



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

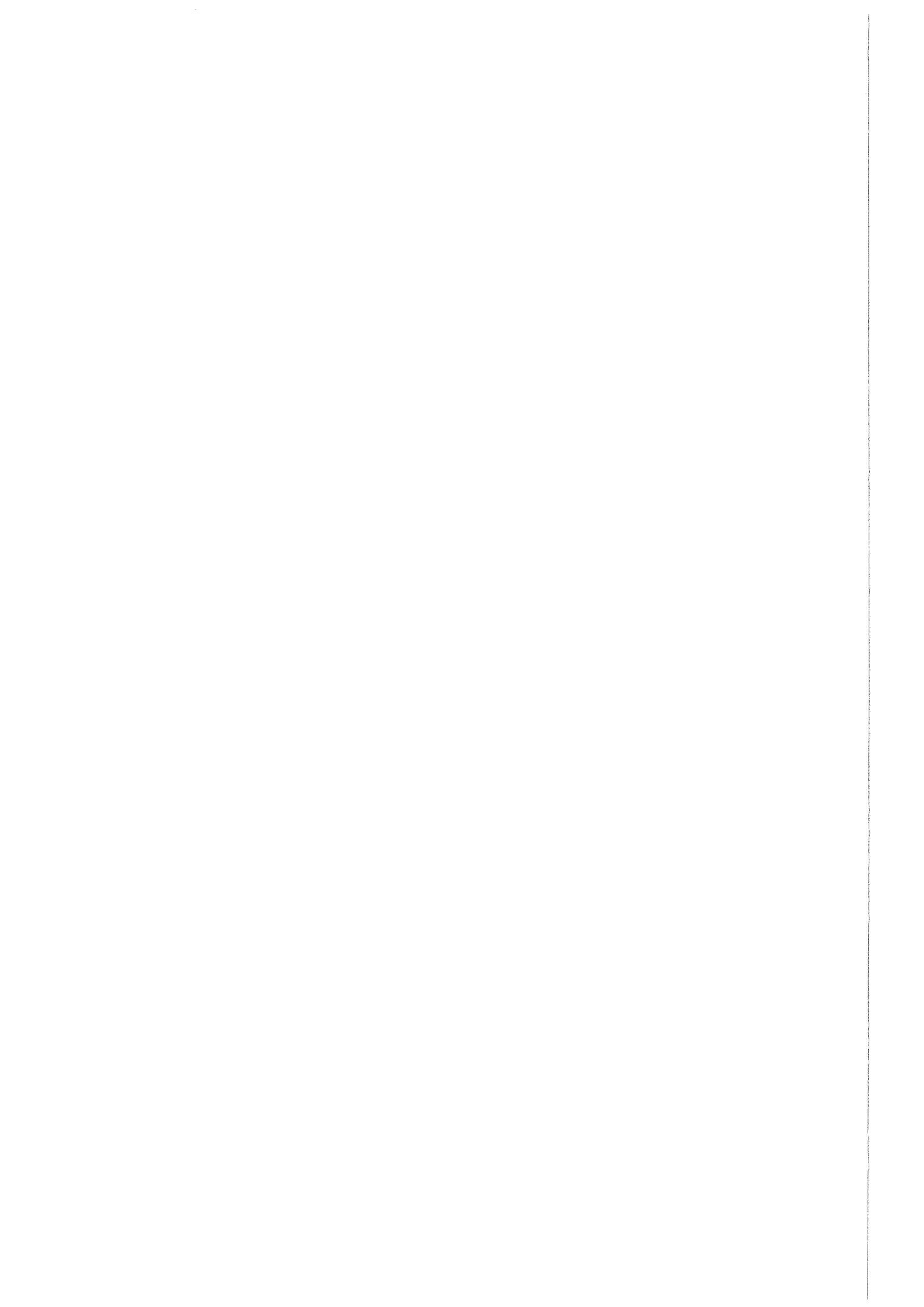
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6302

Cyclotrimerisierungen und Hydroformylierungen in überkritischem Wasser

H. Borwieck

Institut für Technische Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Mai 1999



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6302

Cyclotrimerisierungen und Hydroformylierungen
in überkritischem Wasser

Henning Borwieck

Institut für Technische Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Dissertation an der Universität Heidelberg
Fakultät für Chemie

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1999

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Wasser ist im überkritischen Zustand, d. h. oberhalb von 647.15 K und 22.05 MPa ein hervorragendes Lösungsmittel für ausgewählte metallorganische Reaktionen. Durch Variation von Druck und Temperatur kann die Dichte und damit verbunden die Dielektrizitätskonstante im überkritischen Zustand in der Größenordnung unpolarer bis zu leicht polaren Lösungsmitteln variiert werden. Durch die vollständige Löslichkeit von Organika und Gasen in überkritischem Wasser (SCW) reagieren diese in einer Phase im homogenen Fluid.

In Untersuchungen zur Stabilität organischer und metallorganischer Verbindungen in SCW konnten Phenylacetylen und tert.-Butylacetylen nach 2 h quantitativ zurückgewonnen werden. $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ konnte nach 2 h zu mehr als 90 % isoliert werden, während $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ quantitativ zersetzt war.

Cyclotrimerisierungen monosubstituierter Acetylene wurden in SCW unter CpCo-Katalyse durchgeführt und alle in dieser Reaktion gebildeten organischen und metallorganischen Produkte charakterisiert. Monosubstituierte Acetylene wurden in Gegenwart von CpCo-Komplexen innerhalb von 2 h zu einem Gemisch aus 1, 2, 4- und 1, 3, 5- substituierten Aromaten trimerisiert. Es wurden keine hydrolytischen oder thermischen Zersetzungsreaktionen der Edukte und der Produkte beobachtet. Auch die metallorganischen Produkte waren in SCW so stabil, daß neben unzersetztem $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ acht verschiedene metallorganische Substanzen via GC-MS im Reaktionsgemisch identifiziert werden konnten.

Insgesamt vier verschiedene metallorganische Verbindungen wurden in Substanz isoliert und mit IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert. Die Strukturen konnten durch Einkristalldiffraktometrie aufgeklärt werden.

Auf der Basis der nachgewiesenen metallorganischen Produkte konnte ein Mechanismus für die CpCo-katalysierte Trimerisierung von monosubstituierten Acetylenen in SCW formuliert werden, der die Bildung aller metallorganischen Produkte beschreibt und dem in organischen Solventien ähnlich ist.

$\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ zersetzte sich in SCW; in Gegenwart von Phenylacetylen reagierte es jedoch unter Katalyse der Cyclotrimerisierung des monosubstituierten Acetylen und unter Ausbildung metallorganischer Produkte. Das freigesetzte Butadien reagierte unter Ausbildung von C_8 -, C_{12} - und C_{16} -Oligomeren. Bei Zugabe geringer Mengen an Kohlenmonoxid in die Reaktionsmischung reagierte $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ in SCW mit Kohlenmonoxid unter Ausbildung von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$.

Bei höheren Konzentrationen an Kohlenmonoxid in der Reaktionsmischung trat die Zersetzung der CpCo-Komplexe ein. Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde die Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR) beobachtet, in der Kohlenmonoxid und Wasser unter Bildung von Kohlendioxid und Wasserstoff reagieren. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasserstoff und Kohlenmonoxid reagierten Cyclopentadienyl-Cobalt-Komplexe unter Zersetzung, in der ein Teil des Cyclopentadiens unter Bildung von Cyclopentylmethanal hydroformyliert und hydriert wurde. $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ war unter diesen Bedingungen nicht stabil. Die Bildung der Hydroformylierungsprodukte von Cyclopentadien galt als Hinweis, daß eine Reaktion von ungesättigten Substraten mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in SCW stattgefunden hat.

Deshalb wurden gezielte Hydroformylierungen in SCW durchgeführt. Als Katalysatorvorstufe wurden wahlweise $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ und $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ eingesetzt.

Cyclohexen und 1-Hexen konnten innerhalb von 30 min mit Umsätzen bis zu 55 % hydroformyliert werden. Neben der Hydroformylierung wurde auch die teilweise Hydrierung der Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen und die WGSR beobachtet. Außerdem wurde die Isomerisierung und die Hydrierung der ungesättigten Substrate beobachtet. Hydroformylierungen konnten in überkritischem Wasser ohne vorherigen Zusatz von Wasserstoff durchgeführt werden, da dieser in situ, in der WGSR gebildet wurde.

Während in der Hydroformylierung von Cyclohexen nur ein C_7 -Aldehyd und nur ein C_7 -Alkohol gebildet wurde, entstand in der Hydroformylierung von 1-Hexen eine Mischung dreier isomerer C_7 -Aldehyde und C_7 -Alkohole.

Die Chemoselektivität war mit der zugesetzten Menge Synthesegas und über dessen Mischungsverhältnis Wasserstoff/Kohlenmonoxid beeinflussbar. Die Regioselektivität konnte durch Substitution von Kohlenmonoxidliganden mit Phosphinliganden am Metallcarbonyl zugunsten einer Erhöhung des n/iso-Verhältnisses verändert werden.

Bei Einsatz von Cobaltcarbonylen hatten Erhöhungen der Reaktionsdauer keinen Einfluß auf das Produktgemisch, da sich die Cobaltkatalysatoren in Hydroformylierungen als instabil erwiesen und quantitativ zersetzt wurden.

$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ verhielt sich in Hydroformylierungen vergleichsweise stabil. Auch nach 2 h konnten 70 % des eingesetzten $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ zurückgewonnen werden.

Cyclotrimerizations and oxo synthesis in supercritical water

Abstract

Supercritical water (SCW), i. e. water above 647.15 K and 22.05 MPa, possesses good solvent properties for cyclotrimerizations and oxo synthesis. By changing pressure and temperature in the supercritical state, the dielectric constant of the fluid can be varied in the range of nonpolar and semi-polar solvents. Due to the excellent solubility of gases and liquids in SCW, reactions of gaseous and liquid organic compounds can be carried out in supercritical mixtures in one homogeneous phase.

In investigations concerning the stability of organic and metallorganic compounds in SCW, phenylacetylene and tert.-butylacetylene could be recovered in quantitative yields after 2 hours. $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ has been isolated for more than 90 %, while $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ has been totally decomposed after 2 hours in SCW.

In cyclotrimerizations, monosubstituted acetylenes have been converted under CpCo-catalysis in SCW and all formed organic and metallorganic products have been characterized.

Under addition of CpCo-complexes, monosubstituted acetylenes reacted to form a mixture of 1,2,4- and 1,3,5-substituted benzene derivatives. Educts and products were stable towards hydrolysis and thermal decomposition. Hence, $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ and eight different metallorganic compounds could be analyzed by GC-MS in the reaction mixture of the cyclotrimerization.

Four different metallorganic compounds have been isolated and characterized by IR- and ^1H -NMR-spectroscopy. The structures have been identified by single crystal X-ray diffractometry. The analysis of the organic and metallorganic products found for the cyclotrimerization of acetylenes in SCW, led to a mechanism in SCW, which is similar to that in organic solvents and describes the formation of all products.

$\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ decomposed in SCW, but in presence of phenylacetylene it catalyzed the cyclotrimerization of monosubstituted acetylenes under formation of metallorganic compounds. The released butadiene reacted under formation of C_8 -, C_{12} - and C_{16} -oligomers. By addition of small amounts of carbon monoxide in the reaction mixture, $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ reacted in SCW with carbon monoxide under formation of $\text{CpCo}(\text{CO})_2$.

