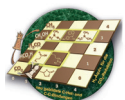


CO₂-Nutzung

TITELBILD

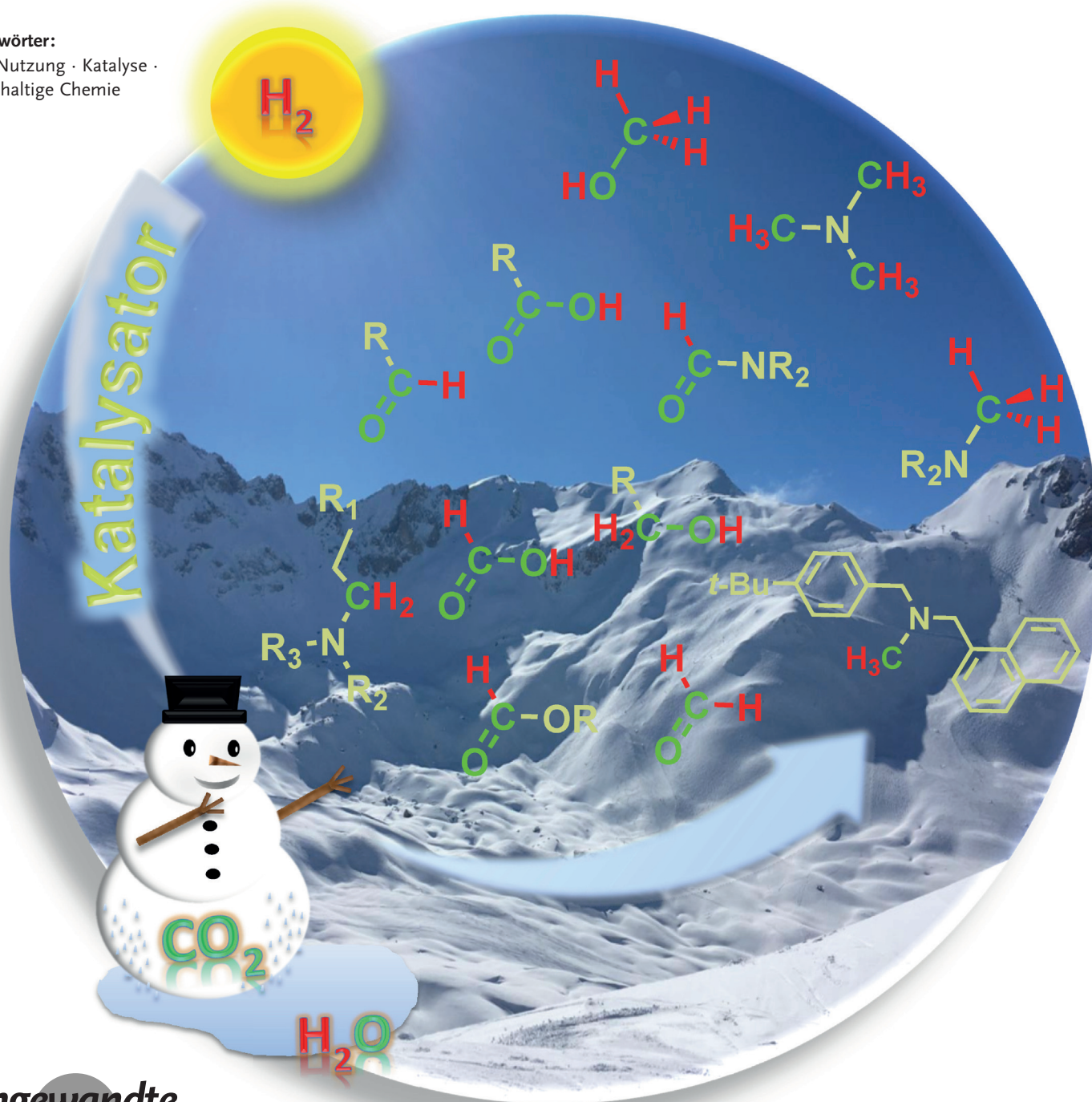
 Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201507458
 Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201507458

Selektive katalytische Synthesen mit Kohlendioxid und Wasserstoff: Katalyse-Schach an der Nahtstelle zwischen Energie und Chemie

Jürgen Klankermayer,* Sebastian Wesselbaum, Kassem Beydoun und
Walter Leitner*

Stichwörter:

CO₂-Nutzung · Katalyse ·
Nachhaltige Chemie



Angewandte
Chemie

Dieser Aufsatz diskutiert die Chancen und Herausforderungen für die Nutzung der Kombination aus Kohlendioxid und Wasserstoff als C_1 -Synthon in katalytischen Reaktionen und Prozessen. Die Transformationen werden anhand des Reduktionsgrades und der Bindungsknüpfung geordnet, wobei die chemische Wertschöpfungskette von großvolumigen Grundchemikalien bis hin zu komplexen Molekülen mit biologischer Wirkung abgedeckt wird. Die chemischen Transformationen erlauben zum einen die Speicherung und Nutzung von erneuerbaren Energien in stofflichen Produkten und bieten gleichzeitig Möglichkeiten für ressourcenschonende und umweltfreundliche Herstellungsprozesse. Interdisziplinäre Grundlagenforschung von Chemikern und Ingenieuren kann so zu nachhaltigen Technologien an der Schnittstelle von Energie und Chemie beitragen. Der Aufsatz lädt den Leser dazu ein, das „katalytische Schachbrett“ der Nutzung von CO_2 und H_2 kennenzulernen und vielleicht selbst einige Partien darauf zu beginnen.

1. Einleitung

Die Nutzung von Kohlendioxid (CO_2) als Rohstoff für chemische Synthesen fasziniert Chemiker seit erkannt wurde, dass die Natur dieses Molekül für den Aufbau von organischer Materie durch Photosynthese unter Nutzung von Sonnenenergie nutzt. Im Gegensatz dazu stützen sich die industriellen Wertschöpfungsketten der modernen globalen Chemieproduktion auf fossile Rohstoffe, die zwar Ressourcen, nicht aber Quellen für die Versorgung mit Materialien und Energie sind. Die Ausbeutung dieser endlichen Vorräte reduzierter Formen des Kohlenstoffs führt unausweichlich zur Freisetzung von CO_2 in die Atmosphäre. In seinem wunderbaren Buch „Das periodische System“, das der Chemiker und Schriftsteller Primo Levi 1975 veröffentlichte, reflektierte er über die Reise des Kohlenstoffs durch dessen natürliche und von Menschenhand konstruierte Zyklen: „Der Mensch hat, bewußt oder unbewußt, bisher noch nicht versucht, auf diesem Gebiet mit der Natur zu wetteifern, das heißt, er hat sich nicht bemüht, dem Kohlendioxid der Luft den Kohlenstoff zu entziehen, den er benötigt, um sich zu nähren, zu kleiden, zu wärmen und zur Befriedigung der hundert anderen raffinierten Bedürfnisse des modernen Lebens. Er hat es nicht getan, weil er es nicht brauchte: er hat riesige Reserven organisch aufgeschlossenen oder zumindest reduzierten Kohlenstoffs gefunden und findet sie noch (aber wieviel Jahrzehnte wohl noch?).“^[1]

Während sich die Natur einen komplexen Mechanismus zur Nutzung von in der Luft enthaltenem CO_2 bei Konzentrationen in der Größenordnung von etwa 400 ppm leisten kann, wäre die chemische Umsetzung von CO_2 bei einem Partialdruck von ca. 0.04 bar technologisch extrem herausfordernd.^[2] Es gibt allerdings eine ganze Reihe stationärer Quellen, in denen CO_2 stark konzentriert enthalten ist oder sogar in komprimierter Form vorliegt, die mehr als ausreichende Mengen an CO_2 für großtechnische Syntheseprozesse bereitstellen können.^[3] Die Emissionen von modernen Kohlekraftwerken weisen häufig bis zu 10 Millionen Tonnen CO_2

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	7417
2. Ameisensäure/ CO -Stufe	7420
3. Formaldehyd-Stufe	7445
4. Methanol-Stufe	7447
5. Zusammenfassung und Ausblick	7461

pro Kraftwerk und Jahr auf. In Raffinerien auf Basis von Gas und Öl, bei petrochemischen Prozessen, darunter auch bei der Produktion von Wasserstoff, und bei einer Reihe chemischer

Prozesse wie der Produktion von Ethylenoxid kann CO_2 in beträchtlichen Größenordnungen direkt verfügbar gemacht werden. In anderen Branchen wie in der Eisen-, Stahl- und Zementproduktion werden in manchen Industrieanlagen CO_2 -Emissionen in Größenordnungen zwischen zehn und hundert Millionen Tonnen pro Jahr in häufig recht stark angereicherten Gasströmen generiert. Bei Fermentationsprozessen oder Biogas-Anlagen entstehen CO_2 -Emissionen ebenfalls in hoch konzentrierter Form, wobei diese Anlagen weniger stark zentralisiert sind.

Technische Lösungen für die Separierung von CO_2 in ausreichend reiner Form aus solchen Gasströmen sind ein wichtiger Faktor für die Verfügbarkeit von CO_2 als Kohlenstoffquelle. Ein weit verbreiteter Ansatz, um CO_2 aus Erdgas, Syngas und Rauchgas zu entfernen, ist die Absorption in einem Lösungsmittel. Bei geringen CO_2 -Partialdrücken und erforderlichenfalls Einhaltung strikter CO_2 -Spezifikationen werden normalerweise reaktive Solventien wie wässrige Triethanolamin- (TEA), Diethanolamin- (DEA), Monoethanolamin- (MEA), Diisopropylamin- (DIPA) und Methyl-diethanolamin-Lösungen (MDEA) verwendet. Die Technologien sind in industriellem Maßstab gut etabliert, und anhand mehrerer Beispiele aus jüngster Zeit konnte an Forschungs- und Demonstrationsanlagen gezeigt werden, dass die Reinheit des genutzten CO_2 direkt mit der katalytischen Umsetzung kompatibel sein kann.^[4] Gleichwohl bleibt die Forschung und Entwicklung zu optimierten CO_2 -Adsor-

[*] Prof. Dr. J. Klankermayer, S. Wesselbaum, Dr. K. Beydoun, Prof. Dr. W. Leitner
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
RWTH Aachen University
Worringerweg 2, 52074 Aachen (Deutschland)
E-Mail: jklankermayer@itmc.rwth-aachen.de
leitner@itmc.rwth-aachen.de

Prof. Dr. W. Leitner
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

bentien ein Fachgebiet, bei dem noch signifikante Fortschritte in den Energie- und Wirtschaftlichkeitsbilanzen zur Nutzung von CO₂ als Ressource möglich sind. Detailliertere Übersichten über CO₂-Separierungstechnologien sind an anderer Stelle beschrieben worden.^[3b,c,5]

Obwohl CO₂ bereitwillig mit mittelstarken bis starken Nucleophilen wie Wasser, Aminen und Carbanionen reagiert, wird es allgemein als reaktionsträges Molekül wahrgenommen. Dies ist sowohl eine Folge der hohen Aktivierungsbarrieren (kinetische Limitierung), die für synthetisch nützliche Umsetzungen wie C-H- und C-C-Bindungen überwinden werden müssen, als auch ein Resultat der thermodynamischen Limitierung, die sich aus der extremen Stabilität des CO₂-Moleküls ergibt. Vor allem seit den späten 60er Jahren des 20. Jahrhunderts durchgeführte grundlegende Untersuchungen haben zu einem beeindruckenden Fortschritt bei der Entwicklung von Katalysesystemen geführt, mit denen die kinetische Herausforderung der „CO₂-Aktivierung“ adressiert werden kann.^[6] Es muss betont werden, dass tatsächlich häufig das Coreagens am katalytisch aktiven Zentrum „aktiviert“ wird, wobei ein sehr reaktives Intermediat entsteht, das durch Reaktion mit CO₂ abgefangen wird.^[6h] Gleichzeitig liefert die Verwendung von Reagentien mit hohem intrinsischem Energiegehalt die Triebkraft, die derartige Reaktionen thermodynamisch möglich macht.

Aufbauend auf diesen wegweisenden Untersuchungen entwickelte sich im vergangenen Jahrzehnt die katalytische CO₂-Umwandlung zu einem bemerkenswert dynamischen Arbeitsgebiet.^[3b,c,7] Die Aktivitäten können im Wesentlichen in drei Themenbereiche untergliedert werden, die sich aus der Art der chemischen Umsetzung ergeben (Abbildung 1). Sie können anhand des Reduktionsgrades des CO₂-Moleküls und der Umwandlung von C-O- in C-H- oder C-Element-Bin-

dungen unterschieden werden. In den beiden Extremfällen wird CO₂ entweder in Produkte eingebaut, ohne dass das Kohlenstoffzentrum formal reduziert wird (Abbildung 1, links), oder es wird unter Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe und Entfernen beider Sauerstoffatome vollständig reduziert (Abbildung 1, rechts). Diese beiden Szenarien werden derzeit in mehreren Demonstrationsanlagen großtechnisch bewertet oder befinden sich bereits in der industriellen Implementierung.

Die Reaktion von Epoxiden mit CO₂ ist ein prominentes Beispiel für den nicht-reduktiven, vollständigen Einbau von CO₂ in organische Produkte.^[3c,4a,c,d,8] Die Ringspannung der Epoxide liefert die thermodynamische Triebkraft, die diese Reaktionen ermöglicht, und durch die Wahl des Katalysators lässt sich die Kinetik der Reaktionspfade zu den verschiedenen Zielprodukten steuern. Die cyclischen Carbonate Ethylen- und Propylencarbonat werden so seit Jahrzehnten in einem Maßstab von mehreren zehntausend Tonnen pro Jahr hergestellt. Die vollständig alternierende Copolymerisation von Epoxiden und CO₂ war und ist ein intensiv beforschter Synthesepfad zu hochmolekularen Polycarbonaten als neuartigen Polymermaterialien. Derzeit wird ein Prozess zur Synthese von oligomeren Polyether-Polycarbonat-Polyolen aus Propylenoxid und CO₂ als Baueinheiten für die Herstellung von Polyurethan-Schäumen im Kilotonnenmaßstab von Covestro (vormals Bayer MaterialScience) im Chemiapark Dormagen industriell umgesetzt.^[9] Die Grundlagenforschung hat essentielle Informationen über die Beziehungen zwischen Katalyseverfahren, Reaktionstechnik und Produkteigenschaften geliefert und damit die Voraussetzungen für die Kommerzialisierung dieser Technologie geschaffen.^[10] Eine detaillierte Ökobilanzierung bestätigte, dass bei Nutzung des auf CO₂ basierenden Prozesses im Vergleich zum konven-



Sebastian Wesselbaum erhielt 2011 seinen M.Sc. in Chemie von der RWTH Aachen und forschte anschließend in der Arbeitsgruppe von Prof. Klankermayer und Prof. Leitner über die Entwicklung von Katalysatoren und Prozessschemata für die Nutzung von CO₂ in der Chemikalienherstellung. Seit 2015 arbeitet er bei der Evonik Resource Efficiency GmbH.



Kassem Beydoun erhielt seinen M.Sc. in Chemie 2009 von der Universität Rennes 1 in Frankreich. Für seinen Ph.D. trat er der Gruppe von Dr. Henri Doucet am Institut des Sciences Chimiques de Rennes bei und forschte auf dem Gebiet der Palladium-katalysierten C-H-Bindungsaktivierung zur Herstellung synthetischer Verbindungen und photochromer Materialien. Seit 2013 forscht er als Postdoktorand in der Gruppe von Prof. Klankermayer und Prof. Leitner über die Verwendung von CO₂ als C₁-Baustein.



Jürgen Klankermayer fertigte seine Diplom- (1999) und Doktorarbeit (2002) in metallorganischer Chemie an der Universität Regensburg unter Anleitung von Henri Brunner an. Anschließend war er Postdoktorand bei Duncan Carmichael und François Mathey an der École Polytechnique (Palaiseau, Frankreich) und dann bei John M. Brown an der University of Oxford. 2005 wechselte er an die RWTH Aachen, und seit 2009 ist er Junior-Professor für „Mechanismen in der Katalyse“ im Rahmen des Exzellenz-Clusters „Maßgeschneiderte Kraftstoffe aus Biomasse“.



Walter Leitner ist Professor für Technische Chemie und Petrochemie am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (ITMC) der RWTH Aachen University. Er ist ferner Externes Wissenschaftliches Mitglied des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr und Wissenschaftlicher Koordinator des Katalysezenentrums CAT, einer gemeinsamen Einrichtung der RWTH Aachen und der Firma Covestro. Sein Forschungsinteresse gilt der metallorganischen Katalyse, von ihren molekularen Grundlagen bis zu reaktionstechnischen Konzepten.

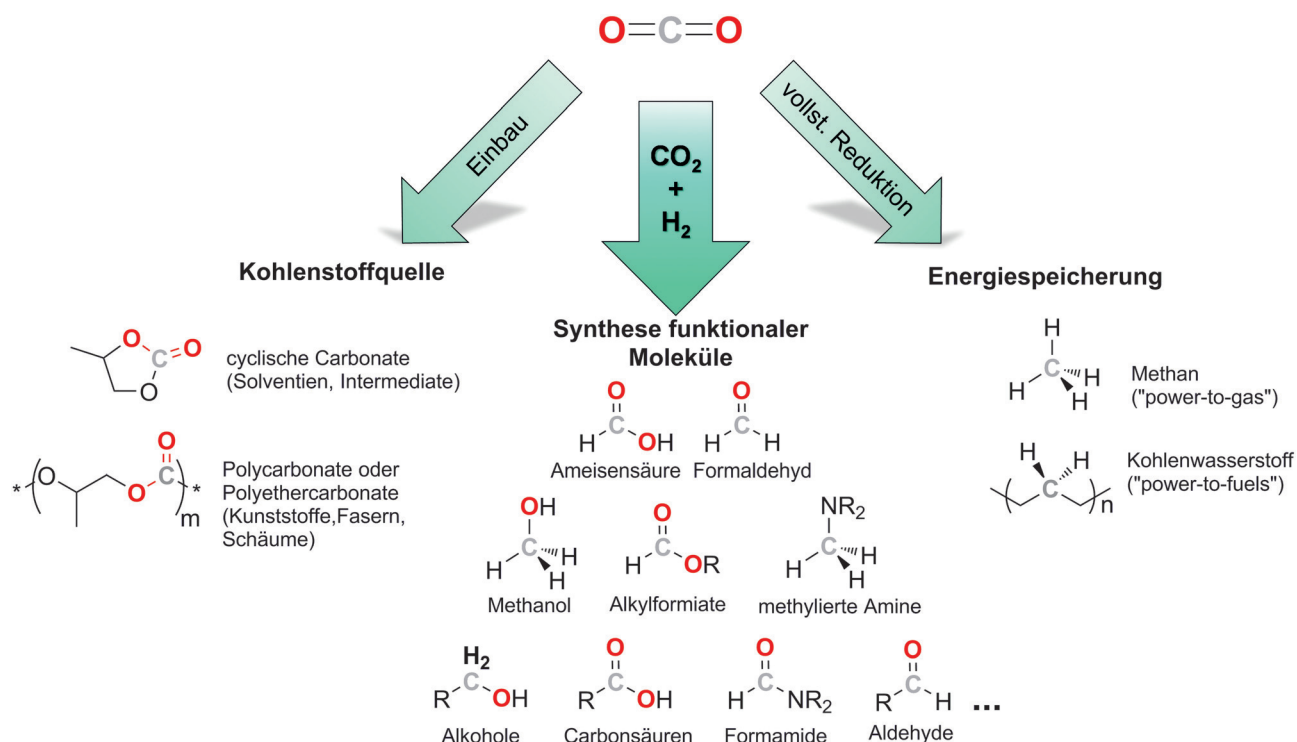


Abbildung 1. Illustrative Beispiele dafür, wie die Forschungsaktivitäten zur Nutzung von CO_2 als Kohlenstoffquelle an der Nahtstelle zwischen Stoff- und Energiewertschöpfungskette entsprechend der molekularen Transformationen eingeteilt werden können: Einbau des CO_2 -Moleküls ohne formale Reduktion (links), vollständige Reduktion von CO_2 zu Methan und gesättigten Kohlenwasserstoffen (rechts) sowie kombinierte Reduktion und Bindungsbildung mit großer Diversität (Mitte).

tionellen Produktionsverfahren der Kohlenstoff-Fußabdruck sowie der Verbrauch an fossilen Rohstoffen um etwa 10–20 % reduziert werden kann.^[11] Die Verbesserung der Nachhaltigkeitskriterien resultiert im Wesentlichen aus der Tatsache, dass durch den Einbau von CO_2 die benötigte Menge des aus der petrochemischen Produktion stammenden Epoxids gesenkt wird.

Die Hydrierung von CO_2 zu gesättigten Kohlenwasserstoffen wird derzeit intensiv im Rahmen von Konzepten zur Speicherung oder Nutzung fluktuierender Strommengen diskutiert, die bei der Energieerzeugung aus erneuerbaren Primärquellen wie Windenergie oder Photovoltaik anfallen.^[3c,5b,12] Elektrische Energie, die nicht verteilt oder gespeichert werden kann, soll dabei zur Elektrolyse von Wasser und mithin zur H_2 -Erzeugung eingesetzt werden. Verschiedene elektrochemische, photochemische und thermische Wasserspaltungstechnologien sind prinzipiell bekannt. Allerdings ist die Elektrolyse die einzige Methode, die derzeit in technischem Maßstab durchgeführt wird. Verfügbare Technologien, bei denen Photovoltaikzellen mit der Elektrolyse gekoppelt sind, weisen Energie-Wasserstoff-Effizienzen zwischen 5 und 20 % auf. Übersichten zur Wasserstoffherzeugung durch Wasserspaltung finden sich u. a. in den Beispielen im Literaturverzeichnis.^[13] Die vollständige Hydrierung von CO_2 zu Methan ist als Sabatier-Reaktion bekannt und als solche einer der historischen Meilensteine in der Entwicklung der Heterogenkatalyse mit Metallen. Im Zusammenhang mit den sogenannten „Power-to-Gas“-Konzepten wird diese Reaktion diskutiert, um die elektrische Energie aus nicht-fossilen

Energiequellen in Materialien zur chemischen Energiespeicherung umzuwandeln. Die katalytische Umwandlung von H_2 und CO_2 zu Methan eröffnet den Zugang zur vorhandenen Infrastruktur zur Speicherung, zum Transport und zur Nutzung von Erdgas. Wasserstoff und CO_2 können durch eine Kombination der reversen Wassergas-Shift(rWGS)-Reaktion und der Fischer-Tropsch-Synthese zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden. Obwohl sowohl Methan und gesättigte Kohlenwasserstoffe neben der Rückverstromung auch zu Heizzwecken oder als Treibstoffe genutzt werden können, wird nur die Route zu den Fischer-Tropsch-Produkten für gewöhnlich als „Power-to-Fuels“-Konzept (manchmal auch „Power-to-Liquids“) bezeichnet. Einige Pilot- und Demonstrationsanlagen werden derzeit zur Bewertung der für diese Konzepte verfügbaren Technologien betrieben.^[14] Dabei wurden bereits wertvolle Informationen über Herausforderungen der Aufskalierung und der nichtstationären Wasserspaltung gesammelt, was zu einer Reihe von Aktivitäten mit dem Ziel der Verbesserung oder der Entwicklung neuartiger Technologien auf diesem Gebiet geführt hat.

Während das Hauptziel der vollständigen Hydrierung von Kohlendioxid die intermediäre Speicherung von Energie aus nicht-fossilen Quellen in Form von Kohlenwasserstoffen als Energieträgern ist, eröffnet die Kombination von H_2 und CO_2 auch die Möglichkeit der Synthese funktionaler Moleküle, wodurch eine höherwertige Nutzung in der chemischen Wertschöpfungskette ermöglicht wird (Abbildung 1, Mitte). Wie in diesem Aufsatz gezeigt werden wird, kann dies effiziente Synthesepfade eröffnen, die in Einklang mit den

Im ersten Schritt wird Methanol mit CO in Gegenwart von NaOCH_3 als Katalysator carbonyliert. Im zweiten Schritt wird das gebildete Methylformiat in Gegenwart von Wasser im Überschuss zu Methanol und Ameisensäure hydrolysiert. Die Aufarbeitung ist komplex, da Ameisensäure ein hochsiedendes Azeotrop mit Wasser bildet (Sdp. 107.6°C , 22.4 Gew.-% Wasser). Andere weniger wichtige Herstellungsprozesse sind die Carbonylierung von Hydroxiden mit anschließender Ansäuerung der gebildeten Formiatsalze, die Hydrolyse von Formamiden oder die Bildung von Ameisensäure als Nebenprodukt der Essigsäure-Herstellung durch Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Daneben werden auch Prozesse für die Herstellung von Ameisensäure aus Biomasse vorgeschlagen, wobei in jüngerer Zeit Fu und Wasserscheid Polyoxometallate des Keggin-Typs verwenden,^[22] während Marsh et al.^[23] $\text{NaVO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ als Katalysator einsetzen.

Ameisensäure besitzt vielfältige Anwendungen basierend auf ihrer Azidität und ihren reduzierenden Eigenschaften. Die volumenmäßig größte Anwendung von Ameisensäure ist der Einsatz als Silage-Hilfsmittel. Ameisensäure fördert die Fermentation von Milchsäure und unterdrückt die Bildung von Buttersäure.^[19] Heutzutage wird dies hauptsächlich in Europa durchgeführt, aber es stellt auch einen wachsenden Markt in anderen Regionen dar.^[3c] Ein großer, potentieller Markt wurde wegen der Azidität von Ameisensäure für Stahlbeizen und Holzaufschlüsse vorhergesagt.^[19,24] In der Leder- und Textilindustrie wird Ameisensäure als starke Säure genutzt, die nach Verdampfen keine Rückstände hinterlässt. In der Gummiindustrie wird sie als Fällungsmittel eingesetzt. Etwa 10% der produzierten Ameisensäure werden zur Synthese organischer Chemikalien verwendet, beispielsweise für die Herstellung von Pharmazeutika, Pflanzenschutzmitteln oder Aspartam. Diverse Reaktionen mit Ameisensäure sind in der organischen Synthese bekannt, z.B. die Reduktion von Schiff-Basen, die Veresterung mit Alkoholen, die Bildung von Formamiden mit Aminen und die Carbonsäure-Synthese nach Koch (Ameisensäure als CO-Quelle), um nur einige zu nennen. Auch die Salze der Ameisensäure haben eine Reihe von Anwendungen: Aluminium- und Natriumsalze der Ameisensäure werden als Hilfsmittel in der Leder- und Textilindustrie verwendet.^[20] Natrium- und Kaliumsalze der Ameisensäure werden bei der Enteisung auf Flughäfen eingesetzt,^[3c] und Natriumformiat ist Ausgangsmaterial für die industrielle Herstellung von Natriumdithionit. Natriumformiat wird außerdem in Galvanisierbädern und in Foto-Fixierbädern verwendet. Calciumformiat kann im Bau als Zusatzstoff für Beton eingesetzt werden. Ammoniumformiat findet Verwendung als Silage-Hilfsmittel, bei der Herstellung von primären Aminen in der Leuckart-Reaktion und für die Reduktion funktioneller Gruppen mittels katalytischer Transferhydrierung.^[25]

Ameisensäure wird auch als Energieträger diskutiert. Die Entwicklung der direkten Ameisensäure-Brennstoffzellen (direct formic acid fuel cells, DFAFC) wurde für den Einsatz in kleinen, tragbaren Elektrogeräten vorgeschlagen.^[26] Ein weiteres Konzept, das bereits 1978 von Williams et al.^[27] diskutiert wurde und jüngst erhebliches Interesse fand, ist der Gebrauch von Ameisensäure als Wasserstoff-Speicher.^[28] Viele metallorganische Katalysatoren, die die Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure/Formiat katalysieren, sind aufgrund des Prinzips mikroskopischer Reversibilität auch dazu in der Lage, die Rückreaktion zu katalysieren, d.h. die selektive Dehydrierung/Decarboxylierung von Ameisensäure/Formiat zu CO_2 und H_2 (Abbildung 3). Während der Ameisensäure/Formiat-Zersetzung wurde in den zitierten Publikationen keine CO-Bildung beobachtet. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die mögliche Nutzung des generierten H_2 in Brennstoffzellen oder anderen CO-sensitiven Anwendungen.^[28f]

Obwohl die gravimetrische H_2 -Speicherkapazität von Ameisensäure mit 4.4 Gew.-% im Vergleich zu anderen Technologien^[28c] relativ gering ist, hat Ameisensäure den Vorteil, dass sie bei Raumtemperatur flüssig ist und so Transport, Lagerung und Tanken einfach sind. Dennoch muss die starke Korrosivität berücksichtigt werden, die spezielle Materialien erfordert [z.B. Stahl mit hohen Cr-, Ni- und Mo-Anteilen, spezielle nickelreiche Legierungen, Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylidenfluorid (PVDF)].^[19] Ebenso muss der Schmelzpunkt von 8.3°C bei Transport und Lagerung bedacht werden. Ameisensäure ist vollständig biologisch abbaubar und hat eine relativ geringe akute Toxizität.^[19] Ihre Gefährlichkeit resultiert hauptsächlich aus der ätzenden Wirkung auf Haut und Schleimhäute, was Sicherheitsmaßnahmen erfordert, um jeglichen Kontakt beim Umgang mit Ameisensäure zu vermeiden.

Hochkonzentrierte Ameisensäure zersetzt sich langsam zu Kohlenmonoxid und Wasser (Abbildung 3, Ameisensäure Decarbonylierung/Dehydratisierung). Die Zersetzungsrate ist stark abhängig von der Ameisensäurekonzentration und von der Temperatur.^[19] Daher müssen Lager- oder Trans-

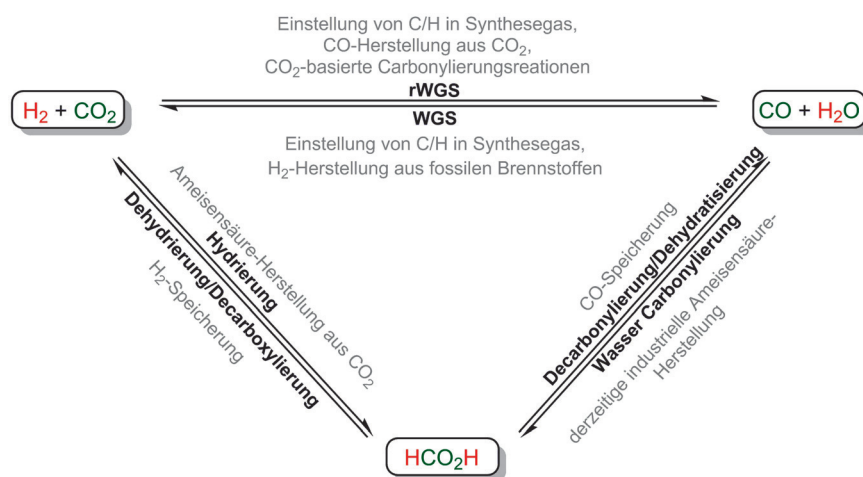


Abbildung 3. Das „Ameisensäure-Dreieck“ illustriert die Beziehungen zwischen Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Ameisensäure unter hydrierenden Bedingungen und ihre Anwendungen.

porttanks, die hochkonzentrierte Ameisensäure enthalten, gegen Hitze geschützt und belüftet sein. Andererseits eröffnet die selektive Zersetzung von Ameisensäure zu CO und Wasser die Möglichkeit, HCOOH als flüssige Lager- und Transportform von CO einzusetzen.^[29]

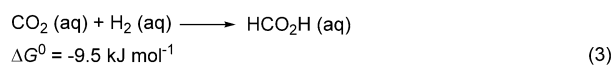
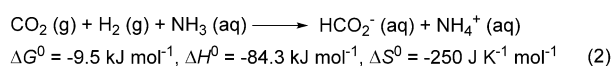
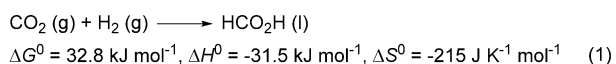
Im Gegensatz zur Nutzung von Ameisensäure als Wasserstoffspeichersystem hat die Nutzung von Ameisensäure als CO-Speichersystem weit weniger Aufmerksamkeit erhalten. Die gravimetrische CO-Speicherkapazität von Ameisensäure beträgt 60,8 Gew.-%, und die Toxizität von Ameisensäure ist weitaus geringer verglichen mit dem hochgiftigen CO.^[29] Die Decarbonylierung/Dehydratisierung von Ameisensäure zu CO wird beispielsweise durch Mineralsäuren, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Kohle und Zeolithe katalysiert.^[19,29,30] Die Kombination von CO₂-Hydrierung zu Ameisensäure mit der Decarbonylierung von Ameisensäure stellt eine indirekte, reverse Wassergas-Shift-Reaktion (indirekte rWGS) dar. In einem solchen Szenario könnte Ameisensäure aus CO₂ und H₂ hergestellt und später zersetzt werden, um CO nach Bedarf freizusetzen. Somit könnte Kohlenmonoxid in der viel sichereren Form als Ameisensäure gelagert und transportiert werden.

Die wechselseitige Umwandlung von CO₂/H₂, HCO₂H und CO/H₂O kann im „Ameisensäure-Dreieck“ dargestellt werden, das in Abbildung 3 zusammengefasst ist.

2.1.2. Katalytische Synthese von Ameisensäure und Formiat-salzen durch Hydrierung von CO₂

2.1.2.1. Thermodynamik und Kinetik der CO₂-Hydrierung zu Ameisensäure und Formiat-salzen

Die Thermodynamik der direkten Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure ist für die Entwicklung katalytischer, auf dieser Umsetzung basierender Prozesse eine große Herausforderung.^[6f,7a] Die Gasphasenreaktion von CO₂ und H₂ zu Ameisensäure ist exotherm, aber aufgrund des großen, unvorteilhaften Entropiebeitrages (44–55 kJ pro Mol Ameisensäure) stark endergon.^[21] Durch Wahl geeigneter basischer Additive und Reaktionsmedien kann die endergone Reaktion allerdings exergon gestaltet werden.^[6f,7a] Wenn die CO₂-Hydrierung in Gegenwart von Basen wie Ammoniak durchgeführt wird, kompensiert die exotherme Protonierung von Ammoniak durch die Ameisensäure den entropischen Beitrag und die Reaktion wird exergon [Schema 2, Gl. (2)]. Wenn die Reaktion in Wasser durchgeführt wird, führen Solvatisierungseffekte ebenfalls zu einer thermodynamischen Triebkraft [Schema 2, Gl. (3)].^[31]



Schema 2. Einfluss von Reaktionsmedien auf die Thermodynamik der CO₂-Hydrierung zu Ameisensäure.

Als Folge dieser thermodynamischen Grenzbedingungen wurden die meisten CO₂-Hydrierungen zu Ameisensäure in Gegenwart einer Base durchgeführt.^[6f,7a,e,32] Der Gebrauch tertiärer Amine wie Triethylamin (NEt₃) führt zu Ameisensäure-Amin-Addukten, die häufig in nicht-äquimolarer Zusammensetzung Azeotrope bilden. Mit primären Aminen und anorganischen Basen wie KOH oder Na₂CO₃ werden Formiat-salze gebildet. Eine große Herausforderung für die industrielle Anwendung dieser Transformation ist die Entwicklung einer effizienten Aufarbeitung, um den metallorganischen Katalysator zurückzugewinnen, während die Rückreaktion vermieden und die reine Ameisensäure von den entstandenen Salzen oder Addukten getrennt wird.^[21]

Viele Katalysatoren wurden in den letzten Jahrzehnten entwickelt, um die Aktivierungsbarrieren dieser einfach erscheinenden CO₂-Hydrierung zu überwinden, und eine Reihe unterschiedlicher Strukturen zeigen bereits unter milden Reaktionsbedingungen bemerkenswert hohe Aktivitäten. Die Katalysator-Typen und Details der entsprechenden Mechanismen wurden in umfassenden Übersichtsartikeln beschrieben.^[6f,g,7a,e,17b,32,33] Dieser Abschnitt wird sich daher hauptsächlich auf ausgewählte Meilensteine in der Katalysatorentwicklung konzentrieren (hohe „turnover number“: TON und/oder hohe „turnover frequency“: TOF, Reaktionsmedien, milde Reaktionsbedingungen, unedle Metallkatalysatoren, reversible Systeme für die Wasserstoffspeicherung) und im Besonderen auch auf Entwicklungen zu Aufarbeitungsstrategien (Reaktionen in Abwesenheit von Basen, immobilisierte Katalysatoren, Prozesskonzepte) eingehen.

2.1.2.2. Meilensteine in der Katalysatorentwicklung für CO₂-Hydrierung zu Ameisensäure und Formiat-salzen

Katalysatoren mit hoher TON und TOF in Abwesenheit von Basen

Farlow und Adkins entdeckten bemerkenswerterweise die Bildung von Ameisensäure aus H₂ und CO₂ im Jahr 1935 durch Nutzen eines heterogenen Raney-Nickel-Katalysators.^[34] Seitdem wurden nur wenige Studien zu heterogenen Katalysatoren für diese Reaktion veröffentlicht. Ruthenium auf Al₂O₃ (2,0 Gew.-%) ist als Katalysator bei 80 °C aktiv, lieferte aber nur TONs von bis zu 120.^[35] Kürzlich zeigten Preti et al., dass CO₂ solvensfrei in reinem NEt₃ unter Nutzung eines Titandioxid-geträgerten Goldkatalysators hydriert werden kann.^[36] Der Katalysator ist gegenüber CO stabil und für 37 Tage aktiv, was zu einer Gesamt-TON von 18040 führt. In einem jüngst erschienenen Patent der BASF wird ein Prozess beschrieben, der diesen Goldkatalysator nutzt.^[37] Im Allgemeinen blieben die Aktivitäten heterogener Katalysatoren bisher moderat und metallorganische Katalysatoren liefern vielfach weitaus bessere Kennzahlen. Eine Strategie, die Vorteile metallorganischer und heterogener Katalysatoren zu kombinieren, ist die Immobilisierung metallorganischer Katalysatoren die im Abschnitt „Aufarbeitung“ behandelt wird.

Die CO₂-Hydrierung zu Ameisensäure mit homogenen Katalysatoren wurde erstmals 1976 von Inoue et al. beschrieben.^[38] Pd-, Ni-, Rh-, Ru- und Ir-Komplexe modifiziert mit ein- oder zweizähligen Phosphanliganden wurden ge-

testet, und die Forscher gaben an, dass „Komplexe der meisten Gruppe-VIII-Übergangsmetalle als Katalysator-komponente genutzt werden können.“ Die höchste TON von 87 wurde mit $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_4]$ in Anwesenheit von NEt_3 als Base unter milden Bedingungen (ca. 25 °C, 25 bar, 25 bar H_2) erzielt.^[38] Dieser bahnbrechenden Arbeit folgend zeigten viele Studien mit Metallkatalysatoren der Platin-Gruppe eine bemerkenswert hohe Produktivität, in einzelnen Fällen bis zu mehreren Millionen Moleküle Ameisensäure pro Metallzentrum mit mehrere zehntausend Zyklen pro Stunde. Systeme, die in Anwesenheit von Basen operieren, werden in diesem Abschnitt behandelt (Tabelle 1), gefolgt von unedlen Metallkatalysatoren und Systemen, die in Anwesenheit von Basen arbeiten.

In den frühen 1990er Jahren führten die Arbeiten der Gruppe von Leitner zu einer erheblich verbesserten Katalysatoreffizienz und gaben Aufschluss über Prinzipien der Gestaltung effizienter Katalysatorsysteme.^[61] Ein erheblicher Fortschritt wurde 1992 durch Verwendung eines in situ gebildeten Katalysators aus $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$ (cod = Cyclooctadien) und dem zweizähligen Liganden dppb (1,4-Bis(diphenylphosphino)butan) erzielt. In DMSO wurde eine TON von 1150 in Anwesenheit von NEt_3 und unter milden Reaktionsbedingungen (ca. 25 °C, 20 bar CO_2 , 20 bar H_2) erzielt.^[39] Es konnte gezeigt werden, dass die Konzentration der Base der limitierende Faktor für die Ameisensäureausbeute war, u. a. da sie die maximale Gleichgewichtskonzentration durch Bildung eines azeotropen 5:2-Addukts in diesem Medium festlegt. Die Bildung von Ameisensäure wurde auch in Abwesenheit von Basen beobachtet, jedoch war die TON des Katalysators unter diesen Bedingungen zwei Größenordnungen kleiner. Mit dem in situ gebildeten System $[\{\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-H})\}_4]/\text{dppb}$ konnte eine TON von über 2000 und eine TOF von 375 h^{-1} in DMSO/NEt_3 ^[28b] erhalten werden. Mit dem isolier-

ten Komplex $[\text{Rh}(\text{hfacac})(\text{dcpb})]$ (hfacac = Hexafluoracetylacetonat, dcpb = $\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PCy}_2$) als Katalysator konnte die TOF auf bis zu 1335 h^{-1} in diesem Medium gesteigert werden.^[40]

Im Jahr 1993 berichtete die gleiche Gruppe erstmals über die effiziente CO_2 -Hydrierung in wässrigem Medium.^[41] Mit $[\text{RhCl}(\text{TPPTS})_3]$ (TPPTS = Tris(*m*-sulfonatophenyl)phosphan) wurde in Gegenwart des wasserlöslichen Amins HNMe_2 unter milden Bedingungen (RT, 20 bar CO_2 , 20 bar H_2) eine TON von 3439 erreicht. *N,N*-Dimethylformamid bildete sich unter diesen milden Bedingungen nicht. Später wurde gezeigt, dass eine TOF von 1364 h^{-1} bei Raumtemperatur und von 7260 h^{-1} bei 81 °C erzielt werden kann.^[42] In diesem Medium sind auch höhere Temperaturen möglich ohne zu viel von der Gleichgewichtskonzentration einzubüßen, da das Ammoniumsalz in Wasser eine höhere Stabilität aufweist. Darüber hinaus konnten auch wässrige Lösungen von Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA) und Triethanolamin (TEA) als basische Reaktionsmedien eingesetzt werden und ergaben eine TOF von 98 h^{-1} , 48 h^{-1} bzw. 22 h^{-1} .^[42] Diese Medien sind von besonderem Interesse, da wässrige Lösungen dieser Amine zur Rauchgaswäsche von CO_2 genutzt werden. Tatsächlich konnte Ameisensäure mit einer TOF von 35 h^{-1} aus einer $\text{H}_2\text{O}/\text{MEA}$ -Lösung, gesättigt mit CO_2 , bei geringem Druck von nur 20 bar H_2 und Raumtemperatur erhalten werden, ohne zusätzliches CO_2 zuzufügen. Der direkte Gebrauch CO_2 -gesättigter Waschlösungen als Rohstoff bietet sicherlich noch Potenzial für weitere Untersuchungen.

Jessop, Ikariya und Noyori stellten im Jahr 1994 überkritisches CO_2 (scCO_2) als Reaktionsmedium für die CO_2 -Hydrierung zu Ameisensäure vor.^[42] Mit den scCO_2 -löslichen Katalysatoren $[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_4]$ und $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ wurden in Anwesenheit von NEt_3 bei 50 °C und 205 bar TOFs von bis zu

Tabelle 1: Ausgewählte Edelmetall-Katalysatoren für die CO_2 -Hydrierung zu Ameisensäure in Anwesenheit von Basen.

