besonders auf Reaktionsmechanismen und stellt jüngste

Anwendungen wie die asymmetrische Isomerisierung vor; die Wassergas-Verschiebungsreaktion (W. A. Herrmann, 7 S.) wird nur kurz präsentiert, wobei insbesondere auf ihre Relevanz für verschiedene Carbonylierungsprozesse sowie für die katalytische Synthese von Isocyanaten und Urethanen eingegangen wird; unter Hydrierung und Hydrogenolyse von Thiophen-Verbindungen (C. Bianchini und A. Meli, 11 S.) werden Versuche zur Entwicklung eines homogenen Verfahrens für die Hydrodesulfurierung zusammengefaßt, welches für die Erdölraffination von besonderer Bedeutung ist.

Der dritte Abschnitt von Kapitel 3 besteht wiederum aus einer Reihe kurzer Beiträge über spezielle Verfahren sowie Reaktionen und Moleküle. In der ersten Gruppe findet man enantioselektive Synthesen und Reaktionen in homogenen Systemen: Der sehr umfassende Beitrag von H.-U. Blaser, B. Pugin und F. Spindler (33 S.) ergänzt die eher persönlich gehaltene Abhandlung von R. Noyori und S. Hashiguchi, indem er sich technischen Anwendungen von homogenen enantioselektiven Katalysatoren für die Addition an C = C-, C = O- und C = N-Gruppen zuwendet; einige Beispiele für step-growth und Kettenverlängerungs-Polymerisationen werden von B. M. Novak (10 S.) vorgestellt; ein kurzer Bericht über Biomembran-Hydrierungen mit wasserlöslichen Hydrierungskatalysatoren (L. Vigh und F. Joó, 7 S.) ist ein weiteres gutes Beispiel für exotische Anwendungen von homogenen Katalysatoren.

Der zweite Abschnitt beschreibt weitere Bereiche für den Einsatz spezieller Reaktionen zur Herstellung ebensolcher Produkte. Die gewählten Beispiele befassen sich mit der Chemie des Kohlenmonoxids, der Kupplung ungesättigter Verbindungen und der Aktivierung von C-H-Bindungen. Für die reduktive Carbonylierung von Nitroverbindungen (R. Sundermann und H. J. Scholl, 9 S.) wird eine pessimistische Prognose hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für industrielle Anwendungen gegeben; gleiches gilt für die Pauson-Khand-Synthese von Cyclopentenonenen (V. Rautenstrauch, 10 S.). Im Bericht über die Hydrovinylierung (P. W. Jolly und G. Wilke, 25 S.) werden die Katalysatoren, Substrate und Mechanismen dieser Reak-

tion, für die eine asymmetrische Variante zur Synthese bioaktiver Moleküle wünschenswert wäre, sehr detailliert beschrieben; ebenfalls aus Mülheim/Ruhr stammt die umfassende Abhandlung der Cyclooligomerisierung von Alkinen (H. Bönnemann und W. Brijoux, 17 S.), die zur Bildung von fünf- und sechsgliedrigen Heterocyclen sowie von sechs- und achtgliedrigen Carbocyclen führt. Bei der Herstellung von Diolen über die katalytische Dihydroxylierung (M. Beller und K. B. Sharpless, 16 S.) wird besonders die asymmetrische Version hervorgehoben, welche für die Herstellung pharmakologisch aktiver Verbindungen von industriellem Interesse ist. Schließlich wird in zwei Artikeln die C-H-Bindungsaktivierung diskutiert: Neue Versuche zur C-H-Aktivierung in Alkanen (A. Sen, 12 S.) zeigen die Möglichkeiten zur Aktivierung und Funktionalisierung dieser am wenigsten reaktiven Vertreter der Kohlenwasserstoffe auf elektrophilem Weg; daneben bietet eine von Diazoalkanen ausgehende intramolekulare C-H-Carbenoid-Insertion einen neuen Zugang zur Synthese von cyclischen Kohlenwasserstoffen (W. A. Herrmann, 7 S.), mit enantioselektiven Cyclisierungen als besondere Herausforderung.

Die dritte Gruppe ist speziellen Molekülen gewidmet. Es wird der Einsatz von Kohlendioxid als C₁-Baustein (E. Dinjus und R. Fornika, 25 S.) – hauptsächlich unter superkritischen Bedingungen – diskutiert, der für die effiziente Produktion von Ameisensäure und Dimethylformamid besonders wichtig ist. Die neue katalytische Synthese von Methacrylaten aus Propin (E. Drent et al., 13 S.) ist ein weiteres Beispiel für das maßgeschneiderte Design eines Katalysators für hocheffiziente Methoxycarbonylierungsreaktionen. Die Herstellung von Acrolein und Acrylonitril wird ebenfalls auf der Basis des molekularen Designs diskutiert (W. A. Herrmann, 8 S.).

Kapitel 4 – der Epilog – befaßt sich mit zahlreichen wissenschaftlichen und industriellen Problemen, die es noch zu lösen gilt, und die dem Leser in den Schlußbemerkungen jedes Beitrags der Kapitel 2 und 3 bereits unterbreitet wurden. Als Botschaft ergibt sich die Notwendigkeit für eine breitere Integration der theoretischen Chemie, der chemischen Kinetik

und des Chemical Engineering bei allen weiteren Aktivitäten sowie für eine engere Beziehung zwischen homogener und heterogener Katalyse.

Jeder, der bereits gewisse Kenntnisse auf dem Gebiet der Chemie der Übergangsmetalle erworben hat, wird dieses Buch extrem nützlich finden. Es bietet einen erschöpfenden Statusbericht der homogenen Katalyse, sowohl was ihre bisherigen Errungenschaften (Kapitel 2) angeht, als auch hinsichtlich neuer Entwicklungen (Kapitel 3). Die Einteilung von Kapitel 3 könnte man kritisieren, wenngleich ich auch keine bessere Lösung anbieten kann. Immerhin liefert dieses Kapitel eine Reihe von Ergänzungen zu den meisten der in Kapitel 2 präsentierten Themen und eröffnet neue Perspektiven. Dem Leser, der tiefere Einblicke in bestimmte Aspekte erhalten möchte, stehen über 5000 Literaturzitate – einige sogar aus den Jahren 1996 und 1997 – zu Verfügung. Die Anzahl der Fehler ist extrem gering. Der auffälligste betrifft das Zitat zu Reppes Arbeit über die Hydroxycarbonylierung (S. 146), welche in *Liebigs Annalen der Chemie* und nicht in *Annales de Chimie* erschienen ist (handelt es sich hier um einen Computer-erzeugten Fehler?); den Rezessenten hat auch erheitert, auf S. 199 eine neue Schreibweise seines eigenen Namens zu finden! Einige Abbildungen sind nicht vollständig, z. B. Struktur 2, S. 961. Zum Schluß sei noch erwähnt, daß dem Leser ein detaillierter Index zur Verfügung steht, der die Literatursuche nach Molekülen, Reaktionen oder Verfahren erleichtert.

Insgesamt hat dieses Handbuch in Anbetracht des immensen Interesses an der homogenen Katalyse seit den 'wilden Sechzigern' ganz sicher seine Daseinsberechtigung, nicht zuletzt, weil es gelungen ist, die neuen grundlegenden Probleme herauszuarbeiten und sie als Herausforderungen an die Technik erkennbar zu machen. Trotz seines Preises sollte es in jedem Laboratorium, das sich mit moderner Katalyse und Organischer Chemie beschäftigt, vorhanden sein.

Igor B. Tkatchenko
CNRS-Institut de Recherches
sur la Catalyse
Villeurbanne Cedex (France)