In reactions with higher concentrations of carbon monoxide, decomposition of CpCo-complexes has been observed. High concentrations of carbon monoxide supported the water gas shift reaction (WGSR). This reaction formed carbon dioxide and hydrogen. Cyclopentadiene, formed during the decomposition of CpCo-complexes, reacted under these conditions by oxo synthesis and hydrogenation to form cyclopentylmethanale. Under these conditions, $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ was not stable in SCW. The synthesis of cyclopentylmethanale has shown the possibility to convert unsaturated substrates with carbon monoxide and hydrogen in SCW.

This observation led to the idea, to perform oxo synthesis in SCW. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ and $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ has been used as precatalyst.

Cyclohexene and 1-hexene reacted with carbon monoxide and hydrogen during 30 min with yields of more than 55 % to produce C_7 -aldehydes. Furthermore, hydrogenation of aldehydes to alcohol and the water gas shift reaction has been observed. Also, hydrogenation and isomerization of the unsaturated substrates occurred. Due to the WGSR, oxo synthesis in SCW could be carried out without addition of hydrogen to the reaction mixture, because it has been formed in situ.

Oxo synthesis of cyclohexene led to one C_7 -aldehyde and C_7 -alcohol. 1-Hexene reacted to three different aldehydes and alcohols.

The chemoselectivity could be influenced by the amount and the concentration of hydrogen and carbon monoxide in the mixture. The regioselectivity depended on the structure of the metal complex. Substitution of carbonyl ligands by phosphine ligands in the complex led to better n/iso-selectivities.

In oxo synthesis with Cobalt carbonyls as precatalyst, extension of reaction time has no effect on the product distribution, due to the lability of the catalyst in SCW. The catalyst has been decomposed.

$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ was much more stable in oxo synthesis. After 2 hours, more than 70 % of the metal complex could be recovered.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	3
3 Physikalische Eigenschaften von Wasser	4
3.1 Physikalisch-chemische Grundlagen	4
3.2 Eigenschaften des überkritischen Wassers (SCW)	6
3.3 Überkritisches Wasser als Lösungsmittel für organische Reaktionen	9
4 Kenntnisstand	11
4.1 Reaktionen in überkritischen Fluiden	11
4.1.1 Synthesen in überkritischem Kohlendioxid	11
4.1.2 Synthesen in überkritischem Wasser	13
5 Ergebnisse und Diskussion	15
5.1 Stabilität von organischen und metallorganischen Substanzen in SCW	15
5.1.1 Verhalten von monosubstituierten Acetylenen in SCW	16
5.1.2 Verhalten von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in SCW	16
5.1.3 Verhalten von $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ in SCW	17
5.2 Trimerisierung von monosubstituierten Acetylenen in SCW	18
5.2.1 -unter Zusatz von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$	18
5.2.1.1 Charakterisierung und Quantifizierung der organischen Produkte	19
5.2.1.2 Charakterisierung und Quantifizierung der metallorganischen Produkte	20
5.2.1.3 Isolierung und Charakterisierung der metallorganischen Produkte	23
5.2.1.4 Mechanistische Betrachtungen	33
5.2.1.5 Beeinflussung der Reaktion durch äußere Parameter	35

5.2.1.6 Reaktion von Phenylacetylen unter Zusatz von (η -2, 5-diphenylcyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt	38
5.2.2 Cyclotimerisierung von Phenylacetylen unter Zusatz von $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$	39
5.2.2.1 Charakterisierung und Quantifizierung der organischen Produkte	40
5.2.2.2 Charakterisierung der metallorganischen Produkte	40
5.2.2.3 Einfluß von Kohlenmonoxid-Vordruck auf die Reaktion von $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ mit Phenylacetylen in SCW	40
5.3 Die Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR) in SCW und ihre Folgen	42
5.4 Hydroformylierungsreaktionen in SCW	44
5.4.1 Hydroformylierung von Propen unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	45
5.4.2 Hydroformylierung von Cyclohexen unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	47
5.4.3 Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in SCW	49
5.4.4 Hydroformylierung von 1-Hexen unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	51
5.4.5 Mechanistische Betrachtungen von Hydroformylierungsreaktionen in SCW	53
5.4.6 Isomerisierung von ungesättigten Substraten unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in SCW	55
5.4.7 Isomerisierung, Hydrierung, WGSR und Hydroformylierung in deutertem, überkritischem Wasser unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	57
5.4.8 Hydroformylierung von 1-Hexen in SCW in Gegenwart Phosphin-modifizierter Katalysatoren	57
5.4.8.1 Umsatz von 1-Hexen in SCW unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und PPh_3	59
5.4.8.2 Umsatz von 1-Hexen in SCW unter Zusatz von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$	60
5.4.9 Hydroformylierung in SCW unter Zusatz von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	62
6 Experimenteller Teil	66
6.1 Arbeitsweise	66
6.2 Lösungsmittel und Reagenzien	66

6.3 Analytische Methoden	67
6.3.1 Verschiedene Methoden der Gaschromatographie	67
6.3.2 Präparative Auftrennung von Produktgemischen	67
6.3.3 IR-Spektroskopie	68
6.3.4 NMR-Spektroskopie	68
6.3.5 Einkristalldiffraktometrie	68
6.4 Darstellung der Cobaltkomplexe	68
6.4.1 $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$	69
6.4.2 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$	71
6.5 Versuchsaufbau und Durchführung	72
6.5.1 Trimerisierung von Acetylenen in SCW	72
6.5.1.1 Hochdruckapparatur für Trimerisierungsreaktionen	72
6.5.1.2 Durchführung und Aufarbeitung der Trimerisierungsreaktionen	73
6.5.1.3 Ausgewählte Auswertungen der Gasanalytik	74
6.5.2 Hydroformylierungsreaktionen in SCW	75
6.5.2.1 Hochdruckapparatur für Hydroformylierungsreaktionen	75
6.5.2.2 Durchführung und Aufarbeitung der Hydroformylierungsreaktionen	76
6.5.2.3 Ausgewählte Auswertungen der Gasanalytik	77
6.5.2.4 Selektivität des Produktgemisches nach der Hydroformylierung von Propen	78
6.5.2.5 Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Hexen unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und PPh_3	79
7 Zusammenfassung	80
8 Literatur	85
9 Anhang	91

Liste der verwendeten Abkürzungen:

SCW	überkritisches Wasser
DK	Dielektrizitätskonstante
WGSR	Wassergas-Shift-Reaktion
RT	Raumtemperatur
Abb.	Abbildung
Tab.	Tabelle
GC	Gaschromatographie
MS	Massenspektroskopie
GC-MS	Gaschromatographie, gekoppelt mit einem massenselektiven Detektor
MSD	massenselektiver Detektor
FID	Flammenionisationsdetektor
R	Alkylrest
Ph	Phenyl
tert.	tertiär
Bu	Butyl
CH ₂ Cl ₂	Methylenchlorid
THF	Tetrahydrofuran
CpCo(CO) ₂	Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt
CpCo(η^4 -H ₂ C=CH-CH=CH ₂)	(η^4 -butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt
Cp	(η^5 -cyclopentadienyl)
CpCo	(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt
Cpon	Cyclopentadienon
Co ₂ (CO) ₈	Di- μ -carbonyl-bis(tricarbonylcobalt) (Co-Co)
HCo(CO) ₄	Hydridotetracarbonylcobalt
HCo(CO) ₃	Hydridotricarbonylcobalt
[Co(CO) ₃ PPh ₃] ₂	Bis-(triphenylphosphintricarbonylcobalt) (Co-Co)
PPh ₃	Triphenylphosphin

NMR:

s	Singulett	o	ortho
d	Duplett	m	meta
dd	Duplett vom Duplett	p	para
t	Triplett		
q	Quartett		
m	Multiplett		
J	Kopplungskonstante		

IR:

vs	sehr stark
s	stark
m	mittelstark
w	schwach
sh	Schulter
Def.	Deformationsschwingung

1 Einleitung

Überkritische Fluide sind seit einigen Jahren Gegenstand der Forschung, da sie als unpolare organische Lösungsmittel sowohl als Medium für Extraktionen als auch für organische Reaktionen eingesetzt werden können [1-5]. In einem überkritischen Fluid können durch Veränderung von Druck und Temperatur die physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Viskosität und Dielektrizitätskonstante so stark verändert werden, daß eine Variation der Eigenschaften von einem unpolaren bis zu einem schwach polaren Lösungsmittel möglich ist [1, 2]. Von besonderem Interesse ist die Möglichkeit, Reaktionspartner, die bei RT und Normaldruck in verschiedenen Aggregatzuständen, z. B. als Gas und Flüssigkeit vorliegen, in einem überkritischen Fluid als homogene Mischung miteinander umzusetzen und so bei schnellem Massentransport hohe Umsätze pro Zeit zu erzielen.

Wegen dieser vielseitigen Eigenschaften werden seit 20 Jahren überkritische Fluide als Lösungsmittel für Extraktionsverfahren [3, 4] und für organische Reaktionen [5] untersucht und eingesetzt. Ein interessantes Reaktionsmedium als überkritisches Fluid ist Wasser. Es besitzt oberhalb seines kritischen Punktes ($T_k = 647.15 \text{ K}$ und $p_k = 22.05 \text{ MPa}$) eine Dielektrizitätskonstante (DK), deren Werte im Bereich unpolarer bis hin zu schwach polaren organischen Lösungsmitteln liegen (z. B. bei 673 K und 25 MPa $DK = 2.4$; 673 K , 50 MPa $DK = 12.18$), während es bei 273 K und 10 MPa eine $DK = 88.29$ besitzt [6]. Durch Variation der Parameter Druck und Temperatur, d. h. der Dichte, kann im überkritischen Zustand also ein Lösungsmittel mit einer niedrigen DK erzeugt werden, welches organische Stoffe hervorragend löst.

So wurde überkritisches Wasser bereits als Medium für Hydrothermalsynthesen [7, 8] oder als Lösungsmittel für den Schadstoffabbau eingesetzt [9-11]. Durch die hohe Löslichkeit sowohl organischer Schadstoffe als auch von Sauerstoff [20-23] konnte in überkritischem Wasser bei Temperaturen von 873 K und einem Druck von 30 MPa unter Zufuhr von Sauerstoff die Oxidation von organischen Schadstoffen erzielt werden [9-11].

Aber nicht nur der vollständige Abbau zu Kohlendioxid und Wasser, sondern auch partielle Oxidationen [12], Isomerisierungen [13], Eliminierungen [14] oder auch C-C-Verknüpfungsreaktionen [15, 16] konnten in überkritischem Wasser durchgeführt werden.

Bei diesen Untersuchungen geht es nicht nur darum, die Umsätze pro Zeit zu erhöhen. Speziell bei Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen interessiert die Erforschung der Möglichkeit, katalytische Reaktionen in überkritischen Fluiden durchzuführen. In diesem Zusammenhang

werden die Produktverteilungen der organischen und metallorganischen Produkte und mögliche Reaktionsmechanismen studiert.