Eintrag	Katalysator	Additiv	T [°C]	$p_{\text{H}_2}/p_{\text{CO}_2}$ [bar/bar]	t [h]	TOF [h^{-1}]	TON	Lit.
1	$[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$	NEt_3	RT	25/25	20	4	87	[38]
2	$[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2] + \text{dppb}$	NEt_3	RT	20/20	22	52	1150	[39]
3	$[\text{RhCl}(\text{TPPTS})_3]$	HNMe_2	RT	20/20	12	287	3439	[41]
4	$[\{\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-H})\}_4] + \text{dppb}$	NEt_3	RT	20/20	18	122	2198	[28b]
5	$[\text{Rh}(\text{hfacac})(\text{dcpb})]$	NEt_3	RT	20/20	–	1335	–	[40]
6	$[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_4]$	NEt_3	50	85/120	1	1400	1400	[42]
7	$[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$	NEt_3	50	85/120	47	153	7200	[42]
8	$[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_4]$	NEt_3 , MeOH	50	85/125	0.5	>4000	>2000	[43]
9	$[\text{RuCl}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{PMe}_3)_4]$	NEt_3 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$	50	70/120	0.3	95 000	32 000	[44]
10	$[\text{RhCl}(\text{TPPTS})_3]$	HNMe_2	81	20/20	0.5	7260	3630	[42]
11	$[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$	NaHCO_3	80	60/na	–	807	–	[54]
12	$[\{\text{RuCl}_2(\text{TPPSM})_2\}_2]$	NaHCO_3	80	60/35	–	9600	–	[46]
13	$[\text{IrCp}^*\text{Cl}(\text{dhpt})\text{Cl}]$	KOH	120	30/30	–	42 000	–	[48]
14	$[\text{IrCp}^*\text{Cl}(\text{dhpt})\text{Cl}]$	KOH	60	0.5/0.5	–	33	–	[48]
15	$[\text{IrH}_3(\text{PNP})]$	KOH	120	30/30	48	73 000	350 000	[49]
16	$[\text{IrH}_3(\text{PNP})]$	KOH	200	25/25	2	150 000	300 000	[49]
17	$[\text{IrI}_2(\text{AcO})(\text{bis-NHC})]$	KOH	200	30/30	75	2533	190 000	[50]
18	$[\text{IrH}_2(\text{CO}_2\text{H})(\text{PNP})]$	KOH	185	28/28	24	14 500	348 000	[51]
19	$[\{\text{IrCp}^*(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{thbpym})]$	KOH	25	0.5/0.5	1	64	–	[28j]
20	$[\text{RuCl}(\text{H})(\text{CO})(\text{PNP})]$	DBU	120	30/10	–	150 000	–	[28m]
21	$[\text{RuCl}(\text{H})(\text{CO})(\text{PNP})]$	DBU	65	2.5/2.5	–	7900	–	[28m]

1400 h⁻¹ und TONs von bis zu 7200 erreicht. Die zu dieser Zeit bemerkenswerten Aktivitäten wurden auf die hohe Mischbarkeit von scCO₂ und H₂ und auf die reduzierten Stofftransportlimitierungen in diesem Medium zurückgeführt. Die TONs und TOFs konnten noch weiter gesteigert werden, indem Additive wie Wasser, Methanol und DMSO verwendet wurden.^[43] TOFs im Bereich von 4000 h⁻¹ konnten in Gegenwart von Methanol oder DMSO unter Bedingungen erhalten werden, in denen eine einzige homogene Phase zu Beginn der Reaktion vorlag und eine zweite Phase während der Reaktion von der produzierten Ameisensäure bzw. dem Aminaddukt gebildet wurde. Die Additive wurden als eine Art Cosolventien diskutiert, welche die Katalysatorlöslichkeit in der überkritischen Phase erhöhen und/oder welche am Mechanismus beteiligt sind, indem sie Wasserstoffbrücken während der CO₂-Insertion bilden. Im Jahr 2002 veröffentlichte die Gruppe von Jessop eine ausführliche Studie über den Einsatz von Additiven in der Hydrierung von scCO₂ mit [RuCl(O₂CCH₃)(PMe₃)₄].^[44] In Gegenwart von NEt₃ als Base und mit Pentafluorphenol als saurem Alkoholzusatz wurde eine TOF von 95 000 h⁻¹ erzielt. Mittels In-situ-NMR-Spektroskopie konnten die Autoren zeigen, dass der Alkoholzusatz die Bildung einer kationischen Spezies aus der Katalysatorvorstufe begünstigt. Die Ergebnisse stützten die Rolle des Alkohols als Wasserstoffbrücken- und/oder Protonen-Donor. Sicherlich ist die kombinierte Funktion von scCO₂ als Rohstoff und als Reaktionsmedium ein vielversprechender Ansatz, jedoch sind die Reaktionsbedingungen aufgrund des erforderlichen hohen Drucks deutlich anspruchsvoller im Vergleich mit den milden Reaktionsbedingungen, die für die Rh-katalysierten Reaktionen in konventionellen organischen Lösungsmitteln oder Wasser verwendet werden können.

Im Jahr 2000 berichteten Laurenczy, Jó et al. von der CO₂-Hydrierung in wässrigen Lösungen alkalischer Hydrogencarbonate.^[45] Mit dem wasserlöslichen Katalysator [RuCl₂(PTA)₄] (PTA = 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan) und einem optimalen Verhältnis von 10 % HCO₃⁻/90 % CO₂ (pH 5.86) konnte eine maximale TOF von 807 h⁻¹ erzielt werden. Die Autoren folgerten aus Kinetikmessungen, dass HCO₃⁻ das eigentliche Substrat ist, das unter diesen Bedingungen hydriert wird. TOFs in der Höhe von 9600 h⁻¹ wurden von der gleichen Gruppe erhalten, indem sie [(RuCl₂(TPPMS)₂)]₂ (TPPMS = monosulfoniertes Triphenylphosphan) als Katalysator in 0.3 M NaHCO₃-Lösung bei 80 °C und 95 bar Gesamtdruck einsetzten.^[46]

Im Jahr 2004 stellten Himeda et al. Iridium-Halbsandwichkomplexe mit Cp^{*}-(Cp^{*} = 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl) und N-Donor-Liganden für die CO₂-Hydrierung in wässrigen KOH-Lösungen vor.^[47] Mit [IrCp^{*}Cl(dhpt)]Cl (dhpt = 4,7-Dihydroxy-1,10-phenanthrolin) konnte eine TOF von 23 000 h⁻¹ bei 120 °C und 60 bar in der CO₂-Hydrierung mit molekularem Wasserstoff erreicht werden. Die hohe Aktivität wurde der Bildung eines stark elektronenschiebenden Oxyanions zugeschrieben, das durch Deprotonierung der zwei Hydroxysubstituenten im dhpt-Liganden entsteht. Die Deprotonierung des Liganden erhöht außerdem die Wasserlöslichkeit des Katalysators. Sowohl ein hoher Aktivitätsverlust als auch ein Ausfallen des Katalysators wurde bei Protonierung des Liganden beobachtet. Interessanter-

weise arbeitete dieser Katalysator auch unter Atmosphärendruck (1 atm) bei 80 °C und ergab eine TON von 800 und eine TOF von 35 h⁻¹. Im Jahr 2007 berichteten dieselben Autoren unter Nutzung des gleichen Katalysators von einer verbesserten TON von 190 000 und TOF von 42 000 h⁻¹.^[48] Mit dem leicht veränderten Komplex [IrCp^{*}Cl(4dhbp)]Cl (4dhbp = 4,4'-Dihydroxy-2,2'-bipyridin) wurde eine TON von 222 000 und eine TOF von 33 000 h⁻¹ erhalten. Im Jahr 2012 entwickelte die gleiche Gruppe den zweikernigen Ir-Komplex [[IrCp^{*}(H₂O)]₂(thbpym)] mit dem verbrückenden Bipyrimidinliganden (thbpym = 4,4',6,6'-Tetrahydroxy-2,2'-bipyrimidin).^[28] Dieser Katalysator zeigte eine hohe TOF von 53 800 h⁻¹ und eine TON von 153 000 bei im Vergleich zum vorherigen System milderen Reaktionsbedingungen (40–50 bar, 50–80 °C). Selbst bei Atmosphärendruck und -temperatur (1 atm, 25 °C) konnte eine TOF von 64 h⁻¹ und eine TON von 7200 erzielt werden.

Im Jahr 2009 stellte die Forschungsgruppe von Nozaki einen bemerkenswerten Meilenstein im Hinblick auf TON und TOF auf, indem sie Ir^{III}-PNP-Pincerkomplexe für die CO₂-Hydrierung in wässrigen KOH-Lösungen einsetzten.^[49] Mit [IrH₃(PNP)] (PNP = 2,6-(CH₂PtPr₂)₂C₅H₃N) wurde eine maximale TOF von 150 000 h⁻¹ bei 200 °C erhalten. Eine maximale TON von 350 000 wurde nach 48 h bei 120 °C erzielt, was einer Formiatkonzentration von ca. 0.7 mol L⁻¹ entspricht. Im Jahr 2011 zeigten Azua et al., dass Komplexe der Art [IrI₂(AcO)(bis-NHC)] mit NHC-Liganden, die Sulfonat-Substituenten enthalten, unter ähnlichen Bedingungen zu hohen TONs von bis zu 190 000 führen, was einer Formiatkonzentration von 0.4 mol L⁻¹ entspricht.^[50] Mit diesem Komplex war auch die Transferhydrierung von CO₂ mit iPrOH mit einer TON von 2700 möglich. Im gleichen Jahr berichteten Carbtrey und Harzari über den luftstabilen und wasserlöslichen Formiatkomplex [IrH₂(CO₂H)(PNP)] (PNP = HN(iPr₂PC₂H₄)₂), der ein hochaktiver Katalysator für die CO₂-Hydrierung in wässriger KOH-Lösung ist.^[51] TONs von bis zu 348 000 (entsprechend einer Formiatkonzentration von 0.7 mol L⁻¹) und TOFs von bis zu 18 780 h⁻¹ konnten erzielt werden, wenngleich bei noch höheren Temperaturen von 185 °C. Es konnte gezeigt werden, dass die Wasserstoffbrückendonorwechselwirkung zwischen dem PNP-Liganden und dem Formiat die CO₂-Insertion in das Ir^{III}-Hydrid erleichtert. Iridiumkomplexe mit N-Donorliganden sind auch sehr aktive Katalysatoren für die Hydrosilylierung von CO₂.^[52]

Kürzlich berichteten Pidko et al. von den bislang höchsten erhaltenen TONs und TOFs.^[28m,53] Sie setzten den Ru-PNP-Komplex [RuCl(H)(CO)(PNP)] (PNP = 2,6-(CH₂PtBu₂)₂C₅H₃N) ein, der dem für die CO₂-Hydrierung verwendeten Ir-PNP-Komplex von Nozaki et al. ähnelt, aber in einem organischen Medium bestehend aus Dimethylformamid als Lösungsmittel und DBU als Aminbase. Bei 40 bar und 120 °C konnte eine herausragende TOF von 1 100 000 h⁻¹ erhalten werden, die zu einer Formiatkonzentration von 1.2 mol L⁻¹ führt. Bei einem Gesamtdruck von nur 5 bar und einer Reaktionstemperatur von 90 °C wurde noch eine TOF von 60 000 h⁻¹ erzielt, die bei einer Temperatur von 65 °C merklich auf 7900 h⁻¹ sank.

Katalysatoren auf Basis von nicht-Edelmetallen

Die Produktivitäten, die heute mit Metallkatalysatoren der Platingruppe in der Ameisensäuresynthese aus CO_2 und H_2 erreicht werden können, liegen in dem Bereich ähnlicher Metallkatalysatoren, die in großtechnischen Industrieprozessen wie der Essigsäurehydrierung oder der Hydroformylierung Verwendung finden. Eine effiziente Abtrennung und die Rezyklisierung dieser Übergangsmetallkatalysatoren für die kontinuierliche oder quasi-kontinuierliche Reaktionsführung ist für mögliche industrielle Anwendungen unerlässlich, wie im weiteren Verlauf diskutiert wird. Eine andere Richtung ist die Entwicklung von Katalysatoren, die auf kostengünstigen und gut verfügbaren unedlen Metallen basieren. Insbesondere gilt dies für Anwendungen, in denen der Verlust des Katalysators schwer zu verhindern ist, wie etwa bei H_2 -Speichersystemen im Mobilitätssektor. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Leistung repräsentativer Katalysatoren, die auf Übergangsmetallen der ersten Reihe im Periodensystem basieren.

Tatsächlich verwendeten Inoue et al. $[\text{Ni}(\text{dppe})_2]$ ($\text{dppe} = 1,2\text{-Bis(diphenylphosphino)ethan}$) bereits in ihrer wegweisenden Arbeit von 1976.^[38] In Anwesenheit von NEt_3 als Aminbase wurde eine TON von 7 nach 20 Stunden erzielt. Dies klingt nicht nach besonders viel, aber diese TON wurde unter Verwendung milder Reaktionsbedingungen erreicht (ca. 25°C , 25 bar H_2 , 25 bar CO_2). Im Jahr 2003 verwendete die Gruppe von Jessop eine Methode zum Hochdurchsatz-Screening unter hohem Druck, um katalytisch aktive Kombinationen von Metallvorstufen und Liganden unter standardisierten Bedingungen zu identifizieren.^[55] Eine Reihe von Metallsalzen, die nicht der Platingruppe entstammen, waren aktiv, darunter z. B. Co-, Cr-, Fe-, In-, Mo-, Nb-, Ni- und W-Salze. In Anwesenheit von DBU, 100 bar Gesamtdruck und 50°C waren $\text{NiCl}_2/\text{dcpe}$ ($\text{dcpe} = \text{C}_2\text{H}_5\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PC}_2\text{H}_5$) (TON = 117, TOF = 16 h^{-1}), $\text{FeCl}_3/\text{dcpe}$ (TON = 113, TOF = 15 h^{-1}) und $\text{MoCl}_3/\text{dcpe}$ (TON = 63, TOF = 8 h^{-1}) die aktivsten Kombinationen. Wurden höhere Gesamtdrucke von 200 bar verwendet, konnte eine TON von 4400 mit $[\text{NiCl}_2(\text{dcpe})]$ erreicht werden.

Im Jahr 2010 zeigten Beller, Laurenczy, Dyson et al. in einer gemeinsamen Arbeit, dass der in situ gebildete Fe-Katalysator $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2/\text{PP}_3$ ($\text{PP}_3 = \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) in der Hydrierung von Natriumhydrogencarbonat zu Natriumformiat mit einer TON von 660 aktiv ist, entsprechend einem Umsatz

von 88 % in Abwesenheit von CO_2 (80°C , 60 bar H_2).^[56] Der Katalysator war auch in der CO_2 -Hydrierung zu Alkylformiaten und Formamiden aktiv (siehe unten). Ausbeuten der CO_2 -Hydrierung zu Ameisensäure/Amin-Addukten oder Formiaten wurden nicht berichtet. Interessanterweise zeigte $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ nur in Kombination mit dem vierzähligen Liganden PP_3 Aktivität, während mit allen anderen getesteten Liganden keine aktiven Komplexe gebildet wurden.

Mit einem modifizierten vierzähligen Liganden $\text{P}_4 = \text{Tris}[(2\text{-diphenylphosphino)phenyl}] \text{phosphan}$ konnte die Leistung des Eisenkatalysators weiter verbessert werden.^[57] In der Hydrierung von Hydrogencarbonat in methanolischer Lösung konnte eine sehr hohe TON von 7546 (Ausbeute = 77 %) und TOF von 337 h^{-1} unter Verwendung des luftstabilen Katalysators $[\text{FeF}(\text{P}_4)][\text{BF}_4]$ in Abwesenheit von CO_2 -Druck erreicht werden (100°C , 60 bar H_2 bei RT). Der Katalysator konnte auch die Hydrierung von CO_2 in methanolischer Lösung zu Ameisensäure, Methylformiat und Formamiden katalysieren (siehe unten). In Anwesenheit von Wasser und NEt_3 in Methanol konnte Ameisensäure mit einer TON von 1897 nach 20 h gebildet werden (100°C , 60 bar Gesamtdruck bei RT).

Mehrzählige Liganden scheinen besonders gut für die Aktivität der Eisenkatalysatoren geeignet zu sein. Im Jahr 2011 berichtete Milsteins Gruppe von einem Eisen-Pincer-Komplex für die CO_2 -Hydrierung zu Natriumformiat.^[58] Unter Verwendung des Eisen(II)-Pincer-Komplexes $[\text{FeH}_2(\text{CO})(t\text{Bu-PNP})]$ (analog zu Nozakis hoch aktivem Ir-PNP-Komplex) konnte eine TOF von 156 h^{-1} und eine TON von 788 unter relativ milden Reaktionsbedingungen erreicht werden (80°C , 10 bar Gesamtdruck bei RT). Des Weiteren wurde für die Hydrierung von Natriumhydrogencarbonat zu Natriumformiat unter Verwendung des gleichen Katalysators unter ähnlichen Reaktionsbedingungen, aber in Abwesenheit von CO_2 eine TON von 320 (Ausbeute 32 %) beobachtet. In einem 2013 veröffentlichten Patent beschrieb die BASF die Verwendung von $\text{FeCl}_2/1,2\text{-Bis(didodecylphosphino)ethan}$ ($\text{FeCl}_2/\text{ddpe}$) als Katalysator für die CO_2 -Hydrierung in Methanol als Lösungsmittel und in Anwesenheit von $\text{N}(\text{Hex})_3$ als Amin. Bei 70°C und 125 bar wurde eine TOF von 88 h^{-1} erhalten.^[59]

Im Jahr 2012 berichtete die Gruppe von Beller, dass der Cobaltkatalysator $\text{Co}(\text{BF}_4)_2/\text{PP}_3$ ($\text{PP}_3 = \text{Tris}[2\text{-(diphenylphosphino)ethyl}] \text{phosphan}$ oder Tetraphos) ähnliche Aktivitäten zu den zuvor beschriebenen Eisensystemen unter ver-

Tabelle 2: Ausgewählte Nicht-Edelmetall-Katalysatoren für die CO_2 -Hydrierung zu Ameisensäure in Anwesenheit einer Base.

Eintrag	Katalysator	Additiv	T [$^\circ\text{C}$]	$p_{\text{H}_2}/p_{\text{CO}_2}$ [bar/bar]	t [h]	TOF [h^{-1}]	TON	Lit.
1	$[\text{Ni}(\text{dppe})_2]$	NEt_3	RT	25/25	20	0.35	7	[38]
2	$\text{NiCl}_2/\text{dcpe}$	DBU	50	40/160	216	20	4400	[55]
3	$\text{FeCl}_3/\text{dcpe}$	DBU	50	40/60	7.5	15	113	[55]
4	$\text{MoCl}_3/\text{dcpe}$	DBU	50	40/60	7.5	8	63	[55]
5	$[\text{Fe}(\text{H})_2(\text{CO})(t\text{Bu-PNP})]$	NaOH	80	6.66/3.33	5	156	788	[58]
6	$[\text{FeF}(\text{L})]\text{BF}_4$	$\text{NEt}_3, \text{H}_2\text{O}$	100	30/30	20	95	1897	[57]
7	$[\text{CoCp}^*(\text{L})(4\text{dhbp})]^{n+}$	NaHCO_3	100	20/20	1	39	39	[61]
8	$[\text{Co}(\text{dmpe})_2\text{H}]$	Verkades Base	RT	10/10	–	74 000	–	[62]
9	$[\text{Co}(\text{dmpe})_2\text{H}]$	DBU	RT	20/20	–	220	–	[63]
10	$\text{FeCl}_2/\text{ddpe}$	$\text{N}(\text{Hex})_3$	70	80/28	1	88	88	[59]

gleichbaren Bedingungen zeigte.^[60] Die Cobaltsalze $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ (acac = Acetylacetonat), $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ und CoCl_2 ergaben ähnliche Resultate in Kombination mit PP_3 . Durch Verringerung der Katalysatorkonzentration und Erhöhung der Temperatur auf 120°C konnten TONs von bis zu 3877 (Ausbeute 71 %) und TOFs von bis zu 194 h^{-1} erzielt werden. Der Katalysator konnte in der CO_2 -Hydrierung zu Alkylformiaten und Formamiden (siehe unten), aber nicht in der CO_2 -Hydrierung zu Ameisensäure/Amin-Addukten oder Formitsalzen verwendet werden. Erneut wurde die Aktivität nur mit dem PP_3 -Liganden erreicht.

Kurz danach berichteten Muckerman, Himeda, Fujita und Mitarbeiter über das Cobalt-Analogon ihres zuvor beschriebenen $\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}$ -Katalysators $[\text{CoCp}^*(\text{H}_2\text{O})(4\text{dhbp})]^{2+}$ (4dhbp = 4,4'-Dihydroxyl-2,2'-bipyridin).^[61] In einer wässrigen Hydrogencarbonatlösung konnte CO_2 mit einer TOF von 39 h^{-1} bei 100°C und 80 bar Gesamtdruck hydriert werden. Im gleichen Jahr entwickelten Jeletic et al. ein hoch aktives, auf Cobalt basierendes Katalysatorsystem für die Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure in THF in Anwesenheit von Aminen.^[62] Unter Verwendung von $[\text{Co}(\text{dmpe})_2\text{H}]$ (dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan) konnte eine hervorragende TOF von 74000 h^{-1} unter milden Reaktionsbedingungen (RT, 20 bar Gesamtdruck) erzielt werden. Allerdings wurde diese Aktivität nur bei Verwendung einer sehr starken und sehr teuren Amin-Base („Verkades Base“) erreicht. Mit diesem System konnte sogar unter Atmosphärendruck und Raumtemperatur eine TOF von 3400 h^{-1} und eine TON von 2000 erhalten werden. Unter Verwendung von DBU als Base wurde noch immer eine TOF von 220 h^{-1} bei Raumtemperatur und 40 bar Gesamtdruck erzielt.^[63] In Anwesenheit der schwächeren Base NEt_3 konnte keine Reaktion beobachtet werden. Die Autoren schlugen vor, dass die hohe Basizität gebraucht wird, um den $[\text{Co}(\text{dmpe})_2\text{H}]$ -Komplex durch Deprotonierung des Intermediats $[\text{Co}(\text{dmpe})_2(\text{H})_2]^+$ zu regenerieren.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Verwendung von Übergangsmetallen der ersten Reihe nun möglich ist, auch wenn TON- und TOF-Werte typischerweise ein bis zwei Größenordnungen unterhalb der besten Systeme der Platin-Gruppe liegen (vgl. Tabelle 1 und Tabelle 2). Eine Modifikation der Ligandenstruktur lässt eine Verbesserung der Katalysatorleistung erwarten, wobei die spezifischen koordinationschemischen Eigenschaften dieser Metalle berücksichtigt werden müssen. Daher müssen die Preise der Liganden in Kombination mit den Metallkatalysatoren berücksichtigt werden, wenn Systeme auf Basis verschiedener Metalle verglichen werden. Der Ligandenpreis kann einen signifikanten Anteil zum Gesamtpreis des metallorganischen Katalysators beitragen, abhängig von der Komplexität und dem erforderlichen Synthesaufwand. Es muss außerdem berücksichtigt werden, dass auch Metalle der dritten Reihe einen signifikanten Umwelteinfluss haben können (z. B. hohe akute und hohe chronische Wassertoxizität laut GHS-Sicherheitsdatenblatt von CoCl_2 und CoCO_3). Daher müssen auch für diese Katalysatoren Prozessschemata entwickelt werden, welche die Freisetzung des Metalls in die Umwelt verhindern.

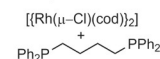
Katalysatorsysteme zur reversiblen Wasserstoffspeicherung

Während die mögliche industrielle Implementierung von CO_2 und H_2 für die Produktion von Ameisensäure und ihren Derivaten als Chemieprodukte prinzipiell auf Basis der Rohstoffkosten und Prozessschemata evaluiert werden kann, ist die Analyse mit Blick auf die Verwendung von Ameisensäure als Wasserstoffträger komplexer und hängt stark von Faktoren wie dem Anwendungsbereich, Infrastruktur usw. ab. Eine generelle Voraussetzung ist jedoch das Design eines Systems oder eines Device, welches reversibel über einen katalytischen Prozess beladen und entladen werden kann. Obwohl das Konzept der Wasserstoffspeicherung eine Reihe von Arbeiten motiviert hat, um hocheffiziente Katalysatoren für die CO_2 -Hydrierung zu Ameisensäure/Formiaten oder für die Zersetzung von Ameisensäure/Formiaten für die H_2 -Erzeugung zu entwickeln, werden die beiden Reaktionen in den meisten Studien getrennt voneinander untersucht. In diesem Abschnitt werden nur die effizientesten Systeme hervorgehoben und ein besonderer Fokus auf die Beispiele gelegt, in denen CO_2 -Hydrierung und Ameisensäurezersetzung durch den gleichen Katalysator im gleichen Reaktionsmedium katalysiert werden. Ausgewählte Meilensteine in der Entwicklung solcher vollständig reversiblen Systeme sind in Abbildung 4 zusammengefasst.

Die Verwendung von Ameisensäure als Wasserstoffspeicher wurde bereits 1978 von Williams et al. diskutiert.^[27] Im Jahr 1992 berichteten Tsai und Nicholas, dass $[\text{RhH}_2-$

Leitner, Dinjus et al. 1994

Katalysator:



Solvens/Base: Aceton/ NEt_3

CO_2 -Hydrierung:

TOF = 65 h^{-1} (RT, 40 bar CO_2/H_2 (1:1))

HCO_2H -Zersetzung:

TOF = 30 h^{-1} (RT, 1 atm)

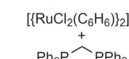
H_2 -Kapazität: 1.7 mol/L

Highlights:

- Belade-/Entladezyklen zum ersten Mal demonstriert
- H_2 -Speicherung bei Raumtemperatur

Beller et al. 2011

Katalysator:



Solvens/Base: $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}/\text{NaHCO}_3$ (Hydrierung)
 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}/\text{NaHCO}_3$ (Zersetzung)

NaHCO_3 -Hydrierung:

TOF = 404 h^{-1} (70°C , 80 bar H_2)

NaHCO_3 -Zersetzung:

TOF = 377 h^{-1} (40°C , 1 atm)

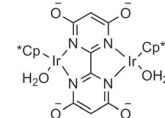
H_2 -Kapazität: 0.8 mol/L

Highlights:

- Speicherung in Hydrogencarbonaten demonstriert
- 1 Lade-/Entladezyklus demonstriert
- CO_2 bei H_2 -Freisetzung gefangen

Hull, Himeda, Fujita et al. 2011

Katalysator:



Solvens/Base: $\text{H}_2\text{O}/\text{KHCO}_3$ (Hydrierung)
 $\text{H}_2\text{O}/\text{KHCO}_2$ (Zersetzung)

$\text{KHCO}_3/\text{CO}_2$ -Hydrierung:

TOF = 14 h^{-1} (30°C , 1 atm H_2/CO_2)

KHCO_3 -Zersetzung:

TOF = 232 h^{-1} (50°C , 1 atm)

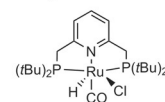
H_2 -Kapazität: 0.5 mol/L

Highlights:

- H_2 -Speicherung bei Atmosphärendruck
- 2 Belade-/Entladezyklen demonstriert

Pidko et al. 2014

Katalysator:



Solvens/Base: DMF/DBU

CO_2 -Hydrierung:

TOF = 36000 h^{-1} (65°C , 40 bar H_2/CO_2 (1:1))

HCO_2H -Zersetzung:

TOF = 150000 h^{-1} (90°C , 1 atm)

H_2 -Kapazität: 1.5 mol/L

Highlights:

- sehr hohe Aktivität
- 10 Belade-/Entladezyklen demonstriert

Abbildung 4. Ausgewählte Meilensteine in der Entwicklung vollständig reversibler katalytischer Systeme für die reversible Einstellung des CO_2 - H_2/HCOOH -Gleichgewichtes.

(PMe₂Ph)₃(S)]BF₄ (S = H₂O, THF) die Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure katalysiert, genauso wie die Zersetzung von Ameisensäure zu CO₂ und H₂.^[28a] Allerdings wurde in dieser Arbeit kein Zyklus beschrieben. Leitner, Dinjus und Mitarbeiter zeigten 1994 den ersten vollständig reversiblen Zyklus einer CO₂-Hydrierung/Ameisensäure-Zersetzung.^[28b] Unter Verwendung des in situ erzeugten Katalysators [(Rh(cod)-(Cl))₂]/dppb (dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan) wurde Ameisensäure in Aceton/NEt₃ mit einer TOF von 54 h⁻¹ bis zu einer Konzentration von 1.7 mol L⁻¹ unter 40 bar CO₂/H₂ bei Raumtemperatur gebildet, entsprechend einer Wasserstoffspeicherkapazität von 1.7 mol H₂ pro Liter Speichermedium. Nachdem der Druck auf 1 atm reduziert wurde, begann die Zersetzung der Ameisensäure mit einer nahezu konstanten TOF von 30 h⁻¹ bis zu einer Konzentration von 0.07 mol L⁻¹. Durch erneutes Aufpressen mit 40 bar CO₂/H₂ konnte das System mit einer TOF von 65 h⁻¹ erneut aufgeladen werden.

Seit 2008 untersuchte eine Reihe von Forschungsgruppen die metallorganische, katalytische Umwandlung des CO₂-H₂/HCOOH-Paares zur Wasserstoffspeicherung.^[28c-f] Im Jahr 2012 berichtete die Gruppe von Beller von einem Ru-Katalysator, der ebenfalls die reversible H₂-Speicherung in organischen Solvens/Amin-Mischungen ermöglicht.^[28g] Unter Verwendung von [RuH₂(dppm)₂] (dppm = Bis(diphenylphosphino)methan) wurde die DMF/NEt₃-Lösung für 16 Stunden bei Raumtemperatur beladen (30 bar H₂, 30 bar CO₂). Anschließend wurde die Zersetzung des Ameisensäure/Amin-Addukts durch Verringerung des Drucks auf 1 atm ausgelöst. In acht aufeinanderfolgenden Zyklen wurden Gasvolumina zwischen 2170 mL und 1620 mL erhalten. In dieser Arbeit wurde ein anderes Problem von auf Aminen basierenden H₂-Speichersystemen offensichtlich: Während der Zersetzung gehen ungefähr 5 % der leicht flüchtigen Base NEt₃ mit dem Gasstrom verloren, die in jedem Zyklus ersetzt werden müssen. Die H₂-Speicherkapazität des Systems lag bei ungefähr 2 mol L⁻¹, was für eine technische H₂-Speicherung noch zu gering ist. Die Verwendung solcher Systems könnte jedoch die Verringerung des Gesamtdrucks in H₂-Speichertanks ermöglichen, wie die Autoren hervorheben.

Im Jahr 2014 beschrieben Hsu et al. ein ähnliches Belade-/Entladesystem für Wasserstoff auf Basis von DBU/Toluol (11.4 mL/9.8 mL).^[28h] Die Autoren stellten fest, dass Toluol zur Verringerung der ungewünschten Kristallisation des DBU/Ameisensäure-Salzes benötigt wird, wodurch eine Entmischung und damit eine problematische Reaktivierung des beladenen Systems nach langen Lagerzeiten vermieden wird. Unter Verwendung des [RuCl(MeCN)(PNP)]PF₆-Komplexes unter recht harschen Bedingungen (100 °C, 140 bar Gesamtdruck bei Reaktionstemperatur) konnte CO₂ mit einer TOF von bis zu 1587 h⁻¹ hydriert werden. Die Zersetzung wurde durch Verringerung des Drucks auf 1 atm und Erwärmung auf 100 °C ausgelöst und verlief mit einer TOF um 1140 h⁻¹. Es konnten fünf Belade-/Entlade-Zyklen ohne einen ausgeprägten Aktivitätsverlust durchgeführt werden. Interessanterweise konnte die geladene „Batterie“ fünf Tage ohne Effizienzverlust gelagert werden. Die Speicherkapazität dieses Systems liegt bei 3.8 mol L⁻¹.

Der von Pidko et al. entwickelte, extrem aktive CO₂-Hydrierkatalysator [RuCl(H)CO(PNP)] (siehe oben) zeigte sich ebenfalls aktiv in der Zersetzung von Ameisensäure/Aminen zu CO₂/H₂ mit TOFs von bis zu 257 000 h⁻¹.^[28m] Beide Reaktionen können unter Verwendung von DMF/DBU (30 mL/5 mL) als Reaktionsmedium zu einem geschlossenen Zyklus zusammengeführt werden. Die CO₂-Hydrierung (Laden) konnte innerhalb von 3 h bei 65 °C und 5 bar Gesamtdruck erreicht werden und führt zu einem Säure/Amin-Verhältnis von nahe eins. Dies entspricht einer H₂-Speicherkapazität von 1.5 mol L⁻¹. Die Zersetzung von Ameisensäure (Entladen) bei Atmosphärendruck und 90 °C war nach einer Stunde abgeschlossen und entsprach einer TOF von 150 000 h⁻¹. Mehrere Zyklen konnten durchgeführt werden. Dies ist bei Weitem das schnellste Lade-/Entlade-System, das bisher bekannt ist.

Obwohl die katalytische Effizienz des Belade-/Entlade-Prozesses signifikant verbessert worden ist, leiden die Systeme in organischer Lösung generell unter einer geringen Speicherkapazität, da große Volumina des Reaktionsmediums verwendet werden müssen, sowie unter der Tatsache, dass CO₂ das Device gemeinsam mit H₂ verlässt. Wässrige Lösungen anorganischer Basen können diese Nachteile teilweise kompensieren und haben daher das Interesse als Speichermedium geweckt.

In den Jahren 2009^[28g] und 2011^[64] zeigten Himeda et al., dass der Katalysator vom Typ [MCp*(L)(4dhbp)]ⁿ⁺ (M = Ir, Rh, Ru; 4dhbp = 4,4'-Dihydroxy-2,2'-bipyridin) sowohl in der CO₂-Hydrierung in wässriger KOH-Lösung zu Formiat als auch in der Zersetzung von Formiat zu H₂ und CO₂ aktiv ist. Allerdings führten sie diese Reaktionen unabhängig voneinander durch, die Kombination beider Reaktionen in einem geschlossenen Zyklus wurde nicht beschrieben. Eine der Herausforderungen für viele katalytische Systeme ist, dass die Hydrierung von CO₂ unter basischen Bedingungen abläuft, während die Zersetzung saure Medien benötigt, wie z. B. das von Maenaka et al. 2012 beschriebene System verdeutlicht.^[17b, 28k, 65] Mit dem kationischen Cp*-Iridium-Komplex wurde eine TOF von 6.8 h⁻¹ bei Atmosphärendruck und 30 °C in der CO₂-Hydrierung in 0.1 M K₂CO₃ erzielt. Unter sauren Bedingungen konnte der gleiche Katalysator für die Formiatzersetzung mit einer TOF von 1880 h⁻¹ bei 25 °C verwendet werden. Interessanterweise berichteten Hayashi et al. von einem basenfreien wässrigen System zur Ameisensäureherstellung und -zersetzung im Jahr 2004.^[66] Unter Verwendung von [Ru(η⁶-C₆Me₆)(4,4'-OMe-bpy)(H₂O)](SO₄) (4,4'-OMe-bpy = 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin) wurde eine Ameisensäurekonzentration von 0.06 mol L⁻¹ nach 70 Stunden erreicht (55 bar H₂, 25 bar CO₂, 40 °C). Die Ameisensäurezerersetzung war auch bei 40 °C und Atmosphärendruck möglich (TON = 9 nach 1 h); nichtsdestotrotz wurde kein geschlossener Zyklus demonstriert.

Im Jahr 2012 verwendeten Hull, Himeda, Fujita et al. ihren zweikernigen Cp*Ir-Katalysator mit 4,4',6,6'-Tetrahydroxy-2,2'-bipyrimidin (thbpy) als verbrückendem Liganden für die reversible Wasserstoffspeicherung unter milden Bedingungen in wässrigen Reaktionsmedien.^[28j] Sie setzten eine 2 M KHCO₃-Lösung des Katalysators einem CO₂/H₂-Strom bei 1 atm und 30 °C für 136 h aus, was in einer 0.48 M

Formiatlösung resultierte. Nach Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure bis zu pH 1.7 und Erwärmen auf 50°C begann die Formiatzersetzung. Die Zersetzung endete, wenn sich ein Druck von 23 bar H_2/CO_2 (1:1) aufgebaut hatte. Dieses System ist bemerkenswert, da die Hinreaktion bei Atmosphärendruck abläuft und für beide Reaktionsrichtungen nur milde Temperaturen benötigt werden. Jedoch benötigt das Wiederbeladen des Systems eine Anpassung des pH-Wertes mit KHCO_3 , wodurch in jedem Zyklus Kaliumsulfat gebildet wird und sich in der Lösung anreichert.

Beller und Mitarbeiter zeigten im Jahr 2011, dass Natriumhydrogencarbonat/Natriumformiat-Lösungen die Rückhaltung des CO_2 im System erlauben.^[67] Mit $[\{\text{RuCl}_2(\text{Benzol})\}_2]/\text{dppm}$ wurde die Hydrierung von Hydrogencarbonat zu Formiat in $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ genauso wie die Formiatzersetzung in $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ demonstriert. Wenn die Formiatzersetzung langsam genug mit einer TOF von 377 h^{-1} bei 40°C durchgeführt wird, wird das Hydrogencarbonat wieder gebildet und weniger als 1% des CO_2 wird in die Gasphase freigesetzt. Dies ist ein wesentlicher Schritt, um ein vollständig reversibles Speichersystem unter Verwendung von CO_2 als Wasserstoffträger zu erhalten, und das während der Formiatzersetzung freigesetzte CO_2 im Wesentlichen innerhalb des Speichergerätes zu fixieren. Trotzdem bleiben die Kopplung der Hydrogencarbonathydrierung (Beladen) und Formiatzersetzung (Entladen), um den Zyklus zu schließen, eine Herausforderung dieser katalytischen Systeme, da das Lösungsmittel entfernt und von $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (Beladen) zu $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (Entladen) ausgetauscht werden muss. Die Speicherkapazität dieses Systems lag bei 0.79 mol L^{-1} .

Im gleichen Jahr zeigten Joo, Laurency und Mitarbeiter die reversible Hydrierung von Natriumhydrogencarbonat zu Natriumformiat unter Verwendung von $[\{\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})\}_2]$ in wässriger Lösung in einem geschlossenen Reaktor.^[68] Natriumhydrogencarbonat konnte mit einer Ausbeute von 90% innerhalb von 200 min bei 83°C und 100 bar H_2 hydriert werden. Die Zersetzung begann ohne eine Änderung des Reaktionsmediums durch Verringerung des Drucks auf 1 bar und H_2 wurde bis zu einem Umsatz von 40–50% durchgeführt. Insgesamt wurden 3 konsekutive Zyklen gezeigt. Die maximale Speicherkapazität dieses Systems liegt bei 0.26 mol L^{-1} .

Die wesentlichen Herausforderungen, die sich aus den diskutierten Katalysatorsystemen für die Verwendung als Wasserstoffspeicher ableiten lassen, sind die folgenden: 1) In den Systemen mit organischen Lösungsmitteln und Aminen gehen die leicht flüchtigen Komponenten teilweise durch den erzeugten CO_2/H_2 -Strom verloren. 2) Mit Ausnahme des Systems, das Hydrogencarbonate als Speichermedium verwendet, wird CO_2 während des Entladevorgangs gemeinsam mit H_2 in die Gasphase freigesetzt; dies verringert signifikant den Energiegehalt der Gasphase und erschwert die Kompatibilität mit Anwendungen, die reines H_2 benötigen, z.B. Brennstoffzellen. 3) Die pH-Voraussetzungen für die Bildungs-/Zersetzungsreaktionen müssen zu den pH-Verschiebungen durch die Änderung der Ameisensäurekonzentration passen. 4) Die gravimetrischen H_2 -Speicherkapazitäten aller Systeme sind viel geringer (typischerweise $< 1 \text{ Gew.-%}$) als die maximale Kapazität in reiner Ameisensäure (4.4 Gew.-%).

), weil Aminaddukte oder Salze gebildet und große Mengen Lösungsmittel benötigt werden. Zum Beispiel kann eine 1M wässrige Natriumformiatlösung als typische zu erreichende Konzentration der Speicherform hinsichtlich praktischer Aspekte wie Ladegeschwindigkeit und Löslichkeit der beteiligten Komponenten angenommen werden; dies entspricht einer gravimetrischen H_2 -Speicherkapazität von etwa 0.2 Gew.-%.

2.1.2.3. Aufarbeitung

Auch wenn es bei manchen Anwendungen von Interesse sein kann, Addukte oder Salze der Ameisensäure als Produkte zu erhalten, bietet die Gewinnung reiner Ameisensäure den besten Zugang zu bestehenden Märkten und ist außerdem essentiell für zukünftige Anwendungen wie die H_2 -Speicherung. Während die thermodynamischen Grenzen des $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{HCOOH}$ -Gleichgewichts die Grundlage für reversible Speichersysteme bilden, stellen sie für Verfahrensschemata – einschließlich der Aufarbeitung zu reiner Ameisensäure – eine Herausforderung dar. Dies liegt in folgenden Sachverhalten begründet: 1) Hohe Ausbeuten an Ameisensäure wurden bisher überwiegend in Gegenwart von Additiven wie Basen erzielt. Diese Additive führen dazu, dass anstelle von reiner Ameisensäure deren Derivate erhalten werden. 2) Die Spaltung dieser Derivate zur Herstellung reiner Ameisensäure resultiert in zusätzlichen Investitions- und Betriebskosten, da Nebenprodukte erzeugt werden und/oder die resultierenden Komponenten Azeotrope bilden. 3) Eine vollständige Abtrennung und Rezyklisierung des Katalysators vor der Aufarbeitung ist erforderlich, da die aktivsten Katalysatoren auf teuren Edelmetallen basieren. Zurückbleibende Metallspuren können außerdem die Zersetzung der Ameisensäure katalysieren (siehe oben) und somit die erzielte Ausbeute durch Rückreaktion während der Aufarbeitung verringern. Es wurden daher verschiedene Strategien entwickelt, um den Energiebedarf für den Gesamtprozess zu minimieren und so nahe wie möglich am thermodynamischen Limit zu arbeiten.

Herstellung von Ameisensäure in Abwesenheit von Basen

Um vor der Aufarbeitung die Anzahl der Komponenten im Reaktionsgemisch zu reduzieren, ist die direkte Darstellung reiner Ameisensäure ohne die Verwendung zusätzlicher Basen erstrebenswert (Tabelle 3). Wie bereits erwähnt, können nennenswerte Ameisensäurekonzentrationen nur erzielt werden, wenn Effekte ausgenutzt werden, welche die Entropiedifferenz zwischen den Reaktanden und dem Produkt reduzieren oder mit zusätzlichem Enthalpie-Beitrag das Gleichgewicht zugunsten der Ameisensäure verschieben. Wenn der Zusatz von Basen vermieden wird, sind die wichtigsten verbleibenden Parameter, welche die Gleichgewichtslage beeinflussen, Temperatur, Druck und das verwendete Lösungsmittel.

Khan et al. berichteten 1989 über die Bildung von Ameisensäure und Formaldehyd als Primärprodukte bei der invertierten Wassergas-Shift-Reaktion unter Verwendung des Komplexes $\text{K}[\text{RuCl}(\text{EDTA-H})]$ (EDTA-H = einfach proto-

Tabelle 3: Ausgewählte Katalysatoren für die CO₂-Hydrierung ohne zusätzliche Base.

Eintrag	Katalysator	Lösungs- mittel	T [°C]	p _{H₂} /p _{CO₂} [bar/bar]	t [h]	TOF [h ⁻¹]	TON	HCOOH- Konz. [mol L ⁻¹]	Lit.
1	K[RuCl(EDTA-H)]	H ₂ O	40	3/17	0.5	1200	–	–	[69]
2	[Ru(η ⁶ -C ₆ Me ₆)(4,4'-OMe-bpy)(H ₂ O)]SO ₄	H ₂ O	40	55/25	70	0.8	55	0.06	[66]
3	[RhCl(TPPMS) ₃]	H ₂ O/NaHCO ₂	50	50/50	20	–	–	0.11	[70]
4	[RuCl ₂ (PTA) ₄]	H ₂ O	60	150/50	48–84	–	159	0.20	[71]
5	[Rh(nbd)(PMe ₂ Ph) ₃]BF ₄	THF	40	48/48	72	0.5	34	0.05	[28a]
6	[Rh(nbd)(PMe ₂ Ph) ₃]BF ₄	wässr. THF	40	48/48	72	1.1	78	0.11	[28a]
7	[Ru(C ₅ H ₄ (CH ₂) ₃ NMe ₂)(dppm)]BF ₄	THF	80	40/40	16	0.5	8	0.01	[72]
8	[[Rh(cod)(μ-H) ₄]/dppb]	DMSO	RT	20/20	6.5	0.9	5.7	0.03	[28b]
9	[RuCl ₂ (PTA) ₄]	DMSO	50	50/50	120	5.8	700	1.93	[71]
10	[Ru(cod)(methyllallyl) ₂]/TPPMS/Cl ⁻	[PMMIM][HCO ₂]	50	50/50	1	295	295	0.59	[73]
11	[Ru(cod)(methyllallyl) ₂]/TPPMS/Cl ⁻	[PMMIM][HCO ₂]	50	50/50	20	98	1968	3.94	[73]

niertes Ethylendiamintetraacetat) in Wasser.^[69] Ohne den Zusatz einer Base betrug die initiale Bildungsgeschwindigkeit von Ameisensäure bei relativ milden Reaktionsbedingungen (3 bar H₂, 17 bar CO₂, 40 °C) 0.02 M min⁻¹ was einer TOF von 1200 h⁻¹ entspricht. Allerdings wurden die anfänglich gebildeten Ameisensäure- und Formaldehydmoleküle anschließend zu CO und H₂O zersetzt. Somit war mit diesem System keine selektive Herstellung von Ameisensäure möglich.

Die zweite Veröffentlichung über die basenfreie CO₂-Hydrierung in Wasser erschien 2004. Hayashi et al. berichteten, dass in Anwesenheit des wasserlöslichen Aquakomplexes [Ru(η⁶-C₆Me₆)(4,4'-OMe-bpy)(H₂O)]SO₄ (4,4'-OMe-bpy = 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin) Ameisensäure mit TONs von bis zu 55 nach 70 h gebildet wurde. Dies entspricht einer Ameisensäurekonzentration von 0.06 mol L⁻¹ (55 bar H₂, 25 bar CO₂, 40 °C).^[66] Unter diesen Bedingungen betrug der pH-Wert der Lösung 2.5–5. In einer nachfolgenden Studie der gleichen Gruppe wurde der Ir-Komplex [Ir(η⁵-C₅Me₅)(4,4'-OMe-bpy)(H₂O)]SO₄ auf seine Aktivität in sauren wässrigen Lösungen hin untersucht.^[74] Eine TOF von 27 h⁻¹ wurde für die Reaktion in Anwesenheit eines Citratpuffers bei einem pH-Wert von 3.0 erhalten (55 bar H₂, 25 bar CO₂, 40 °C). Die exakte Aktivität in reinem Wasser bleibt unklar, aber ausgehend von der Zeit/TON-Graphik in den Zusatzinformationen der Veröffentlichung kann geschlussfolgert werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in reinem Wasser in derselben Größenordnung liegt oder geringfügig größer ist.