Bisher sind Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen in überkritischen Fluiden bzgl. der Katalyse nur wenig untersucht. Unter Einsatz metallorganischer Reagenzien konnte in überkritischem Wasser die CpCo-katalysierte Synthese von Aromaten aus Acetylenen erzielt werden [16]. *Jerome* und *Parsons* gelang die Cyclotrimerisierung monosubstituierter Acetylene unter Bildung eines für CpCo-katalysierte Trimerisierungen charakteristischen Verhältnisses aus 1, 2, 4- zu 1, 3, 5-substituierten Aromaten [16]. Die Untersuchung der Katalyse wurde nicht detailliert durchgeführt. Es wurde lediglich erwähnt, daß die metallorganischen Rückstände bzgl. weiterer Trimerisierung von Acetylenen katalytisch inaktiv waren. Über eine Produkttrennung und detaillierte Analyse des metallorganischen Produktgemisches wurde nicht berichtet.

Reaktionen metallorganischer Verbindungen in überkritischem Wasser sind auch deshalb von Interesse, da eigentlich aufgrund der bekannten Labilität gegenüber Hydrolyse und thermischer Spaltungen davon ausgegangen wird, daß diese Verbindungen in SCW leicht zersetzt werden. Es wäre deshalb sehr interessant, wenn ausgewählte Übergangsmetallkomplexe in SCW tatsächlich organische Reaktionen katalysieren und nach der Reaktion metallorganische Verbindungen in Substanz isoliert werden könnten. Bisher ist nicht über Isolierung und Charakterisierung von Metallkomplexen berichtet worden, die durch Reaktion in überkritischem Wasser gebildet worden sind. Auch mechanistische Studien, die auf der Basis isolierter Metallkomplexe nach Reaktion in überkritischem Wasser beruhen, sind bislang nicht veröffentlicht worden.

2 Aufgabenstellung

Bisherige Untersuchungen metallorganischer Reaktionen in überkritischem Wasser konzentrierten sich hauptsächlich auf die Analyse der organischen Produkte in der Reaktionsmischung, weniger auf die Katalyse und die Beständigkeit organischer und metallorganischer Verbindungen in diesem Medium [16].

Deshalb befaßt sich die vorliegende Arbeit zunächst mit der detaillierten Untersuchung der Stabilität von monosubstituierten Acetylenen als auch von Übergangsmetallkomplexen in SCW. Es soll untersucht werden, ob hydrolytische Spaltungen oder thermische Zersetzungsreaktionen auftreten. Dazu werden Substanzen eingesetzt, die sich in organischen Lösungsmitteln als thermisch stabil und hydrolysebeständig erwiesen haben.

Bei entsprechender Stabilität werden übergangsmetallkatalysierte Reaktionen in SCW untersucht und möglichst alle organischen und metallorganischen Produkte charakterisiert. In diesem Zusammenhang soll grundlegend geklärt werden, ob ausgewählte Übergangsmetallkomplexe, die unter konventionellen Bedingungen Cyclotrimerisierungen oder Hydroformylierungen katalysieren, in SCW vergleichbar reagieren.

Auf der Basis der organischen und metallorganischen Produkte, die im Idealfall isoliert und charakterisiert werden, soll die Durchführbarkeit katalytischer Reaktionen in SCW bewertet werden. Idealerweise sollen mechanistische Studien folgen.

3 Physikalische Eigenschaften von Wasser

3.1 Physikalisch-chemische Grundlagen von Wasser

Bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck ist Wasser eine geruchs- und geschmackslose Flüssigkeit, die in dünner Schicht durchsichtig erscheint, in dicker Schicht bläulich [17]. Bei 273 K erstarrt Wasser zu Eis, bei 373 K beginnt es zu sieden. Die Schmelzenthalpie beträgt 6.0131 kJ/mol und die Verdampfungsenthalpie 40.67 kJ/mol. Der Übergang vom flüssigen in den festen Zustand ist mit einer Abnahme der Dichte verbunden (Dichte des Eises bei 273 K: 916.8 kg/m³, Dichte des flüssigen Wassers bei 273 K: 999.8 kg/m³). Beim Übergang zu Eis bilden die über H-Brücken miteinander verknüpften H₂O-Moleküle eine weitmaschige, von zahlreichen Hohlräumen durchsetzte Kristallstruktur. Das "gewöhnliche" Eis kristallisiert in der β -Tridymit-Struktur. Bei Normaldruck existiert unterhalb 153 K eine kubische Form mit β -Cristobalit-Struktur. In fester Form gibt es sechs weitere Hochdruckmodifikationen mit anderen H-Brücken-Verknüpfungen [17]. Die Struktur des flüssigen Wassers ist nicht vollständig aufgeklärt. Neben freien H₂O-Molekülen gibt es im Temperaturbereich von 273-277 K noch kleine aus bis zu 100 Molekülen aufgebaute Cluster. Im Bereich von 273-277 K führt Temperaturerhöhung zu einer Erhöhung der Dichte, da die H₂O-Moleküle in der Flüssigkeit dichter gepackt sind als in Eis. Bei 277 K wird dann mit einer Dichte von 1000 kg/m³ das Maximum erreicht (Dichteanomalie). Bei weiterer Temperaturzunahme führen die stärker werdenden Molekülbewegungen zu einem Aufbrechen der intermolekularen Bindungen und zu einer Abnahme der Dichte. Bei 373 K (am Siedepunkt) beträgt die Dichte des flüssigen Wassers 958.4 kg/m³. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Wasserstoff (2.2) und Sauerstoff (3.5) besitzt Wasser in der Gasphase ein Dipolmoment von 1.85 D = 6.17 x 10⁻³⁰ Cm (zum Vergleich Kohlenmonoxid, 0.11 D = 3.73 x 10⁻³¹ Cm) [18]. Daraus resultieren in flüssigem Wasser die Wasserstoffbrückenbindungen. Aus diesem Grunde werden hohe Schmelz- und Siedepunkte, hohe Schmelz- und Verdampfungswärmen, hohe Oberflächenspannungen (73 N/m bei 293 K, 0.1 MPa) [6] und dynamische Viskositäten (890.8 μ Pas bei 298 K, 0.1 MPa) festgestellt [6]. Das Wassermolekül ist gewinkelt gebaut und der H-O-H-Winkel beträgt 104.5 °. In Gegenwart starker Reduktions- oder Oxidationsmittel reagiert es unter Bildung von Wasserstoff oder Sauerstoff [17].

Bei Raumtemperatur und Normaldruck mischt sich Wasser kaum mit unpolaren Stoffen wie

z. B. Benzol oder n-Hexan, d. h. es entsteht ein Zweiphasensystem. Für Salze und polare Stoffe ist Wasser im Temperaturbereich von 273-373 K ein hervorragendes Lösungsmittel. Die Löslichkeit von Natriumchlorid in Wasser bei 273 K beträgt 35.6 g je 100 g Wasser [17].

Das Phasendiagramm von reinem Wasser zeigt Abb. 3.1:

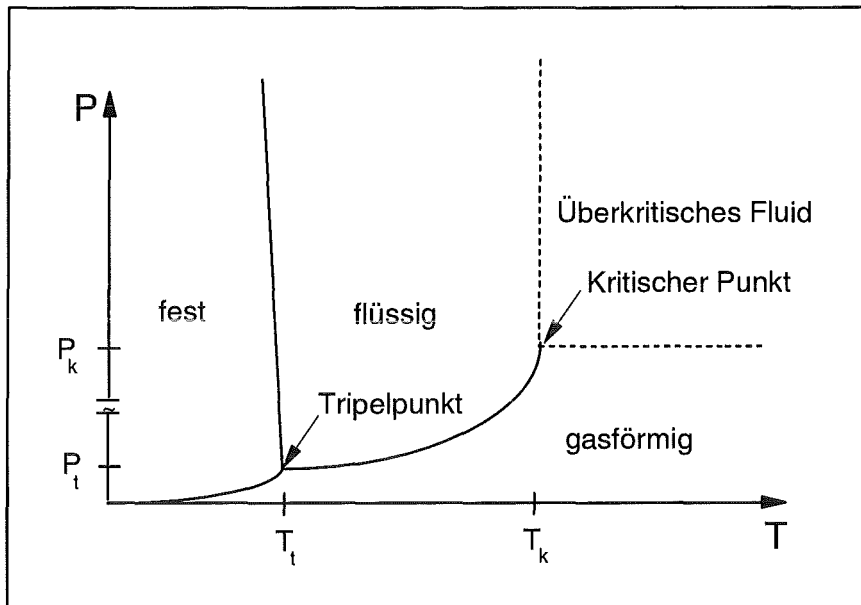


Abbildung 3.1: Schematisches Phasendiagramm des Wassers; Tripelpunkt: 273.16 K, 611 Pa, kritischer Punkt: 647.15 K, 22.05 MPa

Im Temperaturbereich unterhalb des Tripelpunktes (273.16 K, 611 Pa) besitzt Wasser eine Sublimationslinie (fest/gasförmig) (Abb. 3.1). Charakteristisch für das Phasendiagramm ist die negative Steigung der Schmelzlinie (fest/flüssig); festes Wasser wird durch Druckerhöhung in flüssiges Wasser umgewandelt. Im Temperaturbereich vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt (273.16 K - 647.15 K) besteht zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase eine Siedelinie (Abb. 3.1). Deren Verlauf kann mathematisch mit der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung beschrieben werden [19].

3.2 Eigenschaften des überkritischen Wassers

Je weiter der Druck und die Temperatur sich dem kritischen Punkt (647.15 K, 22.05 MPa) nähern (Abb. 3.1), desto mehr ähneln sich die Eigenschaften der flüssigen und der gasförmigen Phase. Oberhalb des kritischen Punktes existiert keine Phasengrenzlinie (flüssig/gasförmig), es liegt z. B. bei 800 K und 24 MPa ein homogenes Fluid mit einer Dichte, DK und Viskosität vor, die sich in ihren Werten stark von denen des Wassers bei 300 K und 24 MPa unterscheiden (Abb. 3.2) [1, 2, 6, 20, 21].

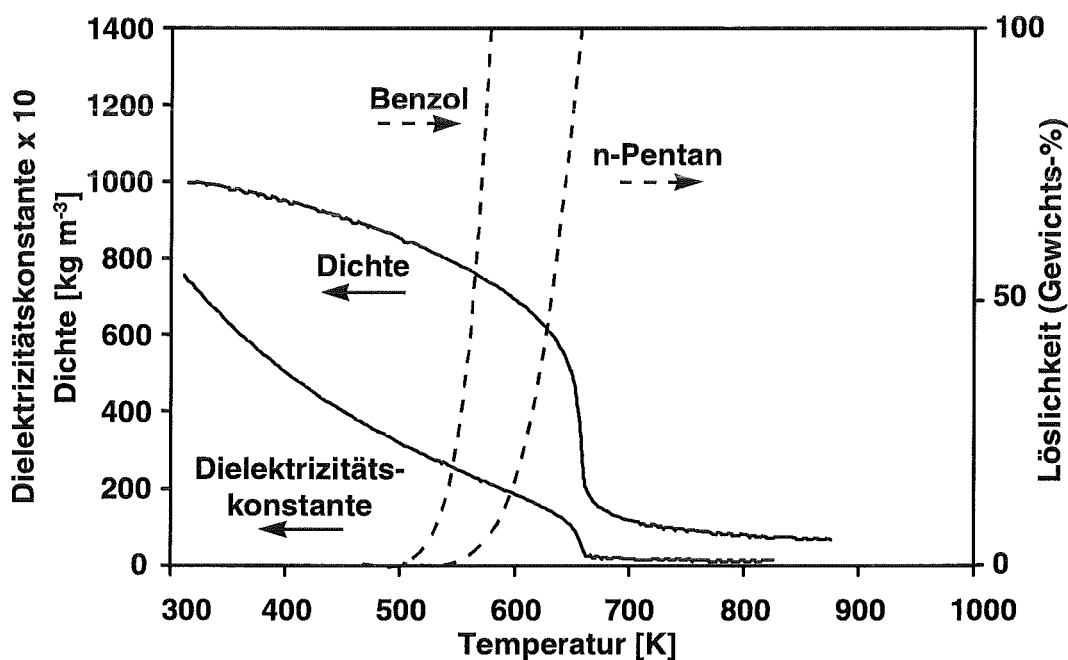


Abbildung 3.2: Temperaturabhängiger Verlauf der Dichte und Dielektrizitätskonstante von Wasser sowie der Löslichkeit von Benzol und Pentan in Wasser bei 24 MPa

Mit steigender Temperatur nehmen unter isobaren Bedingungen die Dichte und die Dielektrizitätskonstante ab [6]. Aufgrund dieser Veränderung der physikalischen Eigenschaften steigt die Löslichkeit organischer Stoffe, wie z. B. von Benzol und n-Pentan, so daß bei einer Temperatur um 673 K und einem Druck von 24 MPa vollständige Mischbarkeit von Benzol oder Hexan mit SCW erzielt wird, es liegen dann homogene Fluide vor (Abb. 3.2). In SCW liegen die Dielektrizitätskonstanten bei Drücken von 22.05-40 MPa im Bereich eines unpolaren bis schwach polaren, organischen Lösungsmittels (z. B. bei 673 K, 25 MPa DK = 2.4; 673 K, 50 MPa DK = 12.18) [6]. Organische Lösungsmittel, wie z. B. Benzol, nehmen mit DK = 2.3 (bei 293 K, 0.1 MPa) vergleichbare Werte ein [18]. Zusätzlich besitzen überkritische Fluide

homogenes Fluid erzeugt werden (Abb. 3.3). Die Begründung liegt in den attraktiven intermolekularen Wechselwirkungen, die die Ausbildung der homogenen Phase bedingen.

Die Darstellung in dreidimensionalen Diagrammen hat den Vorteil, daß für verschiedene Mischungsverhältnisse bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck der Zustand der Mischung betrachtet werden kann. Abb. 3.4 zeigt das dreidimensionale Diagramm für das Wasser/n-Hexan- System [20, 21].

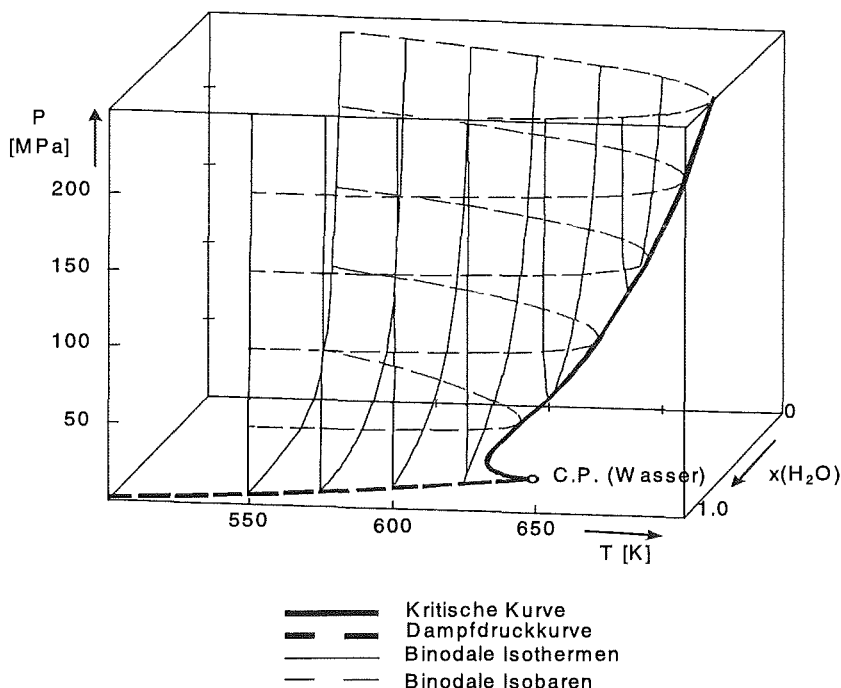


Abb. 3.4: Druck-, Temperatur-, Molenbruchdiagramm des binären Wasser-Hexan-Systems [20]; das Zweiphasengebiet liegt auf der Niedertemperaturseite der kritischen Kurve.

Für jedes Mischungsverhältnis Wasser/Hexan ist die kritische Kurve in Abb. 3.4 dargestellt. Bei Temperaturen unterhalb der kritischen Kurve existieren homogene, einphasige Mischungen nur für wasser- oder hexanreiche Mischungen. Es fällt auf, daß im Druckbereich oberhalb von 50 MPa bei Temperaturen von 650 K zweiphasige Systeme vorliegen können (Abb. 3.4), d. h. es ist nicht generell von homogenen Mischungen Wasser/Hexan oberhalb des kritischen Punktes von Wasser auszugehen. Da jedoch große Druck- und Temperaturbereiche existieren, in denen oberhalb des kritischen Punktes von Wasser organische Reaktionen in einer homogenen fluiden Phase durchgeführt werden können, bietet überkritisches Wasser ein interessantes Medium für organische Reaktionen.

3.3 Überkritisches Wasser als Lösungsmittel für organische Reaktionen

Die wesentlichen Eigenschaften von überkritischem Wasser als Lösungsmittel sind im folgenden zusammengefaßt:

- a) Die Dichte, die Dielektrizitätskonstante und die Polarität hängen stark von p und T ab [6]. Durch Druckerhöhung von 25 auf 50 MPa bei 673 K wird eine Erhöhung der DK von 2.4 auf 12.18 erzielt; d. h. durch Variation des Druckes bei entsprechender Temperatur kann der Übergang von einem unpolaren zu einem mäßig polaren Lösungsmittel erzielt werden. So kann für eine organische Reaktion die Polarität gezielt eingestellt werden.

- b) In großen Bereichen des überkritischem Wasser ist die Löslichkeit von Gasen wie Wasserstoff, Sauerstoff, Methan und Kohlendioxid hoch [20-23], so daß bei Temperaturen oberhalb von 673 K vollständige Mischbarkeit von Gas und Wasser erzielt werden kann. Deshalb können Reaktionen, die unter konventionellen Reaktionsbedingungen in zweiphasigen Gemischen verlaufen, in einer überkritischen Mischung in einer homogene Phase erfolgen. Bei gleichzeitiger Einphasigkeit und guter Durchmischung können diese Reaktionsbedingungen zu hohen Raum- und Zeit-Ausbeuten führen.

Aufgrund der hohen Temperaturen und des hohen Druckes und des damit verbundenen hohen Energieeintrages sollten organische Reaktionen schnell abgelaufen sein. Eine zusätzlich gute Durchmischung der Reaktionspartner infolge der niedrigen dynamischen Viskosität in der überkritischen Mischung bewirkt einen hohen Stofftransport [23]. Die Reaktionsführung in einphasigen homogenen Mischungen, die unter konventionellen Bedingungen im zweiphasigen System verläuft, ist gegenüber herkömmlichen Verfahren besonders vorteilhaft (Abb. 3.5) [20-23].

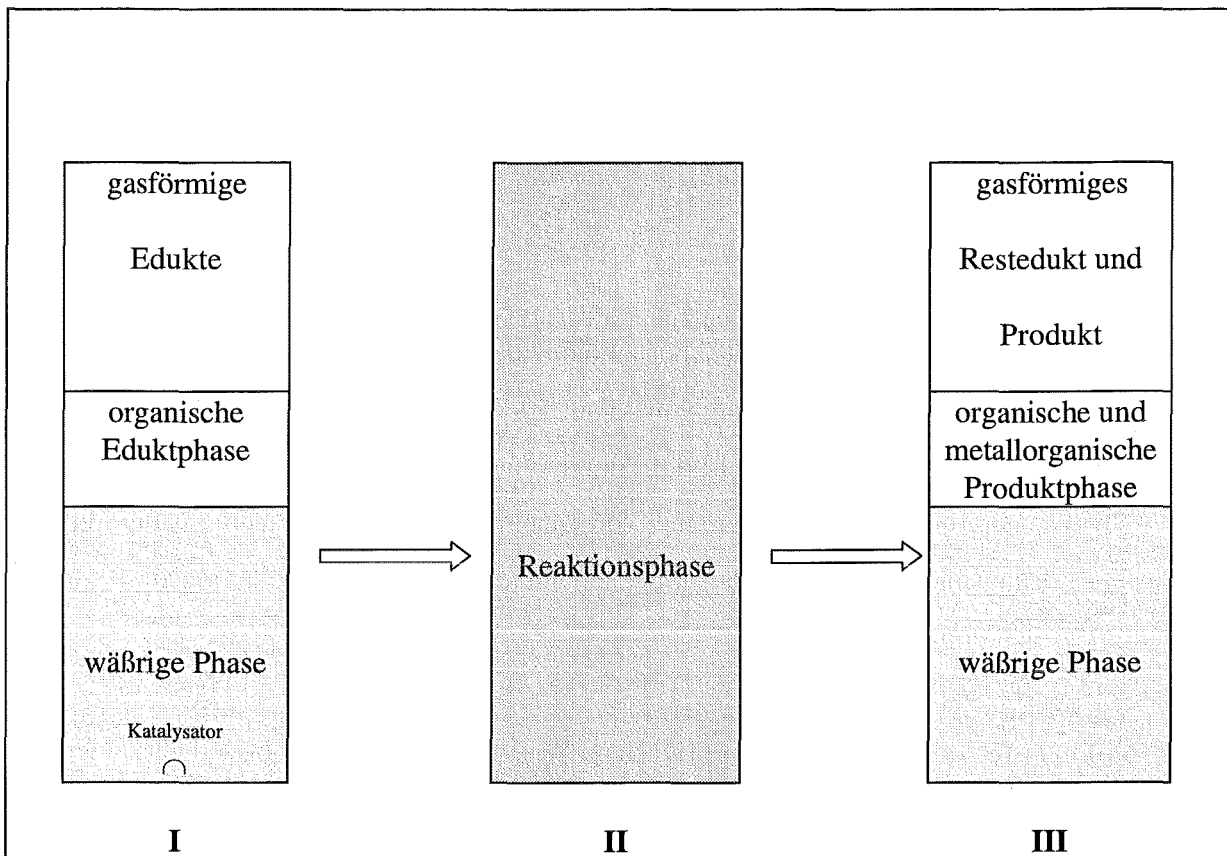


Abbildung 3.5: Schematischer Querschnitt durch einen Reaktor vor der Reaktion **I**, während der Reaktion **II** und nach dem Abkühlen **III**

Für eine metallorganische Reaktion, in der der metallorganische Zusatz ein wasserunlöslicher Feststoff ist, liegt vor der Reaktion ein vierphasiges Gemisch **I** vor (fest, wäßrig, organisch und gasförmig) (Abb. 3.5). Im überkritischen Zustand bildet sich im Idealfall eine homogene Phase **II**, während nach der Abkühlung ein Dreiphasengemisch **III** vorliegt. Nach Entspannen der Gasphase kann die organische und metallorganische Produktmenge von der wäßrigen Phase abgetrennt und aufgearbeitet werden. Die Destillation von Lösungsmittel entfällt. Die Durchführung einer metallorganischen Reaktion, in der gasförmige Edukte mit organischen Flüssigkeiten umgesetzt werden sollen, kann in überkritischem Wasser also in einer homogenen Phase **II** realisiert werden (Abb. 3.5).