Im Jahr 2011 berichteten Zhao und Joó über die Bildung eines Überschusses von Ameisensäure in wässriger Lösung in der Gegenwart geringer Konzentrationen von Natriumformiat.^[70] Mit dem Komplex [RhCl(TPPMS)₃] konnte ein Überschuss von 0.11 mol L⁻¹ Ameisensäure nach 20 h in einer 0.05 M HCO₂Na-Lösung (50 bar H₂, 50 bar CO₂, 50 °C) erreicht werden. Ohne die Zugabe von Natriumformiat als Additiv wurde nur eine vernachlässigbare Bildung von Ameisensäure erreicht. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass HCO₂Na wahrscheinlich auch eine Rolle bei der Generierung der aktiven Katalysatorspezies spielt.

Im Jahr 2014 untersuchten Moret, Dyson und Laurency unterschiedliche Katalysatoren und Lösungsmittel für die basenfreie Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure.^[71] Die besten Ergebnisse wurden bei der Nutzung von [RuCl₂(PTA)₄] (PTA = 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan) erhalten.

In reinem Wasser konnte eine Ameisensäurekonzentration von bis zu 0.204 mol L⁻¹ bei relativ hohen Drücken (150 bar H₂, 50 bar CO₂, 60 °C (Drücke bei RT)) erreicht werden. Die höchste beobachtete TON betrug 159 und ist somit höher als die 2004 von Hayashi et al.^[66] beobachtete (TON = 55). Interessanterweise konnte der Katalysator viermal wiederverwendet werden ohne dass die Aktivität sank, indem das Lösungsmittel (Wasser) und die gebildete Ameisensäure unter reduziertem Druck entfernt wurden und der zurückbleibende feste Katalysator anschließend in frischem Wasser wieder gelöst wurde. Eine partielle Zersetzung von Ameisensäure zur CO₂ und H₂ während des Destillationsprozesses erscheint wahrscheinlich, da gezeigt wurde, dass der Katalysator ebenfalls Aktivität für die Zersetzungsreaktion aufweist.

Die Bildung von Ameisensäure ohne zusätzliche Base ist auch in organischen Lösungsmitteln möglich, dabei wird das Gleichgewicht durch Lösungsmiteleinflüsse verschoben. Tsai und Nicholas berichteten 1992 über die basenfreie CO₂-Hydrierung zu Ameisensäure in THF.^[28a] Unter Verwendung von [Rh(nbd)(PMe₂Ph)₃]BF₄ (nbd = Norbornadien) in wasserfreiem THF wurde nach drei Tagen eine TON von 34 erreicht (40 °C, 48 bar H₂, 48 bar CO₂), dies entspricht einer Konzentration von 0.05 mol L⁻¹. In wasserhaltigem THF (0.4 Vol.-% H₂O) unter sonst gleichen Bedingungen wurde eine TON von 78 erhalten, die einer Konzentration von 0.11 mol L⁻¹ entspricht. Chu et al. nutzten einen Katalysator mit einer in den Liganden eingebauten Aminfunktion.^[72] Bei der Verwendung von [Ru(η⁶-C₅H₄(CH₂)₃NMe₂)(dppm)]BF₄ in THF in der Abwesenheit einer zugesetzten Base wurde nach 16 h bei 80 °C unter 40 bar H₂- und 40 bar CO₂-Druck eine TON von 8 beobachtet. Dies entspricht einer Ameisensäurekonzentration von 0.01 mol L⁻¹.

In Arbeiten anfangs der 90er Jahre führten Leitner, Dinjus und Mitarbeiter DMSO als ein sehr vorteilhaftes Lösungsmittel für die Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure ein.^[28b,39] Die Wahl des Solvens wurde damit begründet, dass die Nutzung des dipolaren, aprotischen Lösungsmittels in einer Spaltung der Wasserstoffbrücken zwischen den Ameisensäuremolekülen resultiert und somit die Entropiedifferenz zwischen Edukten und Produkt verringert. Tatsächlich ergab die Nutzung von [[Rh(cod)(μ-H)₄]/dppb] in DMSO in Abwesenheit einer Base eine Ameisensäurekonzentration von 0.034 mol L⁻¹ nach 6.5 Stunden unter milden Reaktionsbe-

dingungen (RT, 20 bar CO₂, 20 bar H₂). Dies entspricht einer TON von 5.7 und einer TOF von 0.9 h⁻¹. Allerdings wurden die Katalysatorkennzahlen in Anwesenheit von NEt₃ in hohem Maße verbessert.

In ihrer 2014 veröffentlichten Studie ermittelten Moret, Dyson und Laurenczy im Detail die maximal erreichbaren Konzentrationen von Ameisensäure in organischen Lösungsmitteln in der Abwesenheit von Base und mit [RuCl₂(PTA)₄] als Katalysator.^[71] Nach 120 Stunden bei 50 °C und 100 bar (CO₂/H₂ = 1:1) wurde eine Ameisensäurekonzentration von 0.20 mol L⁻¹ (TON = 72) in Ethanol, Methanol, Acetonitril und Propylencarbonat erhalten. Das beste Ergebnis wurde bei der Nutzung von DMSO unter denselben Bedingungen erreicht. Es resultierte eine hohe Ameisensäurekonzentration von 1.93 mol L⁻¹ nach 120 Stunden, was einer TON von 700 entspricht (mittlere TOF = 5.8 h⁻¹). Bei einem reduzierten Druck von 50 bar und 50 °C wurde immer noch eine Ameisensäurekonzentration von 0.39 mol L⁻¹ nach 120 Stunden erhalten (TON = 141, mittlere TOF = 1.2 h⁻¹). Unter den untersuchten Katalysatorvorstufen war [RuCl₂(PTA)₄] die leistungsfähigste. Es ist gegenwärtig nicht vollkommen geklärt, ob die Aminfunktion des PTA-Liganden eine wichtige Rolle für die Ameisensäurebildung spielt. Die Autoren demonstrierten die Rezyklisierung des Katalysators, der nach Entfernen des DMSO und der Ameisensäure im Vakuum als trockenes Pulver erhalten wurde. Auch wenn die Zusammensetzung des Destillats nicht beschrieben wurde, führt die destillative Abtrennung des Katalysators von Ameisensäure und DMSO auch hier wahrscheinlich zu verringerten Ameisensäureausbeuten. Es konnte gezeigt werden, dass der Katalysator ebenfalls in der Lage ist Ameisensäure zu zersetzen, was unter vermindertem Druck begünstigt wird.

In einer Studie zur Ameisensäurezersetzung berichteten Yasaka et al. 2010, dass das Gleichgewicht weit auf die Seite der Ameisensäure verschoben werden kann, wenn die Reaktion in der ionischen Flüssigkeit (ionic liquid, IL) 1,3-Dipropyl-2-methylimidazoliumformiat ohne zusätzliche Base durchgeführt wird.^[75] Die Autoren schreiben dieses Verhalten der starken Solvatisierung der Ameisensäure durch Formiat-Ionen über Coulomb-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken zu. 2012 zeigten Leitner und Mitarbeiter, dass in der Tat hohe TONs bis zu 2000 – entsprechend einer Ameisensäurekonzentration von 3.94 mol L⁻¹ – und TOFs (295 h⁻¹) für die Hinreaktion erhalten werden, wenn die CO₂-Hydrierung in der ein Formiat-Ion enthaltenden ionischen Flüssigkeit 1-Propyl-2,3-dimethylimidazoliumformiat ([PMMIM][HCO₂]) durchgeführt wird.^[73]

Zweifelsohne ist die CO₂-Hydrierung unter basenfreien Bedingungen eine detailliertere Untersuchung wert. Das exakte Verständnis der Rolle der Base für die Aktivierung des Katalysators muss dabei ebenfalls berücksichtigt werden, da dies der Schlüssel für die Identifizierung von Katalysatoren mit einer gesteigerten Leistungsfähigkeit in der Abwesenheit einer Base sein kann (Beispiele siehe Lit. [76] und die dortigen Referenzen). Außerdem wird die Aufarbeitung nicht nur durch die Anzahl der Komponenten in der Lösung beeinflusst, sondern es müssen auch der generelle Aufwand und die energetischen Anforderungen berücksichtigt werden. Die

basenfreien Systeme nutzen andere starke Wechselwirkungen von HCOOH mit dem Reaktionsmedium aus, um den ungünstigen Beitrag der Entropie durch intramolekulare Cluster (HCOOH)_n zu kompensieren. Deren Einfluss kann allerdings nicht a priori ermittelt werden. Insbesondere ist die Notwendigkeit für alternative Strategien zur Produktabtrennung und zur Katalysatorrezyklisierung gegeben, da das Produktgemisch aufgrund von Zersetzungsreaktionen in Anwesenheit des Katalysators über Rektifikation nur bedingt getrennt werden kann.

Immobilisierte Katalysatoren

Die Abtrennung des Katalysators vor der Aufarbeitung – zur Vermeidung der Ameisensäurezersetzung – erfordert das Einbringen einer Phasengrenze zwischen der aktiven Komponente und dem Produkt. Dies kann durch Immobilisierung der metallorganischen Katalysatoren auf festen Trägern oder durch mehrphasige Reaktionssysteme erreicht werden.

Im Jahr 2004 berichteten Zhang et al. über Ru-Phosphan-Katalysatoren, die auf mit Amin funktionalisiertem Silica immobilisiert wurden.^[77] Das aktivste System war „Si“(CH₂)₃-NH(CH₂)₃CH₃-RuCl₃ in Gegenwart von PPh₃ als Ligand. Mit diesem System konnten hohe TOFs von bis zu 1384 h⁻¹ in EtOH/NEt₃/scCO₂ (80 °C, 40 bar H₂, 120 bar CO₂) erhalten werden. Der Katalysator konnte zweimal mit nur geringen Verlusten in der Aktivität wiederverwendet werden. Ein Heißfiltrationstest wies keine katalytische Aktivität in der homogenen Phase auf, was die Annahme stützt, dass die Katalyse ausschließlich am festen Material abläuft. Von Ying-Min et al. wurden 2005 vergleichbare Katalysatoren genutzt und ähnliche Ergebnisse erzielt.^[78] 2006 zeigte diese Gruppe, dass auch aminfunktionalisierte Polystyrole als Trägermaterial genutzt werden können, wobei Katalysatoren vom Typ Polystyrol-CH₂NH(CSCH₃)-RuCl₃/PPh₃ erhalten wurden.^[79]

2013 untersuchte die Gruppe von Hicks Iridium-Katalysatoren, die an den mesoporösen Silicaträgerstoff SBA-15 angebunden waren.^[80] Die besten Ergebnisse wurden beim kovalenten Verankern eines Iminophosphanliganden an den Silicaträger und Immobilisierung von IrCl₃ durch Koordination an diesen immobilisierten Ligand erreicht. TOFs von bis zu 1200 h⁻¹ wurden in H₂O/NEt₃ erreicht (120 °C, 40 bar Gesamtdruck bei RT). Bei 60 °C wurde immer noch eine TOF von 880 h⁻¹ beobachtet. Der Katalysator konnte durch Filtration zurückgewonnen und in zehn Zyklen mit nur geringer Desaktivierung weiter verwendet werden. Ein Filtrationstest zeigte keine Aktivität des homogenen Filtrats, was auf höchstens minimales Auslaugen des Katalysators hindeutet. Anschließend verankerte die Gruppe denselben Iminophosphanliganden an einem Polyethylenimin (PEI)-Rückgrat zur Koordination von IrCl₃.^[81] Es wurde angenommen, dass das resultierende Material in der Lage ist, sowohl CO₂ zu speichern als auch in Ameisensäure umzuwandeln. Die CO₂-Speicherung wurde mit unverdünntem Material per thermogravimetrischer Analyse gezeigt, wohingegen die katalytische Aktivität mit dem Katalysatormaterial in Wasser/NEt₃ bei 120 °C, 20 bar CO₂ und 20 bar H₂ untersucht wurde (maximale TOF = 248 h⁻¹). Ohne NEt₃ wurde eine TON von 6 erhalten. Die tatsächliche Kombination von CO₂-Speicherung

mit einer anschließenden Umwandlung des reinen adsorbierten CO_2 wurde nicht beschrieben.

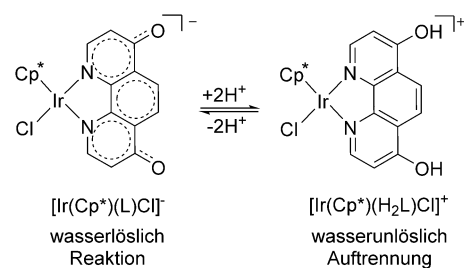
In all diesen Berichten wurde die Lösung des Ameisensäure/Amin-Addukts als durch Filtration leicht vom Katalysator abzutrennen beschrieben, allerdings wurde die weiterführende Aufarbeitung dieser Lösungen nicht mit einbezogen. Diese Aufbereitung ist jedoch der energieintensivste Schritt, bei dem der größte Teil der „thermodynamischen Strafe“ gezahlt werden muss. Infolgedessen ist die Entwicklung von intensivierten Verfahrensschemata mit integrierten Reaktions- und Aufbereitungsschritten von essentieller Bedeutung für die potentielle industrielle Anwendung dieser Umwandlung.

Prozessschemata

Bereits in den 1980er Jahren beschrieb BP in einer Reihe von Patentanmeldungen Verfahrensschemata für die CO_2 -Hydrierung zu Ameisensäure in der Gegenwart von Trialkylaminen. In einem Patent von 1983 wurde das resultierende Ameisensäure/ NEt_3 -Addukt durch Hydrolyse mit Salzsäure gespalten, wobei Ameisensäure als Produkt und Triethylammoniumhydrochlorid als unerwünschtes Koppelprodukt erhalten wurde.^[82] In 1984 und 1986 veröffentlichten Patenten wurde Ameisensäure aus Ameisensäure/ NEt_3 durch Basenaustausch mit hochsiedenden Basen wie 1-Butylimidazol und anschließende thermische Spaltung des Addukts freigesetzt.^[83] In diesem Fall konnten die Amine rezykliert werden, allerdings verkomplizierte der zusätzliche Prozessschritt das Verfahren.

Die Gruppe von Leitner spaltete 1992 das Ameisensäure/ NEt_3 -Addukt in organischen Lösungsmitteln durch Zugabe von NaOH .^[39] Dies führte zu einem Niederschlag, der sowohl den Katalysator als auch Natriumformiat enthielt und durch Extraktion des Formiat-salzes mit Wasser getrennt werden konnte. Der zurückbleibende Katalysator konnte rezykliert werden, und Natriumformiat wurde aus der wässrigen Phase in reiner Form erhalten.

Himeda et al. schlugen ein Prozessschema für die Produktion von Kaliumformiat vor, das auf der Trennung durch Selbstausfällung des Katalysators beruht (Schema 3).^[84] Sie nutzten den Komplex $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}]\text{Cl}$ (H_2L = 4,7-Dihydroxy-1,10-phenanthrolin) für die Hydrierung von CO_2 in wässriger KOH -Lösung. Unter den basischen Bedingungen der 0.1M KOH -Lösung wurden die Hydroxygruppen des Liganden deprotoniert und somit ein wasserlöslicher Katalysator $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{L})\text{Cl}]^-$ mit Oxyanionen erzeugt. Nach einer Reaktionszeit von 20 h wurde eine Formiatkonzentration von



Schema 3. Katalysatorabtrennung mittels Ausfällen, bedingt durch eine Änderung des pH-Werts nach Himeda et al.^[84]

0.1 molL⁻¹ erhalten, die das KOH neutralisierte (30 bar Gesamtdruck bei RT, 60°C). Unter diesen Bedingungen wurde der Ligand zur wasserunlöslichen Form $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}]^+$ protoniert, was die Ausfällung des Katalysators bewirkte. Der Katalysator konnte durch Filtration entfernt und dreimal wiederverwendet werden. Das Auslaugen des Katalysators steigerte sich dabei von 0.11 ppm im ersten Durchlauf auf 0.61 ppm im letzten. Kaliumformiat konnte aus dem Filtrat durch Verdampfen des Wassers gewonnen werden.

Obwohl der Katalysator bei diesen beiden Beispielen effektiv abgetrennt wurde, sind zusätzliche Trennungsschritte nötig, um reine Ameisensäure aus den Alkalisalzen zu erhalten. Hierdurch fallen diese Verfahren energieintensiv aus und produzieren große Mengen Abfall solange die Salze keine verwertbaren Produkte sind.

Im Jahr 2013 demonstrierten Behr et al. die Durchführung der CO_2 -Hydrierung zu Ameisensäure in einem zweiphasigen System.^[85] Ameisensäure konnte aus einer wässrigen Reaktionsphase, die den wasserlöslichen Organometallkatalysator $\text{RuCl}_3/\text{TPPTS}$ enthielt, mit *N,N*-Dibutylformamid als Lösungsmittel extrahiert werden. Der Katalysatorverlust nach der ersten Extraktion betrug 6–9 Gew.-%, was eine nachfolgende zweite Extraktion der organischen Produktphase mit Wasser notwendig machte. Dennoch scheint die In-situ-Extraktion ein attraktives Konzept zu sein, wenn die Verteilungskoeffizienten von Katalysator und HCOOH -Produkt genügend differenziert werden können.

2008 kombinierte die Gruppe von Han einen auf Silica immobilisierten Ru-Phosphan-Komplex „Si⁺-(CH₂)₃NH-(CSCH₃)-RuCl₃/PPh₃ mit einer immobilisierten Base (Abbildung 5).^[86] Zur Immobilisierung der Base brachten die Autoren eine tertiäre Dimethylamin-Gruppe in die ionische Flüssigkeit 1-(*N,N*-Dimethylaminoethyl)-2,3-dimethylimidazolium-trifluoromethansulfonat ein. Mithilfe dieses Systems konnten TOFs von bis zu 103 h⁻¹ in Wasser als Lösungsmittel

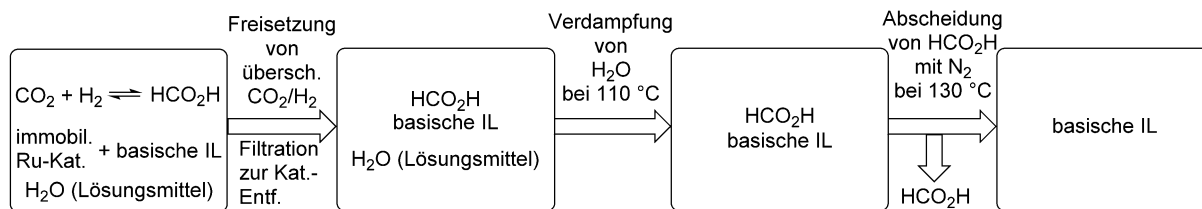


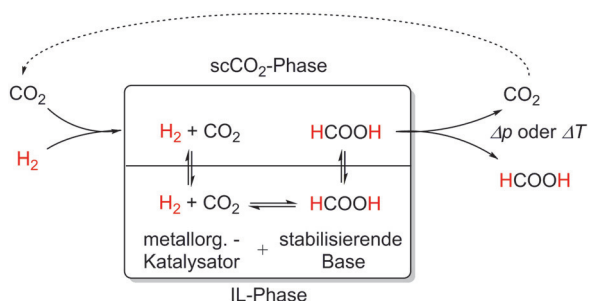
Abbildung 5. Batch-Prozess für die CO_2 -Hydrierung zu Ameisensäure mit einer basischen ionischen Flüssigkeit nach Han und Mitarbeitern.^[86]

erhalten werden (70°C, 180 bar Gesamtdruck). Der Katalysator wurde per Filtration abgetrennt, das Wasser bei 110°C verdampft und reine Ameisensäure wurde per Durchströmung mit N₂ bei 130°C aus der IL-Lösung isoliert. Katalysator und Base konnten in vier aufeinanderfolgenden Reaktionen wiederverwendet werden. Die Produktivität dieses Verfahrens konnte durch Verwendung einer ionischen Flüssigkeit mit zwei tertiären Aminogruppen gesteigert werden.^[87] Dieses interessante Konzept benötigt drei Verfahrensschritte für die Aufarbeitung, demonstriert aber die Möglichkeit der Nutzung von „advanced fluids“ wie ionischen Flüssigkeiten in den Aufarbeitungsschritten.

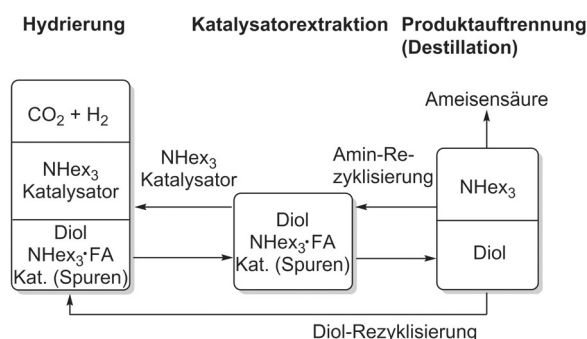
Im Jahr 2012 nutzte die Gruppe von Leitner basische ILs als schwerflüchtige Basen in der kontinuierlich betriebenen Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure in einem integrierten Prozess (Schema 4).^[73] Das Konzept basiert auf einem zweiphasigen System bestehend aus einer stationären IL-Phase und einer mobilen Phase aus überkritischem CO₂ (scCO₂). Die mobile scCO₂-Phase, die gleichzeitig das Sub-

sich das Gleichgewicht in der reaktiven Phase immer wieder einstellen. Im Laborexperiment wurde die reine Ameisensäure durch Dekompression des CO₂-Stroms zurückgewonnen, allerdings wären auch andere Methoden wie eine Gegenstromextraktion denkbar. Somit waren Reaktion und Abtrennung vollständig in einem einzigen Prozessschritt integriert und ein stabiles Betriebsverhalten wurde unter kontinuierlich betriebenen Bedingungen für 200 Stunden erzielt (Abbildung 6).

Ein integrierter Prozess, der intensiv im industriellen Umfeld untersucht wurde, ist 2010 durch Schaub und Paciello von der BASF patentiert und 2011 in einem Zeitschriftenartikel vorgestellt worden (Schema 5).^[21,88] Die Hauptaspekte dieses Prozesses sind die präzise aufeinander abgestimmte Auswahl von Base und Lösungsmittel, die zu folgenden Hauptmerkmalen führen: 1) Die CO₂-Hydrierung in der Gegenwart von Diolen und dem Amin NHex₃ führt zur Bildung des Ameisensäureaddukts mit NHex₃ (NHex₃·FA, FA = Ameisensäure). 2) NHex₃·FA bildet im Diol gelöst ein zwei-



Schema 4. Prozessschema für ein vollintegriertes Verfahren zu Continuous-Flow-Hydrierung von CO₂ zu reiner Ameisensäure mittels einer stationären IL-Phase und überkritischem CO₂ als mobile Phase.^[73]



Schema 5. Verfahrenskonzept für die Herstellung von Ameisensäure aus CO₂ und H₂ wie von der BASF vorgestellt.^[21,88,90]

strat für die Reaktion bereitstellt, befördert H₂ effizient in die IL-Lösung, welche sowohl den Katalysator als auch die Base enthält. In der IL-Phase wird das CO₂ effektiv zu Ameisensäure hydriert, welche dann teilweise von der mobilen scCO₂-Phase ausgetragen wird und den Reaktor verlässt. Die thermodynamische Triebkraft für die integrierte Ameisensäurebildung und -abtrennung ist die Solvation des Produkts in der scCO₂-Phase. Die Anwesenheit einer schwerflüchtigen Base in der stationären Katalysatorphase war jedoch notwendig, um eine signifikante Ameisensäurebildung zu erreichen. Da die Ameisensäure kontinuierlich aus dem Reaktionssystem entfernt wird, kann

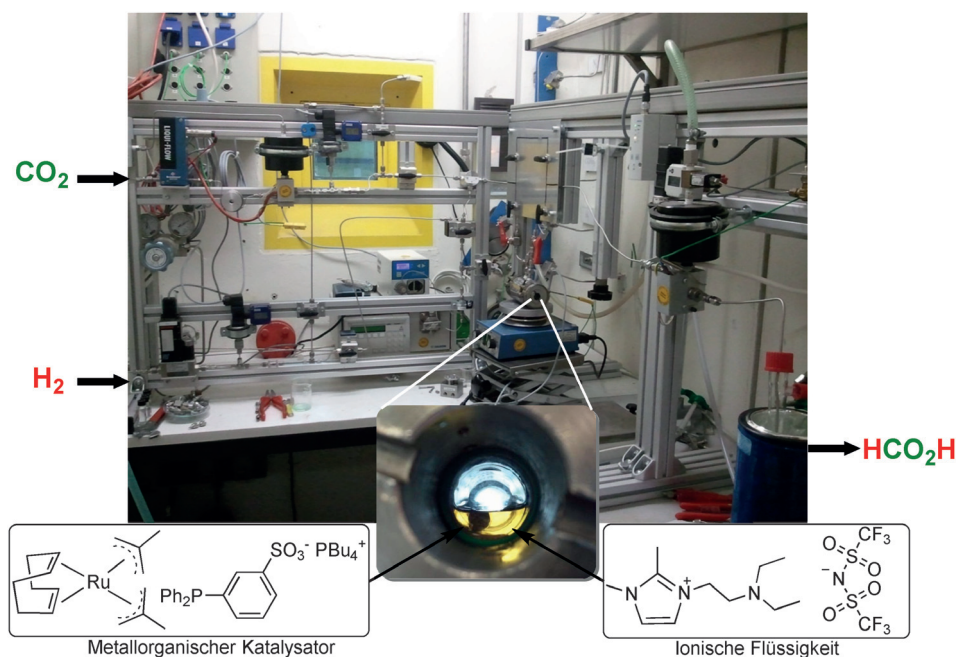


Abbildung 6. Aufbau der vollintegrierten Continuous-Flow-Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure.^[73]

phasiges System mit dem freien Amin NHex_3 . $3) \text{NHex}_3 \cdot \text{FA}$ kann thermisch in Ameisensäure und NHex_3 gespalten werden. Dementsprechend kann die CO_2 -Hydrierung in einem zweiphasigen System bestehend aus $\text{NHex}_3 \cdot \text{FA}$ /Diol als polare Phase und NHex_3 als unpolare Phase, die den Katalysator $[\text{RuH}_2(\text{PnBu}_3)_4]$ enthält, durchgeführt werden. Nach der Reaktion werden die nicht mischbaren Phasen getrennt. Die Produktphase enthält noch Spuren des Katalysators, diese werden mit NHex_3 extrahiert und in die unpolare Phase des Hydrierschritts rezykliert. Die somit katalysatorfreie Produktphase wird destilliert, um Diol, Amin und freie Ameisensäure voneinander zu trennen. Dieses Prozessschema beinhaltet geschlossene Kreisläufe für den Katalysator, das Amin und das Lösungsmittel. Er wurde laut Unternehmensangaben im Pilotanlagenmaßstab getestet.^[89] Im Jahr 2013 beschrieb ein Patent der BASF weitere Fortschritte beim ursprünglichen Prozess.^[90] Die Verwendung von niedrigsiedenden polaren Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol und/oder Wasser anstelle der zuvor verwendeten hochsiedenden Diole ergab höhere Ausbeuten des Ameisensäure/Amin-Addukts. Für den Fall, dass Spuren des Katalysators bei der Destillation noch im Gemisch vorhanden waren und die Zersetzung von Ameisensäure zu CO_2 und H_2 verursachen, konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von CO zur Mischung vor der Destillation diese Zersetzung vermeidet. Der Komplex wurde durch CO deaktiviert, konnte unter Reaktionsbedingungen aber wieder aktiviert werden, nachdem er in den Hydrierreaktor zurückgeführt wurde.

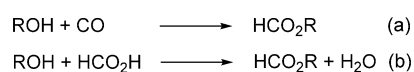
2.2. Alkylformiate

Die Bildung von Alkylformaten ist eine Kombination aus der Reduktion von CO_2 mit einem H_2 -Äquivalent und der Bildung einer neuen C-O-Bindung in einer nachgelagerten Veresterungsreaktion. In Analogie zu den Schachfiguren könnte auf dem Schachbrett der erste Schritt durch einen Bauern ausgeführt werden und der zweite durch einen Turm. Um alternativ direkt von CO_2 zu Alkylformaten zu gelangen, ist ein Läufer als Katalysator nötig.

2.2.1. Eigenschaften, derzeitige Produktion und Verwendung von Alkylformaten

Die derzeitige industrielle Produktion von Alkylformaten basiert hauptsächlich auf zwei Technologien: der Carbonylierung von Alkoholen und der Veresterung von Ameisensäure mit dem passenden Alkohol (Schema 6).^[19,20]

Methylformat ist bei Raumtemperatur eine flüchtige Flüssigkeit (Smp. = -99°C , Sdp. = 31.7°C) und wird durch Carbonylierung von Methanol produziert, welches gleichzeitig auch den ersten Schritt in der derzeitigen industriellen

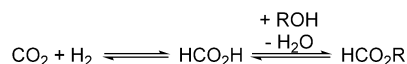


Schema 6. Industriell genutzte Reaktionen für die Produktion von Alkylformaten.

Produktion von Ameisensäure darstellt (siehe oben). Der Großteil des heute produzierten Methylformiat wird als Zwischenprodukt in der Produktion von Ameisensäure und Formamid eingesetzt. Kleinere Mengen an Methylformat werden als Lösungsmittel verwendet, als Insektizid und zum Härten von Phenol-Formaldehyd-Harzen. Es ist zu erwarten, dass die Bedeutung von Methylformat als vielseitiger C_1 -Baustein in Zukunft steigen wird.^[19] Methylformat kann als Baustein in der Produktion von Methylglykolat, Ethylenglykol, Methylpropionat, Acetaldehyd, Essigsäure und Dimethylcarbonat verwendet werden. Des Weiteren kann Methylformat zur Erzeugung von hochreinem CO genutzt werden.^[91] Auf diese Weise könnte Methylformat eine wichtige Rolle als CO -Speichermedium spielen. Andere Alkylformiate, wie Ethyl-, Isobutyl-, Benzyl- und Isopentylformat, werden als Lösungsmittel, Duft- und Aromastoffe verwendet.

2.2.2. Katalysierte Synthese von Alkylformaten durch Hydrierung von CO_2

Die Synthese von Formiatestern durch Hydrierung von CO_2 kann entweder durch den Einsatz von Alkylhalogeniden oder von Alkoholen als Alkylierungsreagens durchgeführt werden. Im Allgemeinen sind die TONs bei Verwendung von Alkylhalogeniden gering. Viel höhere TONs konnten in Studien erzielt werden, in denen Alkohole wie Methanol oder Ethanol genutzt wurden. Als Reaktionsweg wird ein sequenzieller Prozess angenommen, bei dem CO_2 erst zu Ameisensäure hydriert wird und anschließend mit dem anwesenden Alkohol verestert wird (Schema 7).^[92] Infolgedes-



Schema 7. Reaktionsweg der CO_2 -Hydrierung zu Alkylformaten.

sen werden hohe TONs und TOFs hauptsächlich in Gegenwart einer Base (meistens NEt_3) erreicht, die die Ameisensäure als Intermediat stabilisiert. Die Anwesenheit einer Base kann jedoch die Selektivität beeinflussen, da das stabile Ameisensäure/Base-Addukt oft nicht vollständig zum Formiatester umgesetzt wird. Katalysatoren und Mechanismusedetails der CO_2 -Hydrierung zu Alkylformaten wurden schon in früheren Übersichtsartikeln behandelt.^[7a,33c] Daher fokussieren wir uns auch hier auf die Meilensteine in der Katalysatorentwicklung und auf die Integration von Reaktion und Stofftrennung. Repräsentative Beispiele sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

2.2.2.1. Metallkatalysatoren der Platingruppe mit hohen TONs und TOFs

Metallorganische Katalysatoren, welche die CO_2 -Hydrierung zu Methylformat katalysieren, wurden schon 1972 von Kolomnikov et al. erhalten,^[93] die mit dem Katalysatorsystem $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]/\text{BF}_3$ eine TON von 17 unter basenfreien Bedingungen erzielten. Erst 1995 erreichten Jessop,

Tabelle 4: Ausgewählte Katalysatoren für die Synthese von Alkylformiaten aus CO₂ und H₂.^[a]

Eintrag	Katalysator	Produkt	Additiv	T [°C]	p _{H₂} /p _{CO₂} [bar/bar]	t [h]	TOF [h ⁻¹]	TON	Lit.
1	[RuHCl(PPh ₃) ₃]/BF ₃	MF	–	100	30/30	k.A.	k.A.	17	[93]
2	[RuCl ₂ (PMe ₃) ₄]	MF	NEt ₃	80	80/125	64	55	3500	[92]
3	[RuCl ₂ (dppe) ₂]	MF	NEt ₃	100	85/130	16	830	12 900	[94]
4	[Fe ₃ H(CO) ₁₁] [–]	MF	–	175	20/20	96	0.06	6	[95]
5	Fe(BF ₄) ₂ ·6 H ₂ O/PP ₃	MF	NEt ₃	100	60/30	20	29	585	[56]
6	Co(BF ₄) ₂ ·6 H ₂ O/PP ₃	MF	NEt ₃	100	60/30	20	33	659	[60]
7	Fe(BF ₄) ₂ ·6 H ₂ O/L	MF	NEt ₃	100	30/30	20	40	795	[57]
8	[Ru ₄ H ₃ (CO) ₁₂] [–]	MF	–	125	17/17	24	0.3	7	[96]
9	[W(HCO ₂)(CO) ₅] [–]	MF	–	125	17/17	24	0.7	16	[97]
10	[Cr(HCO ₂)(CO) ₅] [–]	MF	–	125	17/17	24	0.6	15	[97]
11	[Ru(Cl ₂ bpy) ₂ (H ₂ O) ₂][CF ₃ SO ₃] ₂	EF	–	100	30/30	8	20	160	[98]
12	[RuCl(OAc)(PMe ₃) ₄]	MF	–	135	30/10	16	0.2	3	[99]
13	[RuCl(OAc)(PMe ₃) ₄]	MF	NEt ₃	135	30/10	16	1	18	[99]
14	[RuCl(OAc)(PMe ₃) ₄]	MF	Sc(OTf) ₃	135	30/10	16	3	40	[99]
15	„Si“-RuCl ₂ {PMe ₂ (CH ₂) ₂ Si(OEt) ₃ }	MF	NEt ₃	100	85/130	64	50	3180	[100]

[a] PP₃ = P(CH₂CH₂PPh₂)₃; L = Tris[(2-diphenylphosphino)phenyl]phosphin; MF = Methylformiat; EF = Ethylformiat.

Noyori et al. deutlich verbesserte TONs und TOFs in der Produktion von Methylformiat mittels CO₂-Hydrierung in Anwesenheit von Methanol und überkritischem CO₂.^[92] Unter Verwendung von [RuCl₂(PMe₃)₄] als Katalysator bei 80 °C, 80 bar H₂ und 125 bar CO₂ wurde eine TON von 3500 erhalten (entsprechend einer gemittelten TOF von 55 h⁻¹). Voraussetzung für hohe TONs ist die Addition von NEt₃ zur Stabilisierung der intermediär entstehenden Ameisensäure. Unter diesen Reaktionsbedingungen betrug die Selektivität jedoch nur 34 %, da das stabile Ameisensäure/NEt₃-Addukt nicht vollständig zum Ester umgesetzt wurde. Die Produktion von Ethylformiat war genauso möglich, wenn auch mit einer niedrigeren TON von 190. Im Jahr 1997 benutzte die Gruppe von Baiker [RuCl₂(dppe)₂] unter den gleichen Bedingungen und erhielt eine bemerkenswerte TOF von bis zu 850 h⁻¹ und eine TON von bis zu 12 900.^[94]

Ein kombiniertes System zur CO₂-Bindung und anschließender Hydrierung zu Methylformiat im gleichen Reaktionsmedium wurde 2014 von Yadav et al. vorgestellt.^[101] CO₂ kann durch ein Gemisch von DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) und Methanol bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur effizient, durch reversible Bildung einer sogenannten „schaltbaren ionischen Flüssigkeit“ als [DBUH]⁺-Methylcarbonat gebunden werden.^[102] In einem zweiten Schritt kann das [DBUH]⁺-Methylcarbonat ohne weiteren Zusatz von CO₂ zu [DBUH]⁺-Formiat und freiem Methanol hydriert werden, unter Einsatz von Ru- und Fe-Katalysatoren. In einer Folgereaktion reagiert das [DBUH]⁺-Formiat mit dem freien Methanol zu Methylformiat, Wasser und DBU. Nach 40 Stunden Reaktionszeit unter Verwendung von [RuCl₂(PPh₃)₃] bei 140 °C und 20 bar H₂ wurde ein Umsatz des [DBUH]⁺-Methylcarbonats von 45 % erhalten. Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen wurde DBU jedoch zu einem cyclischen Lactam abgebaut, sodass das teure Amin nicht rezykliert werden konnte.

2.2.2.2. Unedle Metallkatalysatoren

Schon im Jahre 1978 berichteten Evans und Newell, dass der anionische Eisencarbonyl-Komplex [Fe₃H(CO)₁₁][–] die CO₂-Hydrierung zu Methylformiat und Ethylformiat in Gegenwart des jeweiligen Alkohols katalysiert.^[95] In Abwesenheit einer Base wurde nach 96 h eine TON von 6 erhalten (20 bar CO₂, 20 bar H₂, 175 °C). Erst 2010 konnten Beller, Laurenczy, Dyson et al. zeigen, dass der in situ erzeugte Katalysator Fe(BF₄)₂·6 H₂O/PP₃ [PP₃ = P(CH₂CH₂PPh₂)₃] und der definierte Katalysator [FeH(H₂)PP₃][BF₄] die Hydrierung von CO₂ zu Methylformiat effektiv katalysieren (TON = 585). Analog wurden Ethylformiat (TON = 167) und Propylformiat (TON = 94) in Anwesenheit des jeweiligen Alkohols erhalten (100 °C, 60 bar H₂, 30 bar CO₂, Drücke bei RT).^[56] Auch hier war die Addition von NEt₃ als Base notwendig, und die höchste Ausbeute bezogen auf NEt₃ betrug 56 %. 2012 zeigte die Beller-Gruppe, dass die analogen Co-Katalysatoren ebenfalls aktiv sind.^[60] Mit dem In-situ-System Co(BF₄)₂·6 H₂O/PP₃ oder dem definierten [Co(H₂)PP₃][BPh₄]-Katalysator konnte Methylformiat unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit einer TON von bis zu 659 erhalten werden, entsprechend einer Ausbeute von 83 % bezogen auf NEt₃. Ethylformiat konnte mit geringerer TON von 103 produziert werden. Im gleichen Jahr berichteten sie, dass der Einsatz von Fe(BF₄)₂·6 H₂O zusammen mit dem vierzähligen Liganden Tris[(2-diphenylphosphino)phenyl]phosphan in Anwesenheit von Methanol und NEt₃ Methylformiat mit einer TON von 795 bildet (100 °C, 30 bar H₂, 30 bar CO₂, Drücke bei RT).^[57] Die Selektivität betrug 47 %, und das Hauptprodukt war wiederum das NEt₃/Ameisensäure-Addukt.

2.2.2.3. CO₂-Hydrierung zu Alkylformiaten in Abwesenheit von Basen

Da die Addition einer Base allgemein zu einem Gemisch aus Formiat-Addukten und Estern führt, ist es wünschenswert die Reaktion in Abwesenheit einer Base durchzuführen, um

die nachgeschaltete Aufarbeitung zu vereinfachen. Interessanterweise nutzten schon Pionierstudien in den 1970er Jahren Lewis-Säuren^[93] oder verzichteten ganz auf Additive.^[95] Darensbourg et al. nutzten im Jahr 1983 $[\text{Ru}_4\text{H}_3(\text{CO})_{12}]^-$ ohne weitere Zusätze, um Methylformiat mit einer TON von 7 zu erhalten.^[96] Ein Jahr später zeigte dieselbe Gruppe, dass $[\text{W}(\text{HCO}_2)(\text{CO})_5]^-$ und $[\text{Cr}(\text{HCO}_2)(\text{CO})_5]^-$ Methylformiat mit TONs von bis zu 16 bzw. 15 bilden.^[97] Die höchste TON (160) und TOF (20 h^{-1}) in Abwesenheit einer Base wurde von Lau und Chen 1995 erhalten, die $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ in Ethanol nutzten, um CO_2 zu Ethylformiat zu hydrieren.^[98] Sanford und Huff untersuchten 2011 die Bildung von Methylformiat als Intermediat in der katalytischen Kaskade von CO_2 und H_2 zu Methanol.^[99] Sie untersuchten den Katalysator $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{PMe}_3)_4]$ sowohl ohne Additive, als auch in Anwesenheit von NEt_3 mit $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ als Lewis-sauren Kokatalysator unter identischen Bedingungen (135°C , 10 bar CO_2 , 30 bar H_2). Die besten Ergebnisse wurden mit $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ erzielt, welches zu einer TON von 40 nach 16 Stunden führte und einer TOF von 32 h^{-1} in der ersten Stunde. Es wäre sicherlich lohnenswert, Lewis-saure Kokatalysatoren systematischer zu untersuchen, um den Veresterungsschritt auch mit anderen Katalysatoren zu verbessern, vor allem, um auch die sehr langsame Veresterung von sterisch anspruchsvolleren Alkoholen zu beschleunigen.

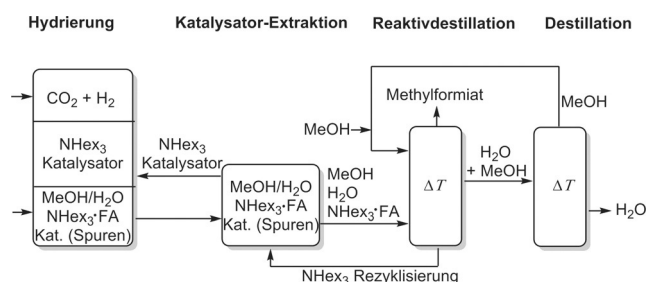
2.2.2.4. Integration von Reaktion und Stofftrennung

Es gibt nur sehr wenige Berichte über heterogene Katalysatoren im Bereich der CO_2 -Hydrierung zu Alkylformiaten. 2007 demonstrierten Yu et al. die Methylformiat-Produktion durch CO_2 -Hydrierung in Anwesenheit von Methanol unter Verwendung eines Pd/Cu/ZnO -Katalysators.^[103] Hohe Selektivitäten ($> 96\%$) zu Methylformiat wurden erreicht. Bei 150°C , 10 bar CO_2 und 50 bar H_2 wurde eine TOF von 38 h^{-1} erreicht. Bemerkenswert ist, dass diese Reaktion in Abwesenheit einer Base gelang. Kleine Mengen an CO wurden als Nebenprodukt detektiert, wahrscheinlich aus der rWGS-Reaktion. In einem 2013 publizierten Patent konnte gezeigt werden, dass trägerfixierte Gold-Katalysatoren für die Bildung von Alkylformiaten aus CO_2 , H_2 und Alkohol in einem semi-kontinuierlichen Prozess aktiv sind.^[104] Bei Einsatz von Au/TiO_2 in Methanol, bei 200 bar Gesamtdruck und 125°C wurde ein Produktgemisch erhalten, das nach 10 Stunden 5.2 % Methylformiat enthielt. Unter denselben Bedingungen, aber mit Ethanol anstelle von Methanol, wurde ein Produktgemisch mit 2.5 % Ethylformiat erhalten. Gold wurde im erhaltenen Produktgemisch innerhalb der Nachweisgrenze ($< 1 \text{ ppm}$) nicht gefunden. Das Produktgemisch wurde in einer nachgeschalteten Destillation in Alkylformiate, Wasser und nicht umgesetzten Alkohol aufgetrennt.

1998 synthetisierte die Gruppe von Baiker einen immobilisierten molekularen Katalysator durch Einbringen des Übergangsmetallkomplexes $[\text{RuCl}_2\{\text{PMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3\}_2]$ in eine Silicamatrix und testete ihn in der CO_2 -Hydrierung zu Methylformiat in Anwesenheit von NEt_3 und Methanol unter Batch-Bedingungen.^[100] Nach 15 Stunden wurde unter überkritischen Bedingungen (100°C , 85 bar H_2 , 130 bar CO_2) eine

TOF von 115 h^{-1} und nach 64 Stunden eine TON von 3180 erhalten. Die Zugabe von NEt_3 war entscheidend, um hohe Ausbeuten zu erhalten. Die Zugabe von Aluminiumoxid als saurer Katalysator für den Veresterungsschritt in Abwesenheit einer Base führte nur zu niedrigen Ausbeuten an Methylformiat.

Wegen der höheren Aktivitäten von homogenen Katalysatoren in CO_2 -Hydrierungen entwickelte die BASF einen Prozess für die Methylformiat-Produktion basierend auf einer Flüssig-Flüssig-Extraktion.^[105] Dieser Prozess ist prinzipiell eine Kombination aus der CO_2 -Hydrierung zu Ameisensäure/Amin-Addukten wie im Abschnitt über Ameisensäure beschrieben (siehe oben), gefolgt von einer Reaktivdestillation, in welcher das Ameisensäure/Amin-Addukt mit Methanol verestert wird. Das Prozessschema ist in Schema 8



Schema 8. Prozess für die Produktion von Methylformiat wie von der BASF vorgestellt.^[105]

gezeigt. Das $\text{NHEx}_3\cdot\text{FA}$ -Addukt wird im Hydrierungsschritt mit einer TOF von 551 h^{-1} produziert. Nach Rückextraktion der Spurenverunreinigungen an Katalysator wird das Raffinat, welches das $\text{NHEx}_3\cdot\text{FA}$ -Addukt, Methanol und Wasser enthält, in die Reaktivdestillations-Säule überführt, um das Methylformiat und freies NHEx_3 zu erhalten. Methylformiat wird über Kopf abgeführt und NHEx_3 am Kolonnenboden entnommen und der Katalysator-Extraktionseinheit zugeführt. Um Umsätze des Formiat-Addukts von bis zu 43 % zu erreichen, muss das Wasser vom Raffinatstrom durch einen zusätzlichen Destillationsschritt entfernt werden, bevor es in die Reaktiveinheit gelangt (nicht gezeigt). Das erhaltene Wasser/Methanol-Gemisch wird in einem weiteren Destillationsschritt getrennt und das Methanol wird der Reaktivdestillationskolonne zugeführt. Mit diesem Prozess ist die Rezirkulation von Katalysator, Amin und unreaktiertem Methanol möglich, die große Anzahl an energieintensiven Schritten ist jedoch eine Herausforderung.

2.3. Formamide

Die Bildung von Formamiden ist eine Kombination aus der Reduktion von CO_2 mit einem H_2 -Äquivalent und der Bildung einer neuen C-N-Bindung durch eine Kondensationsreaktion. Wie bei der Alkylformiat-Produktion wird auch hier ein Läufer als Katalysator benötigt, um den strategischen Zug von CO_2 direkt zu Formamid zu bewerkstelligen.

2.3.1. Eigenschaften, derzeitige Produktion und Verwendung von Formamiden

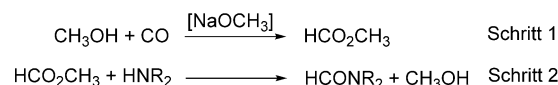
Die beiden industriell relevantesten Formamide sind Formamid (HCONH_2) und N,N -Dimethylformamid ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, DMF).^[106] Formamid ist bei Raumtemperatur eine pH-neutrale, geruchlose, hygroskopische Flüssigkeit (Smp.: 2.55°C) mit einem Siedepunkt von 210°C .^[106] Vor nicht allzu langer Zeit wurde Formamid hauptsächlich für die Produktion von Ameisensäure durch Reaktion mit Schwefelsäure eingesetzt. Diese Produktionsroute wurde durch die Methylformiat-Methode ersetzt (siehe oben). Formamid ist weit verbreitet als Lösungsmittel, da es für viele anorganische Salze, Polymere und Naturstoffe ein gutes Solvens ist. Formamid ist außerdem eine nützliche Komponente in organischen Synthesen: Beispiele sind die N -Formylierung von Aminen und die Produktion von Formanilid, Stickstoff-haltigen Heterocyclen (z.B. Koffein, Imidazol, Theophyllin, Pyrimidin) und Methylformiat.^[106] Über 100°C zersetzt sich Formamid hauptsächlich zu Kohlenmonoxid und Ammoniak. Bei der Dehydrierung von Formamid bildet sich außerdem in Spuren Cyanwasserstoff. Tatsächlich wurde die Dehydrierung von Formamid bei $380\text{--}430^\circ\text{C}$ in Gegenwart von Fe- oder Al-Phosphat-Katalysatoren mit Mg, Ca, Zn oder Mn als Promotoren noch 1991 für die industrielle Produktion von HCN genutzt.^[20] Wenn Formamid effizient durch Hydrierung von CO_2 synthetisiert werden könnte, könnte „HCN“ gespeichert werden, in Form von Formamid transportiert und am Produktionsstandort dort zersetzt werden, wo es benötigt wird (Speicherkapazität = 60 Gew.-%). Wenn die selektive Zersetzung von Formamid zu CO möglich wäre, könnte es in Analogie als Speichermedium in einer indirekten rWGS-Produktion von CO aus CO_2 eingesetzt werden (Speicherkapazität = 62 Gew.-%).

DMF ist eine hochpolare, hygroskopische Flüssigkeit bei Raumtemperatur (Smp. = -61°C) mit einem Siedepunkt von 153°C .^[106] Die Produktionskapazität von DMF wird auf ungefähr $250\,000\text{ ta}^{-1}$ geschätzt.^[20] Die Hauptanwendung von DMF ist der Einsatz als Lösungsmittel für Polyacrylnitril, für die synthetische Faserproduktion und in der Polyurethan-Produktion. Eine weitere Anwendung ist der Einsatz als selektives Solvens (z.B. bei der Trennung von Acetylen von Ethylen; H_2S oder SO_2 von CO_2 -enthaltenen Gasen). Oberhalb der Siedetemperatur zersetzt sich die Verbindung zu Kohlenmonoxid und N,N -Dimethylamin, was DMF ebenfalls zu einem potenziellen Stoff für die CO-Speicherung macht,^[29] wenngleich auch mit niedrigerer Speicherkapazität von 38 Gew.-% verglichen mit Formamid (62 Gew.-%) und Ameisensäure (61 Gew.-%).

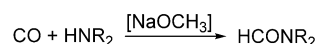
Es existieren noch drei weitere N -substituierte Formamide, die eine kommerzielle Bedeutung besitzen:^[20,106] N -Methylformamid wird als Intermediat in der Insektizid-Produktion verwendet, sowie als selektives Lösungsmittel für aromatische Kohlenwasserstoffe in Ölraffinerien. N -Formylmorpholin wird als Antikorrosionsmittel in Heizöl eingesetzt und als Solvens für die Extraktion von Aromaten in der Raffinerie-Prozess. Formanilid wird als Antioxidans in der Gummiindustrie verwendet sowie als Intermediat in der Pharmaindustrie.

Formamid, N -Methylformamid und N,N -Dimethylformamid werden entweder in einem zweistufigen Prozess oder in einer Direktsynthese hergestellt (Schema 9).^[20,106] Im zweistufigen Prozess, wird im ersten Schritt Methylformiat produziert, wie im Abschnitt zu Alkylformiat beschrieben (siehe oben). Im zweiten Schritt reagiert Methylformiat mit einer Reinheit von 96 % mit Ammoniak, Methylamin oder Dimethylamin, welches zu den jeweiligen Produkten und Methanol führt. Das Methanol wird dem Methylformiat-Syntheseschritt zugeführt. Im zweiten Prozessschritt wird kein Katalysator benötigt. In der Direktsynthese werden Formamid, N -Methylformamid und N,N -Dimethylformamid direkt aus CO und NH_3 , Methylamin oder Dimethylamin in Anwesenheit von einem Alkoholat als Katalysator synthetisiert.

Zwei-Schritt-Prozess



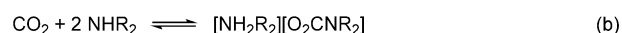
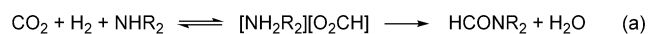
Direktsynthese



Schema 9. Derzeitiger Produktionsprozess für Formamide.

2.3.2. Produktion von Formamiden durch Hydrierung von CO_2

Formamide können durch Hydrierung von CO_2 in Anwesenheit von Aminen mit einer oder mehreren N-H-Funktionalitäten erzeugt werden. Als Mechanismus wird die Hydrierung von CO_2 zu Ammoniumformiat angenommen, gefolgt von einer unkatalysierten thermischen Kondensation zu Formamid (Schema 10a).^[6g,7a] Im Gegensatz zur Herstellung



Schema 10. a) Reaktionsweg für die Bildung von Formamid aus CO_2 ; b) Bildung der Carbamate aus CO_2 und Aminen.

von Alkylformiaten ist die Synthese von Formamid und Dimethylformamid hocheffizient mit nahezu vollständiger Umsetzung und hohen Selektivitäten. Die Ausbeute für sterisch anspruchsvollere Amine ist für gewöhnlich niedriger. Die Bildung von festen Carbamat-Salzen aus CO_2 und Aminen (Schema 10b) scheint zumindest zum Teil verantwortlich für die reduzierte Reaktivität.^[107] Der Zusammenhang zwischen den Spezies in Schema 10a und b ist jedoch ziemlich komplex und wird sowohl durch sterische als auch durch elektronische Faktoren kontrolliert, die beide die Basizität der Amine beeinflussen.

2.3.2.1. Meilensteine in der Katalysatorentwicklung

Für die Synthese von Formamiden wurde bereits von Farlow und Adkins 1935 erstmals über die Hydrierung von CO₂ in Gegenwart des entsprechenden Amins berichtet, wobei die Autoren heterogene Nickelkatalysatoren verwendeten.^[34] Überraschenderweise wurde seitdem nur wenig Arbeit in feste Katalysatoren investiert. Die Gruppe von Han zeigte 2010, dass Dimethylamin mit einer Ausbeute von 96 % zu DMF umgesetzt wird, wobei ein Cu/ZnO-Katalysator unter lösungsmittelfreien Bedingungen verwendet wird (6 h, 140 °C, 120 bar Gesamtdruck).^[108] In einem Patent der BASF wurde die Nutzung von einem auf Titan stabilisierten Goldkatalysator^[36] für die Bildung von Formamid, DMF und Diäthylformamid beschrieben.^[104,109] Im Jahr 2014 nutzen Bi et al. teilweise reduziertes Iridiumoxid auf TiO₂ zur Synthese von DMF aus CO₂, H₂ und wässrigem Dimethylamin.^[110] Die Aktivitäten von heterogenen Katalysatoren bleiben bislang limitiert, und deutlich aktivere metallorganische Katalysatoren wurden für die Produktion von Formamiden aus CO₂ entwickelt. Repräsentative Ergebnisse dazu werden in Tabelle 5 zusammengefasst.

Im Jahr 1970 berichteten Hayes et al. über die homogen katalysierte Synthese von Formamiden aus CO₂ in Gegenwart einer Vielzahl von Phosphankomplexen mit diversen Metallen, wie Co, Rh, Ir, Pt, Pd, Ru und Cu.^[111] Die höchsten TONs nach 17 Stunden bei 125 °C und 55 bar (bei RT) waren 1000 für [CoH(dppe)], 1200 für [IrCl(CO)(PPh₃)₂] und 900 für [CuCl(PPh₃)₃]. Eine wesentliche Verbesserung von TON und TOF wurde von Jessop, Noyori et al. im Jahr 1994 erreicht, indem die Hydrierung von CO₂ zu DMF in überkritischem CO₂ durchgeführt wurde.^[112] Mit [RuCl₂(PMe₃)₄] wurde das Produkt DMF mit einer maximalen TON von 370 000 nach 19 Stunden (100 °C, 80 bar H₂, 130 bar CO₂) produziert. Bezogen auf HNMe₂ wurden Umsätze und Ausbeuten von bis zu 99 % erreicht. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit wurde der schnellen Diffusion, der expandierten Katalysatorlösung und der hohen Mischbarkeit von H₂ in scCO₂ zugeschrieben.^[112] In einer weiterführenden Untersuchung konnten Formamid,

Diethylformamid und *n*-Propylformamid produziert werden, wobei ähnliche Reaktionsbedingungen verwendet wurden. Dies ergab TONs von 500, 820 und 260.^[43] Allerdings konnte in diesen Fällen aufgrund der geringen Dehydrierungsgeschwindigkeit kein vollständiger Umsatz erreicht werden.

Die Gruppe von Baiker konnte die TOF für DMF von bis zu 360 000 h⁻¹ erreichen, indem sie den Komplex [RuCl₂(dppe)₂] zusammen mit scCO₂ verwendeten.^[94] Um akzeptable Ausbeuten an Formanilid (bis zu 85 %) zu erhalten, war die Zugabe der starken Base DBU in überstöchiometrischer Menge zum schwach basischen Anilin nötig, sodass die CO₂-Hydrierung zum Formiat-Intermediat unterstützt wird.^[113] Auch die Produktion von *N*-Formylmorpholin mit quantitativer Ausbeute unter Verwendung von [RuCl₂(dppe)₂] in Anwesenheit von scCO₂ war möglich. Für dieses Substrat konnte die TOF durch Zugabe kleiner Mengen Wasser zur Reaktionsmischung um eine Größenordnung auf 68 400 h⁻¹ erhöht werden. Das Wasseradditiv erhöhte die Löslichkeit des festen Carbamats, welches sich aus CO₂ und Morpholin bildete.^[107,113a]

Kürzlich berichtete die Gruppe von Ding über die Verwendung eines hocheffizienten Katalysatorsystems basierend auf Ruthenium-Pincerkomplexen für die *N*-Formylierung verschiedener Amine mit CO₂ und H₂. Der Katalysator erzeugte die entsprechenden Formamide mit exzellenter Produktivität (TON von bis zu 1940 000 in einem Beispiel) und Selektivität in THF als Lösungsmittel. Bei Verwendung eines einfachen Katalysator-Rezyklisierungsprotokolls wurde der Katalysator für zwölf konsekutive Zyklen der *N,N*-Diethylformamid-Synthese ohne signifikanten Verlust an Aktivität wiederverwendet.^[114]

Die auf Eisen und Cobalt basierenden unedlen Metallkatalysatoren, die von der Gruppe von Beller seit 2010 entwickelt wurden, sind für die Herstellung von Formamiden ebenfalls sehr aktiv.^[56,57,60] Mit dem in situ erzeugten Katalysator Fe(BF₄)₂·6 H₂O/PP₃ [PP₃ = P(CH₂CH₂PPh₂)₃] wurde DMF mit einer Ausbeute von 75 % (TON = 727)^[56] und *N*-Formylpiperidin mit einer Ausbeute von 41 % (TON = 373) erhalten. Mit dem analogen Cobaltkomplex Co(BF₄)₂·6 H₂O/

Tabelle 5: Ausgewählte Katalysatorsysteme zur Herstellung von Formamiden aus CO₂.^[a]

Eintrag	Katalysator	Produkt	Amin	<i>T</i> [°C]	<i>p</i> _{H₂} / <i>p</i> _{CO₂} [bar/bar]	<i>t</i> [h]	TOF [h ⁻¹]	TON	Lit.
1	[CoH(dppe)]	DMF	HNMe ₂	125	55 total	17	59	1000	[111]
2	[IrCl(CO)(PPh ₃) ₂]	DMF	HNMe ₂	125	55 total	17	71	1200	[111]
3	[CuCl(PPh ₃) ₃]	DMF	HNMe ₂	125	55 total	17	53	900	[111]
4	[RuCl ₂ (PMe ₃) ₄]	DMF	HNMe ₂	100	80/130	19	19 474	370 000	[112]
5	[RuCl ₂ (dppe) ₂]	DMF	HNMe ₂	100	85/130	2	360 000	740 000	[94]
6	[RuCl ₂ (PMe ₃) ₄]	Formanilid	Anilin/DBU	100	80/120	10	140	1400	[113b]
7	[RuCl ₂ (dppe) ₂]	<i>N</i> -Formylmorpholin	Morpholin	100	87/128	3	68 400	210 000	[107]
8	Fe(BF ₄) ₂ ·6 H ₂ O/PP ₃	DMF	HNMe ₂	100	60/30	20	36	727	[56]
9	Co(BF ₄) ₂ ·6 H ₂ O/PP ₃	DMF	HNMe ₂	100	60/30	20	65	1308	[60]
10	Fe(BF ₄) ₂ ·6 H ₂ O/L	DMF	HNMe ₂	100	70/30	20	211	4229	[57]
11	„Si“-[RuCl ₂ {PMe ₂ (CH ₂) ₂ Si(OEt) ₃ } ₃]	DMF	HNMe ₂	133	85/130	60	1847	110 800	[115]
12	„Si“-[RuCl ₂ {RPhP(CH ₂) ₃ PPhR} ₂]	Diethylformamid	HNEt ₂	110	180 total	–	18 400	–	[116]
13	PS-PEG-„Ru“	DMF	HNMe ₂	100	86/130	15	108	1620	[117]
14	„Si“-[RuCl ₂ (L)(NHC)]	Formylpyrrolidin	Pyrrolidin	100	30/50	24	121	2900	[118]
15	[RuCl(H)CO(PNP)]	<i>N</i> -Formylmorpholin	Morpholin	120	35/35	96	20 208	194 000	[114]

[a] PP₃ = P(CH₂CH₂PPh₂)₃; L = Tris[(2-diphenylphosphino)phenyl]phosphin; PNP = MeN(CH₂CH₂PPh₂)₂.

PP₃ wurde DMF mit einer Ausbeute von 73 % (TON = 1308) und *N*-Formylpiperidin mit einer Ausbeute von 70 % (TON = 1254) erhalten, wobei ähnliche Reaktionsbedingungen verwendet wurden.^[60] Durch Nutzung des Eisenkatalysators, der den dreizähligen Liganden Tris[(2-diphenylphosphino)phenyl]phosphan enthält, konnte die TON weiter auf bis zu 4229 gesteigert werden.^[57] Die Herstellung von Diethylformamid war ebenfalls möglich, wenn auch mit geringerer Ausbeute (39 % vs. 74 %).

2.3.2.2. Integrierte Reaktion und Stofftrennung

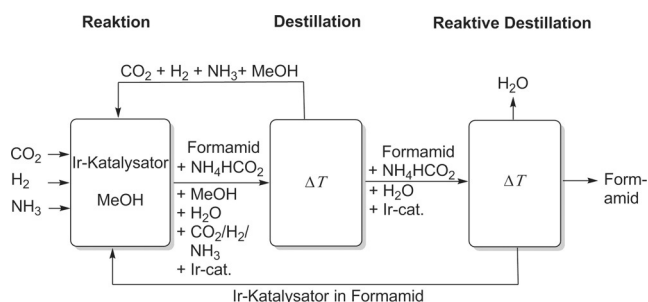
Immobilisierte metallorganische Katalysatoren weisen für diese Reaktion eine besonders hohe Effizienz auf. Im Jahr 1996 zeigte die Gruppe von Baiker, dass DMF mit dem Hybrid-„Si“-RuCl₂{PMe₂(CH₂)₂Si(OEt)₃}-Katalysator und scCO₂ als Lösungsmittel bei einer Ausbeute von 82 % eine hohe Aktivität (TOF = 1860 h⁻¹, TON = 110800) erreichen kann.^[100,115,119] Der Katalysator konnte wiedergewonnen und dreimal verwendet werden, ohne deutliche Zeichen einer Desaktivierung zu zeigen. Die gleiche Gruppe synthetisierte ein mesoporöses Hybrid-Aerogel basierend auf dem Komplex [RuCl₂(dppp)₂] [dppp = Ph₂P(CH₂)₃PPh₂].^[116] Mit „Si“-RuCl₂[RPhP(CH₂)₃PPhR]₂ wurde eine hohe TOF von 18400 h⁻¹ für die Herstellung von *N,N*-Diethylformamid erhalten. Im Jahr 2003 berichteten Ikariya und Mitarbeiter über amphiphile, auf Harz stabilisierte Rutheniumkomplexe, mit denen sie DMF mit einer Ausbeute von 98 % (TON = 1620, TOF = 108 h⁻¹) erhielten.^[117] Das Trägermaterial basierte auf einem vernetzten Polystyrol-Poly(ethylenglycol)-Graft-Copolymer (PS-PEG), das mit tertiären Phosphanen modifiziert war. Ru^{II}-Komplexe wie [RuCl₂P(C₆H₅)₃]₃ wurden auf diesem Material immobilisiert, indem die Phosphanliganden durch tertiäre Phosphangruppen auf dem festen Material ersetzt wurden, sodass das Material PS-PEG-„Ru“ entsteht. Der Katalysator konnte durch Filtration wiedergewonnen werden, wenngleich ein leichter Abfall der Produktivität von Zyklus zu Zyklus festgestellt wurde. Baffert et al. synthetisierten Ruthenium-NHC-Hybridkatalysatormaterialien (NHC = N-heterocyclisches Carben), indem sie [{RuCl₂(*p*-Cymol)}₂] an einen 1-Mesitylimidazolium-funktionalisierten Silicaträger koordinierten.^[118] Mithilfe dieses „Si“-[RuCl₂(L)-(NHC)]-Materials (L = *p*-Cymol, THF, PMe₃) wurde 1-Formylpyrrolidin mit einer TON von bis zu 2900 hergestellt, allerdings wurde deutliches Auslaugen (50 % in Bezug auf Ru) des Katalysators beobachtet.

Auch wenn diese immobilisierten Katalysatoren bislang nur im sich wiederholenden Satzbetrieb verwendet wurden, eröffnen sie deutlich die Möglichkeit für eine Anwendung in kontinuierlichen Prozessen. Der grundlegende Prozess wäre einem von der BASF patentierten Verfahren ähnlich, in dem ein heterogener Au/TiO₂-Katalysator verwendet wird.^[104,109] CO₂, H₂ und das Amin reagieren in einem polaren Lösungsmittel mit dem festen Katalysator. Das resultierende Produktgemisch wird durch Rektifikation getrennt. Das in der Reaktion gebildete Wasser wird abgetrennt und das polare Lösungsmittel sowie das nicht abreagierte Amin werden in den Reaktor zurückgeführt. In einem Semi-Batch-Experiment wurden ca. 11 g DMF pro 1 g Katalysator (1 % Au auf

TiO₂) innerhalb von 10 h (140 bar, 125 °C) produziert. Aufgrund der deutlich höheren Aktivität wären bei Verwendung eines solchen Prozessschemas mit einigen der immobilisierten metallorganischen Katalysatoren signifikant höhere Produktivitäten zu erwarten.

Im Jahr 2004 schlugen Behr et al. für die Produktion von DMF ein biphasisches Reaktionssystem vor, welches aus einer organischen Phase (Toluol) und einer wässrigen Extraktionsphase besteht.^[85b] Bei der Verwendung von [RuCl₂(dppb)₂] in diesem Zweiphasensystem konnte die Katalysatorphase fünf Mal rezykliert werden. Ungefähr 4 Gew.-% des Katalysators wurden pro Zyklus verloren, was für den vorgeschlagenen kontinuierlichen Prozess weitere Katalysatorextraktionsschritte mit Toluol nötig macht. Folglich ist der geplante vollständige Prozess dem in Schema 8 gezeigten Prozessschema für Alkylformiate sehr ähnlich. Alternativ verwendeten Tumas und Baiker ein Zweiphasensystem bestehend aus einer ionischen Flüssigkeit als Katalysatorphase und scCO₂ als Extraktionsphase.^[120] Bei Verwendung von [RuCl₂(dppe)₂] wurde *N,N*-Di-*n*-Propylformamid mit nahezu 100 % Ausbeute erhalten, was einer TON von 110 und einer TOF von 22 h⁻¹ entspricht. Das Produkt konnte vom Katalysator durch Extraktion mit scCO₂ abgetrennt werden, wobei der Katalysator für die Wiederverwendung in der ionischen Flüssigkeit aktiv blieb. Auch wenn kein kontinuierlicher Prozess gezeigt wurde, sollte dies unter Verwendung eines ähnlichen Aufbaus, wie dem in Schema 4 dargestellten, möglich sein.

Ein Flüssig-Flüssig-Prozess wurde auch für Formamid selbst entwickelt, indem ein homogener Ir/Phosphan-Katalysator (Schema 11) genutzt wurde.^[121] Im Reaktor reagieren CO₂, H₂ und NH₃ in Methanol in Gegenwart des Ir/Phosphan-Komplexes zum Produkt. Das resultierende Formamid, Am-



Schema 11. Produktion von Formamiden aus CO₂ bei Verwendung eines homogenen Ir-Katalysators, wie von der BASF vorgestellt.^[121]

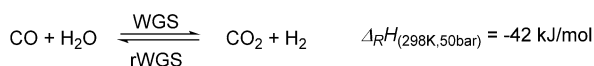
moniumformiat, Wasser und der Ir-Katalysator werden durch Destillation von den Reaktionsgasen (CO₂, H₂, NH₃) und dem Lösungsmittel Methanol getrennt. Formamid, Ammoniumformiat, Wasser und der Ir-Katalysator werden in eine reaktive Destillationseinheit überführt, in der das verbliebene Ammoniumformiat zu Formamid umgesetzt wird. Das während der Reaktion gebildete Wasser wird abdestilliert und entsorgt, gefolgt von einer Destillation des Formamid-Produkts. Es wird genug Formamid zurückgehalten, um den Ir-Katalysator in seiner aktiven Form gelöst zu halten und in den Reaktor zurückzuführen.

2.4. Herstellung von CO und integrierte Carbonylierungsreaktionen

Alternativ zur Herstellung von Ameisensäure kann die Reaktion von CO₂ mit einem H₂-Äquivalent, abhängig vom verwendeten Katalysator und den Reaktionsbedingungen, zur Bildung von CO und H₂O führen. Im Schachbild wäre auch das nur ein Schritt in vertikaler Richtung. Allerdings eröffnet dies auch die Möglichkeit, in situ gebildetes CO direkt als C₁-Baustein zu nutzen, was voraussetzt, dass die Katalysatoren dazu in der Lage sind, komplexere strategische Züge zu bewerkstelligen. Im Anschluss an eine kurze Einleitung zur Umsetzung von CO₂ zu CO wird in diesem Abschnitt der Fokus auf solche Reaktionen gelegt, die mehrere Bindungsbrüche und Bindungsbildungen beinhalten.

2.4.1. Ausgleich von CO₂ und CO: Die Wassergas-Shift(WGS)- und die reverse Wassergas-Shift(rWGS)-Reaktion

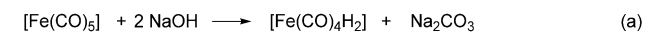
Die Wassergas-Shift(WGS)-Reaktion und ihre Rückreaktion, die reverse Wassergas-Shift(rWGS)-Reaktion (Schema 12) sind wichtige Industrieprozesse, die heutzutage hauptsächlich für die Anpassung des C/H-Verhältnisses in Synthesegas verwendet werden, z. B. bei der Herstellung von Wasserstoff (für die Ammoniakproduktion), Methanol und Kohlenwasserstoffen. Aufgrund des Prinzips der mikrosko-



Schema 12. Wassergas-Shift(WGS)-Reaktion und reverse Wassergas-Shift(rWGS)-Reaktion.

pischen Reversibilität können Katalysatoren, die die WGS ermöglichen, oft auch die rWGS katalysieren.^[33c, 122] Die in der Industrie relevantesten und daher auch am meisten erforschten Katalysatoren für beide Reaktionsrichtungen sind heterogene Katalysatoren und basieren auf Kupfer, wie Cu-Ni oder Cu-Zn/Al₂O₃.^[33c] Typischerweise wird die rWGS mit diesen Katalysatoren bei hohen Temperaturen von ca. 600 °C durchgeführt, sodass hohe Umsätze für diesen endothermen Prozess erreicht werden können.

Für molekulare Katalysatoren gibt es deutlich weniger Veröffentlichungen für die WGS- und rWGS-Reaktion. Im Jahr 1932 beschrieben Hieber und Leutert die Oxidation von CO (koordiniert an einen Eisenkomplex) zu CO₂, das dann in der Form von Carbonaten durch die Hydroxid-Basen gebunden wurde (Schema 13a).^[123] Diese Reaktion ist in der metallorganischen Chemie als die „Hieber'sche-Basenreaktion“ bekannt. Im Jahr 1953 erweiterte Reppe die Bandbreite

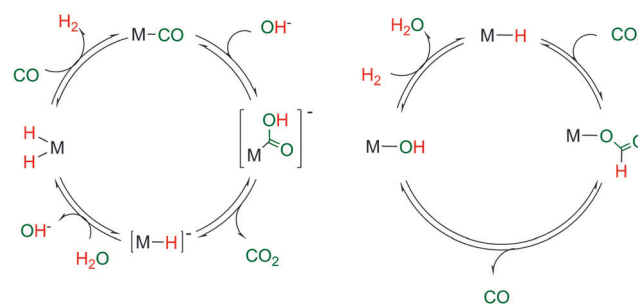


Schema 13. Umsetzung von CO, koordiniert an Metallkomplexe, zu CO₂, gebunden als Carbonatsalze.

hin zu Nickel- und Cobalt-Carbonylkomplexen (Schema 13b).^[124]

Erst deutlich später wurden Metallkomplexe basierend auf Ru, Rh, Fe, Ni und Os als Katalysatoren für die homogen katalysierte WGS-Reaktion untersucht.^[125] Im Jahr 1977 beschrieben Ford et al. die Nutzung von Trirutheniumdodecacarbonyl [Ru₃(CO)₁₂] als Katalysator für die WGS-Reaktion unter homogenen, milden Bedingungen (1 bar CO, 100 °C). Es wurde gefolgert, dass [Ru₃(CO)₁₂] sehr wahrscheinlich als Katalysatorvorstufe vorliegt, aus der sich in situ nicht vollständig charakterisierte Ruthenium-Carbonylkomplexe als aktive Spezies bilden. Zur gleichen Zeit berichteten Eisenberg et al. über das homogene System [RhI₂(CO)₂][−]/H⁺/I[−], basierend auf einem einkernigen Rhodiumkomplex, der bei noch tieferen Temperaturen aktiv war (< 95 °C).^[125b, 126] Aktivitäten in der Größenordnung von 5–10 Zyklen pro Tag wurden mit diesem System erreicht. Im Jahr 2009 berichtete die Gruppe von Wasserscheid von einem auf RuCl₃ basierenden und in einer ionischen Flüssigkeit immobilisierten SILP-Katalysator, der die WGS-Reaktion unter Atmosphärendruck und bei niedrigen Temperaturen mit einer TOF von 3 h^{−1} ermöglichte.^[127] Die Induktionsphase von 20 h wurde später signifikant auf wenige Minuten reduziert, als RuCl₃ durch [Ru(CO)₃Cl₂] ersetzt wurde, was eine weitere Verbesserung der TOF auf 21.8 h^{−1} durch das Ändern des Trägermaterials von γ-Aluminiumoxid zu Boehmit zur Folge hatte.^[128] Interessanterweise übertraf die Aktivität dieses Systems die katalytische Aktivität des kommerziellen, auf Kupfer basierenden WGS-Katalysators der Süd-Chemie AG (jetzt Clariant SE), wenn er unter den gleichen milden Bedingungen eingesetzt wurde.

Die wechselseitige Umwandlung von CO₂/H₂ und CO/H₂O durch Metallkomplexe kann über verschiedene Routen stattfinden. Schema 14 zeigt eine schematische Darstellung von zwei prinzipiellen Möglichkeiten. Ein allgemein akzeptierter Mechanismus für die von Metallkomplexen kataly-



Schema 14. Allgemeine Reaktionswege für prinzipiell mögliche Reaktionsmechanismen homogen katalysierter WGS- und rWGS-Reaktionen.

sierte WGS-Reaktion ist in Schema 14 auf der linken Seite gezeigt. Um die rWGS-Reaktion, durch Umkehrung des Reaktionspfades, durchzuführen, muss ein sehr elektronenreiches Metallzentrum das schwach elektrophile Kohlenstoffzentrum von CO₂ unter Bildung eines Metall-Carboxylat-Intermediats angreifen.^[129] Alternativ kann die homogen katalysierte rWGS-Reaktion durch eine Insertion von CO₂ in

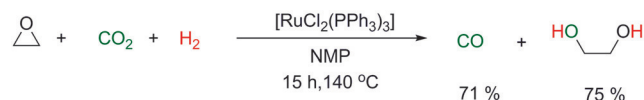
eine Metallhydridbindung erreicht werden, wodurch ein Formiat-Komplex gebildet wird, gefolgt von CO-Eliminierung und anschließender Hydrolyse der Metallhydroxy-Einheit (Schema 14, rechts).^[6g,130]

Die Sauerstoffabspaltung von Metallacarboxylaten oder koordiniertem CO₂ zur Bildung von CO ist eine wohlbekannte Reaktion für Metallkomplexe.^[6g] Die Triebkraft ist typischerweise die Bildung von M=O-Einheiten oder der Transfer des Sauerstoffs zu einem oxophilen Liganden (z. B. Phosphan), weswegen diese Reaktion hauptsächlich stöchiometrisch abläuft, außer wenn sehr starke Coreduktionsmittel anwesend sind. Kürzlich wurde gezeigt, dass Carboxylato-Intermediate auch in metallfreien Systemen gebildet werden können, indem elektronenreiche Lewis-Basen in sogenannten „frustrierten Lewis-Paaren“ (FLPs) verwendet werden.^[131] Stephan und Erker zeigten, dass Systeme, die aus sterisch anspruchsvollen Phosphanen als Lewis-Basen und Boranen als Lewis-Säuren gebildet werden, dazu in der Lage sind, CO₂ reversibel zu binden.^[132] Anschließend zeigten sie, dass FLPs, die aus sehr oxophilen Komponenten hergestellt werden, mit CO₂ stöchiometrisch zu CO reagieren.^[131a,133] Im Gegensatz zu diesen stöchiometrischen Reagentien nimmt Wasserstoff die Rolle als Reaktionspartner für den Sauerstoff in der katalytischen rWGS-Reaktion ein.

Das am intensivsten untersuchte katalytische System für die rWGS-Reaktion ist die von Ford für WGS-Reaktionen eingeführte [Ru₃(CO)₁₂]-Vorstufe.^[125a] Sie wurde insbesondere von der Gruppe von Sasaki und Tominaga detailliert für die Umkehrreaktion untersucht.^[134] Im Jahr 1993 berichteten sie von der Verwendung von [Ru₃(CO)₁₂] in Gegenwart eines Iodid-Salzes als Katalysator für die Hydrierung von Kohlendioxid zu Methan über Kohlenmonoxid und Methanol.^[134a] Das Umsatz/Zeit-Profil der Hydrierung von Kohlendioxid zeigte, dass die Bildung von Kohlenmonoxid im frühen Stadium der Reaktion erreicht wird, bevor die nachfolgende Umsetzung zu Methanol und Methan erfolgt. Es wurde festgestellt, dass die Anwesenheit von Metalliodiden drastisch das Ausfällen metallischen Rutheniums unterdrückt, was zu einer deutlich verbesserten Kontrolle der Kohlenwasserstoffbildung führt. Zusätzlich gab es einen signifikanten Effekt des Gegenions aus der Iodid-Quelle. Alkalische Metallkationen verbesserten die Ausbeute an Methanol und Methan, während Kohlenmonoxid bevorzugt mit ZnI₂^[134a] und [PPN]Cl (Bis(triphenylphosphan)iminiumchlorid)^[134b] gebildet wurde, wobei sich TONs pro Mol [Ru₃(CO)₁₂] von 73 und 80 ergaben. Eine detaillierte Analyse der Reaktionslösungen mit FT-IR-Spektroskopie wies auf die Anwesenheit von anionischen drei- und vierkernigen Ru-Hydrid-Clustern hin, unter denen [H₂Ru₄(CO)₁₂]²⁻, einem Metallcarboxylat-Reaktionsweg folgend, als aktive Spezies vorgeschlagen wurde.

Die Umsetzung von CO₂ und Wasserstoff zu CO und Wasser ist auch mit einkernigen Koordinationsverbindungen als aktive Komponenten möglich. Die ersten homogenen Systeme zur Reduktion von CO₂ zu CO mit Wasserstoff wurden von Koinuma et al. beschrieben. Sie zeigten, dass [RhCl(PPh₃)₃] in Gegenwart von CO₂/H₂ stöchiometrisch zu [RhCl(CO)(PPh₃)₂] umgesetzt wird.^[135] 1989 beschrieben Khan et al. die Verwendung von K[Ru(EDTA-H)Cl]

(EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalzdehydrat) zur homogenen, katalytischen Reduktion von Kohlendioxid durch Wasserstoff unter Bildung von Ameisensäure und Formaldehyd als Primärprodukte, die später zu CO und H₂O weiterreagieren.^[136] Im Jahr 1995 zeigten Sasaki und Tominaga, dass der Komplex [RuCl₂(PPh₃)₂] als aktiver Katalysator in Gegenwart von Ethylenoxid für die Bildung von CO aus CO₂ und H₂ wirkt.^[137] In dieser Reaktion reagiert Ethylenoxid mit CO₂ und bildet Ethylencarbonat, das anschließend vom Ru-Katalysator mit Wasserstoff zu CO und Ethylenglykol umgesetzt wird, wobei angenommen wird, dass NMP als Lösungsmittel und Base fungiert (Schema 15).



Schema 15. Hydrierung von CO₂ zur Darstellung von CO über Ethylenoxid unter Verwendung von [RuCl₂(PPh₃)₂] als Katalysator.^[137]

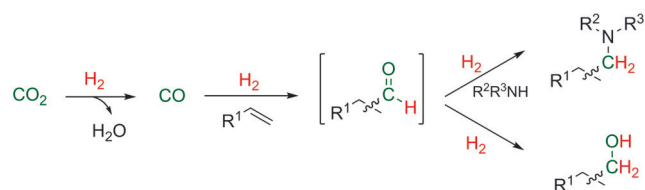
Kürzlich berichtete die Gruppe von Tominaga, dass bei Verwendung eines einkernigen Ruthenium-Carbonylkomplexes eine höhere katalytische Aktivität pro Rutheniumatom resultiert, als mit dem zuvor beschriebenen Carbonylcluster.^[138] Durch Verwendung von [PPN][RuCl₃(CO)₃] in Gegenwart von [PPN]Cl wird CO mit einer TON von 87 und 96 pro Rutheniumzentrum bei 160 °C und 180 °C erhalten. Im Gegensatz zu den mehrkernigen Rutheniumclustern zeigt der einkernige Komplex eine geringe Abhängigkeit von der Natur des Halogensalzes und erreicht volle Aktivität und Stabilität, sogar in Abwesenheit jeglicher Salze. Auch für dieses System wird ein Metall-Carboxylat-Reaktionspfad für die Umsetzung am einkernigen Katalysator angenommen.

2.4.2. Verwendung von Kohlendioxid als C₁-Baustein durch rWGS-Reaktion

Generell können die rWGS-Reaktion und die anschließende Verwendung von CO bzw. Synthesegas in zwei unabhängigen Prozessschritten verbunden werden, wodurch ggf. etablierte Anlagen genutzt werden können. Aufgrund des endothermen Charakters des rWGS-Gleichgewichts muss diese Reaktion bei hohen Temperaturen durchgeführt werden, und eine Kopplung mit einem zweiten exothermen Prozess ist für die effiziente Energienutzung wünschenswert. Alternativ kann die Herstellung von CO direkt mit dessen Umsetzung in einer einzigen Anlage kombiniert werden. Aufgrund der starken Bindung von CO an Metallzentren können selbst geringe Gleichgewichtskonzentrationen für eine effektive Gesamtreaktionsgeschwindigkeit auch bei vergleichsweise milden Temperaturen ausreichen. Tatsächlich können geringe CO-Konzentrationen vorteilhaft sein, da viele Carbonylierungen bei höheren Partialdrücken aufgrund von Substratinhibierung eine inverse Reaktionsordnung in CO aufweisen. Der Austausch von giftigem CO durch CO₂ kann ein zusätzlicher Anstoß für Umstellungen von Syntheseverfahren in der Feinchemikalien- und pharmazeutischen Industrie oder auch in Forschungslaboren sein.^[139] Insgesamt

kann das CO_2/H_2 -Gemisch als Reservoir für Kohlenmonoxid angesehen werden, wobei CO „just-in-time“ für die eigentliche Transformation über rWGS generiert wird.

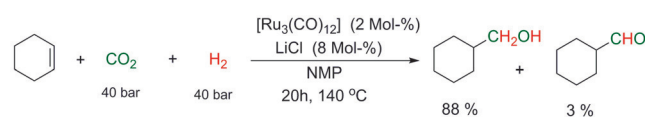
Von den verschiedenen denkbaren Carbonylierungen ist die Hydroformylierung das prominenteste Beispiel. Die Hydroformylierung, die von Otto Roelen 1938 im Rahmen seiner Arbeiten zum Fischer-Tropsch-Prozess entdeckt und „Oxo-Prozess“^[140] genannt wurde, ist die Addition von CO und H_2 an Olefine in der Anwesenheit eines Katalysators, wobei die entsprechenden um ein C-Atom verlängerten Aldehyde entstehen.^[140] Heutzutage bildet die Hydroformylierung mit einer Gesamtkapazität von etwa 10 Mio. Jahrestonnen an „Oxo-Produkten“ die mengenmäßig bedeutendste Anwendung der metallorganischen Katalyse in der Industrie. Das spiegelt die Bedeutung der Aldehyde als Intermediate in der Synthese von Grund- und Feinchemikalien wie Alkoholen, Ester und Aminen wider.^[140] Zusätzlich hat die Synthese solcher funktionellen Gruppen mittels Hydroformylierung ein sehr großes Potential für die Herstellung von komplexen organischen Molekülen, chirale Verbindungen eingeschlossen. Der folgende Abschnitt fasst den Stand der Technik für die Verwendung von CO_2 als C_1 -Baustein für diese Art der Transformation (Schema 16) zusammen und führt dies dann auch für weitere Carbonylierung aus.^[16a]



Schema 16. Verwendung von CO_2 für die Hydroformylierung über die rWGS-Reaktion und ausgewählte Folgereaktionen.

2.4.2.1. Hydroxymethylierung/ Hydroformylierung

Im Jahr 2000 berichteten Sasaki und Tominaga über die Ruthenium-katalysierte C_1 -Erweiterung von Alkenen mit Kohlendioxid und Wasserstoff, wobei die entsprechenden Alkohole als Hauptprodukte entstanden.^[141] Sie fanden, dass Hydroxymethylcyclohexan in einer Ausbeute von 88 % aus Cyclohexen, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff mit $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ als Katalysator in Gegenwart von LiCl erhalten werden konnte (Schema 17). Auf Basis ihrer vorherigen Arbeiten über die rWGS-Reaktion mit dem gleichen Katalysator formulierten sie den Reaktionsverlauf als Kaskadenreaktion von CO -Bildung, Hydroformylierung und anschließender Hydrierung der Aldehyde. Die Bildung von Alkoholen unter Hydroformylierungsbedingungen ist in bestimmten

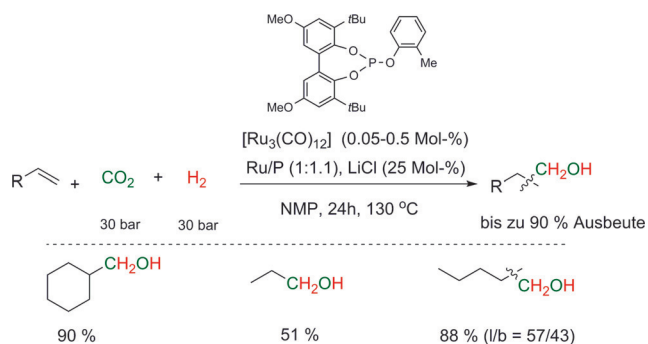


Schema 17. Ruthenium-katalysierte Hydroxymethylierung von Cyclohexen mit CO_2 und molekularem Wasserstoff.^[141]

industriellen Prozessen für Grundchemikalien (z.B. Shell Hydroformylation Technology) erwünscht und wird in der Synthesechemie als Hydroxymethylierung bezeichnet. Interessanterweise wurden bei Verwendung der CO_2/H_2 -Mischung als C_1 -Quelle bessere Ergebnisse erzielt als mit Synthesegas unter ansonsten gleichen Bedingungen.

Der Reaktionsweg über rWGS/Hydroformylierung wird durch den experimentellen Nachweis signifikanter Mengen von Kohlenmonoxid in der Gasphase der Reaktion in der Gegenwart von anionischen drei- und vierkernigen Ru-Hydrido-Carbonyl-Komplexen in Lösung gestützt. Der Einfluss des Halogenid-Ions im Salz-Additiv ($\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$) stimmt auch mit den vorherigen Ergebnissen zur rWGS-Katalyse mit Ru-Carbonyl-Clustern überein.^[142] Der Einfluss des Halogenid-Ions und der katalytischen Aktivität wurde im Detail auch von Haukka et al. für die Hydroformylierungs-/Hydrierungs-Sequenz von 1-Hexen mit Kohlendioxid und Wasserstoff untersucht. Sie kamen zu dem Schluss, dass die Gegenwart eines Halogenids für hohe Aktivität entscheidend ist. Die besten Ergebnisse wurden mit $[\text{Ru}(\text{CO})_5\text{Cl}_2]/\text{Li}_2\text{CO}_3$ als Katalysatorsystem erzielt, welches vermutlich die optimale Kombination aus Halogenidquelle und Löslichkeit im Reaktionsmedium darstellte.^[143]

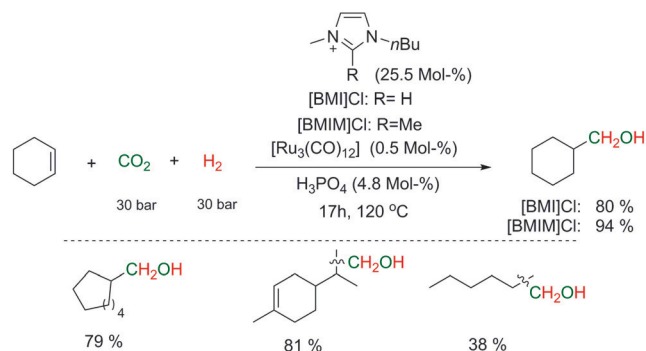
Die Ru-katalysierte Hydroxymethylierung mit CO_2/H_2 liefert gute Ausbeuten an entsprechenden Alkohole für eine Vielzahl von Olefinen als Substrate.^[141, 142] Eine Limitierung der ursprünglichen Synthesevorschrift war die Konkurrenz zur Hydrierung der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung der terminalen Alkene und die Verwendung von *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel, das aufgrund des hohen Siedepunkts und der Ähnlichkeit der Polarität von den Produkten schwer zu entfernen ist. Die Selektivität kann durch die Partialdrücke der reagierenden Gase beeinflusst werden, aber durch das komplexe Reaktionsnetzwerk resultiert immer ein Kompromiss zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute.^[144] Vor kurzem konnte die Gruppe von Beller das Katalysatorsystem durch Verwendung von sterisch anspruchsvollen Phosphitliganden erheblich verbessern und erreichte so eine effizientere Hydroxymethylierung von terminalen und internen Olefinen mit CO_2/H_2 bei geringeren Temperaturen.^[145] Im Vergleich zum Katalysator ohne Liganden ist die Bildung der Nebenprodukte der Hydrierung verzögert und die Ausbeute der gewünschten Alkohole wird somit erhöht (Schema 18).