4 Kenntnisstand

4.1 Reaktionen in überkritischen Fluiden

Zunächst fanden die physikalischen Aspekte der Phasengleichgewichte in der Extraktion mit überkritischen Lösungsmitteln [3, 24, 25] ihre Anwendung, z. B. zur Entkoffeinierung von Kaffee mit überkritischem Kohlendioxid ($T_k = 304.2 \text{ K}$, $p_k = 7.38 \text{ MPa}$) [26]. Überkritisches Wasser wurde aufgrund seiner hohen kritischen Temperatur als Extraktionsmittel für feste Brennstoffe, z. B. von Kohle eingesetzt [27]. Bei der Oxidation von Schadstoffen in überkritischem Wasser (SCWO, Supercritical Water Oxidation) konnte gezeigt werden, daß mit hohen Raum- und Zeit-Ausbeuten Schadstoffe zu Kohlendioxid und Wasser zersetzt werden können. Bei Anwesenheit von Chlor, Schwefel oder Phosphor wurde außerdem die Bildung von Mineralsäuren beobachtet [9, 28, 29].

Organische Synthesen wurden sowohl in überkritischen Kohlendioxid als auch in überkritischem Wasser durchgeführt (Kapitel 4.1.1, Kapitel 4.1.2). Bei den Synthesen in überkritischem Kohlendioxid wurde das fluide Lösungsmittel teilweise auch als Substrat eingesetzt.

4.1.1 Synthesen in überkritischem Kohlendioxid

I.

Jessop, Noyori und *Ikariya* berichteten von einer Übergangsmetallkatalysierten Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure in einer überkritischen Mischung aus Wasserstoff, Kohlendioxid und Triethylamin [5, 30]. Kohlendioxid wurde in diesem Fall sowohl als Lösungsmittel als auch als Reagenz eingesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit war in der überkritischen Phase 18mal schneller als unter vergleichbaren Bedingungen in THF, was mit der hervorragenden Mischbarkeit und des optimalen Massentransportes der Reaktanten in dem Fluid begründet wird [30] (Abb. 4.1):

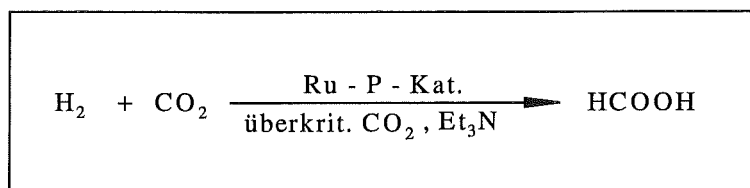


Abb. 4.1: Ru-katalysierte Synthese von Ameisensäure in einer überkritischen Mischung aus Wasserstoff, Kohlendioxid, und Triethylamin

II.

Kürzlich wurde die intra- und intermolekulare Pauson-Khand-Reaktion unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in überkritischem Kohlendioxid durchgeführt [31]. Die Reaktion wurde im Bereich von 309-367 K und 11-30 MPa innerhalb 24 h mit Ausbeuten bis zu 90 % durchgeführt (Abb. 4.2) [32]:

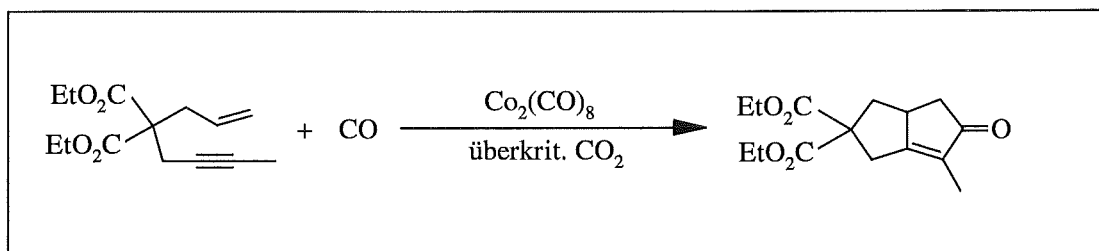


Abb. 4.2: Pauson-Khand-Reaktion in überkritischem Kohlendioxid unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

III.

Ni(0)-Komplexe eignen sich für die Aktivierung von Kohlendioxid. 3-Hexin konnte in überkritischem Kohlendioxid in einer Kupplungsreaktion mit Kohlendioxid unter Ausbildung von Tetraethyl-2-Pyron mit Ausbeuten von 90 % umgesetzt werden (Abb. 4.3) [33-35]:

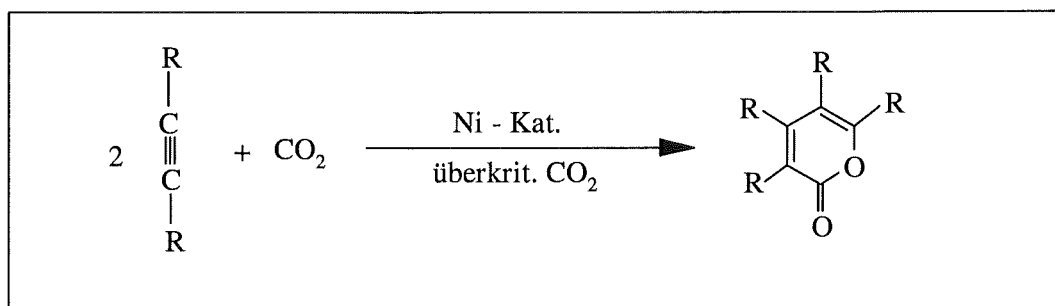


Abb. 4.3: Ni(0)-katalysierte Umsetzung von monosubstituierten Acetylenen mit Kohlendioxid in überkritischem Kohlendioxid

IV.

Auch Hydroformylierungen konnten in überkritischem Kohlendioxid durchgeführt werden [36-39]. Das Alken reagierte mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid in Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu n- und iso-Aldehyd mit n-/iso-Verhältnissen von 90:10 (Abb. 4.4):

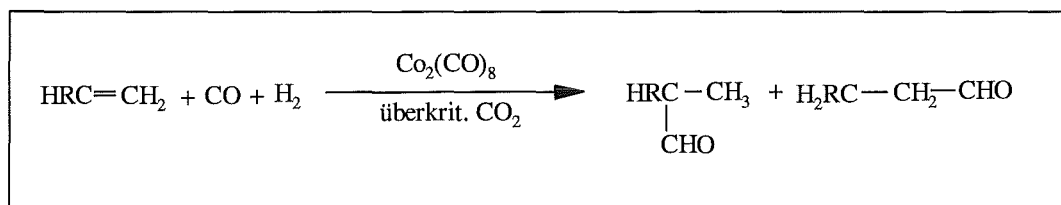


Abb. 4.4: Hydroformylierung von Alken unter Bildung von n- und iso-Aldehyd in überkritischem Kohlendioxid

4.1.2 Synthesen in überkritischem Wasser

Auch in überkritischem Wasser sind organische Synthesen durchgeführt worden. Im Vergleich zu Reaktionen in überkritischem Kohlendioxid muß die Auswahl der Edukte und metallorganischer Substanzen so gewählt werden, daß eine Zersetzung durch thermischen Einfluß oder durch Hydrolyse ausgeschlossen ist.

I.

Diels-Alder-Reaktionen, die auch in organischem Lösungsmittel teilweise unter erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck durchgeführt werden, konnten in SCW realisiert werden. Korzenski und Kolis erzielten in SCW den Umsatz von Cyclopentadien mit Acrylsäureethylester innerhalb 2 h mit Ausbeuten von 80 % unter Bildung ihrer *Diels-Alder*-Produkte mit einem endo-/exo-Verhältnis der Produkte von 1:1 (Abb. 4.5) [40]:

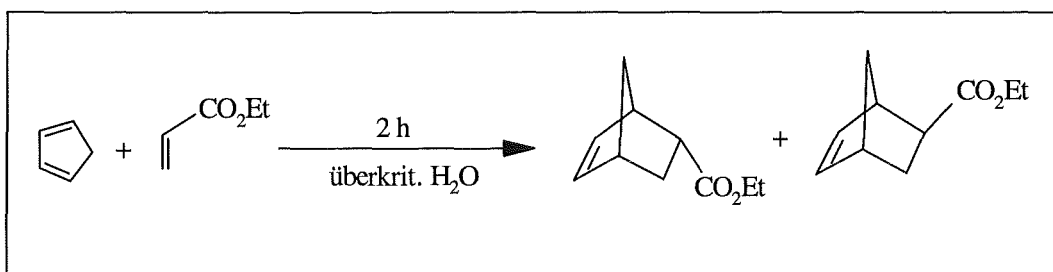


Abb. 4.5: *Diels-Alder* Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäureethylester in überkritischem Wasser

II.

Jerome und *Parsons* erzielten die CpCo-katalysierte Trimerisierung von monosubstituierten Acetylenen zu Aromaten in überkritischem Wasser. Monosubstituierte Acetylene setzten sich innerhalb von 30 min zu mehr als 95% unter Ausbildung von substituierten Aromaten um (Abb. 4.6) [16]:

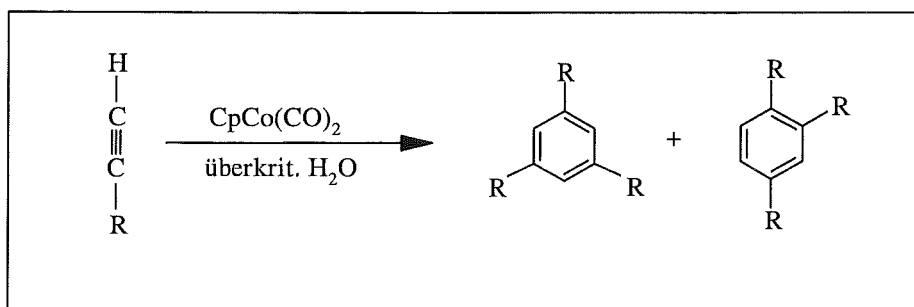


Abb. 4.6: CpCo-katalysierte Trimerisierung von monosubstituierten Acetylenen in überkritischem Wasser

III.

Reardon berichtete über die Palladium-katalysierte Heck-Kupplung von halogenierten Aromaten mit Alkenen in SCW. Im Falle der Umsetzung von Iodbenzol mit Styrol als ungesättigtes Substrat lagen die Ausbeuten jedoch nur um 20 % an Diphenylethylenen (Abb. 4.7) [41]:

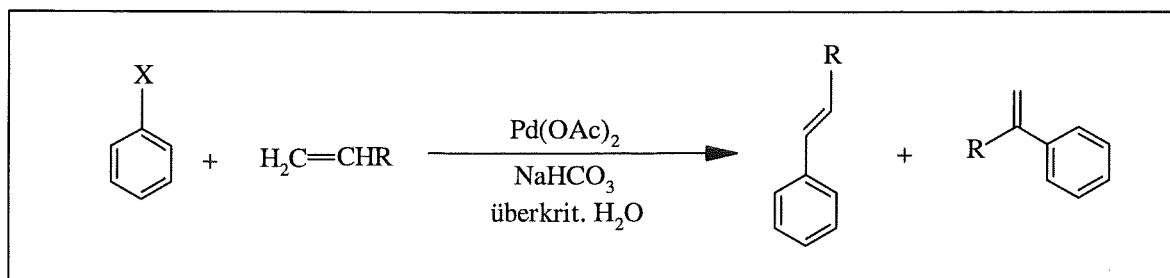


Abb. 4.7: Pd-katalysierte Arylierung von Alkenen in SCW; X = Cl, Br, I

Bei den hier durchgeführten Beispielen **II.** und **III.** wurden die metallorganischen Rückstände nicht näher untersucht. *Parsons* berichtete bei den Rückständen der Cyclotrimerisierung in **II.** lediglich, daß die metallorganischen Rückstände in weiteren Reaktionen keine katalytische Aktivität zeigten. Weiterführende Untersuchungen wurden nicht beschrieben [16].

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Stabilität von organischen und metallorganischen Substanzen in überkritischem Wasser

Die Stabilität von organischen und metallorganischen Stoffen in überkritischem Wasser ist eine wichtige Voraussetzung für erfolgreiche Umsetzungen. Deshalb wird vor der Durchführung übergangsmetallkatalysierter Synthesen in überkritischem Wasser das Verhalten der jeweiligen organischen und metallorganischen Substanzen in überkritischem Wasser geprüft.

Folgende Zersetzungsreaktionen von Verbindungen in Wasser sind bereits bekannt:

- a) In überkritischem Wasser wurde bei leicht sauren Lösungen oder unter Zugabe von Metallsalzen die Hydrolyse von Acetylenen zu Alkanonen beobachtet [16].
- b) *Jerome* und *Parsons* beobachteten die Hydrolyse von Acetonitril unter Bildung von Acetamid in Wasser [16].

Deshalb werden alle Substrate, die in überkritischem Wasser eingesetzt werden sollen bzgl. ihres Verhaltens in diesem Medium untersucht. Erst nach dem Nachweis entsprechender Stabilität in SCW sollen diese Verbindungen in einer organischen Reaktion miteinander umgesetzt werden (Kapitel 2). Die Stabilität der ausgewählten Substrate Phenylacetylen oder wahlweise tert.-Butylacetylen sowie des Ausgangsmaterials für den Katalysator, $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ wird deshalb zunächst in überkritischem Wasser ohne Zusatz eines weiteren Reaktionspartners untersucht.

Bei allen Stabilitätsuntersuchungen und organischen Reaktionen in überkritischem Wasser muß unter Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet werden. Nur unter Inertgasbedingungen sind reproduzierbare, gezielte Umsetzungen zu realisieren. Das eingesetzte Wasser muß aus diesem Grunde ebenfalls inert eingesetzt werden (Kapitel 6.2). In Gegenwart von Sauerstoff wird in SCW analog den SCWO-Prozessen die Oxidation des organischen Materials unter Bildung von Kohlendioxid und Wasser beobachtet [9-11].

Alle Umsetzungen werden in einem 5 ml-Batchreaktor (Kapitel 6.5.1) durchgeführt. Die Befüllung mit Reaktand, Katalysatorvorstufe und Wasser wird mengenmäßig so gewählt, daß

nach Verschließen der Apparatur und Aufheizen auf 653 K ein Druck von 25 MPa erreicht wird (Kapitel 6.5.1.2).

5.1.1 Verhalten von monosubstituierten Acetylenen in SCW

Monosubstituierte Acetylene wie Phenylacetylen oder tert.-Butylacetylen können nach 2 h in SCW quantitativ und unzersetzt zurückgewonnen werden. Zersetzungsprodukte werden ebenso wenig beobachtet, wie die Bildung dreifach substituierter Aromaten, die bei der Trimerisierung monosubstituierter Acetylene entstehen.

5.1.2 Verhalten von CpCo(CO)_2 in SCW

E. O. Fischer beschrieb diese Verbindung als rotbraune, leicht flüchtige Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften: Sie neigt bei Temperaturen leicht über RT unter Hochvakuumbedingungen zur Zersetzung. Die Verbindung ist in Benzol löslich und bei Sauerstoffausschluß darin beständig. In sauerstofffreiem Wasser tritt bei RT und Normaldruck keine Hydrolyse ein [42, 43].

CpCo(CO)_2 kann nach 2 h in überkritischem Wasser unter Inertgasbedingungen zu 90 % zurückgewonnen werden. Spuren von Kohlenmonoxid in der Gasphase nach der Reaktion weisen auf die Abspaltung von Kohlenmonoxid hin, da aber die Rückreaktion von CpCo-Fragmenten mit Kohlenmonoxid nachgewiesen werden kann (Kapitel 5.2.2.3), d.h. ein Gleichgewicht (Abb. 5.1.1) vorliegt, kann auch nach längeren Reaktionszeiten mehr als 90 % des ursprünglich eingesetzten Metallkomplexes isoliert werden (Anhang 9.10).

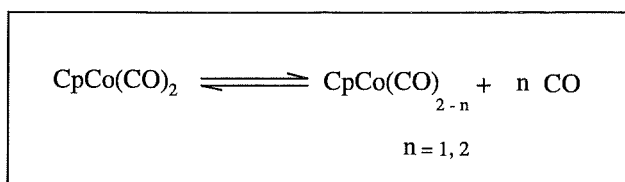


Abb. 5.1.1: Gleichgewichtsreaktionen des CpCo(CO)_2 in überkritischem Wasser

Aufgrund des hohen Druckes und der sich einstellenden Aktivität an Kohlenmonoxid ist die Rückreaktion von CpCo-Fragmenten mit Kohlenmonoxid unter Ausbildung der Ausgangsverbindung CpCo(CO)_2 möglich.

$\text{CpCo}(\text{CO})_2$ kann demnach in SCW unter Inertgasbedingungen als stabile Verbindung betrachtet werden, die auch nach längerer Zeit unter den Bedingungen des überkritischen Wassers annähernd quantitativ zurückgewonnen werden kann.

Aufgrund der nachgewiesenen Stabilität der monosubstituierten Acetylene und von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in SCW sind hinreichende Voraussetzungen gegeben, beide Komponenten in SCW miteinander umzusetzen und mögliche Reaktionsprodukte zu untersuchen.

5.1.3 Verhalten von $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ in SCW

Im Vergleich zu $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ wird die Stabilität von $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ als thermisch labile Komplexverbindung in SCW untersucht.

Bei RT und Normaldruck liegt $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ als braun-roter Feststoff vor, der an der Luft leicht oxidiert wird. Die Verbindung ist in Benzol löslich und bei Sauerstoffausschluß darin wochenlang beständig. In Wasser tritt bei RT und Normaldruck keine Hydrolyse ein.

$\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ ist nach 2 h in überkritischem Wasser quantitativ zersetzt. Es wird ein organisches Produktgemisch erhalten, welches neben Butadien eine Mischung verschiedener C_8 -, C_{12} - und C_{16} -Produkte enthält. Das am Cobalt gebundene Butadien reagiert in SCW unter Ausbildung einer Vielzahl von C_8 -, C_{12} - und C_{16} -Produkten. Diese Produkte enthalten zwar freie π -Elektronen, die eine Bindung der Oligomeren mit CpCo-Fragmenten ermöglichen könnten. Unter den Bedingungen in SCW wird jedoch die Bildung solcher Komplexe nicht beobachtet. Am Metall koordiniertes Butadien reagiert in SCW unter Oligomerisierung; $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ wird in SCW zersetzt. In der Produktmischung sind Cyclopentadien und das Dimere von Cyclopentadien enthalten, welches in einer *Diels-Alder*-Reaktion zweier Cyclopentadiene entsteht. Die wäßrige Phase enthält als Bodensatz einen stahlgrauen, metallischen Feststoff, der keine IR-aktiven Reste gebunden enthält. Es liegt metallisches Cobalt vor.

Aufgrund dieser Ergebnisse sollte eigentlich angenommen werden, daß $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ als Ausgangsmaterial für die CpCo-katalysierte Trimerisierung ungeeignet ist (Kapitel 5.2.2).

5.2 Trimerisierung von monosubstituierten Acetylenen in SCW

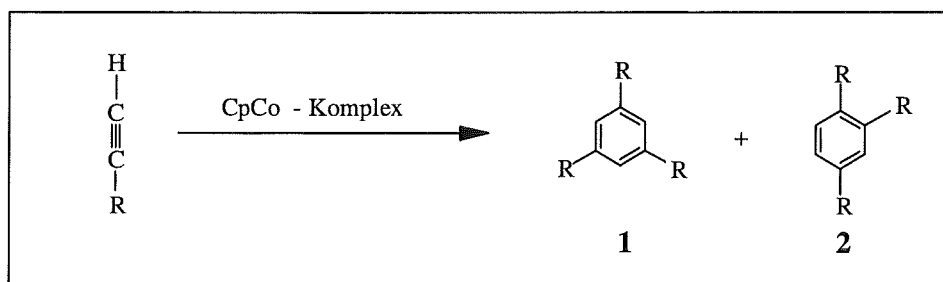


Abb. 5.2.1: Homogenkatalysierte Cyclotrimerisierung von monosubstituierten Acetylenen

Die in Kapitel 5.1.1 und 5.1.2 getesteten Substanzen wurden in SCW miteinander umgesetzt mit dem Ziel, eine mögliche CpCo-katalysierte Reaktion zu untersuchen und organische und metallorganische Produkte zu analysieren. Im Mittelpunkt der Untersuchung steht der Vergleich mit den Ergebnissen aus Synthesen in organischen Lösungsmitteln. In klassischen Lösungsmitteln konnte die Trimerisierung der Acetylene unter CpCo-Katalyse nachgewiesen werden [44-47].

5.2.1 Cyclotrimerisierung von monosubstituierten Acetylenen in SCW unter Zusatz von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$

In katalytischen Ansätzen wird der 5 ml-Reaktor mit 0.25 ml (0.24 g, 2.4 mmol) Phenylacetylen oder 0.3 ml (0.2 g, 2.4 mmol) tert.-Butylacetylen und 0.013 g (0.07 mmol) $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (Edukt:Katalysator 35:1) und 3.96 ml H_2O gefüllt (Kapitel 6.5.1.2). Die Umsetzung erfolgt bei 653 K und 25 MPa während 2 h. Zur Aufarbeitung wird nach Abkühlung und Phasentrennung die Wasser-Produktmischung mehrmals mit insgesamt 10 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Extrakte werden vereint und mittels GC und GC-MS-Analytik untersucht (Kapitel 6.3.1).