Schema 18. Erhöhte Selektivität und Substratspektrum für die Ruthenium-katalysierte Hydroxymethylierung von Olefinen mit sterisch anspruchsvollen Phosphitliganden.^[145]

Die Reaktion wurde in einer Industriekooperation mit der Firma Evonik untersucht.^[146]

Wird NMP durch ionische Flüssigkeiten (ILs) ersetzt, verbessern sich sowohl die Selektivitäten als auch die Aufarbeitung.^[147] Eine Mischung der ionischen Flüssigkeiten [BMIM][Cl] und [BMIM][NTf₂] (BMIM: 1-Butyl-3-methylimidazolium) als Lösungsmittel für die Hydroxymethylierung von 1-Hexen ergab ungefähr eine 1:1-Mischung von *n*-Heptanol und Isoheptanol mit einer Ausbeute von 82 %, wobei nur 8 % Hexan als Nebenprodukt erhalten wurde. Die Alkoholmischung konnte mit Diethylether extrahiert werden, und die IL-Lösung mit dem Ruthenium-Katalysator konnte fünf Mal mit einer Alkoholausbeute von 76 % wiederverwendet werden. Die Gruppe von Dupont berichtete, dass schon katalytische Mengen der Halogen-haltigen IL die Aktivität des [Ru₃(CO)₁₂]-Katalysators signifikant erhöhen.^[148] Dies wurde mit der In-situ-Bildung eines Ru-Carben-Komplexes erklärt, der ein effizienter Katalysator für die rWGS/Hydroformylierung/Hydrierung-Kaskadenreaktion ist.^[149] Im Vergleich zur ursprünglichen Synthesevorschrift verringert der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten die benötigte Temperatur auf 120 °C und gleichzeitig die Reaktionszeit. Auch die Chemoselektivität wird mit dem Einsatz von [BMIM][Cl] und H₃PO₄ als Additiv in der Hydroxymethylierung von Cyclohexen auf 94 % erhöht (Schema 19).

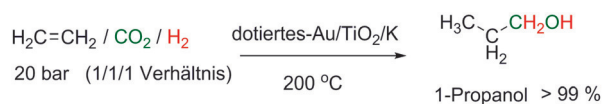


Schema 19. Ruthenium-katalysierte lösungsmittelfreie Hydroxymethylierung von Cyclohexen in Gegenwart von IL und H₃PO₄ als Additiv.^[148]

Kürzlich wurde ein erstes Beispiel für die heterogen-katalysierte Gasphasen-Hydroxymethylierung mit CO₂/H₂ vorgestellt. Kondratenko et al. untersuchten die Verwendung von Au-Nanopartikeln (NP) auf TiO₂/K-Träger für die Umsetzung von Ethylen, CO₂ und H₂ zu Propanol. Aktivität und Selektivität der Reaktion hängen stark von der Größe der NP ab, die über die Methode zur Abscheidung der Au-Partikel auf TiO₂/K eingestellt werden kann.^[150] Unter optimierten Bedingungen wurde Propanol mit fast 100 % Umsatz/Selektivität hergestellt (Schema 20).

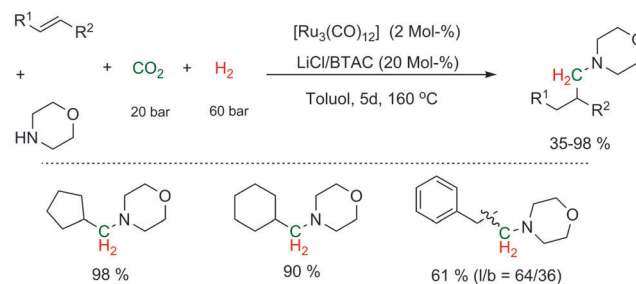
2.4.2.2. Hydroaminomethylierung/ Hydroformylierung

Amine sind Produkte oder Intermediate, die industriell häufig über mehrere einzelne Prozessschritte hergestellt werden.^[20] Die Hydroaminomethylierung ist hingegen eine



Schema 20. Bildung von 1-Propanol aus CO₂, H₂ und Ethylen mit Au/TiO₂/K als Katalysator.^[150]

Kaskadenreaktion für die Bildung von C₁-verlängerten Aminen ausgehend von Olefinen.^[151] Der erste Schritt der Kaskade ist die Hydroformylierung des Olefins zum Aldehyd, der zweite Schritt ist die Reaktion des Aldehyds mit einem Amin zu einem Enamin/Imin und der letzte Schritt ist die Hydrierung des Enamins/Imins zum Endprodukt, dem Amin. 2009 demonstrierten Eilbracht et al. die Verwendung von CO₂/H₂ als CO-Ersatz für diese Reaktion.^[152] Der Einsatz des rWGS-Katalysatorsystems [Ru₃(CO)₁₂]/LiCl/BTAC (BTAC = Benzyltrimethylammoniumchlorid) war auch hier erfolgreich für die In-situ-Bildung von CO. Die Kombination mit Salzen als Beschleuniger zeigte einen synergistischen Effekt auf Ausbeuten und Selektivitäten, wahrscheinlich aufgrund der verbesserten Löslichkeit in Toluol, das hier als Lösungsmittel verwendet wurde. Sekundäre und tertiäre Amine wurden mit einer Vielzahl von Olefinen in Ausbeuten von 35–98 % gebildet. Isomergemische wurden erhalten, wenn *n*- und *iso*-Produkte möglich waren (Schema 21).

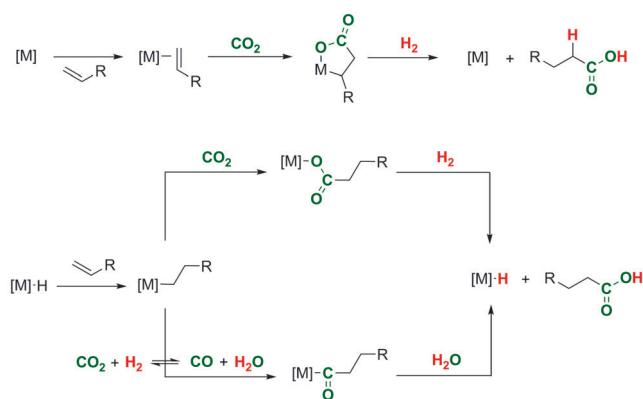


Schema 21. Ruthenium-katalysierte Hydroaminomethylierung von Alkenen mit CO₂ und molekularem Wasserstoff.^[152]

2.4.2.3. Hydrocarboxylierung/ Hydroxycarboxylierung

Carbonsäuren und ihre Derivate sind wichtige Produkte und Intermediate in der chemischen Industrie, die meistens durch Oxidation oder Carbonylierung hergestellt werden.^[20] Die Verwendung von CO₂ als C₁-Baustein für die Bildung von C-C-Bindungen würde neue Syntheserouten für die direkte Synthese von Carbonsäuren eröffnen. Die direkte Insertion von CO₂ in C-H-Gruppen ist zurzeit auf sp¹-Einheiten in Alkinen oder sp²-Einheiten in (hetero-)aromatischen Substraten mit ausreichender Reaktivität beschränkt (siehe Lit. [153] und die Literatur darin), wobei die Carboxylierung von sp³-Bindungen eine „Traumreaktion“ aufgrund von thermodynamischen und kinetischen Limitierungen bleibt.^[13] Eine Alternative besteht in der reduktiven Carboxylierung von ungesättigten Substraten mit CO₂ und Reduktionsmitteln. Die Carboxylierung von Alkinen mit

starken Reduktionsmitteln wie Silanen wurde untersucht, und einige praktische Synthesevorschriften sind kürzlich erschienen.^[154] Ein besonders attraktiver Ansatz, um zu gesättigten Carbonsäuren zu kommen, ist die Reaktion von Olefinen, CO₂ und H₂, eine exergone Transformation mit freien Reaktionsenthalpien im Bereich von $-37 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[155] Die Energiefreisetzung durch die Sättigung der Doppelbindung bietet die zusätzliche Triebkraft im Gegensatz zu der in Abschnitt 2.1.2.1 beschriebenen Bildung von Ameisensäure. Formal kann die Reaktion als Hydrocarboxylierung bezeichnet werden, in Analogie zur Terminologie der Hydroformylierung.^[155] Drei mechanistisch unterscheidbare Reaktionswege sind für die Gesamttransformation an Übergangsmetallzentren als katalytisch aktive Spezies möglich (Schema 22).

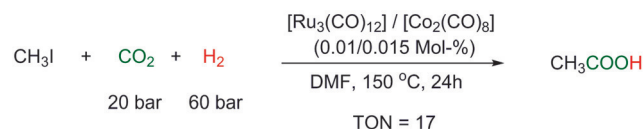


Schema 22. Mögliche Reaktionswege für die metallkatalysierte Synthese von Carbonsäuren aus Olefinen und CO₂/H₂ als C₁-Synthon („Hydrocarboxylierung“).

Im ersten Fall bilden das Olefin und das CO₂ ein fünfgliedriges Metallalacton durch oxidative Kupplung. Diese Reaktion ist lange bekannt und wurde intensiv als erster Schritt in der Bildung von Acrylsäure aus CO₂ und Ethylen durch eine anschließende β -H-Eliminierung untersucht.^[156] Alternativ kann die gleichzeitige Hydrogenolyse der M-O- und der M-C-Bindung zur gesättigten Säure führen, wobei das niedervalente Metallzentrum regeneriert wird. Im zweiten Fall wird eine Metall-Alkyl-Einheit aus dem Metallhydrid-Komplex und dem Olefin gebildet und CO₂-Insertion führt zu einem Metallcarboxylat. Die Hydrogenolyse schließt auch hier den Katalysezyklus. Es gibt ausreichende Hinweise auf alle einzelnen Schritte aus stöchiometrischen Reaktionen oder anderen Katalysezyklen. Zum Beispiel wurde die lang bekannte CO₂-Insertion in Rh-C-Bindungen kürzlich computerchemisch für eine große Anzahl von elektronisch und sterisch sehr unterschiedlichen Ligandenstrukturen untersucht. Dieser Elementarschritt erfolgt relativ leicht und wird hauptsächlich von der Nukleophilie der Alkylgruppe kontrolliert, während die Präkoordination des CO₂ eine untergeordnete Rolle spielt.^[157] Auch ein vollständiger Katalysezyklus für die Addition von H₂ und CO₂ an Ethylen zur Synthese von Propionsäure konnte konzipiert werden, aber die computerchemische Analyse verdeutlichte gleichzeitig

die Schwierigkeiten, den Katalysezyklus in Bezug auf mögliche Nebenreaktionen wie die Hydrierung oder Olefinoligomerisierung zu kontrollieren.^[155] Die dritte Möglichkeit beinhaltet ebenfalls einen Metall-Alkyl-Komplex als Intermediat, aber in diesem Fall wird die Carbonsäure über eine CO-Insertion und anschließende Hydrolyse des Acyl-Komplexes mit Wasser gebildet. Dieser Prozess ist bekannt als Hydroxycarbonylierung,^[158] wobei die Edukte CO und H₂O auf diesem Reaktionsweg wiederum durch rWGS gebildet werden.

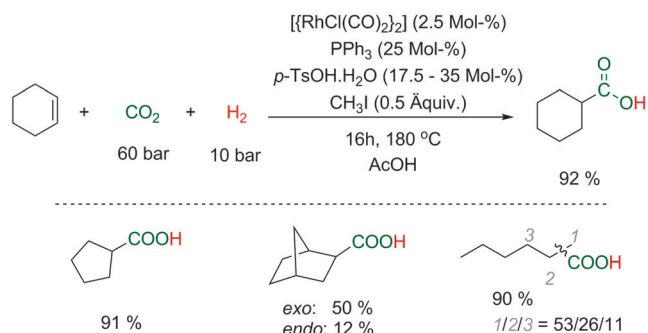
Im Jahr 1995 berichteten Fukuoka und Komiya über die katalytische Carboxylierung von organischen Iodiden mit CO₂/H₂ in Gegenwart homogener Ru/Co- oder Ni/Co-Bimetallkatalysatoren.^[159] Bemerkenswert bei dieser Reaktion ist der synergistische Effekt der beiden Metallkomponenten. Aus Methyljodid CH₃I wurde weder mit [Ru₃(CO)₁₂] noch mit [Co₂(CO)₈] alleine Essigsäure gebildet. Wurde allerdings eine Mischung der beiden Komplexe verwendet, konnte Essigsäure mit einer TON von 17 pro Ru-Atom synthetisiert werden (Schema 23). CH₄ (aus CH₃I) und CO konnten als Nebenprodukte mit TONs von 50 bzw. 58 detektiert werden. Obwohl die Autoren den Mechanismus mit einer direkten Insertion von CO₂ in eine M-CH₃-Bindung bevorzugen, wollten sie die mögliche Carbonylierung mit in situ gebildetem CO über die rWGS-Reaktion nicht ausschließen.



Schema 23. Essigsäure-Synthese aus Methyljodid mit CO₂ und H₂ als Quelle für die Carboxylgruppe.^[159]

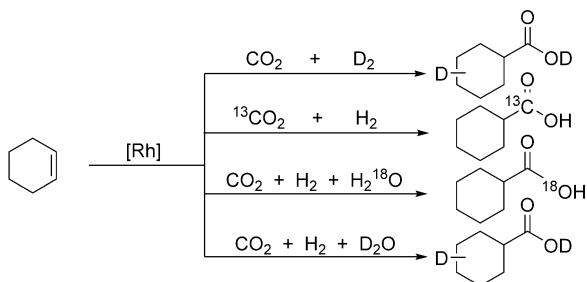
Im Jahr 2013 publizierten Klankermayer und Leitner ein aktives Katalysatorsystem für die direkte Bildung von Carbonsäuren aus nicht-aktivierten Olefinen, CO₂ und H₂ mit hohen Umsätzen und Selektivitäten unter optimierten Bedingungen (Schema 24).^[158c]

Aus einer Reihe von Metallvorstufen und -komplexen war die Kombination aus [(RhCl(CO)₂)₂] und PPh₃ das beste Katalysatorsystem für die Umsetzung von Cyclohexen zur



Schema 24. Katalytische Synthese von Carbonsäuren aus Olefinen mit CO₂ und H₂ als Quelle für die Carboxylgruppe.^[158c]

Cyclohexancarbonsäure, wenn CH_3I als Beschleuniger in Anwesenheit von sauren Additiven zugesetzt wurde. Die Auswahl dieses Katalysatorsystems wurde von der Arbeit der Gruppe von Simonato inspiriert, die eine Carboxylierung von Olefinen mit Ameisensäure entwickelt hatte.^[160] Aufgrund der sauren Bedingungen ist die Bildung von freier Ameisensäure als Intermediat ausgehend von CO_2 und H_2 allerdings unwahrscheinlich. Einblicke in den Reaktionsmechanismus wurden über Isotopenmarkierung erhalten (Schema 25). Die



Schema 25. Isotopenmarkierungsmuster der Rhodium-katalysierten Reaktion von Cyclohexen mit CO_2 und H_2 (oder D_2), mittels NMR-Spektroskopie oder MS beobachtet.^[158c]

Verwendung von D_2 belegte einen hohen Grad an Scrambling bei der Wasserstoffübertragung am Cyclohexylring. ^{13}C -markiertes CO_2 zeigte, wie erwartet, dass dies die einzige Kohlenstoffquelle für die Carboxylgruppe war. Allerdings führten Experimente mit dem Zusatz von ^{18}O -markiertem Wasser zu einem signifikanten Einbau dieses Isotops in die Carboxylgruppe. Dies zeigt, dass die Carboxylgruppe nicht aus einem intakten CO_2 -Molekül gebildet wird, sondern dass ein Sauerstoffatom aus Wasser als reaktiver Spezies stammt. Diese Erkenntnisse zusammen mit dem Nachweis von CO in der Gasphase des Reaktionsgemischs stimmen mit einer Kombination von zwei Rh-Katalysezyklen überein, die die Synthese von Carbonsäuren aus Olefinen, CO_2 und H_2 in dem vorliegenden System ermöglichen (Schema 26). In dem einen Zyklus wird über die Rhodium-katalysierte rWGS ein Gleichgewicht zwischen CO_2/H_2 und $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ eingestellt, das die Hydroxycarbonylierung des Olefins im zweiten Zyklus ermöglicht, wobei die reversible Bildung des Rhodium-Alkyl-

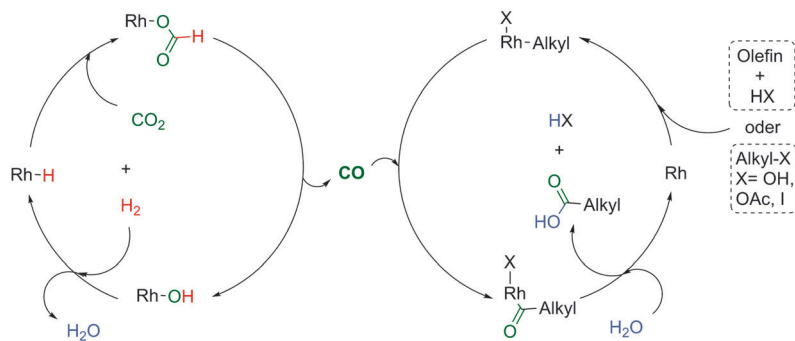
Intermediats das Scrambling erklärt. Die exakten Details der beiden Katalysekreisläufe und ihrer Verzahnung müssen jedoch noch aufgeklärt werden.

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen gab die Hydrocarboxylierung von Cyclohexen und Cyclopenten selektiv Cyclohexancarbonsäure bzw. Cyclopentancarbonsäure in Ausbeuten von 92 % bzw. 91 %. Eine geringere Ausbeute von 62 % wurde bei der Hydrocarboxylierung von Norbornen mit einer hohen Selektivität für das entsprechende *exo*-Produkt erhalten. Bei Cyclohexenen mit Methylgruppen an verschiedenen Positionen wurden Isomergemische der Carboxylierungsprodukte in hohen Ausbeuten erhalten, wobei die Verteilung der Produktisomere weitgehend unabhängig vom ursprünglichen Substitutionsmuster war. Ähnliches wurde bei der Hydroxycarbonylierung von linearen *n*-Alkenen mit der Doppelbindung an der 1-, 2- oder 3-Position beobachtet. Die entsprechenden Carbonsäuren solcher linearen *n*-Alkene weisen eine Isomerenverteilung ähnlich zur Hydroformylierung unter Isomerisierungsbedingungen auf (vgl. Schema 24), was wiederum für die Bildung der Carbonsäure über einen Rh-Alkyl-Komplex als Schlüsselintermediat spricht. Im Prinzip könnten auch andere Substrate, die solche Spezies unter den gegebenen Bedingungen bilden können, zu den Carbonsäuren umgesetzt werden. Tatsächlich konnten verschiedene cyclische und lineare Alkohole zu den Carboxylatprodukten in Ausbeuten von bis zu 74 % umgesetzt werden. Dabei waren Umsätze und Produktverteilung fast identisch mit denen vergleichbar substituierter Alkene.

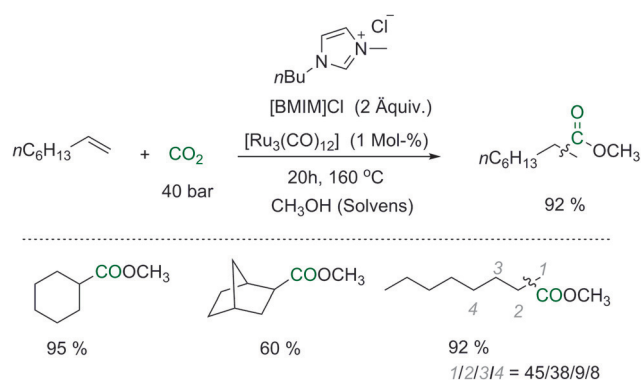
2.4.2.4. Alkoxy-carbonylierung

Im Jahr 2014 beschrieb Beller die Nutzung des rWGS-Katalysatorsystems $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]/[\text{BMIM}]\text{Cl}$ für den direkten Umsatz von Olefinen, CO_2 und Alkoholen zu Carbonsäureestern (Schema 27).^[161] Eine Vielzahl von Olefinen und Alkoholen lieferten die entsprechenden Ester mit Ausbeuten von 41 bis 95 %. In diesem Fall wird kein externer Wasserstoff benötigt, da CO_2 vermutlich durch Wasserstoffübertragung vom Alkohol reduziert wird.^[162] Das so gebildete CO kann in einer Alkoxy-carbonylierung des Olefins und Alkohols zum Carbonsäureester reagieren. Auch dieser Reaktionsweg wurde mit Isotopenmarkierungsexperimenten untermauert.

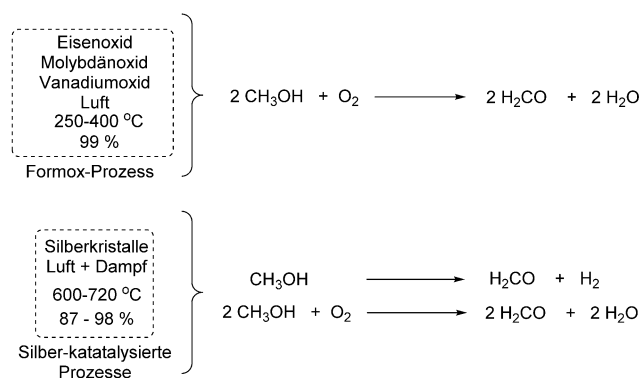
Erst kürzlich berichteten Fleischer et al. über die indirekte Verwendung von CO_2 als C_1 -Quelle unter Normalbedingungen mit *N*-Formylsaccharin als CO -Transferreagens.^[163] Diese Methode wurde für die Alkoxy-carbonylierung von verschiedenen Olefinen angewendet, wobei die entsprechenden Ester in Ausbeuten bis zu 92 % entstanden. Der Carbonylierungskatalysator basiert auf einer Pd^0 -Vorstufe, einem zweizähligen Phosphanliganden und einer mäßig starken Säure, was zu einer hoch regioselektiven Umwandlung von Styrolderivaten in die entsprechenden verzweigten Ester in Ausbeuten bis zu 84 % führte (Schema 28).



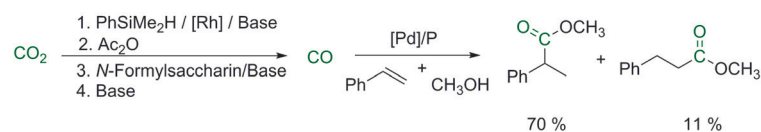
Schema 26. Möglicher Mechanismus der formalen Hydroxycarbonylierungsreaktion aus Schema 24 über gekoppelte rWGS- und Hydrocarboxylierungszyklen.^[158c]



Schema 27. Alkoxy-carbonylierung von Olefinen mit CO_2 und Alkoholen über CO-Bildung durch Wasserstofftransfer.^[161]



Schema 29. Industrielle Prozesse für die Produktion von Formaldehyd.



Schema 28. Methoxycarbonylierung von Olefinen mit CO_2 mittels CO-Bildung durch Formylierung/Zersetzung.^[163]

on von Methanol in Anwesenheit eines modifizierten Eisen-Molybdän-Vanadiumoxid-Katalysators bei 250–400 °C mit Ausbeuten von 99 % ist der am häufigsten genutzte Prozess (Formox). Silberkatalysatoren werden entweder für die partielle Oxidation und Dehydrierung mit Luft in Anwesenheit von Wasserdampf und einem Überschuss Methanol bei 680–720 °C genutzt (bis zu 98 % Ausbeute), oder bei etwa 650 °C für die direkte Dehydrierung (87 %). Zusätzlich konnte Formaldehyd durch direkte Oxidation von Methan gewonnen werden, allerdings ist diese Route heute industriell nicht rentabel, da Formaldehyd leichter zu oxidieren ist als Methan.^[164]

Die weltweite Produktion von Formaldehyd wird auf mehr als 20 Millionen Tonnen pro Jahr geschätzt^[164,165] und die Nachfrage steigt stetig. Formaldehyd und Paraformaldehyd sind wichtige Produkte, die überwiegend in der chemischen Industrie, im Bau, in der Holzverarbeitung, der Möbelherstellung und der Textilindustrie genutzt werden.^[164] Darüber hinaus werden sie in der Medizin (Forensik und Pathologielabore) sowie für Körperpflegeprodukte und Konsumgüter eingesetzt. Ebenso wie Ameisensäure könnte auch Formaldehyd potentiell zur H_2 - oder CO-Speicherung genutzt werden, da selektive Zersetzungsreaktionen prinzipiell bekannt sind.^[136,166]

Die weltweite Produktion von Formaldehyd wird auf mehr als 20 Millionen Tonnen pro Jahr geschätzt^[164,165] und die Nachfrage steigt stetig. Formaldehyd und Paraformaldehyd sind wichtige Produkte, die überwiegend in der chemischen Industrie, im Bau, in der Holzverarbeitung, der Möbelherstellung und der Textilindustrie genutzt werden.^[164] Darüber hinaus werden sie in der Medizin (Forensik und Pathologielabore) sowie für Körperpflegeprodukte und Konsumgüter eingesetzt. Ebenso wie Ameisensäure könnte auch Formaldehyd potentiell zur H_2 - oder CO-Speicherung genutzt werden, da selektive Zersetzungsreaktionen prinzipiell bekannt sind.^[136,166]

3. Formaldehyd-Stufe

3.1. Formaldehyd

Die Reduktion von CO_2 mit zwei Äquivalenten Wasserstoff ergibt Formaldehyd und ein Äquivalent Wasser als Nebenprodukt. Auf dem Katalyse-Schachbrett müssen dazu zwei Schritte in vertikaler Richtung durchgeführt werden, eine Bewegung, die anspruchsvolle Schachfiguren wie Turm oder Dame erfordert. Die Herausforderung besteht darin, diese Figuren vom Weitergehen abzuhalten, da die Aldehyd-Funktion eine hohe Affinität zur weiteren Reduktion aufweist.

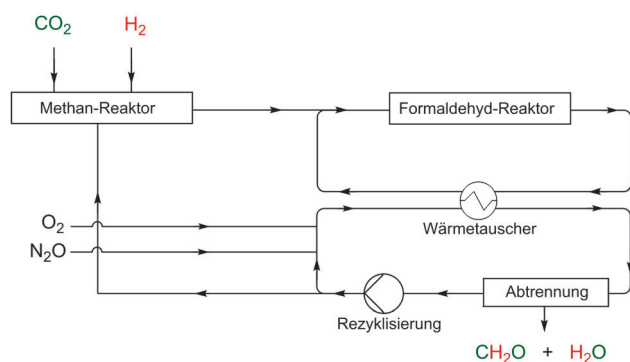
3.1.1. Eigenschaften, derzeitige Produktion und Nutzung von Formaldehyd

Formaldehyd oder Methanal (CH_2O) wurde erstmals 1859 durch den russischen Chemiker Aleksandr Butlerov beschrieben.^[164] Bei Raumtemperatur liegt es als farbloses Gas vor (Sdp. = -19°C , Smp. = -92°C) und hat einen charakteristisch scharfen, reizenden Geruch. In der Natur wird Formaldehyd überwiegend durch Bäume und andere Pflanzen freigesetzt, aber auch zu einem geringeren Teil durch Lebewesen (einschließlich Menschen). Kommerziell ist Formaldehyd als cyclisches Trimer (1,3,5-Trioxan) erhältlich oder in polymerer Form als Paraformaldehyd, das eine wichtige Vorstufe vieler anderer Materialien und chemischer Verbindungen ist. In wässriger Lösung, bekannt als „Formalin“, bildet Formaldehyd das Hydrat Methandiol mit der Formel $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$.

Industriell wird Formaldehyd durch katalytische Oxidation von Methanol hergestellt, wobei überwiegend zwei Katalysatortypen verwendet werden (Schema 29). Die Oxidati-

3.1.2. Katalytische Synthese von Formaldehyd aus CO_2

Im Jahr 1968 entwarf die General American Research Division of the General American Transportation Corp. (GATX) im Auftrag der NASA eine Versuchsanlage zur Nutzung von Kohlendioxid, Wasserstoff und Sauerstoff als Ausgangsstoffe für die Produktion von Formaldehyd und Wasser, bei dem alle Intermediate und Nebenprodukte recycelt wurden (Schema 30).^[167] Dieser Prozess basierte auf mehreren Schritten. Im ersten Schritt wird Methan aus CO_2 und H_2 über die Sabatier-Reaktion hergestellt. Im zweiten Schritt wird Methan bei 675 °C in einem Reaktor über mit Natriumtetraborat beschichteten Pellets mit geringem Umsatz zu Formaldehyd oxidiert, wobei CO_2 als Nebenprodukt entsteht. In einer Rezyklisierungsschleife wird ein Teil des Produktstroms zum Methanreaktor abgeführt, um die



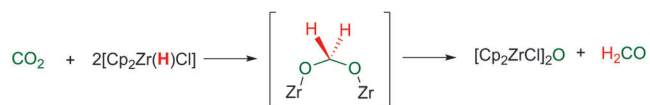
Schema 30. Prozessschema für die Produktion von Formaldehyd aus CO_2 und H_2 über Methanisierung/Oxidation.^[167]

verbliebenen Reaktionsgase und das entstandene CO_2 zu Methan umzusetzen. Mit diesem Versuchsapparat konnte Formaldehyd mit einer Rate von ca. 40 g/d hergestellt werden.

Im Jahr 2001 beschrieben Lee et al. die Nutzung eines Pt/Cu/ SiO_2 -Katalysators für die Hydrierung von CO_2 zu Formaldehyd bei 150 °C und 6 bar.^[168] Die Anwesenheit des auf Pt/Cu basierenden Katalysators war essentiell für die Bildung von Formaldehyd, wobei die besten Ergebnisse bei einem Pt/Cu-Verhältnis von 0,03 erzielt wurden. Die Autoren vermuteten, dass Wasserstoff auf der Platinoberfläche adsorbiert wird und anschließend auf die Kupferoberfläche migriert, wo die Reduktion von CO_2 abläuft. Die relative Konzentration von Wasserstoff auf der Oberfläche beeinflusste die Selektivität der Reaktion gravierend, wobei als Nebenprodukt überwiegend Methanol gebildet wurde. Mit steigendem H_2/CO_2 -Verhältnis nahm die Bildung von Methanol ab und die Bildung von Formaldehyd stieg. Beim optimalen H_2/CO_2 -Verhältnis von 20:1 stieg die Bildungsgeschwindigkeit von Formaldehyd auf $0,87 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ pro Gramm Katalysator und eine Selektivität von ca. 80 % wurde erreicht.

Bis vor wenigen Jahren konnte Formaldehyd nicht durch homogen-katalysierte Reduktionen von CO_2 gewonnen werden. Frühere Veröffentlichungen beschrieben allerdings die stöchiometrische Reduktion von Kohlendioxid zu Formaldehyd über das Schwartz-Reagens^[169] $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{Cl})]$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, Cyclopentadienyl).^[170] Bei dieser Reaktion wird Formaldehyd und $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})_2\text{O}]$ in zwei Schritten gebildet, gefolgt von der weiteren Reduktion des Formaldehyds zu $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCH}_3)(\text{Cl})]$ (Schema 31). Zeitgleich berichtete die Cutler-Gruppe über die Reduktion von heterobimetallischem $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Ru}(\text{CO}_2)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ zum entsprechenden Formaldehyd-Derivat $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Ru}(\text{CH}_2\text{O})\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$.^[171]

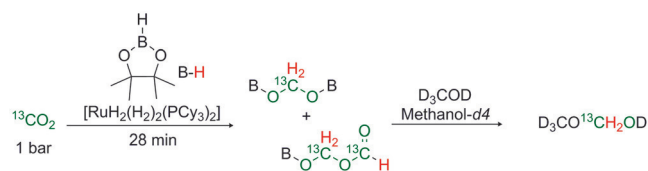
Wie schon erwähnt beschrieben Khan et al. die Nutzung von $\text{K}[\text{Ru}(\text{EDTAH})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ für die katalytische Hydrie-



Schema 31. Stöchiometrische Reduktion von Kohlendioxid zu Formaldehyd über das Schwartz-Reagens.^[170]

rung von CO_2 zu Ameisensäure und Formaldehyd, die sich anschließend zu CO und H_2O zersetzen.^[136] Bei 40 °C und 34 bar CO_2/H_2 (1:1) wurde Formaldehyd mit einer TOF von $2,8 \text{ h}^{-1}$ gebildet. Es konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Ameisensäure und Formaldehyd einer Kinetik erster Ordnung unterliegt, bezogen auf die Katalysator-, CO_2 - und H_2 -Konzentration. Darüber hinaus zeigte die Zersetzung von Ameisensäure und Formaldehyd zu CO und H_2O bei 40 °C und 34 bar CO_2/H_2 (1:1) ein ähnliches Reaktionsverhalten. Weiterhin wurde berichtet, dass die Bildung von Formaldehyd 12-mal langsamer verläuft als die Bildung von Ameisensäure. Zusätzlich verlief die Zersetzung von Formaldehyd schneller als dessen Bildung, was eine große Hürde für eine praktische Anwendung dieses Systems zur Herstellung von Formaldehyd darstellt.

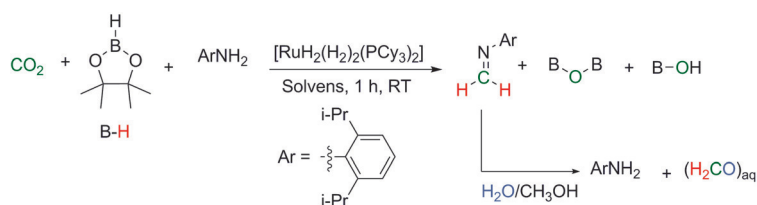
Während es also noch kein Beispiel für die katalytische selektive Hydrierung von CO_2 zu Formaldehyd mit molekularem H_2 gibt, konnten mit homogenen Katalysatoren und Boranen als Reduktionsmittel signifikante Fortschritte erzielt werden. Im Jahr 2013 zeigten Sabo-Etienne und Mitarbeiter die Reduktion von CO_2 zu Formaldehyd in Anwesenheit eines homogenen Ru-Katalysators und Pinacolboran als Reduktionsmittel unter milden Reaktionsbedingungen (1 bar CO_2 , RT). Mit dem nicht-klassischen Hydrid-Komplex $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$ ^[172] ($\text{Cy} = \text{Cyclohexyl}$) konnten verschiedene Boryl-Verbindungen als Zwischenstufen bei der Bildung von Ameisensäure und Methanol aus CO_2 und Pinacolboran beobachtet werden. Auch konnte ein Bor-Komplex einer C_2 -Verbindung als Produkt von in situ gebildetem Formaldehyd identifiziert werden. Schlussendlich wurde durch Addition von d_4 -Methanol zur Reaktionslösung Formaldehyd als $\text{CD}_3\text{OCH}_2\text{OD}$ fixiert (Schema 32).



Schema 32. Ruthenium-katalysierte Reduktion von CO_2 zu Formaldehyd-Derivaten.^[172]

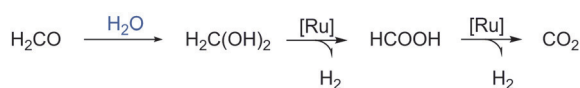
Ein Jahr später beschrieb dieselbe Gruppe die Synthese und Isolierung von Formaldehyd durch CO_2 -Reduktion mit Boran katalysiert durch den Ruthenium-Komplex $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCyp}_3)_2]$ ($\text{Cyp} = \text{Cyclopentyl}$).^[173] Auf Basis von mechanistischen Studien konnten Sabo-Etienne et al. Formaldehyd als Imin durch In-situ-Kondensation mit einem primären Amin unter milden Bedingungen fixieren (1 bar CO_2 , RT) (Schema 33). Die anschließende Hydrolyse des Imins lieferte das entsprechende Amin und Formaldehyd, was zum ersten Mal die Nutzung von CO_2 als C_1 -Quelle für die Bildung von isoliertem Formaldehyd ermöglichte.

Während die Hydrierung von CO_2 zu Formaldehyd eine Herausforderung bleibt, wurde die Rückreaktion von Formaldehyd zu CO_2 und H_2 in wässriger Lösung kürzlich beschrieben. Prectl et al. untersuchten 2014 wässrige Form-



Schema 33. Ruthenium-katalysierte Reduktion von CO_2 zu in situ fixiertem Form-aldehyd mit anschließender Hydrolyse.^[173]

aldehyd- und Paraformaldehyd-Lösungen als Wasserstoff-speichersysteme.^[166] Die Gruppe zeigte, dass der luftstabile Ruthenium-Katalysator $[(\text{Ru}(p\text{-Cymol}))_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ die Bildung von H_2 aus diesen Lösungen schon bei 95°C ermöglicht. Im Gegensatz zu der bereits bekannten Zersetzung von Ameisensäure mit dem gleichen Katalysator^[174] konnte Formaldehyd und Paraformaldehyd in Abwesenheit von Basen zersetzt werden. Dieser Katalyseprozess ist außerdem unempfindlich gegen Sauerstoff und ergibt ein reines CO_2/H_2 -Gemisch. Die besten Ergebnisse wurden bei 95°C erzielt, wobei Wasserstoffausbeuten von 84 % innerhalb von 60 min erreicht werden konnten. In wässriger Lösung reagierten Formaldehyd und Paraformaldehyd zu $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$, das ein höheres Wasserstoff/Molekül-Verhältnis (8,4 Gew.-%) aufweist als Ameisensäure (4,4 Gew.-%). Da Wasser an der Bildung des Methandiol-Intermediats beteiligt ist, kann dieser Ansatz als indirektes Wasserspaltungssystem betrachtet werden. Dabei dient Wasser als Protonen-Quelle und Formaldehyd als Hydrid-Quelle zur Bildung von Wasserstoff (Schema 34). Zusammen mit der Arbeit von Sabo-Etienne weisen diese Ergebnisse darauf hin, dass die heterolytische Spaltung von H_2 ein entscheidender Faktor für zukünftige Untersuchungen zur Formaldehyd-Bildung ausgehend von CO_2 sein wird.



Schema 34. Ruthenium-katalysierte Wasserstoffbildung aus Formaldehyd und Wasser.^[240]

4. Methanol-Stufe

4.1. Methanol

Die Reduktion von CO_2 zu Methanol erfordert die Aktivierung von drei Äquivalenten H_2 , sowie die Spaltung der $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung. Folglich benötigt man selbst auf der vertikalen Achse anspruchsvolle Schachfiguren wie Turm oder Dame, um diese Stufe zu erreichen. Noch komplexer werden die Züge, wenn weitere Bindungsknüpfungen in horizontaler Richtung dazu kommen.

4.1.1. Eigenschaften, derzeitige Produktion und Nutzung von Methanol

Methanol ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit ($\text{Smp.} = -97.6^\circ\text{C}$) mit einem Siedepunkt von 64.6°C . Im Jahr 2013 wurden 65 Millionen Tonnen Methanol verbraucht, dies macht Methanol zu einem der wichtigsten Rohstoffe der chemischen Industrie.^[5b,175] Der Hauptproduzent von Methanol ist Methanex.

Einige wichtige Anwendungen von Methanol sind in Abbildung 7 dargestellt.^[5b,20,176] Methanol wird hauptsächlich für die Synthese von Formaldehyd (36 %), Methyl-*tert*-butylether (MTBE) und *tert*-Amylmethylether (TAME) (zusammen 13 %) sowie für Essigsäure (9 %) eingesetzt. Weitere wichtige Produkte sind Dimethylether (DME), Olefine (vgl. MTO- und MTP-Prozesse), Methyl-

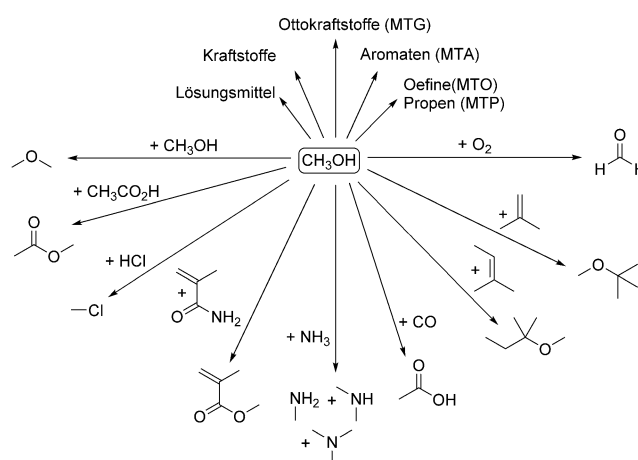


Abbildung 7. Methanol als vielseitige Plattformchemikalie und Energieträger.^[5b,20,176,180]

amin, Methylmethacrylat und Chlormethan. In seinem 1986 erschienen Buch „Methanol – Chemie- und Energierohstoff“ stellte Friedrich Asinger bereits die mögliche Verknüpfung der energetischen und materiellen Wertschöpfungskette durch Methanol als zentrales Molekül vor.^[177] Mit dieser Idee war er seiner Zeit weit voraus und die damaligen Ideen gewinnen heutzutage immer mehr an Bedeutung. Im Jahr 2005 schlug George Olah auf Basis ähnlicher Argumente die „Methanol-Wirtschaft“ (Methanol Economy) vor.^[178] Ein kürzlich erschienenes umfangreiches Kompendium gibt einen detaillierten Überblick über die derzeitigen Technologien und zukünftigen Perspektiven.^[5b]

Da der Stand der Technik für die Methanolproduktion auf Synthesegas basiert, kann es ausgehend von nahezu jeder Kohlenstoffquelle nach Vergasung gewonnen werden. Dies spiegelt sich in einer regional verschiedenen Rohstoffnutzung wider. Während Erdgas die Rohstoffquelle der Wahl in fast allen großen Methanol-Anlagen im Mittleren Osten ist, gewinnt die auf Kohle basierende Methanolherstellung in China immer mehr Bedeutung. Etwa 1 Millionen Tonnen Propylen wurden 2013 aus Methanol durch den MTP-Prozess herge-

stellt.^[5b] Evonik macht sich hingegen das Abfallprodukt Glycerin zu Nutze und setzt dieses als Ausgangsmaterial in der Produktion von „Bio-Methanol“ ein.^[179] Neben der Verwendung als Plattformchemikalie kann Methanol als Energiequelle eingesetzt werden. Aufgrund der hohen Energiedichte von 22.7 MJ kg⁻¹ eignet es sich als Energieträger und als Kraftstoff. Diese Energiedichte ist sehr viel größer als die von Li-Ionen-Batterien (0.5–3.6 MJ kg⁻¹). Die physiko-chemischen Eigenschaften von Methanol erlauben ebenfalls eine sichere Lagerung und Handhabung unter Verwendung der vorhandenen Technologien. Anders als Öl ist Methanol mit Wasser mischbar und biologisch abbaubar. Es findet Anwendung als Additiv in konventionellen Verbrennungsmotoren und in Reinform bei modifizierten Motoren oder Direktmethanolbrennstoffzellen. Weiterhin kann Methanol mithilfe des Mobil-Prozesses zu konventionellen Treibstoffen sowie mittels Veretherung zu Dimethylether (DME) oder zu Oxymethylenether umgesetzt werden.^[180] 2011 wurden bereits 11 % des weltweit produzierten Methanols im Kraftstoffsektor eingesetzt und dieser Sektor wächst schnell.^[5b]

Weitere Möglichkeiten der Nutzung von Methanol stellen die Lagerung und der Transport von Wasserstoff und CO dar. Methanol kann katalytisch gespalten oder zu verschiedenen CO-, H₂- und CO₂-Gasgemischen reformiert werden. Somit kann Methanol als flüssige Form von Synthesegas im stöchiometrischen Verhältnis dienen, wie es in vielen industriellen Anwendungen benötigt wird. Durch Methanol-Reformierung werden große Mengen H₂ produziert. Dieser Prozess wird häufig an heterogenen Kupfer/Zink-Katalysatoren bei 180–300 °C durchgeführt.^[181] In jüngster Vergangenheit konnte die Zersetzung von wässrigen Methanol-Lösungen zu CO₂ und H₂ bei geringem Druck und niedriger Temperatur in Gegenwart von homogenen metallorganischen Komplexen gezeigt werden.^[182] Im Vergleich zu Ameisensäure speichert Methanol einen höheren Massenanteil an Wasserstoff von umgerechnet 12 Gew.-%. Die Trennung von Methanol und Wasser ist daher für die Anwendungen im Bereich der Wasserstoffspeicherung nicht zwingend notwendig.

Heutzutage wird Methanol im großen Maßstab ausgehend von fossilen Rohstoffen gewonnen, wobei Synthesegas in Anwesenheit heterogener Katalysatoren (z. B. Cu/Zn/Al-Oxide) bei erhöhten Drücken (50–250 bar) und hohen Temperaturen (200–350 °C) umgesetzt wird (Schema 35a).^[5b] Bei wasserstoffreichen Synthesegasmischungen wird CO₂ dem Reaktionsgas zugefügt, da es für die Reduktion mehr H₂ benötigt als CO (Schema 35b). Beide Reaktionen sind über die WGS-Reaktion miteinander verbunden, die ebenfalls unter den Reaktionsbedingungen katalysiert wird (Schema 35c). Es gibt starke Hinweise darauf, dass die Methanolbildung aus CO₂/CO/H₂-Synthesegasmischungen an Cu/Zn-Katalysatoren über die CO₂-Hydrierung abläuft. In manchen

Fällen wird auch die Bildung von CO aus CO₂ und H₂ durch die rWGS-Reaktion und eine nachfolgende CO-Hydrierung angenommen.^[183] Bei der Direktsynthese von Methanol aus reinen CO₂/H₂-Gemischen bleibt jedoch die Aktivität und Stabilität der Katalysatoren noch eine Herausforderung.

4.1.2. Methanolherstellung aus CO₂ und H₂

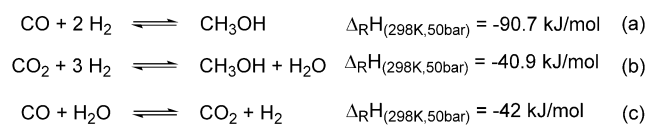
Der Wechsel von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid als potentieller Rohstoff für die Methanolherstellung bietet das volumenmäßig größte Potential der auf CO₂ und H₂ basierenden chemischen Synthese. Während der höhere stöchiometrische Verbrauch an Wasserstoff (Schema 35a gegenüber 35b) diese Vorgehensweise weniger nachhaltig macht, wenn von konventionellem, aus fossiler Quelle stammendem H₂ ausgegangen wird, kann sie bei Nutzung von H₂ aus regenerativen Quellen zu einem attraktiven Einflussfaktor werden.^[11a] Der folgende Abschnitt behandelt die jüngsten Entwicklungen aus Sicht der Katalysatorforschung.

4.1.2.1. Meilensteine der Katalysatorentwicklung für die Hydrierung von CO₂ zu Methanol

Heterogene Katalyse zur Hydrierung von CO₂ zu Methanol

Die Umsetzung von CO₂ und H₂ zu Methanol durch heterogene Katalysatoren ist bereits Teil der gegenwärtigen industriellen Methanolherstellung, da in manchen Fällen CO₂ dem Synthesegasstrom zugesetzt wird, um das C/H-Verhältnis auszugleichen. Schätzungsweise werden ca. 2 Mio. t/a CO₂ auf diesem Weg zu Methanol umgewandelt,^[5a] wodurch bereits heute der nach der Harnstoffsynthese zweitgrößte Einsatz von CO₂ als Kohlenstoffquelle für die Produktion organischer Substanzen definiert wird. Es ist bekannt, dass heterogene Katalysatoren die Hydrierung von CO und CO₂ zu Methanol und die WGS-Reaktion katalysieren (Schema 35c).^[5b] Besonders auf Cu/Zn-Oxiden basierende Katalysatoren wurden dahingehend untersucht.^[183a, 184] Man fand heraus, dass der Zusatz kleiner Mengen CO₂ zum Synthesegas (bis zu 3 %) die Methanolausbeute steigert.^[185] Größere Mengen oder reines CO₂ führt jedoch zur Bildung von Wasser als Nebenprodukt und senkt die Rate der Methanolbildung.^[183a, 184b]

Bereits im Jahr 1994 demonstrierte Lurgi die Hydrierung von CO₂ zu Methanol mithilfe eines Cu/Zn/Al-Katalysators in einer Pilotanlage der Süd-Chemie (heute Clariant).^[184a, 186] Bei einem Druck von 60 bar und ca. 260 °C wurde Methanol mit 35–45 % pro Durchsatz erhalten, wobei eine geringe Katalysator-Desaktivierung beobachtet wurde. Es wurde eine Selektivität von 99.96 % erreicht (ohne Berücksichtigung des entstehenden Wassers). Einen alternativen Zugang zu Methanol beschreitet der CAMERA-Prozess des Korea Institute of Science and Technology (KIST).^[187] Hierbei wird ein rWGS-Reaktor mit einem Methanolreaktor gekoppelt. Der rWGS-Reaktor dient der Umsetzung von CO₂/H₂ zu CO und H₂O. Nach Entfernen von Wasser wird der resultierende CO₂/CO/H₂-Gasstrom in den Methanolreaktor geleitet. So konnte in einer Versuchsanlage eine Produktion von 100 kg Methanol pro Tag realisiert werden. Im Jahre 1996 bauten die japanischen Institute NIRE und RITE Versuchsanlagen



Schema 35. Herstellung von Methanol aus Synthesegas.^[5b]

(50 kg Tag⁻¹), welche Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃/SiO₂-Katalysatoren verwendeten.^[188] Die Katalysatoren zeigten jedoch mit der Zeit eine Desaktivierung. Auf der Basis dieser Katalysatoren wurde 2009 eine Versuchsanlage von Mitsui-Chemicals in Betrieb genommen, die ein Produktionsvolumen von 100 t pro Jahr besitzt.^[189] Auf Island betreibt die Firma CRI eine Anlage zur kommerziellen Herstellung von Methanol unter Verwendung von industriellen CO₂-Strömen und Wasserstoff, der durch Elektrolyse erzeugt wird.^[190] Geothermie liefert die notwendige Energie dieser Anlage, das laut CRI eine ökonomische Betriebsweise ermöglicht. Das jährlich Produktionsvolumen der George-Olah-Renewable-Methanol Plant beträgt 5 Mio. Liter (≈ 4000 t), was ca. 2.5 % des Kraftstoffbedarfs Islands entspricht. Im Jahre 2014 gab CRI die weitere Zusammenarbeit mit Industriepartnern, Universitäten und Forschungsinstituten in Deutschland bekannt. Ziel dieser Kooperation ist es, die Technologie von CRI für die Umsetzung von CO₂-Emissionen eines Kohlekraftwerks nahe Lünen für die Methanolerzeugung zu nutzen.^[191] Der hierfür benötigte Wasserstoff soll dabei aus erneuerbaren Energien wie Solar- und Windkraft gewonnen werden.

Eine umfassende Studie von Behrens und Schlögl et al. beleuchtete im Jahre 2012 die grundlegenden Reaktionsschritte, die bei der Hydrierung von CO und CO₂ zu Methanol an dem Mischkatalysator Cu/ZnO/Al₂O₃ auftreten.^[184c] Eine komplexe Abfolge von Elementarschritten an der Oberfläche führte zu verschiedenen Spezies wie HCOO, HCO, HCOOH, H₂COOH, H₂CO und CH₃O, welche die einfach erscheinende Umsetzung von CO oder CO₂ mit H₂ zu Methanol ermöglichen. Für eine klassische Synthesegas-Zusammensetzung (59.2 % H₂, 8 % CO₂, 6 % CO und Inertgas) konnte so eine TOF von 75.6 h⁻¹ bei 60 bar und 210–250 °C ermittelt werden (mol Methanol/mol Cu). Weiterhin konnte die Gruppe durch Isotopenmarkierung nachweisen, dass der Kohlenstoff im Methanol, der durch CO/CO₂/H₂-Synthesegas erzeugt wird, hauptsächlich vom CO₂ stammt.^[183c]

Im Jahr 2014 konnte die Gruppe um Nørskov durch detaillierte mechanistische Studien und Berechnungen intermetallische Ni-Ga-Verbindungen für die Hydrierung von CO₂ zu Methanol identifizieren.^[192] Diese zeigten eine ähnliche Aktivität wie die auf Cu/ZnO/Al₂O₃ basierenden Katalysatoren. Im gleichen Jahr berichteten Graciani et al. über den Einsatz von Cu/CeO_x/TiO₂-Metall/Metalloxid-Mischkatalysatoren mit sehr hoher Aktivität für den Umsatz von CO₂ zu Methanol.^[193] Bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C konnte eine TOF von etwa 29 000 h⁻¹ abgeschätzt werden. Bei einem direkten Vergleich zwischen der erzielten TOF von Graciani mit dem Cu/CeO_x/TiO₂-System und der TOF von Behrens mit Cu/ZnO/Al₂O₃ ist jedoch zu berücksichtigen, dass hier verschiedene Modelle zur Berechnung der TOF verwendet wurden.^[183b] Graciani et al. schlugen für den Mechanismus eine reversibel ablaufende WGS-Reaktion und eine daraufgefolgten Hydrierung von CO zu Methanol vor.^[193]

Homogene Katalyse zu Hydrierung von CO₂ zu Methanol

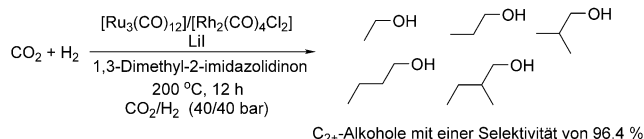
Im Vergleich zur heterogenen Katalyse existieren weitaus weniger Berichte über die Verwendung homogener Kataly-

satoren zur Methanolherstellung. Angesichts der Beschreibungen von Inoue im Jahr 1976, in denen metallorganische Komplexe zur Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure verwendet wurden, erscheint das lange Ausbleiben von Forschungsarbeiten zur weitergehenden Reduktion überraschend.^[38] Im Jahr 2007 folgerte Jessop, dass die Reduktion von CO₂ über Ameisensäure hinaus weitaus höhere Temperaturen benötigt und dass nur wenige metallorganische Katalysatoren kinetisch für diese Umsetzung in Frage kommen und bei diesen Reaktionsbedingungen stabil sind.^[7a] Dies deckt sich mit der generellen Tatsache, dass Hydrierungen von Carbonsäuren und deren Derivate herausfordernde Umsetzungen für metallorganische Katalysatoren darstellen. Tatsächlich existieren interessante Parallelen bei den neusten Entwicklungen der homogenen Hydrierungskatalyse beider Themengebiete.

Während der Untersuchung zur Katalyse mit Ru-Carbonyl-Komplexen beschrieben Sasaki und Tominaga et al. erstmals die Entstehung von Methanol aus CO₂ und H₂ mittels metallorganischer Katalysatorsysteme.^[134a,d] Die Studie von 1993 fokussiert zunächst auf die homogen katalysierte Hydrierung von CO₂ zu Methan unter harschen Bedingungen (bei 240 °C, 90–140 bar) und in Gegenwart von [Ru₃(CO)₁₂]/KI. Demnach verläuft die Bildung von Methan über die Zwischenprodukte CO und Methanol.^[134a,d] Die homogenen Metallkomplexe liefern die aktive Spezies für die rWGS-Reaktion, welche zunächst CO₂ und H₂ zu CO und H₂O umsetzen und sukzessive die Hydrierung von CO zu Methanol ermöglichen.^[194] Die Bildung von Methan wurde hingegen auf die Anwesenheit von elementarem Ruthenium zurückgeführt. In einem typischen Experiment wurde die Bildung von Methanol mit einer TON von 32, CO mit einer TON von 11 und Methan mit einer TON von 8 sowie die Bildung kleinster Mengen an Ethanol beobachtet, wobei sich die Autoren auf die anwesende Stoffmenge Ruthenium bezogen.

Unter Verwendung des Katalysators [Ru₃(CO)₁₂]/[Co₂(CO)₈]/KI konnten die Autoren die Bildung von Ethanol durch Homologierung von Methanol signifikant steigern.^[134c,195] Bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C wurde CO₂ zu CO (TON = 8), zu Methanol (TON = 31), zu Ethanol (TON = 12), zu Methylformiat (TON = 1) und zu Methan (TON = 13) umgesetzt. Die Bildung von Methanol und Ethanol unter Verwendung des dreikernigen Rutheniumcarbonylcluster-Komplexes wurde durch die Firma Eastman patentiert.^[196] Die Darstellung höherer Alkohole ausgehend von CO₂ und Wasserstoff wurde bis dato hauptsächlich in der heterogenen Katalyse erforscht (vgl. Lit. [197]), wobei die Selektivität der Bildung von C₂₊-Alkoholen im Vergleich zur Bildung von C₁-Produkten (CH₃OH und CH₄) meist gering ist. Im Jahr 2015 berichtete die Gruppe um Han jedoch über die homogen katalysierte Synthese von C₂₊-Alkoholen mit einer Selektivität von 96.4 % unter dem Einsatz eines bimetalischen Katalysatorsystems bestehend aus [Ru₃(CO)₁₂] und [Rh₂(CO)₄Cl₂] in Gegenwart von LiI. Als Lösungsmittel wurde DMI (1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon) eingesetzt (Schema 36).^[198]

Nach der eher zufälligen Entdeckung der homogenen Metallkomplexe zur Umsetzung von CO₂ zu Methanol dauerte es weitere 20 Jahre, bis ein potentieller metallorganischer

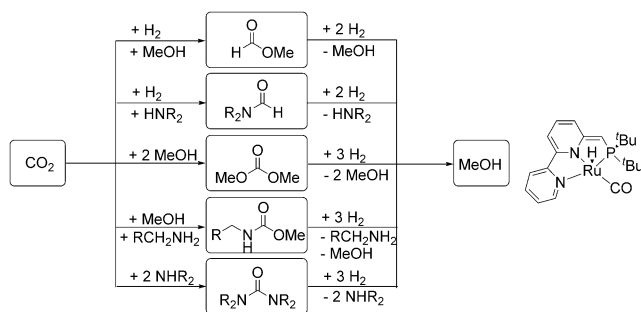


Schema 36. Hydrierung von CO₂ zu C₂₊-Alkoholen unter Verwendung von homogenen bimetalischen Ru/Rh-Systemen.^[198]

Komplex für die selektive Hydrierung von CO₂ zu Methanol entwickelt wurde. Der Schlüssel für die selektive Umsetzung von CO₂ zu Methanol bei milden Bedingungen lag letztendlich in der Identifizierung von Katalysatoren, die Methanol über Formiat-Zwischenstufen – d.h. über organische Derivate der Ameisensäure oder über Formiatkomplexe – begünstigen und nicht die Route über durch rWGS-Reaktion gebildetes CO beschreiten.

Im Jahr 2010 wurde die Reduktion von CO₂ zu Methanol mittels stöchiometrischem Einsatz von Boranen als Reduktionsmittel unter der Verwendung von Nickel-Pincer-Komplexen demonstriert.^[199] Des weiteren wurden metallfreie Katalysatorsysteme bestehend aus frustrierten Lewis-Säure-Base-Paaren (FLPs),^[200] N-heterocyclischen Carbenen (NHCs)^[201] oder Silylkationen^[202] beschrieben, welche die Reduktion von CO₂ zu Methanol ermöglichen. Ein Nachteil dieser Systeme ist jedoch die Verwendung von stöchiometrischen Mengen an Boran- oder Silanverbindungen als Reduktionsmittel. Um anschließend das Produkt zu erhalten, müssen die Zwischenprodukte mit H₂O und/oder NaOH hydrolysiert werden. Dies führt zu großen Mengen an Abfallprodukten und im Falle der FLPs zur Zersetzung/Desaktivierung des katalytischen Systems. Die metallfreie katalysierte Reduktion von CO₂ wird an anderer Stelle umfassend zusammengefasst.^[203]

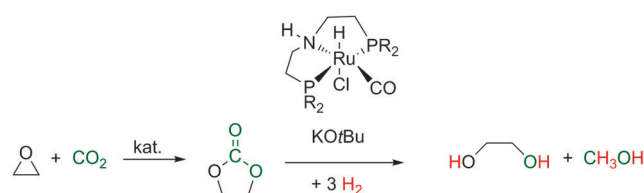
Ein Durchbruch auf dem Weg zur Reduktion von CO₂ zu Methanol durch die Verwendung von molekularem Wasserstoff als Reduktionsmittel wurde durch die Gruppe von Milstein 2011 erreicht (Schema 37). Unter Verwendung der vielseitigen Ru-PNN-Pincer-Komplexe konnten Methylformiat,^[204] Dimethylcarbonat,^[204] Methylcarbammat,^[204] Harnstoffderivate^[205] und Formamid^[206] effizient zu Methanol als Produkt oder Koppelprodukt hydriert werden. Die verwendeten Substrate können alle aus CO₂ hergestellt werden, wodurch die indirekte Synthese von Methanol aus CO₂ möglich wird. In dem Beispiel von Milstein konnte Dime-



Schema 37. Indirekte Syntheserouten für die Herstellung von Methanol aus CO₂.^[204–206]

thylcarbonat quantitativ zu Methanol hydriert werden, wobei eine TOF von bis zu 2500 h⁻¹ ermittelt wurde (60 bar H₂, 145 °C).^[204] Der Einsatz des gleichen Ru-PNN-Pincer-Komplexes zeigte bei der Umsetzung von Methylformiat, das ausgehend von CO₂ hergestellt werden kann, eine TOF von bis zu 531 h⁻¹ (50 bar H₂, 110 °C).^[204] Diverse Alkyl- und Arylharnstoffderivate, wie 1,3-Dihexylharnstoff, wurden bei 110 °C und 13.6 bar H₂ mit einer Ausbeute von 46–94 % zu Methanol umgesetzt.^[205] Die Hydrierung von Formylmorpholin bei einem Druck von 10 bar und einer Temperatur von 110 °C resultierte in der Bildung von Methanol mit einer Ausbeute von 97 %.^[206]

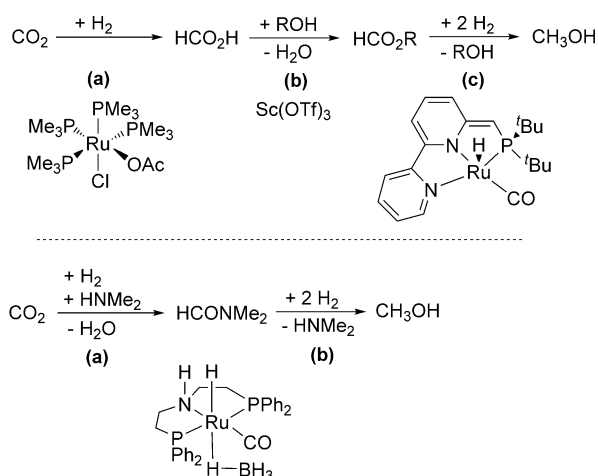
Die Gruppe um Ding berichtete über eine indirekte Methanolherstellung, die formell eine hydrierende Variante des Shell-Omega-Prozesses darstellt und über Ethylencarbonat verläuft (Schema 38).^[207] Im Omega-Prozess wird Ethylenglykol (EG) durch Hydrolyse von Ethylencarbonat herge-



Schema 38. Bildung von Methanol aus CO₂ durch metallorganisch katalysierte Hydrierung von Ethylencarbonat.^[207]

stellt, das im ersten Schritt der Synthese aus Ethylenoxid und CO₂ gebildet wird. Ding et al. ersetzten die Hydrolyse durch eine Hydrierung und produzierten so Methanol als Kuppelprodukt. Mithilfe des in Schema 38 gezeigten Ru-PNP-Katalysators konnten eine TON von 87000 und eine TOF von bis zu 1200 h⁻¹ erreicht werden. Interessanterweise konnte auch die Zersetzung von Poly(propylencarbonat) (M_w = 100698, M_w/M_n = 1.77, > 99 % Carbonatverbrückungen) durch Hydrierung zu Methanol und 1,2-Propylenglycol in 99 % Ausbeute realisiert werden.

Die Gruppe von Sanford integrierte 2011 den Milstein-Katalysator für die Hydrierung von Formiaten in eine Eintopfreaktion.^[99] Sie nutzten ihn zusammen mit einem weiteren Ru-Komplex und einer Lewis-Säure (Schema 39, oben) in einem aus drei Komponenten bestehenden Katalysatorsystem für die drei Schritte der Kaskadenreaktion: a) die Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure, b) die Veresterung der Ameisensäure zu Ameisensäuremethylester und c) die Hydrierung des Esters zu Methanol. Durch Einsatz von [RuCl(OAc)(PMe₃)₄] und Zugabe der Lewis-Säure Sc(OTf)₃ als Cokatalysator konnte eine TON von 40 nach 16 h erhalten werden, sowie eine TOF von 32 h⁻¹ nach 1 h für die Schritte (a) bzw. (b). Die Mischung der drei Katalysatoren in CD₃OH bei 135 °C, einem CO₂-Druck von 10 bar und einem H₂-Druck von 30 bar führte zu einer TON von lediglich 2.5. Dies ist deutlich niedriger, als im Vergleich zur Aktivität des Ru-PNN-Komplexes in der Hydrierung der Formiate (c) zu erwarten wäre. Der Hauptgrund für die Hemmung der katalytischen Aktivität ist die Inhibierung/Desaktivierung des Ru-PNN-Katalysators durch CO₂ und



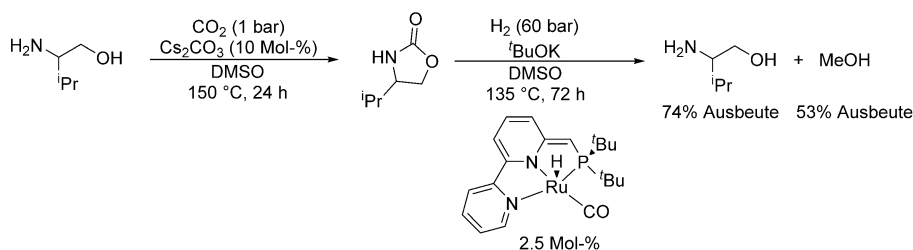
Schema 39. Kaskadenreaktion der Hydrierung von CO_2 zu Methanol über Alkylformiat (oberer Reaktionsweg) und DMF (unterer Reaktionsweg).^[99, 208]

$\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Durch räumliche Trennung der Katalysatoren in verschiedenen Gefäßen innerhalb des Reaktors konnte eine höhere TON von bis zu 21 erreicht werden.

Die gleiche Gruppe beschrieb 2015 eine ähnliche Kaskadenreaktion für die Hydrierung von CO_2 zu Methanol, wobei Dimethylformamid (DMF) als Zwischenprodukt in Betracht gezogen wurde (Schema 39, unterer Reaktionsweg).^[208] Die selektive Hydrierung von CO_2 in Gegenwart von HNMe_2 zu DMF mit sehr aktiven Systemen ist bereits bekannt, wie oben in Abschnitt 2.3.2 beschrieben wurde.^[7a, 33c] Über den letzten Schritt dieser Kaskadenreaktion, die Hydrierung des Formamids zu Methanol, ist hingegen viel weniger bekannt.^[206, 209] Sanford et al. zeigten, dass der Ru-MACHO- BH_4 -Komplex in Kombination mit der Base K_3PO_4 (50 Äquiv.) DMF selektiv zu Methanol bei 50 bar H_2 -Druck und 155°C hydriert (Schema 39, unten). Aufgrund offensichtlicher Katalysatordeaktivierung bei 155°C wurde eine Temperaturrampe und ein großer Überschuss an H_2 eingesetzt, um hohe CO_2 -Umsätze zu erreichen: Die Hydrierung von CO_2 zu DMF wurde zunächst bei 95°C durchgeführt, nach 18 h wurde die Temperatur auf 155°C erhöht. Durch diese Strategie konnte eine TON von 550 bei einem Gesamtumsatz an CO_2 von 96 % erreicht werden. Die Selektivität zur Methanolbildung betrug jedoch lediglich 30 %, und DMF und Dimethylammoniumformiat (DMFA) entstanden als Nebenprodukte. Mit der gleichen Methode und dem gleichen Katalysatorsystem konnte auch Dimethylammoniumdimethylcarbammat (DIMCARB), das zunächst aus CO_2 und HNMe_2 synthetisiert wurde, als Substrat genutzt werden, ohne zusätzliches CO_2 zusetzen zu müssen. Basierend auf diesem Beispiel wurde eine Kombination aus

CO_2 -Fixierung zu Verbindungen wie DIMCARB und anschließender Hydrierung zu Methanol postuliert.

Eine andere Herangehensweise zur Fixierung von CO_2 bei niedrigen Drücken mit anschließender Hydrierung zu Methanol veröffentlichte die Gruppe um Milstein (Schema 40).^[210] Hierbei wurde CO_2 mithilfe eines Aminoalkohols bei 1–3 bar und 150°C mit Cs_2CO_3 als Katalysator umgesetzt, was zur Bildung des entsprechenden Oxazolidons als Zwischenprodukt führte.^[210, 211] Die erhaltene Oxazolidon-Lösung konnte bei 135°C und 60 bar H_2 in Anwesenheit des Ru-PNN-Pincer-Komplexes und *tert*-BuOK (10 Mol-%) zu Methanol hydriert werden, wobei der eingesetzte Aminoalkohol wiedergewonnen werden konnte (Schema 40). Überschüssiges CO_2 muss vor der Reaktion entfernt werden, da es den Ru-PNN-Komplex deaktiviert. Nutzt man Valinol in DMSO zum Einbau von CO_2 , konnte dieses in einer Ausbeute von etwa 50 % zu Methanol umgesetzt werden. Der besondere Reiz dieser kombinierten CO_2 -Fixierungs-/Hydrierungsmethode liegt in den Energiekosten, die sonst mit der Freisetzung des fixierten CO_2 aus solchen Lösungen

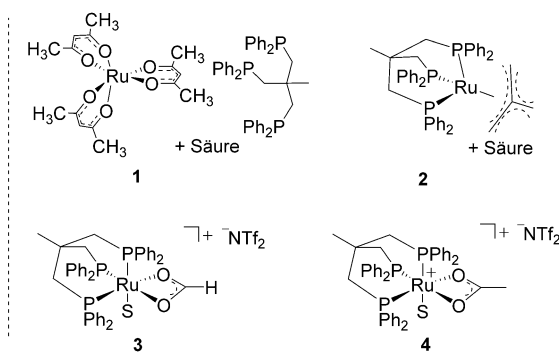
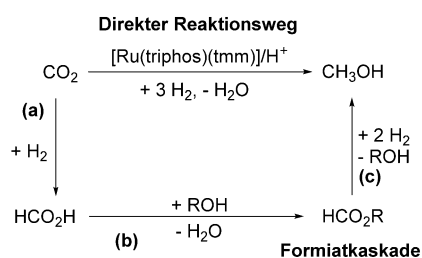


Schema 40. Kaskadenreaktion der Hydrierung von CO_2 zu Methanol über Oxazolidone, die durch CO_2 -Fixierung mit Aminoalkoholen synthetisiert wurden.^[210]

entstehen und durch die direkte Umsetzung vermieden werden können.

Kürzlich entwickelten Olah und Prakash einen homogenen Ru-Katalysator für die Synthese von CH_3OH aus CO_2 und H_2 unter Nutzung eines Polyamins zur Bildung des Carbamat-Addukts, das vermutlich in Lösung das eigentliche Substrat ist. Das Polyamin konnte zur Fixierung von CO_2 aus einer stark verdünnten Gasmischung mit ca. 400 ppm CO_2 genutzt werden. Dies ermöglichte den Einbau von CO_2 aus Luft und die direkte anschließende Umsetzung zu Methanol mit einem homogenen Katalysator. Dabei konnten 79 % des aus der Luft fixierten CO_2 zu CH_3OH umgesetzt werden.^[212]

Klankermayer und Leitner stellten 2012 den ersten metallorganischen Katalysator vor, der alle drei Reaktionsschritte (a), (b) und (c) der Kaskadenreaktion katalysiert (Schema 41, unten).^[213] Das Katalysesystem besteht aus einem Rutheniumzentrum und dem dreizähligen Triphos-Liganden (Triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan). Der Katalysator wird in situ aus $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ und Triphos (**41-1**) oder ausgehend von $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]$ (tmm = Trimethylenmethan) (**41-2**) gebildet, wobei eine Säure als Cokatalysator für die Aktivierung verwendet wird (Schema 41).^[214] Ruthenium-Triphos-Komplexe sind in An-



Schema 41. Hydrierung von CO_2 zu Methanol über eine Formiaterster-Kaskade und die direkte Hydrierung von CO_2 zu Methanol^[213,215] mit dem Ruthenium-Triphos-Katalysator, sowie Strukturen der zugehörigen Katalysatorvorstufen 1, 2 und 4 (S = freie Koordinationsstelle oder Solvens) und der katalytisch aktiven Formiat-Zwischenstufe 3.

wesenheit von verschiedenen Additiven aktive Katalysatoren für die Hydrierung von Carbonsäureestern zu Alkoholen,^[214a,b,d-f,i] von Amiden zu Alkoholen und Aminen,^[214c,g,i] von Carbonsäuren zu den jeweiligen Alkoholen,^[214c,f,i] von Carbonaten zu Alkoholen^[214i] und von Harnstoffderivaten zu Aminen und Methanol.^[214i] Methyl- und Ethylformiat konnten durch den Einsatz des Systems $[\text{Ru}(\text{acac})_3]/\text{Triphos}/\text{organische Säure}$ (1) oder $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]/\text{organische Säure}$ (2) erfolgreich zu Alkoholen hydriert werden.^[213] Basierend auf diesen Ergebnissen erwies sich das System aus $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]$ und HNTf_2 [$\text{HNTf}_2 = \text{Bis}(\text{trifluormethan})\text{sulfonamid}$] (1 Äquiv.) (2) in der Hydrierung von CO_2 zu Methanol ebenfalls als aktiv und lieferte eine TON von bis zu 221 (20 bar CO_2 bei RT, 60 bar H_2 bei RT, 140 °C) mit THF/EtOH als Lösungsmittel. Ethylformiat konnte unter diesen Bedingungen in Spuren beobachtet werden, und eine Senkung der Reaktionstemperatur auf 90 °C führte zu einer drastischen Senkung der Methanolvermenge (TON = 15) zu Lasten der Bildung von Ethylformiat (TON = 8).^[213] Nutzt man THF/MeOH als Lösungsmittel, so erhält man ein Reaktionssystem, mit dem ausschließlich Methanol entsteht. Markierungsexperimente belegten eindeutig, dass unter diesen Reaktionsbedingungen Methanol katalytisch aus CO_2 und H_2 gebildet wurde und das darüber hinaus die Rückreaktion, vergleichbar mit dem Methanolreforming, mit dem gewählten Katalysatorsystem möglich ist.^[213]

Eine detaillierte Untersuchung des Reaktionsmechanismus brachte das überraschende Ergebnis, dass die mehrstufige Transformation von CO_2 zu Methanol auch direkt am Ru-Triphos-Zentrum ohne Bildung des Formiatersters stattfinden kann. Damit stand erstmals ein molekular definierten Katalysator für die selektive Synthese von Methanol direkt aus CO_2/H_2 zur Verfügung (Schema 41, oben).^[215] Bei Nutzung von $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]/\text{HNTf}_2$ (2) ohne Alkoholzusatz konnte, wie in Abbildung 8 gezeigt ist, unter optimierten Bedingungen ($\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1:3$, 120 bar Gesamtdruck, durch erneutes Begasen konstant gehalten, 140 °C) Methanol mit einer TON von bis zu 895 nach 64 Stunden erhalten werden. Die TOF von 70 h^{-1} liegt dabei in der gleichen Größenordnung, die für die Aktivität der aktiven Zentren der klassischen, heterogenen, auf Cu/ZnO-basierenden Katalysatoren beschrieben wurde (siehe oben). Eine Rezyklisierung des

Katalysators war bei Durchführung der Reaktion in 2-Methyltetrahydrofuran (2-MTHF) und anschließender Extraktion des entstandenen Methanols und Wassers mit zusätzlichem Wasser möglich. Auf diese Art konnte der Katalysator vier Mal verwendet werden, wobei er im letzten Zyklus noch 50 % seiner Anfangsproduktivität aufwies. Demnach sind

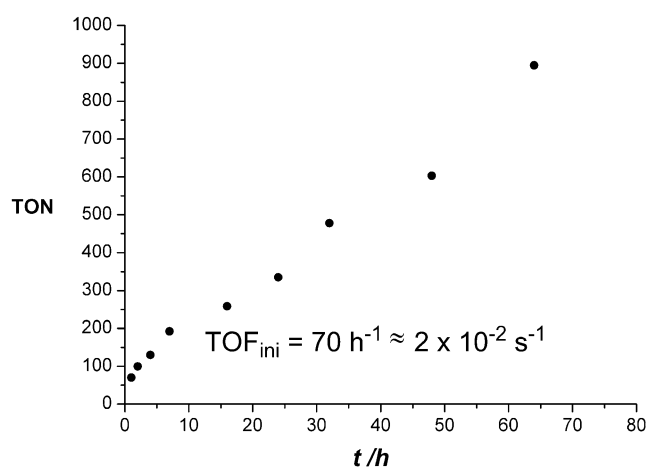


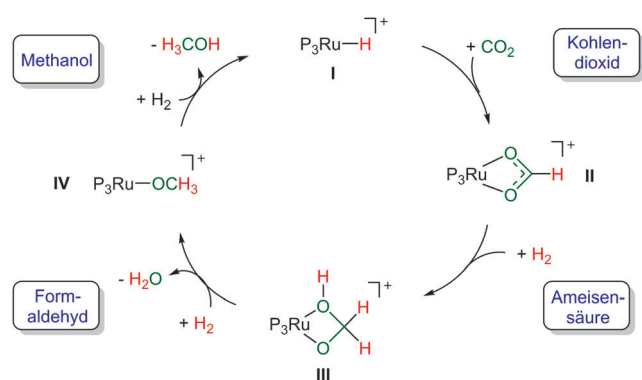
Abbildung 8. Entwicklung der TON gegen die Reaktionszeit der direkten Hydrierung von CO_2 zu Methanol mit System 2 in Abwesenheit eines Alkoholzusatzes (120 bar, Druck wurde durch erneutes Begasen konstant gehalten, $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1:3$, 140 °C).^[215]

kontinuierlich betriebene Prozessschemata für die Produktion von Methanol denkbar, die eine Flüssig/Flüssig-Extraktion statt der klassischen Gas/Feststoff-Reaktortechnologie beinhalten.

Mithilfe von In-situ-Hochdruck-NMR-Spektroskopie konnte der kationische Formiatkomplex $[\text{Ru}(\kappa^2\text{-O}_2\text{CH})(\text{triphos})(\text{S})]\text{NTf}_2$ (S = Solvens) (3) als katalytisch aktive Zwischenstufe in Lösung nachgewiesen werden. Aufgrund dieser Erkenntnis wurde der analoge Acetatkomplex $[\text{Ru}(\kappa^2\text{-OAc})(\text{triphos})(\text{S})]\text{NTf}_2$ (S = freie Koordinationsstelle oder Solvens) (4) als Vorstufe entwickelt, der als stabile Verbindung in Substanz isoliert werden kann. Mit der Katalysatorvorstufe 4 konnte die Hydrierung von CO_2 auch in Abwesenheit einer Säure oder eines Alkoholzusatzes mit einer TON von 165 (20 bar CO_2 , 60 bar H_2 , 140 °C) durchgeführt werden. Dies zeigt deutlich, dass der Säurezusatz nur für die Bildung des kationischen, aktiven Komplexes notwendig ist, wie der spektroskopisch nachgewiesene Komplex $[\text{Ru}(\kappa^2\text{-O}_2\text{CH})(\text{triphos})(\text{S})]^+$ (3) nahelegt.

Basierend auf früheren DFT-Studien zur Hydrierung von Carbonsäureestern und Carbonsäuren mit dem Katalysator-

system $[\text{Ru}(\text{acac})_3]/\text{Triphos}/\text{Säureadditiv}$ (**1**), schlugen Klankermayer und Leitner vor, dass der kationische Hydridkomplex $[\text{Ru}(\text{H})(\text{H}_2)(\text{triphos})(\text{S})]^+$ (**I**) ein entscheidendes Intermediat ist, das die effektive Hydrierung von Carboxylat-Einheiten ermöglicht.^[214f] Ausgehend von (**I**) und dem spektroskopisch beobachteten Formiatkomplex $[\text{Ru}(\kappa^2\text{-O}_2\text{CH})(\text{triphos})(\text{S})]\text{NTf}_2$ ($\text{S} = \text{Solvens}$) (**3**) wurden verschiedene Optionen für Katalysezyklen zur Umwandlung von CO_2 zu Methanol innerhalb der Koordinationssphäre des Ru-Triphos-Fragments mithilfe von DFT-Rechnungen analysiert.^[215] Der grundsätzliche Katalysezyklus, wie er in Schema 42 dargestellt ist, liefert ein plausibles Bild für die Methanol-Bildung und steht im Einklang mit experimentellen Ergebnissen und mechanistischen Annahmen aus einer Vielzahl von Arbeiten anderer Gruppen über die katalytische Hydrierung von CO_2/CO_2 -Derivaten, Zersetzung von Ameisensäure, Zersetzung von Formaldehyd oder Methanolreforming.^[99, 166, 182b, 204, 214f, 216]

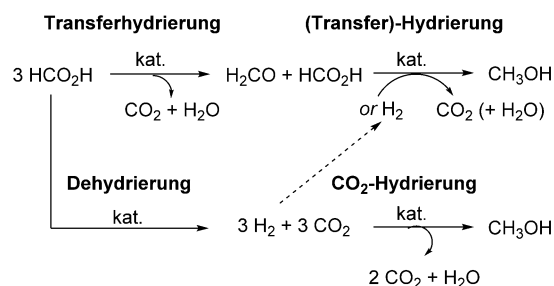


Schema 42. Grundsätzlicher Katalysezyklus der CO_2 -Hydrierung zu Methanol am Ru-Triphos-Fragment. $\text{P}_3\text{-Ru}$ beschreibt das Ru-Triphos-Fragment einschließlich zusätzlicher Liganden zur Besetzung freier Koordinationsstellen.^[215]

Die intermediär auftretenden Koordinationsverbindungen haben eine auffällige Ähnlichkeit mit den oberflächengebundenen Spezies, die in der heterogenen Katalyse beobachtet wurden, obgleich die zugrundeliegende Mechanismen ihrer Bildung sehr verschieden sind. Die migratorische Insertion von CO_2 in den Ru-H-Komplex (**I**) resultiert in der Bildung eines spektroskopisch beobachteten Formiatkomplexes (**II** = **3**). Die Reaktion mit einem Äquivalent H_2 führt durch Reduktion der Carboxylat-Einheit zur Ru-Hydroxymethanolat-Spezies (**III**). Über die Stufe des Formaldehyds wird mit einem zweiten Äquivalent H_2 ausgehend von (**III**) der Ru-Methanolat-Komplex (**IV**) gebildet. Der Zyklus wird durch Hydrogenolyse der Ru-OMe-Einheit mit einem dritten Äquivalent Wasserstoff geschlossen und das Produkt Methanol freigesetzt. Die Transformation von CO_2 zu Methanol durchläuft mehrere Hydridtransfer- und Protonolyseschnitte: Die reduktiven Schritte erfolgen durch migratorischen Transfer klassischer Ru-Hydrid-Liganden. Die Protonolyse der Ru-O-Bindungen erfolgt durch heterolytische Spaltung eines koordinierten H_2 -Moleküls. Die Barrieren der Protonentransferschritte können signifikant gesenkt werden, wenn

sie vom Reaktionsmedium unterstützt werden. Die spezielle Reaktivität des Ru-Triphos-Komplexes kann mit seiner hohen thermischen Stabilität und mit der facialen Koordination des Triphos-Liganden in Zusammenhang gebracht werden, die eine für den Hydridtransfer vorteilhafte geometrische Anordnung vorgibt.^[214f, 215]

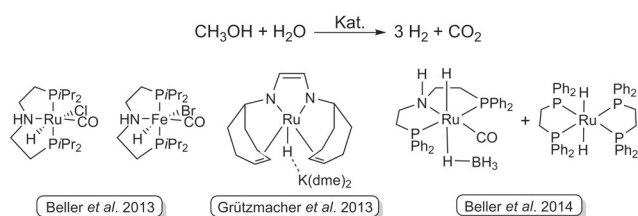
Im Jahr 2014 zeigten Cantat et al., dass das Katalysesystem **1**, das von Klankermayer und Leitner für die CO_2 -Hydrierung zu Methanol (Ru/Triphos/Säureadditiv) eingeführt worden ist, auch für die Disproportionierung von Ameisensäure zu Methanol, CO_2 und Wasser eingesetzt werden kann,^[217] eine Reaktion die zum ersten Mal von Goldberg et al. im Jahr 2013 beschrieben wurde.^[218] Mit dem System $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{Methylallyl})_2]/\text{Triphos}/\text{Methylsulfonsäure}$ konnte Ameisensäure bei 150°C zersetzt werden, was zur Methanolbildung von bis zu 50 % ($\text{TON} = 83$) führte. Der Ruthenium-Triphos-Katalysator ist offensichtlich dazu in der Lage, die Zersetzung von Ameisensäure zu CO_2 und H_2 und die Hydrierung von CO_2 zu Methanol zu beeinflussen, sowie die direkte Transferhydrierung von Ameisensäure zu Methanol. Vor diesem Hintergrund formulierten Cantat et al. ein Netzwerk von Reaktionen, über das die Bildung von Methanol während des Zersetzungsprozesses erfolgen kann (Schema 43).



Schema 43. Vorgeschlagenes Reaktionsnetzwerk für die Disproportionierung von Ameisensäure zu Methanol.^[217]

4.1.2.2. Homogene Katalyse für das Reformieren von Methanol

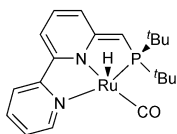
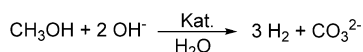
Cole-Hamilton et al. berichteten erstmals 1987 über die katalytische Dehydrierung von wässrigem Methanol zu CO_2 und H_2 (Reformieren von Methanol) unter der Verwendung von homogenen metallorganischen Katalysatoren.^[182a] Mit dem Katalysator $[\text{Rh}(\text{bipy})_2]\text{Cl}$ konnte in Gegenwart von NaOH und 120°C eine 95/5 v/v Lösung aus Methanol/ H_2O mit einer TOF von 7 h^{-1} zersetzt werden. Im Jahr 2013 veröffentlichten die Gruppen von Grützmaier und Beller unabhängig voneinander Katalysatoren für die Dehydrierung von wässrigem Methanol (Schema 44).^[182b-d, 219] Die Gruppe von Beller zeigte, dass mit dem Katalysator $[\text{RuHCl}(\text{CO})\text{PNP}]$ ($\text{PNP} = \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)_2$) in Gegenwart von Kaliumhydroxid bei 95°C Methanol zu CO_2 und H_2 (drei Äquivalente) mit einer TOF (basierend auf der Stoffmenge an Methanol) von bis zu 1573 h^{-1} zersetzt werden konnte.^[182b] Eine 3:2-Mischung aus Methanol und Wasser resultierte in einer TOF von bis zu 244 h^{-1} , und eine hoch verdünnte $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ -Mischung (9:1) ergab eine TOF von 88 h^{-1} .^[182b]



Schema 44. Metallorganische Katalysatoren für die Reformierung von Methanol.

In einem Langzeitstabilitätstest konnte über 23 Tage eine 9:1-Mischung aus MeOH/H₂O mit einer TON > 11 600 zersetzt werden.^[182b] Die Gruppe von Grützmacher verwendete für die Zersetzung einer MeOH/D₂O-Mischung (1:1.3) unter nicht basischen Bedingungen bei 90 °C und in Gegenwart von THF als Lösungsmittel [K(dme)₂][Ru(H)(trop₂dad)] (trop₂dad = 1,4-Bis(5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-yl)-1,4-diazabuta-1,3-dien) als Katalysator.^[182c] Nach 10 Stunden waren 78 % des Methanols zu CO₂ und H₂ zersetzt (TON = 156). Während des Katalysezyklus wird molekularer Wasserstoff von den partizipierenden Azadien-Liganden reversibel gespeichert. Kurz darauf berichtete Beller von der Nutzung des Eisen-Pincer-Komplexes [FeH(BH₄)(CO)(PNP)] (PNP = HN(CH₂CH₂PiPr₂)₂) für die Reformierung von Methanol (Schema 44).^[219] Reines Methanol wurde bei Anwesenheit von KOH und 91 °C zu CO₂ und H₂ mit einer TOF bis zu 245 h⁻¹ zersetzt. Eine Mischung aus MeOH/H₂O (4:1) konnte unter den gleichen Bedingungen mit einer TOF von 137 h⁻¹ zersetzt werden. Im Jahr 2014 berichtete die gleiche Gruppe von der Verwendung einer Mischung aus Ru-MACHO-BH₄ und [Ru(H)₂(dppe)₂] (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) für die Dehydrierung von wässrigem Methanol in Abwesenheit von Basen (Schema 44).^[220] Die beiden Metallkomplexe wirkten synergistisch im Katalysatorsystem, und die Aktivität der kombinierten Katalysatoren war höher als die Summe der Aktivitäten der individuellen Komplexe. Bei 94 °C wurde eine durchschnittliche TOF von 93 h⁻¹ über 7 Stunden und nach 8 Tagen eine Gesamt-TON von 4286 erhalten.

Im Jahr 2014 verwendete die Gruppe von Milstein den Ru-PNN-Pincer-Komplex (Schema 45), welcher bereits für die Hydrierung von Alkylformiaten benutzt wurde, für die Reformierung von Methanol zu CO₂ und H₂ in Gegenwart von NaOH oder KOH und Toluol als Lösungsmittel.^[182d] Das freigesetzte CO₂ wurde als Carbonat gebunden. Methanol



Schema 45. Reformierung von Methanol unter Bindung des CO₂ als Carbonat in basischer Lösung.^[182d]

wurde in 9 Tagen zu 77 % umgesetzt, und eine durchschnittliche TOF von 14 h⁻¹ basierend auf Methanol wurde erhalten.

4.2. Methylierungsreaktionen

Trotz der scheinbar einfachen Reaktionsgleichung ist die Methanolsynthese ausgehend von CO₂ eine komplexe Transformation, die eine Abfolge von Bindungsbrüchen und -bildungen beinhaltet, die letztlich dazu führen, dass lediglich eine C-O-Bindung des CO₂-Moleküls erhalten bleibt. Dieses Konzept kann dahingehend erweitert werden, um CH₃-Gruppen zu generieren, welche im Verlauf der Umwandlung an andere Atome wie Stickstoff oder Kohlenstoff gebunden werden. Auf dem katalytischen Schachbrett erfordert dies eine Kombination von Zügen in horizontaler und vertikaler Richtung, deren systematische Planung in jüngster Zeit neue Reaktionspfade und Synthesemethoden für die Einführung von Methylgruppen eröffnet hat.