Monosubstituierte Acetylene reagieren in SCW unter Ausbildung eines Gemisches von 1, 2, 4- und 1, 3, 5-substituierten Aromaten, die im Falle von Phenylacetylen als Edukt in einem molaren Verhältnis von 3:1, bei tert.-Butylacetylen im molaren Verhältnis von 1:3 zueinander vorliegen (Kapitel 5.2.1.1, Tab. 5.2.1, 5.2.2). Diese erhaltene Produktverteilung entspricht der in organischen Lösungsmitteln erzielten [48]. Die Ausbeuten betragen nach 2 h mehr als 85 %. Die genaue Produktverteilung der organischen Produkte wird beschrieben (Kapitel 5.2.1.1).

Die Bildung eines vergleichbaren Isomerengemisches in organischem Lösungsmittel und in überkritischem Wasser spricht für den Einfluß von CpCo-Fragmenten auf die Bildung der Aromaten in SCW.

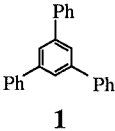
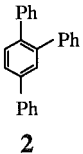
Dieses Ergebnis ist ein erster konkreter Hinweis auf die homogenkatalysierte Trimerisierung von Acetylenen in überkritischem Wasser.

Zur Beweisführung, daß die Reaktion in überkritischem Wasser tatsächlich unter Einfluß von CpCo-Fragmenten erfolgt, sind weitere Untersuchungen wie die Isolation von Metallkomplexen wichtig (Kapitel 5.2.1.3)

5.2.1.1 Charakterisierung und Quantifizierung der organischen Produkte

Durch Auftrennung und Analyse der flüssigen Produktmischungen mit GC-MS wird die Bildung von 1, 2, 4- und 1, 3, 5-substituierten Aromaten festgestellt. Die Identifikation erfolgt durch Vergleich der beobachteten Fragmentierungsmuster mit Aufnahmen von kommerziellen Produkten. Die Quantifizierung erfolgt durch Einsatz eines Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (FID) unter Zusatz eines internen Standards in den Produktmischungen. Zur Quantifizierung der aromatischen Produkte wird n-Tetracosan als Standard zugesetzt. Die Ausbeuten in Tab. 5.2.1 und 5.2.2 sind auf die Einsatzmenge an monosubstituiertem Acetylen bezogen.

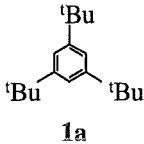
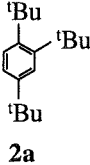
Tab. 5.2.1: Identifizierung und Quantifizierung der Aromaten über GC-MS:

Edukt	Produkte	Ausbeuten (%)	Ret. - Zeit (min)	m ⁺ /z (%)
Phenyl-acetylen	 1	24	34.58	306, 199 (M ⁺); 228, 18 (M ⁺ -C ₆ H ₆); 153, 8 (M ²⁺); 77, 17 (Ph ⁺); 78, 13 (C ₆ H ₆ ⁺)
	 2	71	32.70	306, 100 (M ⁺); 228, 84 (M ⁺ -C ₆ H ₆); 77, 90 (Ph ⁺); 51, 88 (C ₄ H ₃ ⁺)

Quantifizierung der Aromaten erfolgt durch Zusatz von n-Tetracosan; M⁺ steht für das Molekülion; weitere Details siehe Kapitel 6.3.1.

Im Falle von Phenylacetylen reagieren 95 % des monosubstituierten Acetylen unter CpCo-Katalyse in SCW zu Aromaten (Tab. 5.2.1). Die restlichen 5 % werden als Edukt oder in Form von CpCo-Komplexen (Kapitel 5.2.1.2, Tab. 5.2.3), die in der Reaktion gebildet werden nachgewiesen.

Tab. 5.2.2: Identifizierung und Quantifizierung der Aromaten über GC-MS:

Edukt	Produkte	Ausbeuten (%)	Ret. - Zeit (min)	m ⁺ /z (%)
tert. - Butyl- acetylen	 1a	64	22.21	246, 11 (M ⁺); 231, 34 (M ⁺ - CH ₃); 189, 8 (M ⁺ - 'Bu); 57, 100 ('Bu ⁺)
	 2a	21	19.75	246, 11 (M ⁺); 231, 100 (M ⁺ - CH ₃); 57, 91 ('Bu ⁺)

Quantifizierung der Aromaten durch Zusatz von n-Tetracosan; M⁺ steht für das Moleküllion; weitere Details siehe Kapitel 6.

Im Falle von tert.-Butylacetylen reagieren 85 % in Gegenwart von CpCo(CO)₂ in SCW innerhalb von 2 h zu Aromaten. Die restlichen 15 % werden als Edukte oder in Form von CpCo-Komplexen in der Reaktionsmischung analysiert (Kapitel 5.2.1.2, Tab. 5.2.4).

5.2.1.2 Charakterisierung und Quantifizierung der metallorganischen Produkte

In katalytischen Ansätzen wird ein Gemisch Edukt/CpCo(CO)₂ von 35:1 (Kapitel 5.2.1) eingesetzt. Deshalb sind die Mengen an metallorganischem Produkt nach der Reaktion gegenüber den der organischen Produkte vergleichbar gering. Um möglichst alle metallorganische Produkte analysieren zu können, werden ausgewählte Experimente mit einem Verhältnis Edukt/CpCo(CO)₂ von 2:1 durchgeführt (Tab. 5.2.3, 5.2.4).

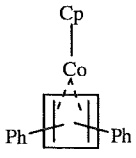
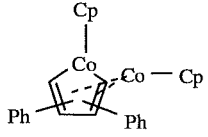
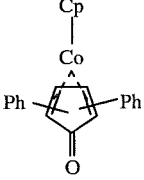
In diesen Experimenten werden zu 2.4 mmol monosubstituiertem Acetylen 0.22 g CpCo(CO)₂ (1.2 mmol) (Edukt/Katalysator 2:1) und 3.8 ml H₂O in den Reaktor gegeben. Im Anschluß

findet analog den katalytischen Ansätzen innerhalb von 2 h die Reaktion unter 653 K und 25 MPa statt. Nach Abkühlung erfolgt die Aufarbeitung und Analyse wie in Kapitel 5.2.1.

Ein großer Anteil des eingesetzten $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ reagiert unter Bildung metallorganischer Komplexe, die aus der Reaktion mit monosubstituiertem Acetylen entstehen. In den rotbraunen Reaktionsextrakten werden neben den in Tab. 5.2.1 und 5.2.2 vorgestellten Aromaten die in Tab. 5.2.3 und Tab. 5.2.4 angegebenen metallorganischen Verbindungen via GC-MS-Analytik nachgewiesen. Die Identifikation erfolgt durch Vergleich der erhaltenen Fragmentierungsmuster mit Literaturdaten [51, 52].

Die Mehrfachnumerierung in den Tabellen ist auf die Bildung von verschiedenen Isomeren einer Verbindung zurückzuführen. Zur Quantifizierung wird ein Gaschromatograph gekoppelt mit einem Flammenionisationsdetektor eingesetzt. Die Messungen erfolgen unter Zugabe des internen Standards $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$. Verbindungen, die sich nur in der Art der Substitution unterscheiden, fragmentieren ähnlich. Deshalb sind in diesem Falle genaue Zuordnungen bzgl. der Isomeren nicht durchgeführt worden (Tab. 5.2.3, 5.2.4). Es sind deshalb jeweils die Retentionszeiten für Verbindungen gleicher Masse angegeben.

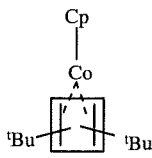
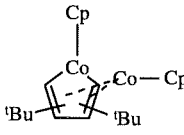
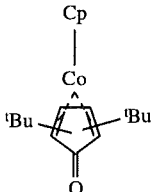
Tab 5.2.3: GC-MS-Daten der metallorganischen Verbindungen **3-10** aus der Umsetzung von Phenylacetylen mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in SCW:

Produkte (Phenylacetylen)	Ausbeuten (%)	Ret. - Zeit (min)	m^+/z (%)
 <p>3 - 4</p>	25	31.36 31.72	328, 90 (M^+); 226, 40 ($M^+ - \text{C}_8\text{H}_6$); 124, 100 (CpCo^+); 59, 37 (Co^+)
 <p>5 - 7</p>	37	39.30 40.16 41.25	452, 100 (M^+); 328, 2 ($M^+ - \text{CpCo}$); 189, 24 (Cp_2Co^+); 124, 21 (CpCo^+); 59, 13 (Co^+)
 <p>8 - 10</p>	18	37.61 37.65 37.70	356, 100 (M^+); 328, 67 ($M^+ - \text{CO}$); 226, 9 ($M^+ - \text{CO} - \text{C}_8\text{H}_6$); 124, 43 (CpCo^+); 59, 35 (Co^+)

Quantifizierung der metallorganischen Verbindungen; Ausbeuten beziehen sich auf eingesetzte Menge an $\text{CpCo}(\text{CO})_2$; M^+ steht für das Molekülion; weitere Details siehe Kapitel 6.3.1

Nach der Reaktion von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ mit Phenylacetylen werden als Produktmischungen braune homogene Lösungen erhalten, die neben dem Ausgangskomplex insgesamt acht verschiedene metallorganische Produkte **3-10** enthalten (Tab. 5.2.3). 5 % des eingesetzten Komplexes werden nach der Reaktion als $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ zurückgewonnen, während 10 % der metallorganischen Produkte in den Leitungen der Armatur verbleiben (Kapitel 6.5.1.1).

Tab 5.2.4: GC-MS-Daten der metallorganischen Verbindungen **3a-10a** aus der Umsetzung von tert.-Butylacetylen mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in SCW:

Produkte (tert. - Butylacetylen)	Ausbeuten (%)	Ret. - Zeit (min)	m^+/z (%)
 <p>3a-4a</p>	26	21.92 23.34	288, 100 (M^+); 273, 84 ($M^+ - \text{CH}_3$); 258, 66 ($M^+ - 2 \text{CH}_3$); 243, 20 ($M^+ - 3 \text{CH}_3$); 231, 6 ($M^+ - \text{tBu}$); 124, 58 (CpCo^+); 59, 44 (Co^+)
 <p>5a-7a</p>	31	30.63 32.27 32.30	412 100 (M^+); 397, 5 ($M^+ - \text{CH}_3$); 382, 11 ($M^+ - 2 \text{CH}_3$); 288, 6 ($M^+ - \text{CpCo}$); 189, 24 (Cp_2Co^+); 124, 3 (CpCo^+)
 <p>8a-10a</p>	4	27.40 27.80 27.90	316, 11 (M^+); 301, 43 ($M^+ - \text{CH}_3$); 274, 65 ($M^+ - \text{C}_3\text{H}_6$); 259, 48 ($M^+ - 57$); 124, 77 (CpCo); 59, 100 (Co^+); 57, 28 (tBu^+)

Quantifizierung der metallorganischen Verbindungen; Ausbeuten beziehen sich auf eingesetzte Menge an $\text{CpCo}(\text{CO})_2$; M^+ steht für das Molekülion; weitere Details siehe Kapitel 6.3.1

In der Reaktion von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ mit tert.-Butylacetylen in SCW werden wie im Falle von Phenylacetylen braune Produktmischungen erhalten, die neben dem Ausgangskomplex insgesamt acht verschiedene metallorganische Produkte **3a-10a** enthalten (Tab. 5.2.4). Es werden 12 % des eingesetzten Komplexes zurückgewonnen, 10 % der metallorganischen Produkte verbleiben in der Armatur (Kapitel 6.5.1.1). Bei 17 % der metallorganischen Produkte handelt es sich um höhere Cluster, die nicht näher identifiziert werden.