4.2.1. Katalytische N-Methylierung

4.2.1.1. Eigenschaften, derzeitige Herstellung und Nutzung von N-methylierten Aminen

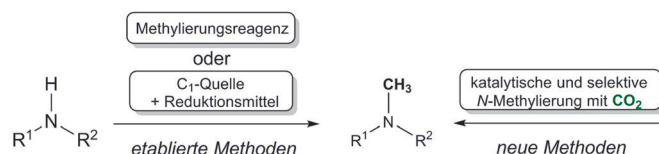
Synthesemethoden für die Herstellung von Aminen sind in der organischen Chemie von weitreichender Bedeutung.^[221] N-methylierte Amine sind eine Schlüsselstruktur in verschiedensten biologisch aktiven Naturstoffen und somit ein wesentlicher Bestandteil zahlreicher Pharmazeutika und Agrochemikalien.^[222] Für deren Synthese können Mono- oder Dimethylamin, welche bereits die N-CH₃-Einheit enthalten, als Bausteine verwendet werden. Generell sind die „Methylamine“ CH₃NH₂, (CH₃)₂NH und (CH₃)₃N wichtige chemische Grundprodukte mit einem hohen Marktwert (Produktionsrate = 1 Mt/Jahr; mehr als 4000 €/t),^[223] die als Zwischenprodukte für ein breites Spektrum von Agrochemikalien, Futterzusätzen, Katalysatoren, Elektronikmaterialien, Farbstoffen, Sprengstoffen und Treibstoffzusätzen, aber auch in der Aufbereitung von Erdgas und Erdöl Verwendung finden.^[223a] Industriell werden Methylamine zurzeit hauptsächlich aus Ammoniak (NH₃) und Methanol (MeOH) mithilfe heterogener Dehydrierungskatalysatoren hergestellt.

Das Einführen einer Methylgruppe an eine bereits existierende N-Funktionalität in einer komplexeren Struktur erfordert häufig die Verwendung von toxikologisch bedenklichen Alkylierungsreagentien wie Methyljodid oder Dimethylsulfat, wobei Dimethylcarbonat eine umweltverträglichere Alternative darstellt.^[224] Eine andere, häufig verwendete Methode für die N-Methylierung nutzt Formaldehyd und Ameisensäure als Kohlenstoffquelle in Kombination mit einem entsprechenden Reduktionsmittel (Eschweiler-Clark-Methylierung).^[225]

4.2.1.2. Katalytische N-Methylierung von Aminen mit CO₂

Trotz der intensiven Bemühungen zur Nutzung von CO₂ für die Synthese von Chemikalien und zum Aufbau von Polymeren wurde das Potential von CO₂ als potentieller C₁-Baustein für die Methylierung von Aminen erst in jüngster

Zeit erkannt. Es ist bemerkenswert, dass Vaska et al. bereits 1988 über die Bildung von Trimethylamin als Nebenprodukt bei der Ru- oder Os-katalysierten Bildung von Dimethylformamid (DMF) aus Dimethylamin und CO_2/H_2 berichteten.^[226] Für die Entstehung der dritten Methylgruppe wurde die Hydrierung von DMF angenommen,^[112,226] wobei außerdem vermutet wurde, dass ein Methylgruppenaustausch beteiligt sein könnte.^[227] Erst knapp 25 Jahre später wurden in rascher Abfolge mehrere allgemeine Methoden für die Methylierung von Aminen unter Verwendung von CO_2 als C_1 -Quelle publiziert, die attraktive Alternativen zu den traditionellen Syntheseverfahren darstellen (Schema 46).^[16a]

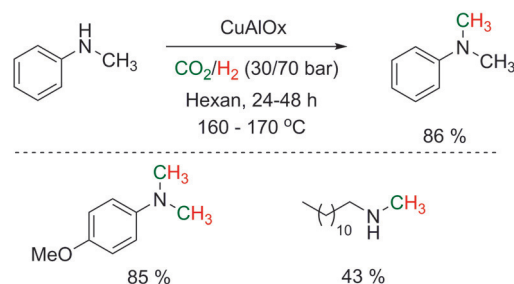


Schema 46. Allgemeine Ansätze für die *N*-Methylierung von Aminen.

Heterogene Katalysatoren

In einer frühen Studie zur Nutzung von CO_2 und H_2 für die Methylierung wurde ein heterogener Katalysator verwendet. Mitte der 1990er Jahre berichteten Baiker et al.^[228] von einer Cu-katalysierten Gasphasen-Methylierung von NH_3 mit CO_2 und H_2 . Das System ermöglichte jedoch nur moderate Ausbeuten und Selektivitäten bei relativ hohen Temperaturen (200–300 °C). Die maximale Produktionsrate von Methylamin ausgehend von $\text{NH}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2$ bei der Verwendung von Cu auf Aluminiumoxid (46 Gew.-%) und 280 °C wurde zu 1.21 mol $(\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h})^{-1}$ bestimmt, wobei CO (durch rWGS-Reaktion) und H_2O als Neben- und Koppelprodukte entstanden. Nachdem anhand der metallorganischen, homogenen Systeme die Möglichkeit der selektiven Methylierung unter milden Bedingungen aufgezeigt worden war (siehe unten), wurde diese Art der festen Katalysatoren auch für komplexere Substrate als Ammoniak untersucht. Im Jahr 2014 berichteten Shi et al. von einem wiederverwendbaren Cu/ Al_2O_3 -Katalysator für die direkte *N*-Methylierung von primären Aminen, sekundären Aminen, Nitrobenzolen und aromatischen Nitrilderivaten mit CO_2 und H_2 (Schema 47).^[229] Die Substrate wurden mit guten bis ausgezeichneten Ausbeuten in die entsprechenden *N*-Methyl- oder *N,N*-Dimethylprodukte umgewandelt, allerdings unter Verwendung hoher Beladungen mit dem aktiven Metall (38 Mol-% Cu bezüglich des Amins).

Die gleiche Gruppe entwickelte einen aktiven Pd/ZrCuO_x-Katalysator für die *N*-Methylierung von primären und sekundären Aminen mit CO_2/H_2 .^[230] Die Reaktion wurde unter relativ milden Reaktionsbedingungen (10 bar CO_2 , 25 bar H_2) mit Ausbeuten von bis zu 97 % des *N*-methylierten Produkts durchgeführt. Bei den meisten primären Aminen wurde das monomethylierte Produkt mit hoher Selektivität erhalten. Im Allgemeinen waren lange Reaktionszeiten für die *N*-Methylierung erforderlich (30–40 h), da bei kürzeren Reaktionszeiten (15 h) die *N*-Formylierung als Hauptreakti-

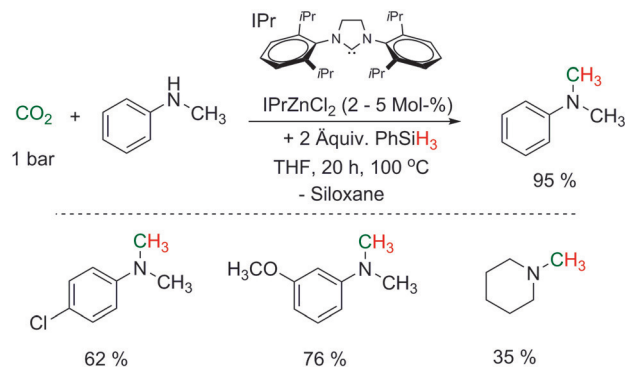


Schema 47. Heterogen katalysierte *N*-Methylierung von Aminen, Nitrobenzolen und Nitrilen (nicht gezeigt) mit CO_2 und molekularem Wasserstoff.^[229]

on dominiert. Etwa zeitgleich berichteten Shimi zu et al. über die Verwendung von mit Pt und MoO_x beladenem TiO_2 als effektivem Katalysator für die direkte Methylierung von aliphatischen und aromatischen sekundären Aminen mit CO_2 und H_2 unter lösungsmittelfreien Bedingungen.^[231] Unter CO_2/H_2 -Druck konnte das *N*-methylierte Produkt unterschiedlicher sekundärer Amine mit einer Ausbeute von bis zu 90 % erhalten werden. Vor kurzem wurde außerdem von der direkten Methylierung von Aminen mit CO_2/H_2 unter Verwendung eines mit Gold beladenen Aluminiumoxid-Katalysators berichtet. Die *N*-methylierten Produkte konnten mit Ausbeuten von bis zu 99 % erhalten werden.^[232]

Metallorganische Katalysatoren

In den ersten erfolgreichen Synthesemethoden wurden zunächst für die homogen katalysierte *N*-Methylierung von Aminen mit CO_2 Silane als Reduktionsmittel genutzt. Im Jahr 2013 beschrieben Cantat et al. die Verwendung eines Zn/NHC-Systems für die direkte Methylierung von aliphatischen und aromatischen Aminen ausgehend von CO_2 (1 bar) und PhSiH_3 (2 Äquiv.). Die *N*-methylierten Produkte konnten mit einer Ausbeute von bis zu 95 % erhalten werden.^[233] Die Verwendung des sterisch anspruchsvollen NHC-Liganden (IPr) (Schema 48) als externer Donorligand für ZnCl_2 oder des isolierten IPrZnCl_2 -Katalysators resultierten in einer signifikant höheren Reaktivität des Katalysators bezüglich der



Schema 48. IPrZnCl_2 -katalysierte *N*-Methylierung von Aminen mit CO_2 und PhSiH_3 .^[233]

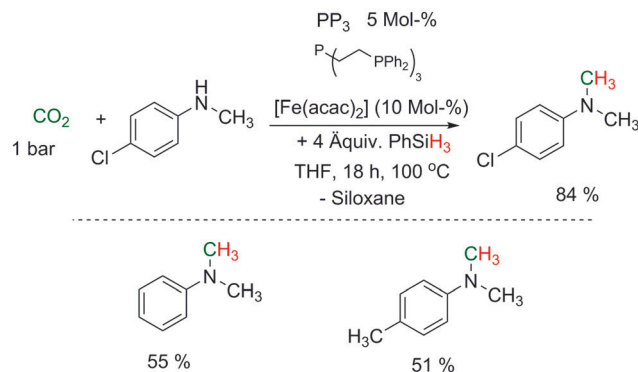
Reduktion von CO_2 (Schema 48). Bei der *N*-Methylierung primärer Amine wurde jedoch lediglich eine Mischung des mono- und des dimethylierten Produkts mit relativ moderaten Ausbeuten und geringer Selektivität erhalten. Unlängst berichtete Santoro et al. von der Verwendung eines Cu/NHC -Katalysators für die direkte Methylierung von Aminen, mit dem unter ähnlichen Bedingungen und der Nutzung von CO_2 sowie PhSiH_3 *N*-methylierte Produkte mit Ausbeuten von bis zu 99 % erhalten werden konnten.^[234]

Liu et al. berichteten von einer immobilisierten Version dieser Katalysatoren in Form eines polymeren (NHC)-Zn-Komplexes (F-PNHC-Zn), der auf Basis eines fluorierten Imidazoliumsalzes als Vorstufe synthetisiert wurde. Der Katalysator wurde für die Formylierung und Methylierung von Aminen mit CO_2 als C_1 -Baustein und mit PhSiH_3 , anstelle von H_2 , als Reduktionsmittel verwendet.^[235] Der Katalysator erwies sich als gut geeignet für die Formylierung von Aminen zu Formamiden, während er für die folgende Hydrierung des Formamids weniger reaktiv war, sodass die *N*-methylierten Produkte weniger bevorzugt und mit geringen Ausbeuten von 8–35 % erhalten wurden. Der F-PNHC-Zn-Katalysator erbrachte hohe Umsätze (97 %) für wenigstens fünf Zyklen bei der Umsetzung von *N*-Methylanilin zu *N*-Methylformanilid und *N,N*-Dimethylanilin.

Die Gruppe von Beller entwickelte einen auf Ruthenium basierenden Katalysator für die reduktive Methylierung mit Silanen. Sie zeigten, dass $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ in Gegenwart des sperrigen Liganden BuPAD_2 (Ad = Adamantyl) die Methylierung einer großen Bandbreite von Anilinen und aliphatischen Aminen bei Verwendung von CO_2 (30 bar) und einem Überschuss von PhSiH_3 (4 Äquiv.) ermöglicht. Die *N*-methylierten Produkte konnten mit Ausbeuten von bis zu 98 % erhalten werden (Schema 49).^[236] Dieses Katalysesystem funktionierte für eine Vielfalt von aromatischen und aliphatischen Aminen gut, wobei der von Cantat verwendete IPrZnCl_2 -Katalysator eine höhere Reaktivität für aromatische Amine zeigte. Entsprechend benötigt das Ru/L -System 30 bar CO_2 , während das IPrZnCl_2 -System lediglich 1 bar erfordert.

Im Allgemeinen scheint die Reduktion mit Silanen von vielen Übergangsmetallkomplexen katalysiert zu werden. Inzwischen zeigten Cantat et al., dass das auf Eisen basie-

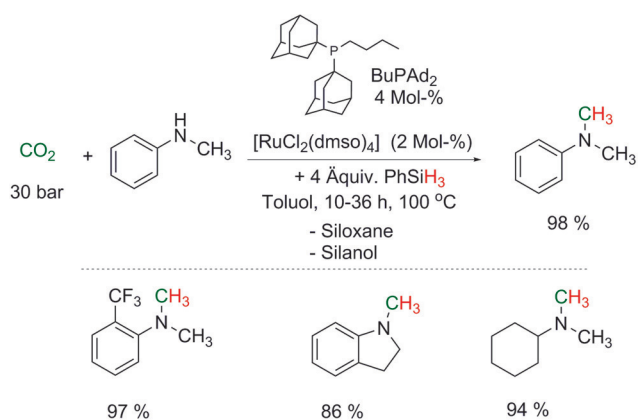
rende System $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{PP}_3$ (acac = Acetylacetonat; PP_3 = $\text{Tris}[2-(\text{diphenylphosphino})\text{ethyl}]\text{phosphin}$ oder Tetraphos), das bereits für die katalytische Reduktion von CO_2 zu Formamiden in Gegenwart von Aminen bekannt ist, für die direkte *N*-Methylierung von Aminen mit CO_2 und einem Überschuss von PhSiH_3 verwendet werden kann (Schema 50).^[237] Die Aktivität dieses Systems ist bereits



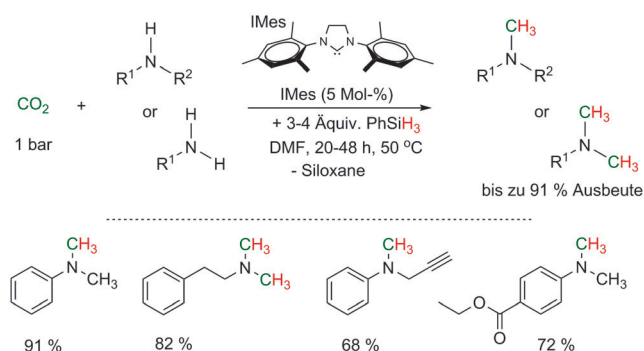
Schema 50. Eisen-katalysierte *N*-Methylierung sekundärer Amine mit CO_2 und PhSiH_3 .^[237]

vielversprechend (bis zu 66 % Ausbeute des *N*-methylierten Produkts unter Verwendung von 5 Mol-% des Fe-Katalysators) und belegt die Möglichkeit zur Verwendung von 3d-Übergangsmetallen. Vor kurzem beschrieben García et al. einen auf Nickel basierenden Katalysator für die direkte *N*-Methylierung von primären und sekundären aliphatischen Aminen mit CO_2 und PhSiH_3 . Zwei Katalysatoren, $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ und $[\text{Ni}(\text{cod})_2]/\text{dcype}$ (dippe = 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan; dcype = 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan), wurden für die Monomethylierung aliphatischer primärer Amine verwendet.^[238] Die Reaktion verläuft unter relativ milden Reaktionsbedingungen (1 bar CO_2) und liefert die entsprechenden monomethylierten Produkte in moderaten bis guten Ausbeuten, wobei unterschiedliche stickstoffhaltige Spezies als signifikante Nebenprodukte auftreten.

Bemerkenswerterweise sind auch metallfreie Systeme für die katalytische *N*-Methylierung von Aminen mit CO_2 und Silanen geeignet, was von Dyson mit der Verwendung von NHCs ^[239] oder Liu mit der Verwendung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[240] als Katalysatoren demonstriert wurde. Frühere Arbeiten der Gruppe von Cantat hatten gezeigt, dass NHC-Katalysatoren für die Reduktion von CO_2 in Gegenwart von Aminen zur Darstellung von Formamiden verwendet werden konnten. In ihrem System wurden aber lediglich Spuren (< 1 %) der *N*-methylierten Produkte nachgewiesen.^[241] Die von Dyson entwickelte Vorschrift sieht Umgebungsdruck und milde Temperaturen von 50 °C für eine Vielfalt von hauptsächlich aromatischen primären oder sekundären Aminen vor (Schema 51). Interessanterweise wird DMF als Lösungsmittel verwendet und die Autoren diskutieren über die Möglichkeit, dass das Lösungsmittel an der CO_2 -Aktivierung beteiligt sein könnte. Der Katalysator toleriert viele Substrate/funktionelle Gruppen, darunter Nitrile, Nitrogruppen, Doppel- und

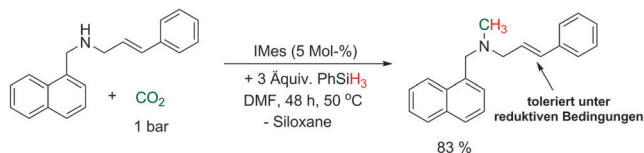


Schema 49. Durch $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]/\text{BuPAD}_2$ katalysierte *N*-Methylierung von Aminen unter Verwendung von CO_2 und PhSiH_3 .^[236]



Scheme 51. Metallfreie katalytische *N*-Methylierung von Aminen mit CO_2 und PhSiH_3 .^[239a]

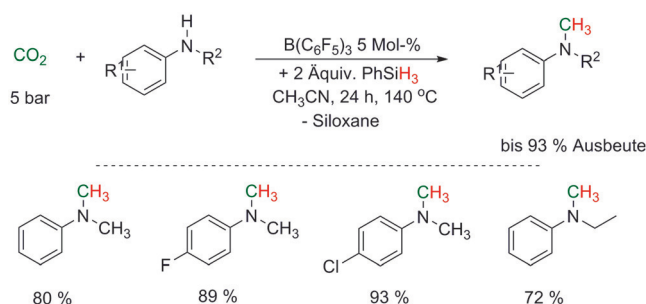
Dreifachbindungen, Ether und Ester-substituierte Amine, und liefert die entsprechenden *N*-methylierten Amine in guten bis exzellenten Ausbeuten (Schema 51). Um das Potential des Systems in der Synthese von Wirkstoffen zu demonstrieren, wurde der NHC-Organokatalysator für die Herstellung von Naftifin^[242] (ein antimykotisches Medikament) verwendet. Bemerkenswert ist, dass das Produkt in 83 % Ausbeute erhalten werden konnte, wobei die C=C-Doppelbindung unter den reduktiven Bedingungen nicht hydriert wurde (Schema 52). Die Gruppe von Dyson vermutet, dass die Aktivität des NHC-Organokatalysators mit dessen Nucleophilie erklärt werden kann, wobei möglicherweise das CO_2 durch die Bildung von Imidazolium-Carboxylat-Spezies aktiviert wird.^[201,241]



Scheme 52. Katalytische *N*-Methylierung von Aminen mit CO_2 und PhSiH_3 für die Synthese des Antimykotikums Naftifin.^[239a]

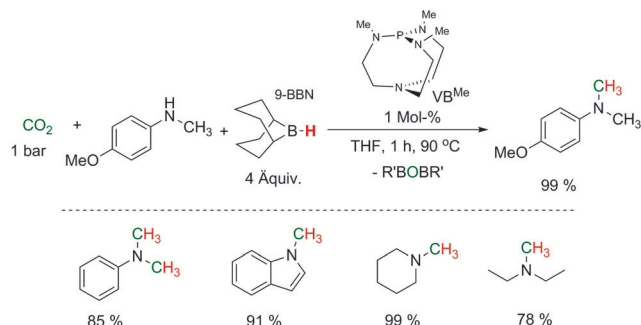
In ihrer Arbeit zeigten Liu et al., dass die Verwendung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als metallfreier Katalysator die *N*-Methylierung eines breiten Spektrums von Anilinen mit CO_2 als Kohlenstoffquelle und mit dem Hydrosilan PhSiH_3 als Reduktionsmittel effizient katalysiert.^[240] Die Autoren vermuten eine Doppelrolle des stark Lewis-sauren, katalytischen Bor-Zentrums von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, das in gewisser Ähnlichkeit zu Übergangsmetallzentren einen elektronenarmen Charakter für die Aktivierung der Si-H-Bindung sowie auch für die Aktivierung der Aminsubstrate aufweist. Dieser Katalysator war bei Umsetzung von *N*-Methylanilinen mit elektronenschiebenden und elektronenziehenden Gruppen in *ortho*-, *meta*- und *para*-Position am Benzolring oder anderen *N*-Alkylanilinen sehr reaktiv, sodass die *N*-methylierten Produkte in Ausbeuten von bis zu 93 % erhalten wurden (Schema 53).

Cantat et al. zeigten, dass Organokatalysatoren auch in Kombination mit Boranen als Reduktionsmittel für die *N*-Methylierung von Aminen mit CO_2 als Kohlenstoffquelle



Scheme 53. Metallfreie katalytische *N*-Methylierung von Anilinen mit CO_2 und PhSiH_3 unter Verwendung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Katalysator.^[240]

effektiv sind.^[243] Die Verwendung von 9-Borabicyclo-(3.3.1)nonan (9-BBN) als Reduktionsmittel und NHCs als Katalysatoren resultiert in moderaten bis guten Ausbeuten zwischen 50–80 %. Der Einsatz von Verkade-Superbasen^[244] lieferte hohe katalytische Aktivität bei der reduktiven Funktionalisierung von CO_2 mit einem breiten Spektrum von Substraten (Schema 54). Die Reaktion wurde unter milden Reaktionsbedingungen von 90 °C, 1 bar CO_2 Druck und relativ kurzen Reaktionszeiten von typischerweise weniger als 1 h durchgeführt. Beispielsweise war die Methylierung von *N*-Methylanilin zu *N,N*-Dimethylanilin innerhalb von 10 Minuten mit einer TON von 490 und einer TOF von 2934 h^{-1} vollständig. Die Chemo Selektivität des Systems ist ebenfalls hoch, sodass Aniline mit Halogen-, Hydroxy-, Ester- oder Alkylsubstituenten, wenn auch mit reduzierter Aktivität, methyliert werden konnten.

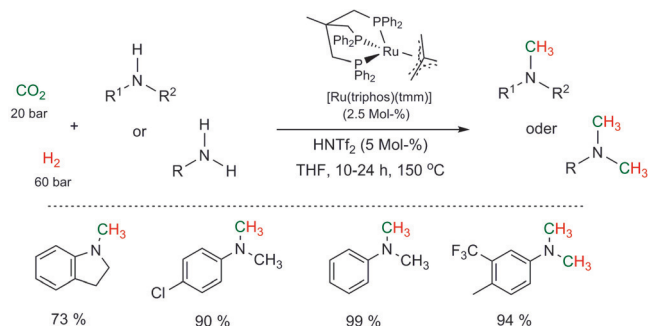


Scheme 54. Metallfreie katalytische Methylierung sekundärer Amine mit CO_2 und 9-BBN.^[243]

Die reduktive Methylierung mit CO_2 und Reduktionsmitteln wie Silanen oder Boranen ist ein attraktiver synthetischer Ansatz, insbesondere wenn diese bei Atmosphärendruck in Glasgeräten durchgeführt werden kann. Die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen spielt bei der Synthese von komplexen Molekülen eine entscheidende Rolle. Die Verfügbarkeit und der Energiebedarf der Reduktionsmittel stellt allerdings eine gewisse Problematik dar. So könnten alternative Reagentien mit einer Si-H-Bindung vorteilhaft gegenüber PhSiH_3 sein, das normalerweise in der organischen Synthese genutzt wird.^[52] Des Weiteren resultieren die Koppelprodukte in einem hohen E-Faktor und

machen aufwändige Trennprozesse und ggf. eine Rezyklierung notwendig. Der Einsatz von CO₂ und H₂ umgeht diese Einschränkungen, wobei jedoch der Einsatz von druckfesten Apparaturen erforderlich wird.

Die Gruppen von Klankermayer und Leitner konnten 2013 erstmal die direkte *N*-Methylierung primärer und sekundärer Amine mit CO₂ und molekularem Wasserstoff realisieren.^[245] Der Schlüssel zum Erfolg für die Nutzung dieser einfachen und leicht verfügbaren Reaktanten zur Methylierung stellt erneut das auf Triphos basierende^[246] Ruthenium-Katalysatorsystem dar. Die Wahl des Katalysatorsystems gründete auf der katalytischen Reduktion von CO₂ zu Methanol (siehe oben) und der Hydrierung von Amidin, die in wegweisenden Arbeiten der Cole-Hamilton-Gruppe erforscht wurde.^[214c,g] Insbesondere zeigte der leicht zugängliche [Ru(triphos)(tmm)]-Komplex^[214h] sehr hohe Aktivitäten in der direkten *N*-Methylierung von aromatischen Aminen in Gegenwart von CO₂/H₂ (Schema 55). Die Aktivierung der Katalysatorvorstufe mit zwei Äquivalenten einer Säure mit nicht-koordinierendem Anion, z. B. HNTf₂, lieferte das aktivste Katalysesystem. Zahlreiche primäre und sekundäre aromatische Amine konnten methyliert werden; die di- oder monomethylierten Amine konnten in Ausbeuten > 90 % mit CO₂/H₂ (20/60 bar) bei 140–150 °C in THF als Solvens erhalten werden. Eine geringere Reaktivität gegenüber aliphatischen Aminen wurde unter diesen Bedingungen beobachtet.

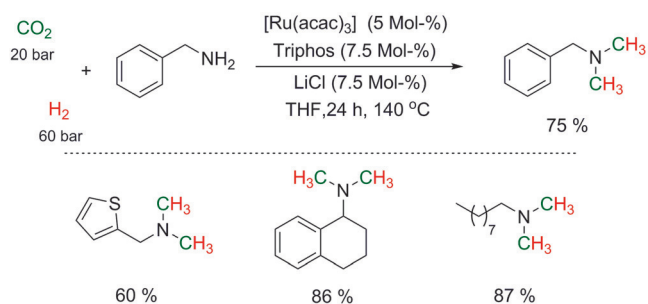


Schema 55. Ruthenium-katalysierte *N*-Methylierung von Aminen mit CO₂ und molekularem Wasserstoff.^[245a]

Beller et al. publizierten kurze Zeit später einen ähnlichen Ansatz zur *N*-Methylierung von aromatischen und aliphatischen Aminen mit CO₂/H₂ in Gegenwart des eng verwandten In-situ-Katalysators [Ru(acac)₃]/Triphos/H⁺.^[247] Sie konnten die Aktivität des katalytischen Systems gegenüber aliphatischen Aminen mit LiCl als Additiv steigern (Schema 56).

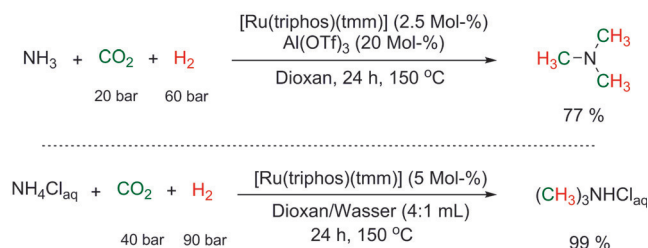
Selektive Synthese von Trimethylamin aus Ammoniak oder Ammoniumchlorid

Vor kurzem zeigten Klankermayer und Leitner, dass der [Ru(triphos)(tmm)]-Katalysator auch für die selektive katalytische dreifache *N*-Methylierung von Ammoniak und Ammoniumchlorid mit CO₂ als C₁-Quelle und molekularem



Schema 56. Ruthenium-katalysierte *N*-Methylierung von Aminen mit CO₂ und molekularem Wasserstoff mit LiCl als Additiv.^[247]

Wasserstoff als Reduktionsmittel eingesetzt werden kann.^[248] Zur selektiven Synthese von Trimethylamin aus Ammoniak in organischen Lösungsmitteln wird eine Lewis- und/oder eine Brønsted-Säure als Kokatalysator benötigt (Schema 57, oben). Ammoniumchlorid konnte in wässriger Lösung quantitativ umgewandelt werden, wobei kein Kokatalysator benötigt wird, da wahrscheinlich das Substrat als Protonenquelle dienen kann (Schema 57, unten). In einem zweiphasigen System aus wässriger Substrat-/Produktphase und organischer Katalysatorphase konnte die Separierung und Isolierung des Produktsalzes einfach realisiert werden.

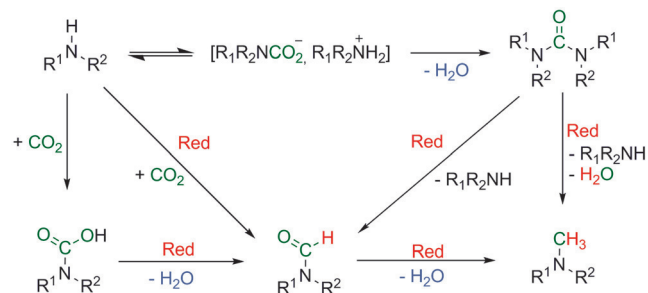


Schema 57. Synthese von Trimethylamin TMA und des Hydrochlorids ausgehend von NH₃/NH₄Cl mit CO₂/H₂.^[248]

Dieser neue Katalyseprozess nutzt als Ausgangsstoffe direkt die Komponenten Ammoniak, CO₂ und H₂. Diese Ausgangsmaterialien sind in Ammoniak-Produktionsanlagen aufgrund der zugrundeliegenden Umwandlungsschritte in großen Mengen verfügbar. Momentan wird der zur Ammoniakproduktion eingesetzte Wasserstoff aus fossilen Rohstoffen gewonnen, gekoppelt mit der Bildung von CO₂ durch das Wassergas-Gleichgewicht. Wollte man dieses CO₂ für die Produktion von Methylaminen mit der konventionellen Technologie nutzen, wird ein zusätzlicher Schritt zur Methanolproduktion benötigt. Im Gegensatz hierzu ermöglicht der neue Katalyseprozess den direkten Einsatz der verfügbaren gasförmigen Reaktanten in einer Mehrkomponentenkombination zur Synthese von Trimethylamin in einem einzigen weiteren Prozessschritt. Die Methylierung mit CO₂/H₂ eröffnet somit auch neue Prozessmöglichkeiten zur Synthese von Methylaminen im Bereich großvolumiger Produkte und Basischemikalien.

4.2.1.3 Vorgeschlagene Reaktionswege zur Bildung der Methylgruppe

Die Erzeugung einer *N*-gebundenen Methylgruppe ausgehend von CO₂ und H₂ bedarf zahlreicher Bindungsbrüche und Bindungsbildungen, und ausführliche Studien zu den Details der Mechanismen stehen noch aus. In Schema 58 sind die momentan meist diskutierten Reaktionswege zur Methylierung zusammengestellt. In Abhängigkeit der Basizität desamins muss das Gleichgewicht zur Bildung der Carb-

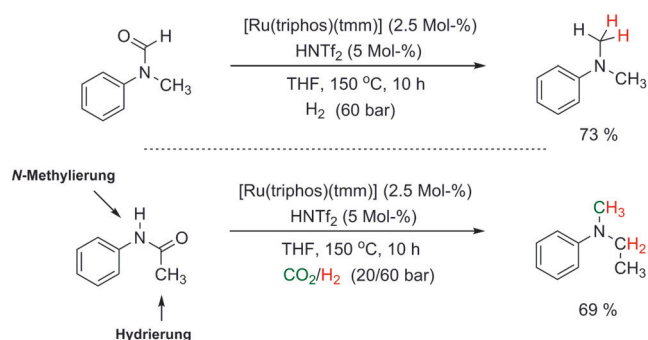


Schema 58. Mögliche Reaktionswege der katalytischen *N*-Methylierung von Aminen mit CO₂ nach einer C-N-Bindungsbildung. Alternativ ist eine Hydrierung von CO₂ zu Methanol mit anschließender Alkylierung denkbar. Red = Reduktion mittels H₂ oder PhSiH₃.

aminsäure oder des Carbamatsalzes mit CO₂ in Betracht gezogen werden. Dieses Gleichgewicht wird stark von Druck und Temperatur beeinflusst.^[249] Durch Dehydratisierung können Harnstoffe oder – weniger bevorzugt – Isocyanate gebildet werden (nicht in Schema 58 enthalten). Durch Reduktion kann jede der auftretenden Verbindungen zum Formamid überführt werden, welches allgemein als Intermediat zur *N*-Methylierung angesehen wird. Dies wird durch beobachtetes Formamid in der Produktmischung unterstützt, und darüber hinaus waren fast alle bisher vorgestellten Katalysatorsysteme in der Lage, Formamide zu den entsprechenden *N*-methylierten Produkten zu reduzieren. Allerdings existieren bisher keine Kinetikstudien, die eindeutig die Formamide als Intermediate in einem konsekutiven Reaktionsweg belegen. In Fällen, bei denen Harnstoffe unter den gewählten Reaktionsbedingungen beobachtet werden konnten, kann ein C-N-Bindungsbruch zur direkten Reduktion zum *N*-methylierten Produkt nicht ausgeschlossen werden. Andere Mechanismen, wie die Bildung von Methanol und die nachfolgende Alkylierung, sind ebenfalls möglich und plausibel. Es ist durchaus möglich, dass unterschiedliche Katalysesysteme verschiedene Reaktionswege in diesem komplexen Netzwerk aus Parallelreaktionen einschlagen, oder dass mit bestimmten Katalysatoren gleichzeitig mehrere Wege durchlaufen werden.

4.2.1.4. Katalytische *N*-Methylierung von Amiden mit CO₂

Der [Ru(triphos)(tmm)]/HNTf₂-Katalysator ermöglicht die Reduktion von Formamiden bei Reaktionsbedingungen, die ähnlich denen der etablierten *N*-Methylierung sind (Schema 59, oben). Diese Beobachtung inspirierte Untersu-

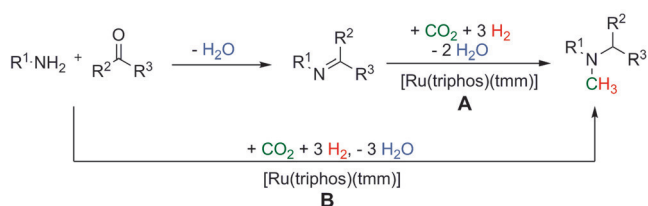


Schema 59. Durch [Ru(triphos)(tmm)] katalysierte Hydrierung von *N*-Methylformanilid (oben) und die aufeinanderfolgende Hydrierung/*N*-Methylierung von Acetanilid (unten).^[245a]

chungen zur sequentiellen Hydrierung/Methylierung von Amiden als Zugang zu unsymmetrischen tertiären Methyl-/Alkylaminen. Durch Nutzung der Standardreaktionsbedingungen konnte Acetanilid mithilfe von CO₂/H₂ (20/60 bar) erfolgreich zu *N*-Ethyl-*N*-methylanilin in 69 % Ausbeute erhalten werden (Schema 59, unten).^[245a] Diese neuartige Reaktionssequenz eröffnet eine attraktive synthetische Möglichkeit für die schrittweise Bildung eines unsymmetrischen Methyl-/Alkylanilins.

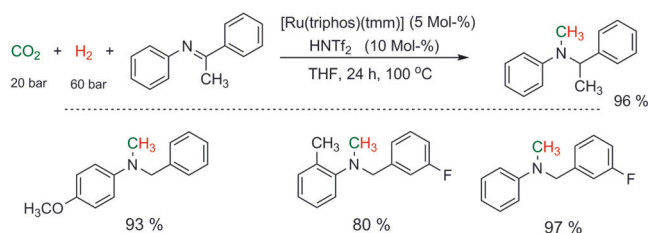
4.2.1.5. Katalytische *N*-Methylierung von Iminen mit CO₂

Eine weitere Herangehensweise zur Darstellung unsymmetrischer Trialkylamine ist die reduktive Methylierung von Iminen. Der Katalysator [Ru(triphos)(tmm)]/HNTf₂ ist für die sequentielle reduktive Methylierung von Iminen aktiv. Für diese Reaktion können sowohl isolierte Imine (Schema 60, Reaktionsweg A) als auch eine Mischung aus Aldehyden und Aminen (Schema 60, Reaktionsweg B) genutzt werden.^[250] Die Mehrkomponentenkupplung ist dabei besonders bemerkenswert, wenn man die möglichen konkurrierenden Umsetzungen in diesem Reaktionsnetzwerk berücksichtigt (Hydrierung des Aldehyds, Methylierung desamins).



Schema 60. Katalytische reduktive Methylierung von Iminen mit CO₂ und H₂ (A) und einstufige Synthese der unsymmetrischen tertiären *N*-Methylamine durch Dreikomponentenkupplung mit primären Aminen, Aldehyden (R² = H) und CO₂ (B).^[250]

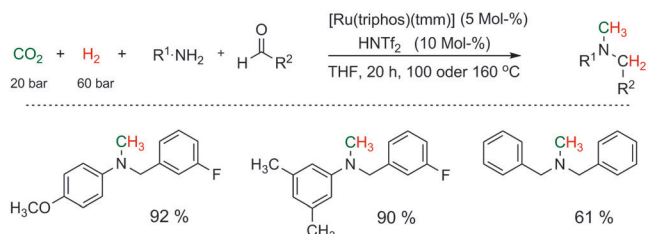
N-(1-Phenylethyliden)anilin reagiert problemlos bei 100 °C und 5 Mol-% Katalysatorbeladung unter den ansonsten standardisierten *N*-Methylierungsbedingungen zum entsprechenden *N*-methylierten tertiären Amin (Schema 61). In



Schema 61. Ruthenium-katalysierte reduktive Methylierung von Iminen mit CO₂ und molekularem Wasserstoff.^[250]

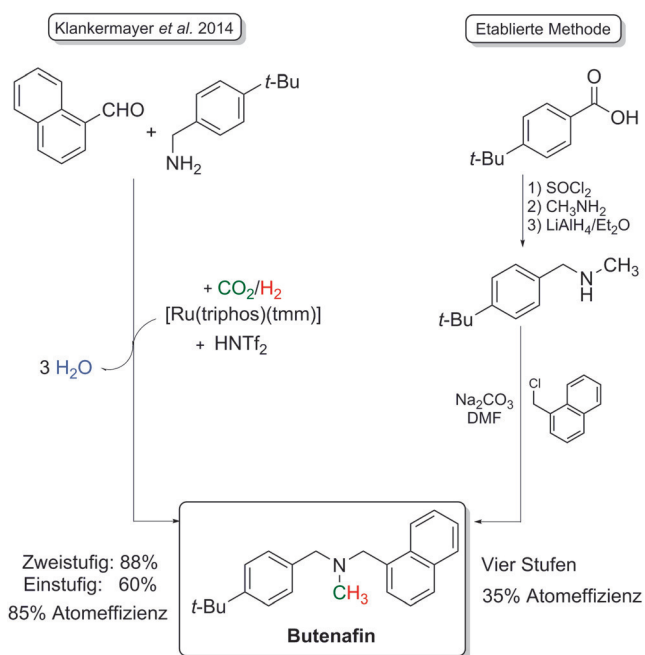
diesem Fall ist der Einsatz von HNTf₂ als Cokatalysator zwingend notwendig. Andere Säuren, z.B. Methansulfonsäure (MSA) oder *p*-Toloulsulfonsäure (*p*-TsOH), führten zur Hydrolyse der C=N-Bindung des Imins und zur nachfolgenden Methylierung des Anilins. Der Ru-Triphos-Katalysator lieferte exzellente Ausbeuten von bis zu 97% der unsymmetrischen Alkyl-/Methylaniline durch reduktive Methylierung eines breiten Spektrums an Arylethylidenen und *N*-Benzylidenanilinen.

Ähnliche Reaktionsbedingungen können für die reduktive Dreikomponentenkupplung von primären Aminen, Carbonylsubstraten und CO₂ verwendet werden. Die unsymmetrischen tertiären Amine können in guten bis sehr guten Ausbeuten aus Anilinderivaten und aromatischen Aldehyden unter den Standardreaktionsbedingungen erhalten werden (Schema 62). Bei Einsatz des basischeren Benzylamins als Substrat werden höhere Reaktionstemperaturen (160 °C) benötigt, um die gewünschten Produkte in moderaten Ausbeuten zu erhalten (Schema 62).



Schema 62. Ruthenium-katalysierte einstufige Synthese von *N*-methylierten tertiären Aminen durch Dreikomponentenkupplung von primären Aminen, Aldehyden und CO₂ mit molekularem Wasserstoff als Reduktionsmittel.^[250]

Um die neue Methodik auf die Synthese von biologisch aktiven Molekülen anzuwenden, wurde die Ru-katalysierte reduktive Methylierungsmethode zur Synthese von Butenafin (*N*-(4-*tert*-Butylbenzyl)-*N*-methyl-1-naphthylamin) eingesetzt,^[242,251] einem Antimykotikum das in zahlreichen Cremes mit fungizider Wirkung auf dem Markt ist. Die etablierte Methode zur Darstellung von Butenafin besteht aus einer vierstufigen Synthese ausgehend von *para-tert*-Butylbenzoesäure^[252] und generiert dabei eine große Menge an anorganischen Salzen als Nebenprodukte. Die auf CO₂ basierende Methylierung geht von kommerziell erhältlichen 1-Naphthylaldehyd und 4-*tert*-Butylbenzylamin aus (Schema 63).^[16a,250]

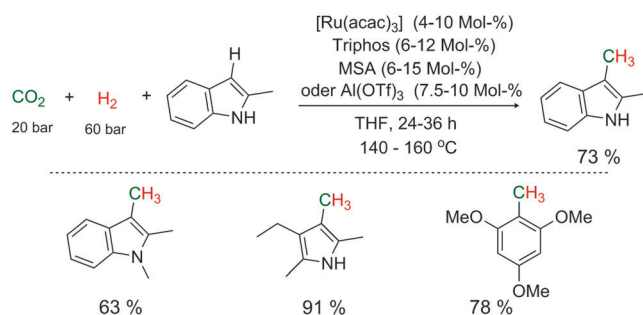


Schema 63. Synthese des Antimykotikum Butenafin durch *N*-Methylierung mit CO₂ und H₂ im Vergleich zum etablierten Prozess.^[250]

Unter Standardreaktionsbedingungen zur Methylierung von Iminen konnte Butenafin in 88% Ausbeute ausgehend vom Imin isoliert werden, im Falle der einstufigen Dreikomponentenkupplung betrug die Ausbeute bemerkenswerte 60%, ohne dass eine weitere Optimierung der Bedingungen erfolgte. Dieses Beispiel verdeutlicht das Potenzial für verbesserte Synthesen entsprechend der Prinzipien der „Green Chemistry“, die über die Argumente bezüglich der Rezyklisierung von CO₂ oder die Nutzung von erneuerbarer Energie als H₂-Quelle hinausgehen.

4.2.2. Katalytische C-H-Methylierung

Das Einführen einer Methylgruppe ausgehend von CO₂/H₂ kann auch auf andere reaktive Positionen außer N-H-Funktionen angewendet werden. Ein erstes Beispiel für die Methylierung von aktivierten C-H-Bindungen stellte die Gruppe um Beller 2014 vor. Das in situ erzeugte Ruthenium-Triphos-System konnte zur Einführung einer Methylgruppe in der 3-Position von Pyrrolidonen und Indolen genutzt werden.^[253] Die Reaktionsbedingungen sind vergleichbar zur *N*-Methylierung mit [Ru(acac)₃]/Triphos/H⁺ als Katalysator, wobei Al(OTf)₃ als zusätzliche Lewis-Säure eingeführt wurde. Dieses Katalysatorsystem ermöglicht hauptsächlich die Methylierung von C-H-Bindungen elektronenreicher Heteroaromaten, bei denen die C-methylierten Produkte in guten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt werden konnten (Schema 64).



Schema 64. Ruthenium-katalysierte C-H-Methylierung von Heteroarylen mit CO₂ und molekularem Wasserstoff.^[253]

5. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Aufsatz wurde das Synthesepotential der Kombination von CO₂ und H₂ als C₁-Synthon für katalytische Reaktionen und Prozesse beleuchtet. Die Umsetzungen wurden nach dem Grad der Reduktion des CO₂-Moleküls sowie nach der Art der Bindungsbildungen geordnet und entsprechend dieser Logik diskutiert. Aus Sicht der möglichen Anwendungen kann man auch zwischen großvolumigen Chemikalien und hochwertigen Produkten unterscheiden. Die erste Gruppe enthält die C₁-Reduktionsprodukte Methanol, Formaldehyd und Ameisensäurederivate. Diese auf CO₂ basierenden Produkte können als Basischemikalien in der chemischen Wertschöpfungskette genutzt werden und haben darüber hinaus zusätzlich Potential als Energieträger und Speichersysteme. In beiden Fällen ist die Nutzung von Wasserstoff aus nachhaltigen Quellen („low-carbon“-hydrogen) essenziell, um die ökologischen Vorteile vollständig auszuschöpfen. Ähnliche Argumente gelten auch für Commodities und Zwischenprodukte, die durch C-C- oder C-Heteroatom-Bindungsbildung erhalten werden, z.B. Carbonsäuren oder Methylamine. Darüber hinaus können hier auch andere Aspekte wie Rohstoffintegration und Prozessintensivierung bereits heute Vorteile in diesen Wertschöpfungsketten bieten.

Die Umsetzungen, bei denen C₁-Baueinheiten aus CO₂ und H₂ gebildet werden, eröffnen aber auch völlig neue Synthesewege zu essenziellen funktionellen Gruppen wie Carbonsäuren, Alkoholen oder Aminen. Die selektive und effektive Einführung von Methylgruppen ist ein illustratives Beispiel, bei dem die Nutzung von CO₂/H₂ nicht nur weniger umweltfreundliche Reagentien ersetzt, sondern auch ein vollständig neues Synthesewerkzeug liefert. Obwohl der direkte Einfluss auf die anthropogene Kohlenstoffbilanz zugegebenermaßen für einzelne Anwendungen auf diesem Gebiet gering ist, ermöglichen es diese neuartigen Technologien, die Ressourceneffizienz der Chemieproduktion über die gesamte Wertschöpfungskette zu verbessern und haben demzufolge ein signifikantes Potential für den Übergang zu geschlossenen Kohlenstoffzyklen. Da CO₂ und H₂ vergleichsweise kostengünstige Einsatzstoffe sind, kann ihr zielgerichteter Einsatz auch unmittelbar zu ökonomischen Triebkräften für nach-

haltige Produktionsprozesse für höherwertige Chemikalien liefern.

Trotz des sehr dynamischen Fortschritts, den das Gebiet im letzten Jahrzehnt erlebt hat, decken die hier vorgestellten erfolgreichen Beispiele nur einen kleinen Teil des eingangs vorgestellten Schachbretts ab. Auf jeder Reduktionsstufe – die den vertikal dargestellten C₁-Verbindungen entsprechen, die das bislang größte Interesse erfahren haben – kann ein Bereich molekularer Diversität für nahezu jeden Sektor der chemischen Industrie zugänglich gemacht werden, wenn C-C-Bindungen und C-Element-Bindungen selektiv gebildet werden. Mit zunehmendem Verständnis der möglichen Reaktionspfade und der zugrundeliegenden Mechanismusprinzipien wird auch die Fähigkeit der Katalysatorforschung zunehmen, die strategischen Züge zu meistern, sodass immer komplexere, elegantere und effizientere Kombinationen möglich werden. Der Schlüssel zu dieser Entwicklung ist das grundlegende Verständnis der Designprinzipien zur Entwicklung von Katalysatoren, die in komplexen Serien aus Bindungsbrüchen und -bildungen hochselektiv arbeiten, robust sind und eine hohe Standzeit aufweisen. Gerade in diesem Bereich überlagern sich die Konzepte der homogenen und der heterogenen Katalyse in zunehmendem Maße. Das Ligandgerüst von Übergangsmetallkomplexen liefert ein kraftvolles strategisches Werkzeug zur Bereitstellung besonderer Koordinationsgeometrien, die spezielle Elementarschritte begünstigen und gleichzeitig die Stabilität der aktiven Spezies erhöhen. Andererseits kann das detaillierte Bild, das man sich heute über das aktive Zentrum und dessen Umgebung bei Festphasenkatalysatorsystemen machen kann, Ein-sichten über den Katalysatormechanismus auf molekularer Ebene liefern, die der Kenntnis der Abläufe bei homogenen Katalysatoren in nichts nachstehen oder diese sogar über-treffen.

Ebenso wichtig – und stark miteinander verwoben – ist das Design von gut durchdachten reaktionstechnischen Lösungen, damit entlang der Wertschöpfungskette innovative Apparate und integrierte Prozesstechnik zur Verfügung gestellt werden kann. Für großvolumige Prozesse im Megatonnen-Bereich wie der Methanol-Produktion wird aus ökonomischen Gründen derzeit die kontinuierliche Prozessführung an Gas/Feststoff-Systemen bei erhöhten Drücken und Temperaturen bevorzugt. Wenn die Logistik der CO₂- und H₂-Versorgung allerdings nach diversifizierten und dezentralen Produktionsweisen verlangt, werden alternative Technologien benötigt. Thermisch robuste molekulare Katalysatoren ermöglichen Arbeitsweisen in neuen Prozessfenstern und lassen flexible, kontinuierlich betriebene Verfahren zunehmend attraktiv erscheinen. Dies eröffnet nicht zuletzt neue Möglichkeiten für die Herstellung komplexer Moleküle, für die das Potenzial von kontinuierlicher Reaktionsführung auch bei geringeren Produktionsvolumina zunehmend deutlich wird. Da auf CO₂ basierende Reaktionen häufig zusätzliche Energie für die Aufarbeitungsschritte benötigen, werden integrierte Systeme für Reaktion und Separierung essenziell. Die Minimierung des Energieaufwands durch Arbeiten am „thermodynamischen Limit“ bleibt ein besonders wichtiger Nachhaltigkeitsfaktor auch in Fällen, bei denen

erneuerbare Energiequellen mit alternativen Kohlenstoffquellen wie CO₂ erfolgreich gekoppelt werden.

Die beeindruckenden Fortschritte in jüngster Zeit belegen eindrucksvoll das Potential maßgeschneiderter Katalysatoren zur Nutzung von CO₂/H₂ als C₁-Synthon in der chemischen Synthese. Einige dieser Konzepte können mittel- bis langfristig den Wandel des Energiesystems hin zu Technologien auf Basis erneuerbarer Energiequellen fördern, da sie zusätzliche Nutzungspotenziale in der Herstellung von Chemieprodukten eröffnen. Andere Optionen können bereits im Rahmen der heutigen petrochemischen Industrie zur Verbesserung der Umweltbilanz der Chemieproduktion führen. Die interdisziplinäre Grundlagenforschung von Chemikern und Chemieingenieuren auf diesem Gebiet wird daher auch in Zukunft wichtige Beiträge für die Entwicklung nachhaltiger Prozesse an der Nahtstelle von Energie und Chemie liefern.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7296–7343
Angew. Chem. **2016**, *128*, 7416–7467

- [1] P. Levi, *Il Sistema Periodico*, Einaudi, Italy, **1975**; zitiert in der Übersetzung von Edith Plackmeyer der deutschsprachigen Erstausgabe, Carl Hanser Verlag, **1987**; wir danken Profs. Dr. Heribert Offermanns und Willi Keim für den Hinweis auf dieses Zitat, W. Keim, H. Offermanns, *Nachr. Chem.* **2010**, *58*, 434.
- [2] a) G. Holmes, D. W. Keith, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2012**, *370*, 4380; b) A. Goeppert, H. Zhang, M. Czaun, R. B. May, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, S. R. Narayanan, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1386.
- [3] a) S. Topham in *Ullmann's Encyclopedia*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; b) G. Centi, E. A. Quadrelli, S. Perathoner, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1711; c) M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709.
- [4] a) I. S. Metcalfe, M. North, R. Pasquale, A. Thursfield, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 212; b) J. G. Stevens, P. Gomez, R. A. Bourne, T. C. Drage, M. W. George, M. Poliakoff, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2727; c) M. North, B. Wang, C. Young, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4163; d) A. M. Chapman, C. Keyworth, M. R. Kember, A. J. J. Lennox, C. K. Williams, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1581.
- [5] a) P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber, T. E. Müller, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7281; b) *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future* (Hrsg.: M. Bertau, H. Offermanns, L. Plass, F. Schmidt, H.-J. Wernicke), Springer, Amsterdam, **2013**; c) N. von der Assen, L. J. Müller, A. Steingrube, P. Voll, A. Bardow, *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 1093.
- [6] a) W. Keim in *Carbon Dioxide as a Source of Carbon: Biochemical and Chemical Uses* (Hrsg.: M. Aresta, G. Forti), Springer, Dordrecht, **1987**, S. 23; b) D. Walther, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *79*, 135; c) D. J. Darensbourg, C. Ovalles, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3330; d) A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1988**; e) P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 747; f) W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2207; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2391; g) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259; h) W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257; i) E. Dinjus, E. Fornika, S. Pitter, T. Zevaco in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Bd. 3 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 1189.
- [7] a) P. G. Jessop in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation* (Hrsg.: J. G. d. Vries, C. J. Elsevier), Weinheim, **2007**, S. 489; b) T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365; c) M. Aresta, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; d) M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T. E. Müller, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1216; e) M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8662; f) M. Hölscher, W. Keim, C. Gürtler, T. E. Müller, M. Peters, W. Leitner, *Z. Naturforsch. B* **2012**, *67*, 961; g) L. Barbato, G. Centi, G. Iaquaniello, A. Mangiapane, S. Perathoner, *Energy Technol.* **2014**, *2*, 453; h) S. Perathoner, G. Centi, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1274.
- [8] a) D. J. Darensbourg, S. J. Wilson, *Green Chem.* **2012**, *14*, 2665; b) W. C. Ellis, Y. Jung, M. Mulzer, R. Di Girolamo, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4004; c) J. Martínez, J. A. Castro-Osma, A. Earlam, C. Alonso-Moreno, A. Otero, A. Lara-Sánchez, M. North, A. Rodríguez-Diéguez, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9850; d) J. W. Comerford, I. D. V. Ingram, M. North, X. Wu, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1966; e) C. Martín, G. Fiorani, A. W. Kleij, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1353; f) A. Buonerba, A. De Nisi, A. Grassi, S. Milione, C. Capacchione, S. Vagin, B. Rieger, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 118.
- [9] Covestro, CO₂ as raw material, Press Release, 07.12.2015, downloaded from http://press.covestro.com/news/nsf/id/CO2-as-raw-material-topic-at-the-Climat-Summit?Open&parent=Home_EN&ccm=000.
- [10] J. Langanke, A. Wolf, J. Hofmann, K. Böhm, M. A. Subhani, T. E. Müller, W. Leitner, C. Gürtler, *Green Chem.* **2014**, *16*, 1865.
- [11] a) N. von der Assen, P. Voll, M. Peters, A. Bardow, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7982; b) N. von der Assen, A. Bardow, *Green Chem.* **2014**, *16*, 3272.
- [12] a) P. Lanzafame, G. Centi, S. Perathoner, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7562; b) R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4436; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4512.
- [13] a) L. Plass, M. Bertau, M. Linicus, R. Heyde, E. Weingart in *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future* (Hrsg.: M. Bertau, H. Offermanns, L. Plass, F. Schmidt, H.-J. Wernicke), Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**, S. 619; b) C. Bourasseau, B. Guinot in *Hydrogen Production* (Hrsg.: A. Godula-Jopek), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, S. 311; c) F. Ausfelder, C. Beilmann, M. Bertau, S. Bräuninger, A. Heinzl, R. Hoer, W. Koch, F. Mahlendorf, A. Metzeltin, M. Peuckert, L. Plass, K. Räuchle, M. Reuter, G. Schaub, S. Schiebahn, E. Schwab, F. Schüth, D. Stollen, G. Teßmer, K. Wagemann, K.-F. Ziegahn, *Chem. Ing. Tech.* **2015**, *87*, 17.
- [14] <http://www.fona.de>, aufgerufen am 03.07.2015.
- [15] a) P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**; b) S. L. Y. Tang, R. L. Smith, M. Poliakoff, *Green Chem.* **2005**, *7*, 761.
- [16] a) J. Klankermayer, W. Leitner, *Science* **2015**, *350*, 629; b) J. Klankermayer, W. Leitner, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2016**, *374*, DOI: 10.1098/rsta.2015.0315.
- [17] a) A. Sternberg, A. Bardow, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 389; b) W. H. Wang, Y. Himeda, J. T. Muckerman, G. F. Manbeck, E. Fujita, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12936.
- [18] C. D. N. Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 187; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 191.
- [19] W. Reutemann, H. Kieczka in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [20] H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Bd. 5, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [21] T. Schaub, R. A. Paciello, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7278; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7416.
- [22] a) R. Wölfel, N. Taccardi, A. Bosmann, P. Wasserscheid, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2759; b) J. Li, D.-J. Ding, L. Deng, Q.-X. Guo,

- Y. Fu, *ChemSusChem* **2012**, 5, 1313; c) J. Albert, R. Wolfel, A. Bosmann, P. Wasserscheid, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7956.
- [23] a) W. Wang, M. Niu, Y. Hou, W. Wu, Z. Liu, Q. Liu, S. Ren, K. N. Marsh, *Green Chem.* **2014**, 16, 2614; b) M. Niu, Y. Hou, S. Ren, W. Wu, K. N. Marsh, *Green Chem.* **2015**, 17, 453.
- [24] L. J. Kaplan, *Chem. Eng.* **1982**, 89, 71.
- [25] G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1051.
- [26] X. Yu, P. G. Pickup, *J. Power Sources* **2008**, 182, 124.
- [27] R. Williams, R. S. Crandall, A. Bloom, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, 33, 381.
- [28] a) J. C. Tsai, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5117; b) W. Leitner, E. Dinjus, F. Gassner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 257; c) S. Enthaler, *ChemSusChem* **2008**, 1, 801; d) C. Fellay, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3966; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4030; e) F. Joó, *ChemSusChem* **2008**, 1, 805; f) B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3962; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4026; g) Y. Himeda, *Green Chem.* **2009**, 11, 2018; h) A. Boddien, F. Gärtner, D. Mellmann, P. Sponholz, H. Junge, G. Laurenczy, M. Beller, *Chimia* **2011**, 65, 214; i) A. Boddien, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, G. Laurenczy, M. Beller, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 8907; j) J. F. Hull, Y. Himeda, W.-H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 383; k) Y. Maenaka, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7360; l) S.-F. Hsu, S. Rommel, P. Eversfield, K. Muller, E. Klemm, W. R. Thiel, B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7074; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 7194; m) G. A. Filonenko, R. van Putten, E. N. Schulp, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *ChemCatChem* **2014**, 6, 1526.
- [29] W. Supronowicz, I. A. Ignatyev, G. Lolli, A. Wolf, L. Zhao, L. Mleczko, *Green Chem.* **2015**, 17, 2904.
- [30] P. Mars, J. J. F. Scholten, P. Zwietering in *Advances in Catalysis*, Bd. 14 (Hrsg.: H. P. D. Eley, P. B. Weisz), Elsevier, Amsterdam, **1963**, S. 35.
- [31] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner in *Aqueous Phase Organometallic Catalysis. Concepts and Applications* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 486.
- [32] A. Behr, K. Nowakowski in *Advances in Inorganic Chemistry*, Bd. 66 (Hrsg.: M. Aresta, R. van Eldik), Academic Press, **2014**, S. 223.
- [33] a) P. G. Jessop, F. Joó, C.-C. Tai, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2425; b) C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6254; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6392; c) W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3703.
- [34] M. W. Farlow, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2222.
- [35] C. Hao, S. Wang, M. Li, L. Kang, X. Ma, *Catal. Today* **2011**, 160, 184.
- [36] D. Preti, C. Resta, S. Squarcialupi, G. Fachinetti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12551; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12759.
- [37] T. Schaub, S. Huber, R. Paciello, A. Meier, G. Fachinetti, D. Preti, BASF SE, Germany, WO2013186156A1, **2013**.
- [38] Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1976**, 863.
- [39] E. Graf, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 623.
- [40] R. Fornika, H. Górls, B. Seemann, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1479.
- [41] F. Gassner, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1465.
- [42] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, 368, 231.
- [43] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 344.
- [44] P. Munshi, A. D. Main, J. C. Linehan, C.-C. Tai, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7963.
- [45] F. Joó, G. Laurenczy, P. Karády, J. Elek, L. Nádasdi, R. Roulet, *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, 14, 857.
- [46] J. Elek, L. Nádasdi, G. Papp, G. Laurenczy, F. Joó, *Appl. Catal. A* **2003**, 255, 59.
- [47] Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, H. Arakawa, K. Kasuga, *Organometallics* **2004**, 23, 1480.
- [48] Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, K. Kasuga, *Organometallics* **2007**, 26, 702.
- [49] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14168.
- [50] A. Azua, S. Sanz, E. Peris, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 3963.
- [51] T. J. Schmeier, G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, N. Hazari, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9274.
- [52] R. Lalrempuia, M. Iglesias, V. Polo, P. J. S. Miguel, F. J. Fernández-Alvarez, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12824; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 12996.
- [53] G. A. Filonenko, M. P. Conley, C. Copéret, M. Lutz, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *ACS Catal.* **2013**, 3, 2522.
- [54] G. Laurenczy, F. Joó, L. Nádasdi, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5083.
- [55] C.-C. Tai, T. Chang, B. Roller, P. G. Jessop, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7340.
- [56] C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurenczy, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9777; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9971.
- [57] C. Ziebart, C. Federsel, P. Anbarasan, R. Jackstell, W. Baumann, A. Spannenberg, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20701.
- [58] R. Langer, Y. Diskin-Posner, G. Leitun, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9948; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10122.
- [59] M. Pazicky, T. Schaub, R. Paciello, A. G. Altenhoff, D. M. Fries, BASF SE, Germany, DE102012021568A1, **2013**.
- [60] C. Federsel, C. Ziebart, R. Jackstell, W. Baumann, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 72.
- [61] Y. M. Badiei, W.-H. Wang, J. F. Hull, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, Y. Himeda, E. Fujita, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 12576.
- [62] M. S. Jeletic, M. T. Mock, A. M. Appel, J. C. Linehan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11533.
- [63] M. S. Jeletic, M. L. Helm, E. B. Hulley, M. T. Mock, A. M. Appel, J. C. Linehan, *ACS Catal.* **2014**, 4, 3755.
- [64] Y. Himeda, S. Miyazawa, T. Hirose, *ChemSusChem* **2011**, 4, 487.
- [65] A. Matsunami, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 13513.
- [66] H. Hayashi, S. Ogo, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2004**, 2714.
- [67] A. Boddien, F. Gärtner, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6411; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6535.
- [68] G. Papp, J. Csorba, G. Laurenczy, F. Joó, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10433; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10617.
- [69] M. M. T. Khan, S. B. Halligudi, N. N. Rao, S. Shukla, *J. Mol. Catal.* **1989**, 51, 161.
- [70] G. Zhao, F. Joó, *Catal. Commun.* **2011**, 14, 74.
- [71] S. Moret, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4017.
- [72] H. S. Chu, C. P. Lau, K. Y. Wong, W. T. Wong, *Organometallics* **1998**, 17, 2768.
- [73] S. Wesselbaum, U. Hintermair, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8585; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8713.
- [74] S. Ogo, R. Kabe, H. Hayashi, R. Harada, S. Fukuzumi, *Dalton Trans.* **2006**, 4657.
- [75] Y. Yasaka, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 3510.
- [76] B. Mondal, F. Neese, S. Ye, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 7192.
- [77] a) Y. Zhang, J. Fei, Y. Yu, X. Zheng, *Catal. Lett.* **2004**, 93, 231; b) Y. Zhang, J. Fei, Y. Yu, X. Zheng, *Catal. Commun.* **2004**, 5, 643.
- [78] Y. Ying-Min, Z. Yi-Ping, F. Jin-Hua, Z. Xiao-Ming, *Chin. J. Chem.* **2005**, 23, 977.

- [79] Y. M. Yu, J. H. Fei, Y. P. Zhang, X. M. Zheng, *Chin. Chem. Lett.* **2006**, 17, 1097.
- [80] Z. Xu, N. D. McNamara, G. T. Neumann, W. F. Schneider, J. C. Hicks, *ChemCatChem* **2013**, 5, 1769.
- [81] N. D. McNamara, J. C. Hicks, *ChemSusChem* **2014**, 7, 1114.
- [82] D. J. Drury, J. E. Hamlin, British Petroleum Co. PLC, UK, EP95321A2, **1983**.
- [83] a) J. J. Anderson, J. E. Hamlin, BP Chemicals Ltd., UK, EP126524A1, **1984**; b) J. J. Anderson, D. J. Drury, J. E. Hamlin, A. G. Kent, BP Chemicals Ltd., UK, WO8602066A1, **1986**.
- [84] Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, K. Kasuga, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13118.
- [85] a) A. Behr, P. Ebbinghaus, F. Naendrup, *Chem. Ing. Tech.* **2003**, 75, 877; b) A. Behr, P. Ebbinghaus, F. Naendrup, *Chem. Eng. Technol.* **2004**, 27, 495.
- [86] Z. Zhang, Y. Xie, W. Li, S. Hu, J. Song, T. Jiang, B. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1127; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1143.
- [87] Z. Zhang, S. Hu, J. Song, W. Li, G. Yang, B. Han, *ChemSusChem* **2009**, 2, 234.
- [88] T. Schaub, R. Paciello, K.-D. Mohl, D. Schneider, M. Schaefer, S. Rittinger, BASF SE, Germany, WO2010149507A2, **2010**.
- [89] A. Kreimeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 147; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 158.
- [90] T. Schaub, O. Bey, A. Meier, D. M. Fries, R. Hugo, BASF SE, Germany, WO2013050367A2, **2013**.
- [91] T. Ikarashi, *CEER Chem. Econ. Eng. Rev.* **1980**, 12, 31.
- [92] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 707.
- [93] I. S. Kolomnikov, T. S. Lobevea, M. E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1972**, 2329.
- [94] O. Kröcher, R. A. Köppel, A. Baiker, *Chem. Commun.* **1997**, 453.
- [95] G. O. Evans, C. J. Newell, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 31, L387.
- [96] D. J. Darensbourg, C. Ovalles, M. Pala, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5937.
- [97] D. J. Darensbourg, C. Ovalles, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3750.
- [98] C. P. Lau, Y. Z. Chen, *J. Mol. Catal. A* **1995**, 101, 33.
- [99] C. A. Huff, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18122.
- [100] O. Kröcher, R. A. Köppel, M. Fröba, A. Baiker, *J. Catal.* **1998**, 178, 284.
- [101] M. Yadav, J. C. Linehan, A. J. Karkamkar, E. van der Eide, D. J. Heldebrant, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 9849.
- [102] a) P. G. Jessop, D. J. Heldebrant, X. Li, C. A. Eckert, C. L. Liotta, *Nature* **2005**, 436, 1102; b) L. Phan, D. Chiu, D. J. Heldebrant, H. Huttenhower, E. John, X. Li, P. Pollet, R. Wang, C. A. Eckert, C. L. Liotta, P. G. Jessop, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 539.
- [103] K. M. K. Yu, C. M. Y. Yeung, S. C. Tsang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6360.
- [104] T. Schaub, R. Paciello, M. Pazicky, G. Fachinetti, D. Preti, BASF SE, Germany, WO2013014160A1, **2013**.
- [105] M. Pazicky, T. Schaub, R. Paciello, A. G. Altenhoff, D. M. Fries, BASF SE, Germany, DE102012014159A1, **2013**.
- [106] H. Bipp, H. Kieczka in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [107] L. Schmid, M. S. Schneider, D. Engel, A. Baiker, *Catal. Lett.* **2003**, 88, 105.
- [108] J. Liu, C. Guo, Z. Zhang, T. Jiang, H. Liu, J. Song, H. Fan, B. Han, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5770.
- [109] T. Schaub, R. Paciello, M. Pazicky, G. Fachinetti, D. Preti, BASF SE, Germany, US20130102807A1, **2013**.
- [110] Q.-Y. Bi, J.-D. Lin, Y.-M. Liu, S.-H. Xie, H.-Y. He, Y. Cao, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 9138.
- [111] P. Haynes, L. H. Slaugh, J. F. Kohnle, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 365.
- [112] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8851.
- [113] a) L. Schmid, A. Canonica, A. Baiker, *Appl. Catal. A* **2003**, 255, 23; b) P. Munshi, D. J. Heldebrant, E. P. McKoon, P. A. Kelly, C.-C. Tai, P. G. Jessop, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 2725.
- [114] L. Zhang, Z. Han, X. Zhao, Z. Wang, K. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6186; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 6284.
- [115] O. Kröcher, R. A. Köppel, A. Baiker, *Chem. Commun.* **1996**, 1497.
- [116] L. Schmid, M. Rohr, A. Baiker, *Chem. Commun.* **1999**, 2303.
- [117] Y. Kayaki, Y. Shimokawatoko, T. Ikariya, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 175.
- [118] M. Baffert, T. K. Maishal, L. Mathey, C. Copéret, C. Thieuleux, *ChemSusChem* **2011**, 4, 1762.
- [119] O. Kröcher, R. A. Köppel, A. Baiker, *J. Mol. Catal. A* **1999**, 140, 185.
- [120] F. Liu, M. B. Abrams, R. T. Baker, W. Tumas, *Chem. Commun.* **2001**, 433.
- [121] M. Pazicky, T. Schaub, R. Paciello, A. Lissner, BASF SE, Germany, DE102012019441A1, **2013**.
- [122] G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today* **2009**, 148, 191.
- [123] W. Hieber, F. Leutert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 204, 145.
- [124] W. Reppe, *Justus Liebig Ann. Chem.* **1953**, 582, 116.
- [125] a) R. M. Laine, R. G. Rinker, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 252; b) C.-H. Cheng, D. E. Hendriksen, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2791; c) H. Kang, C. H. Mauldin, T. Cole, W. Slegeir, K. Cann, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8323; d) P. Giannoccaro, G. Vasapollo, A. Sacco, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1136; e) C. P. Ford, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 31; f) D. J. F. Bryce, P. J. Dyson, B. K. Nicholson, D. G. Parker, *Polyhedron* **1998**, 17, 2899.
- [126] E. C. Baker, D. E. Hendriksen, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1020.
- [127] S. Werner, N. Szesni, R. W. Fischer, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 10817.
- [128] a) S. Werner, N. Szesni, M. Kaiser, R. W. Fischer, M. Haumann, P. Wasserscheid, *ChemCatChem* **2010**, 2, 1399; b) S. Werner, N. Szesni, A. Bittermann, M. J. Schneider, P. Härter, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Appl. Catal. A* **2010**, 377, 70.
- [129] B. Bogdanović, W. Leitner, C. Six, U. Wilczok, K. Wittmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 502; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 518.
- [130] M. Drees, M. Cokoja, F. E. Kühn, *ChemCatChem* **2012**, 4, 1703.
- [131] a) G. Ménard, T. M. Gilbert, J. A. Hatnean, A. Kraft, I. Krossing, D. W. Stephan, *Organometallics* **2013**, 32, 4416; b) R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2516; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2576.
- [132] C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6643; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6770.
- [133] G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8396; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8546.
- [134] a) K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, M. Kawai, T. Watanabe, M. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 629; b) K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, K. Hagihara, T. Watanabe, M. Saito, *Chem. Lett.* **1994**, 23, 1391; c) K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, M. Saito, K. Hagihara, T. Watanabe, *J. Mol. Catal.* **1994**, 89, 51; d) K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, T. Watanabe, M. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 2837.
- [135] H. Koinuma, Y. Yoshida, H. Hirai, *Chem. Lett.* **1975**, 4, 1223.
- [136] M. M. T. Khan, S. B. Halligudi, S. Shukla, *J. Mol. Catal.* **1989**, 57, 47.
- [137] K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, T. Watanabe, M. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1489.
- [138] K. Tsuchiya, J.-D. Huang, K.-i. Tominaga, *ACS Catal.* **2013**, 3, 2865.

- [139] L. Wu, Q. Liu, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6310; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 6426.
- [140] R. Franke, D. Selent, A. Börner, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 5675.
- [141] K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, *Catal. Commun.* **2000**, 1, 1.
- [142] K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 220, 159.
- [143] a) S. Jääskeläinen, M. Haukka, *Appl. Catal. A* **2003**, 247, 95; b) M.-L. Kontkanen, L. Oresmaa, M. A. Moreno, J. Jänis, E. Laurila, M. Haukka, *Appl. Catal. A* **2009**, 365, 130.
- [144] S.-i. Fujita, S. Okamura, Y. Akiyama, M. Arai, *Int. J. Mol. Sci.* **2007**, 8, 749.
- [145] Q. Liu, L. Wu, I. Fleischer, D. Selent, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 6888.
- [146] S. Fritsch, W. Korth, J. Julis, D. Kruse, H. Hahn, R. Franke, I. Fleischer, A. D. Chowdhury, N. Weding, R. Jackstell, M. Beller, A. Jess, *Chem. Ing. Tech.* **2015**, 87, 1313.
- [147] a) K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 14; b) K.-i. Tominaga, *Catal. Today* **2006**, 115, 70.
- [148] M. Ali, A. Gual, G. Ebeling, J. Dupont, *ChemCatChem* **2014**, 6, 2224.
- [149] a) R. F. R. Jazzar, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, S. P. Richards, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4944; b) M. I. Bruce, M. L. Cole, R. S. C. Fung, C. M. Forsyth, M. Hilder, P. C. Junk, K. Konstas, *Dalton Trans.* **2008**, 4118.
- [150] S. J. Ahlers, U. Bentrup, D. Linke, E. V. Kondratenko, *ChemSusChem* **2014**, 7, 2631.
- [151] a) A. Boerner, M. Beller, B. Wuensch, *Sci. Synth.* **2009**, 40a, 111; b) A. Behr, A. J. Vorholt, K. A. Ostrowski, T. Seidensticker, *Green Chem.* **2014**, 16, 982.
- [152] V. K. Srivastava, P. Eilbracht, *Catal. Commun.* **2009**, 10, 1791.
- [153] a) A. Uhe, M. Hölscher, W. Leitner, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 170; b) E. Kirillov, J. F. Carpentier, E. Bunel, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 16212.
- [154] a) T. Fujihara, T. Xu, K. Semba, J. Terao, Y. Tsuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 523; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 543; b) X. Wang, M. Nakajima, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8924.
- [155] T. G. Ostapowicz, M. Hölscher, W. Leitner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5632.
- [156] a) H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 771; *Angew. Chem.* **1987**, 99, 799; b) M. L. Lejkowski, R. Lindner, T. Kageyama, G. E. Bodizs, P. N. Plessow, I. B. Muller, A. Schafer, F. Rominger, P. Hofmann, C. Futter, S. A. Schunk, M. Limbach, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 14017.
- [157] T. G. Ostapowicz, M. Hölscher, W. Leitner, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 10329.
- [158] a) W. Reppe, H. Kroper, *Justus Liebig Ann. Chem.* **1953**, 582, 38; b) C. M. Thomas, G. Süss-Fink, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 243, 125; c) T. G. Ostapowicz, M. Schmitz, M. Krystof, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12119; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 12341.
- [159] A. Fukuoka, N. Gotoh, N. Kobayashi, M. Hirano, S. Komiya, *Chem. Lett.* **1995**, 24, 567.
- [160] a) J.-P. Simonato, T. Walter, P. Métivier, *J. Mol. Catal. A* **2001**, 171, 91; b) J.-P. Simonato, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 197, 61.
- [161] L. Wu, Q. Liu, I. Fleischer, R. Jackstell, M. Beller, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3091.
- [162] A. Dibenedetto, P. Stufano, F. Nocito, M. Aresta, *ChemSusChem* **2011**, 4, 1311.
- [163] I. Fleischer, P. H. Gehrtz, V. Hirschbeck, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 12574.
- [164] G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer, A. Hilt in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [165] Z.-C. Wang, N. Dietl, R. Kretschmer, J.-B. Ma, T. Weiske, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3703; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3763.
- [166] L. E. Heim, N. E. Schlörer, J. H. Choi, M. H. Precht, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3621.
- [167] P. Budininkas, G. A. Remus, J. Shapira, Gen. Am. Transp. Corp., Meeting Soc. of Automotive Engrs., **1968**, S. 68 pp.
- [168] D.-K. Lee, D.-S. Kim, S.-W. Kim, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 148.
- [169] D. W. Hart, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 8115.
- [170] a) P. Etievant, G. Tainturier, B. Gautheron, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1976**, 283, 233; b) S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6278.
- [171] a) C. C. Tso, A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6069; b) B. D. Steffey, J. C. Vites, A. R. Cutler, *Organometallics* **1991**, 10, 3432.
- [172] S. Bontemps, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1671; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1703.
- [173] S. Bontemps, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4419.
- [174] J. D. Scholten, M. H. G. Precht, J. Dupont, *ChemCatChem* **2010**, 2, 1265.
- [175] <http://www.methanol.org>, aufgerufen am 28.07.2015.
- [176] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [177] F. Asinger, *Methanol – Chemie- und Energierohstoff*, Springer, Heidelberg, **1986**.
- [178] a) G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2636; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2692; b) G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [179] Evonik Insutries AG, Press Release, 04.10.2012, Download von <http://corporate.evonik.de/de/presse/pressearchiv/pages/news-details.aspx?new>.
- [180] a) J. Burger, M. Siegert, E. Ströfer, H. Hasse, *Fuel* **2010**, 89, 3315; b) M. Li, Y. Long, Z. Deng, H. Zhang, X. Yang, G. Wang, *Catal. Commun.* **2015**, 68, 46.
- [181] A. Iulianelli, P. Ribeirinha, A. Mendes, A. Basile, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, 29, 355.
- [182] a) D. Morton, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 248; b) M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Nature* **2013**, 495, 85; c) R. E. Rodríguez-Lugo, M. Trincado, M. Vogt, F. Tewes, G. Santiso-Quinones, H. Grützmaier, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 342; d) P. Hu, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, *ACS Catal.* **2014**, 4, 2649.
- [183] a) H.-W. Lim, M.-J. Park, S.-H. Kang, H.-J. Chae, J. W. Bae, K.-W. Jun, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 10448; b) M. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 12022; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 12216; c) F. Studt, M. Behrens, E. L. Kunkes, N. Thomas, S. Zander, A. Tarasov, J. Schumann, E. Frei, J. B. Varley, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2015**, 7, 1105.
- [184] a) H. Göhna, P. König, *Chem. Tech.* **1994**, 24, 36; b) M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi, T. Watanabe, *Appl. Catal. A* **1996**, 138, 311; c) M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Köhl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, R. Schlögl, *Science* **2012**, 336, 893.
- [185] P. Davies, F. Snowdon, G. W. Bridger, D. O. Hughes, P. W. Young, Ici Ltd. Germany, DE1241429B, **1963**.
- [186] a) D. Rotman, *Chem. Week* **1994**, 154, 14; b) H. Göhna, P. König, Metallgesellschaft AG, Germany, US5631302, **1997**.
- [187] a) O.-S. Joo, K.-D. Jung, I. Moon, A. Y. Rozovskii, G. I. Lin, S.-H. Han, S.-J. Uhm, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 1808; b) O.-S. Joo, K.-D. Jung, Y. Jung in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bd. 153 (Hrsg.: J.-S. C. S.-E. Park, L. Kyu-Wan), Elsevier, Amsterdam, **2004**, S. 67.

- [188] a) M. Saito, *Catal. Surv. Asia* **1998**, 2, 175; b) M. Saito, M. Takeuchi, T. Fujitani, J. Toyir, S. Luo, J. Wu, H. Mabuse, K. Ushikoshi, K. Mori, T. Watanabe, *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, 14, 763; c) K. Ushikoshi, K. Mori, T. Kubota, T. Watanabe, M. Saito, *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, 14, 819.
- [189] a) G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 487; b) V. Gronemann, W. Liebner, P. di Zanno, F. Pontzen, M. Rothamel, *Nitrogen + Syngas* **2010**, 308, 36; c) T. Matsushita, T. Haganuma, D. Fujita, Mitsui Chemicals, Inc., Japan, WO2012067222A1, **2012**.
- [190] a) A. M. Shulenberg, F. R. Jonsson, O. Ingolfsson, K.-C. Tran, CRI Ehf, Iceland, WO2007108014A1, **2007**; b) T. Kanemitsu, A. Umehara, R. Haneji, K. Nagata, T. Itoh, *Tetrahedron* **2012**, 68, 3893.
- [191] <http://www.carbonrecycling.is>, aufgerufen am 17.12.2014.
- [192] F. Studt, I. Sharafutdinov, F. Abild-Pedersen, C. F. Elkjær, J. S. Hummelshøj, S. Dahl, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *Nat. Chem.* **2014**, 6, 320.
- [193] J. Graciani, K. Mudiyanse, F. Xu, A. E. Baber, J. Evans, S. D. Senanayake, D. J. Stacchiola, P. Liu, J. Hrbek, J. F. Sanz, J. A. Rodriguez, *Science* **2014**, 345, 546.
- [194] B. D. Dombek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 467.
- [195] K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, T. Watanabe, M. Saito, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bd. 114 (Hrsg.: T. Inui, M. Anpo, K. Izui, S. Yanagida, T. Yamaguchi), Elsevier, Amsterdam, **1998**, S. 495.
- [196] J. H. Blank, D. J. Cole-Hamilton, R. T. Hembre, J. A. Ponasik, EASTMAN Chem. Co., USA, US 2,014,243,435 A1, **2014**.
- [197] a) T. Tatsumi, A. Muramatsu, H.-o. Tominaga, *Chem. Lett.* **1985**, 14, 593; b) D. L. S. Nieskens, D. Ferrari, Y. Liu, R. Kolonko, Jr., *Catal. Commun.* **2011**, 14, 111.
- [198] Q. L. Qian, M. Cui, Z. H. He, C. Y. Wu, Q. G. Zhu, Z. F. Zhang, J. Ma, G. Y. Yang, J. J. Zhang, B. X. Han, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 5685.
- [199] a) S. Chakraborty, J. Zhang, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8872; b) S. Chakraborty, Y. J. Patel, J. A. Krause, H. Guan, *Polyhedron* **2012**, 32, 30.
- [200] a) A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9839; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 10023; b) G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1796; c) M. J. Sgro, J. Dömer, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7253; d) G. Ménard, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 5447; e) M.-A. Courtemanche, J. Larouche, M.-A. Légaré, W. Bi, L. Maron, F.-G. Fontaine, *Organometallics* **2013**, 32, 6804; f) S. Bontemps, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10253; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 10443; g) M.-A. Courtemanche, M.-A. Légaré, L. Maron, F.-G. Fontaine, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9326.
- [201] S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3322; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3372.
- [202] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2981; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3035.
- [203] a) Y.-N. Li, R. Ma, L.-N. He, Z.-F. Diao, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 1498; b) F.-G. Fontaine, M.-A. Courtemanche, M.-A. Légaré, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 2990.
- [204] E. Balaraman, C. Gunanathan, J. Zhang, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 609.
- [205] E. Balaraman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11702; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11906.
- [206] E. Balaraman, B. Gnanaprakasam, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16756.
- [207] Z. Han, L. Rong, J. Wu, L. Zhang, Z. Wang, K. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 13041; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 13218.
- [208] N. M. Rezayee, C. A. Huff, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1028.
- [209] N. J. Oldenhuis, V. M. Dong, Z. Guan, *Tetrahedron* **2014**, 70, 4213.
- [210] J. R. Khusnutdinova, J. A. Garg, D. Milstein, *ACS Catal.* **2015**, 5, 2416.
- [211] S. W. Foo, Y. Takada, Y. Yamazaki, S. Saito, *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 4717.
- [212] J. Kothandaraman, A. Goepfert, M. Czaun, G. A. Olah, G. K. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 778.
- [213] S. Wesselbaum, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7499; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7617; b) J. Klankermayer, W. Leitner, T. vom Stein, S. Wesselbaum, RWTH Aachen University, WO002013156496A1, **2013**.
- [214] a) H. T. Teunissen, C. J. Elsevier, *Chem. Commun.* **1997**, 667; b) H. T. Teunissen, *Chem. Commun.* **1998**, 1367; c) A. A. N. Magro, G. R. Eastham, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2007**, 3154; d) L. Rosi, M. Frediani, P. Frediani, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1314; e) F. M. A. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt, W. Marquardt, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5510; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5642; f) F. M. A. Geilen, B. Engendahl, M. Hölscher, J. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14349; g) J. Coetzee, D. L. Dodds, J. Klankermayer, S. Brosinski, W. Leitner, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 11039; h) T. vom Stein, T. Weigand, C. Merckens, J. Klankermayer, W. Leitner, *ChemCatChem* **2013**, 5, 439; i) T. vom Stein, M. Meuresch, D. Limper, M. Schmitz, M. Hölscher, J. Coetzee, D. J. Cole-Hamilton, J. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13217.
- [215] S. Wesselbaum, V. Moha, M. Meuresch, S. Brosinski, K. M. Thenert, J. Kothe, T. v. Stein, U. Englert, M. Hölscher, J. Klankermayer, W. Leitner, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 693.
- [216] a) Y. Musashi, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3867; b) C. Fellay, N. Yan, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3752; c) I. Mellone, M. Peruzzini, L. Rosi, D. Mellmann, H. Junge, M. Beller, L. Gonsalvi, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2495; d) X. Yang, *ACS Catal.* **2014**, 4, 1129.
- [217] S. Savourey, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10466; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 10634.
- [218] A. J. M. Miller, D. M. Heinekey, J. M. Mayer, K. I. Goldberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3981; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 4073.
- [219] E. Alberico, P. Sponholz, C. Cordes, M. Nielsen, H.-J. Drexler, W. Baumann, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 14162; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 14412.
- [220] A. Monney, E. Barsch, P. Sponholz, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 707.
- [221] B. R. Brown, *The Organic Chemistry of Aliphatic Nitrogen Compounds*, Clarendon, Oxford, **1994**.
- [222] a) J. Seayad, A. Tillack, C. G. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 795; b) F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 104; c) R. Lygaitis, V. Getautis, J. V. Grazulevicius, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 770; d) E. Fuglseth, E. Otterholt, H. Høgmoen, E. Sundby, C. Charnock, B. H. Hoff, *Tetrahedron* **2009**, 65, 9807; e) L. Song, X. Jiang, L. Wang, *J. Chromatogr. B* **2011**, 879, 3658.
- [223] a) A. B. van Gysel, W. Musin in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; b) S. Bizzari, CEH Marketing Research Report: Alkylamines (C1-C6), in *Chemical Economics Handbook*, SRI Consulting **2011**.
- [224] a) E. Farkas, C. J. Sunman, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1110; b) H. C. Hailes, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 315; c) P. Tundo, M. Selva, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 706; d) Y. Zhao, S. W. Foo, S. Saito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3006; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3062.
- [225] a) W. Eschweiler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, 38, 880; b) H. T. Clarke, H. B. Gillespie, S. Z. Weisshaus, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 4571.

- [226] S. Schreiner, J. Y. Yu, L. Vaska, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *147*, 139.
- [227] L. Vaska, S. Schreiner, R. A. Felty, J. Y. Yu, *J. Mol. Catal.* **1989**, *52*, L11.
- [228] a) S. V. Gredig, R. A. Koeppl, A. Baiker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 73; b) S. V. Gredig, R. Koeppl, A. Baiker, *Catal. Today* **1996**, *29*, 339; c) S. V. Gredig, R. Koeppl, A. Baiker, *Appl. Catal. A* **1997**, *162*, 249.
- [229] X. Cui, X. Dai, Y. Zhang, Y. Deng, F. Shi, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 649.
- [230] X. Cui, Y. Zhang, Y. Deng, F. Shi, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13521.
- [231] K. Kon, S. M. Siddiki, W. Onodera, K. Shimizu, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6264.
- [232] X. L. Du, G. Tang, H. L. Bao, Z. Jiang, X. H. Zhong, D. S. Su, J. Q. Wang, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3489.
- [233] O. Jacquet, X. Frogneux, C. D. N. Gomes, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2127.
- [234] O. Santoro, F. Lazreg, Y. Minenkov, L. Cavallo, C. S. J. Cazin, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18138.
- [235] Z.-Z. Yang, B. Yu, H. Zhang, Y. Zhao, G. Ji, Z. Liu, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 19613.
- [236] Y. Li, X. Fang, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9568; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9747.
- [237] X. Frogneux, O. Jacquet, T. Cantat, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1529.
- [238] L. González-Sebastián, M. Flores-Alamo, J. J. García, *Organometallics* **2015**, *34*, 763.
- [239] a) S. Das, F. D. Bobbink, G. Laurenczy, P. J. Dyson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12876; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13090; b) S. Das, F. D. Bobbink, S. Bulut, M. Soudani, P. J. Dyson, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2497.
- [240] Z. Yang, B. Yu, H. Zhang, Y. Zhao, G. Ji, Z. Ma, X. Gao, Z. Liu, *Green Chem.* **2015**, *17*, 4189.
- [241] O. Jacquet, C. D. N. Gomes, M. Ephritikhine, T. Cantat, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2934.
- [242] W. McNeely, C. M. Spencer, *Drugs* **1998**, *55*, 405.
- [243] E. Blondiaux, J. Pouessel, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12186; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12382.
- [244] P. B. Kisanga, J. G. Verkade, R. Schwesinger, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5431.
- [245] a) K. Beydoun, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9554; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9733; b) J. Klankermayer, W. Leitner, K. Beydoun, T. vom Stein, RWTH Aachen, Germany, WO2015000753A1, **2015**.
- [246] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanolini, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 193.
- [247] Y. Li, I. Sorribes, T. Yan, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12156; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12378.
- [248] K. Beydoun, K. Thenert, E. S. Streng, S. Brosinski, W. Leitner, J. Klankermayer, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 135.
- [249] S. Hardy, I. M. de Wispelaere, W. Leitner, M. A. Liauw, *Analyst* **2013**, *138*, 819.
- [250] K. Beydoun, G. Ghattas, K. Thenert, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11010; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11190.
- [251] A. Singal, *Expert Opin. Drug Metab. Toxicol.* **2008**, *4*, 999.
- [252] T. Maeda, T. Yamamoto, M. Takase, K. Sasaki, T. Arika, M. Yokoo, R. Hashimoto, K. Amemiya, S. Koshikawa, KEKAN Pharm. Co., Ltd, Japan, US5021458, **1991**.
- [253] Y. Li, T. Yan, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10476; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10644.

Eingegangen am 10. August 2015

Online veröffentlicht am 30. Mai 2016