5.2.1.3 Isolierung und Charakterisierung von metallorganischen Komplexen

Zur weiteren Aufarbeitung der Produktmischungen aus Kapitel 5.2.1.2 werden die rotbraunen Extrakte der in Tab 5.2.3 und Tab 5.2.4 beschriebenen Experimente zunächst mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie an Alox-Plättchen (Kapitel 6.3.2) aufgetrennt mit dem Ziel, die metallorganischen Komplexe **8-10**, bzw. **8a-10a** zu isolieren. Mit einem Laufmittelgemisch Methylchlorid/Methanol 100:1 gelingt die Auftrennung derart, daß drei einzelne Spots im Bereich $R_f = 0.1-0.5$ lagen, während der Rest als Mischung in Form eines größeren Spots im Bereich von $R_f = 0.8-1.0$ liegt.

Bei **8-10**, bzw. **8a-10a** handelt es sich um folgende metallorganische Produkte:

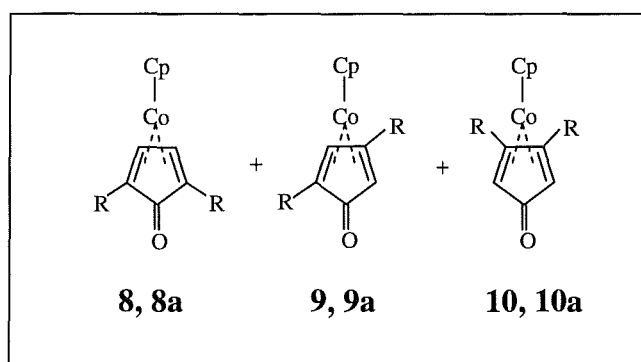


Abb. 5.2.2: Isolierte Metallkomplexe nach Säulentrennung an Alox II ($CH_2Cl_2/CH_3OH = 100:1$)

Nach Säulenchromatographie (Kapitel 6.3.2) an Alox II gelingt die Auftrennung der Produktmischung und die Abtrennung von CpCo-Cyclopentadienonen **8-10**, bzw. **8a-10a**, die im Falle $R = \text{Phenyl}$ als rote bis tiefrote, im Falle von $R = \text{tert.-Butyl}$ als gelb-braune bis braune Feststoffe isoliert werden können.

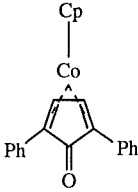
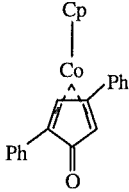
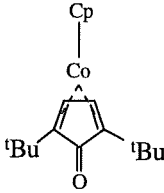
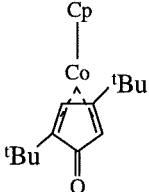
8 und **9** bzw. **8a** und **9a** werden mit IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert (Tab. 5.2.5). Im Falle von **10** bzw. **10a** sind die Produktmengen sehr gering, so daß eine detaillierte Charakterisierung nicht durchgeführt wird.

Mit Phenylacetylen als Edukt (Edukt/Katalysator 2:1) werden 20 mg (0.06 mmol, Ausbeute 5.6 %, $R_f = 0.5$) (η -2, 5-diphenylcyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt **8** (dunkelroter Feststoff) und 36 mg (0.1 mmol, Ausbeute 9.4 %, $R_f = 0.25$) (η -2, 4-diphenylcyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt **9** (roter Feststoff) isoliert.

Mit tert.-Butylacetylen als Edukt (Edukt/Katalysator 2:1) werden 3.8 mg (0.012 mmol, Ausbeute 1.2 %, $R_f = 0.4$) (η -2, 5-ditert.-butylcyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt

8a (gelb-brauner Feststoff) und 5.7 mg (0.018 mmol, Ausbeute 1.8 %, Rf = 0.2) (η -2, 4-ditert.-butylcyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt **9a** (gelber Feststoff) isoliert. Von **8**, **9**, **8a** und **9a** werden $^1\text{H-NMR}$ und IR-Spektren angefertigt (Tab. 5.2.5) [49, 50].

Tab. 5.2.5: $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten der CpCo-Cyclopentadienone **8**, **9**, **8a** und **9a**:

Verbindung	$^1\text{H-NMR}$ [δ]	IR [cm^{-1}]
 <p style="text-align: center;">8</p>	8.14 (m, 4 H, Ph - H, o) 7.35 (m, 6 H, Ph - H, m, p) 5.53 (s, 2 H, Cpon - H) 4.65 (s, 5 H, Cp)	3062 m (C-H - Valenz, Cp) 1574 vs (C=O) 1446 m (C-C - Valenz.) 771 s (C-H - Def. \perp , Cp)
 <p style="text-align: center;">9</p>	8.11 (m, 2 H, Ph - H, o) 7.55 (m, 2 H, Ph - H, o) 7.36 (m, 6 H, Ph - H, m, p) 6.02 (s, 1 H, Cpon - H) 5.13 (s, 1 H, Cpon - H) 4.70 (s, 5 H, Cp)	3058 m (C-H - Valenz, Cp) 1585 vs (C=O) 1452 s (C-C - Valenz.) 772 s (C-H - Def. \perp , Cp)
 <p style="text-align: center;">8a</p>	1.29(s, 18 H, ^tBu - H) 4.79 (s, 2 H, Cpon - H) 5.03 (s, 5 H, Cp - H)	3086 w (C-H - Valenz, Cp) 2954 s (C-H - Valenz, ^tBu) 1577 vs (C=O)
 <p style="text-align: center;">9a</p>	1.18 (s, 9 H, ^tBu - H) 1.31 (s, 9 H, ^tBu - H) 4.29 (s, 1 H, Cpon - H) 4.81 (s, 1 H, Cpon - H) 5.01 (s, 5 H, Cp)	3092 w (C-H - Valenz, Cp) 2960 s (C-H - Valenz, ^tBu) 1558 vs (C=O)

$^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten der Cyclopentadienonkomplexe **8**, **9**, **8a**, und **9a**

Alle $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen charakteristische Protonensignale bei $\delta = 4.65$ -5.01 für den Cp-Ring (Tab. 5.2.5) [49, 50]. Bei **8** und **8a** tritt für die Protonen der Reste und der Wasserstoffe am Cyclopentadienon jeweils nur ein Signal auf, da sowohl beide Reste als auch beide Wasserstoffe aufgrund ihrer Position am Ring identisch sind, d. h. die gleiche Resonanzfrequenz besitzen. Alle IR-Spektren zeigen eine breite Bande zwischen 1560-1590

cm⁻¹ (Tab. 5.2.5). Diese ist charakteristisch für die C=O-Schwingung in CpCo-Komplexen [49, 50]. Die charakteristische C-H-Valenzschwingung der aromatischen Ringe erscheint in allen vier Spektren in der Region von 3058-3092 cm⁻¹. In **8a** und **9a** liegt die Resonanz der C-H-Valenzschwingung der tert.-Butylreste im Bereich von 2954-2960 cm⁻¹ (Tab. 5.2.5) [49, 50].

Nach der Reaktion von CpCo(CO)₂ mit monosubstituierten Acetylenen gelingt die Identifizierung insgesamt acht verschiedener metallorganischer Komplexe **3-10**, bzw. **3a-10a** (Tab. 5.2.3-5.2.5), die in SCW gebildet werden. **8**, **9**, **8a** und **9a** können isoliert und durch Vergleich mit Literaturdaten charakterisiert werden [49, 50]. Alle hier beschriebenen metallorganischen Verbindungen sind in SCW stabil. Die übergangsmetallkatalysierte Trimerisierung monosubstituierter Acetylene kann in SCW unter Einsatz von CpCo(CO)₂ als Katalysatorvorstufe durchgeführt werden.

Von den Verbindungen **8**, **9**, **8a** und **9a** können Einkristalle erzeugt werden, die röntgenkristallographisch untersucht werden [53, 54] (Anhang **9.12**).

Röntgenkristallstrukturanalyse von (η-2, 5-diphenylcyclopentadienon)(η⁵-cyclopentadienyl)cobalt **8**

Durch Vakuumsublimation in einer abgeschmolzenen Ampulle bei 453 K werden innerhalb von 10 Tagen dunkelrote Einkristalle erhalten, die mit einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung und Graphit-Monochromator vermessen werden.

8 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe P2₁2₁2₁ (Nr. 19) [53, 54]. Die Elementarzelle enthält ein unabhängiges Molekül in der kristallographisch unabhängigen Einheit der Elementarzelle (Anhang **9.12**). Die Molekülstruktur des unabhängigen Moleküls von **8** ist in Abb. 5.2.3 dargestellt. Das in 2, 5-Stellung substituierte Cyclopentadienon ist über die π-Elektronen seiner Butadieneinheit an das Cp-Co-Fragment gebunden (Abb. 5.2.3).

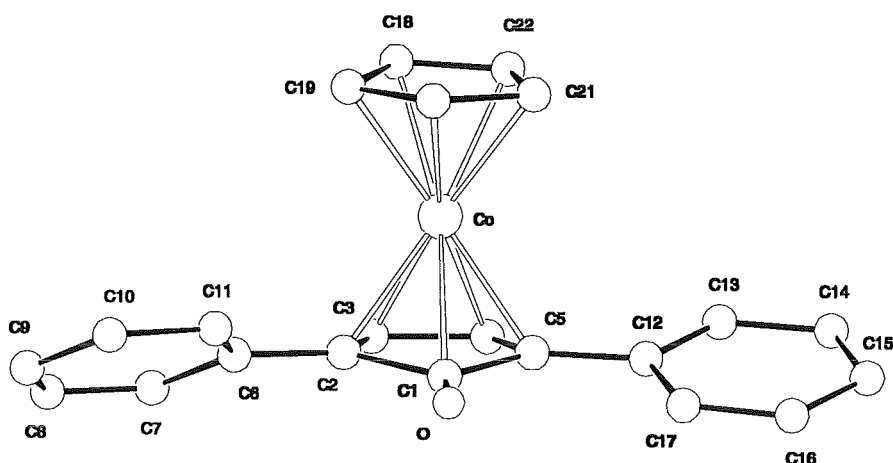


Abb. 5.2.3: Ansicht der Struktur von 8 im Kristall

Tab. 5.2.6: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von 8:

Bindungslängen [pm]		Winkel [°]	
Co - C ₁	222.9(7)	O - C ₁ - C ₂	124.9(7)
Co - C ₂	207.3(8)	O - C ₁ - C ₅	130.0(1)
Co - C ₅	204.3(7)	C ₁ - C ₂ - C ₆	127.1(7)
Co - C ₃	202.8(9)	C ₃ - C ₂ - C ₆	124.6(8)
Co - C ₄	198.8(8)		
Co - C(Cp)	204.6(9) - 210.0(8)		
C ₁ - O	126.5(9)		

Die Co-(C₂, C₅)-Abstände liegen in der Größenordnung von 204-207 pm (Tab. 5.2.6) und sind verglichen mit den Co-(C₃, C₄)-Abständen mit 198-202 pm etwas länger. Diese Beobachtung ist auch in anderen Kristallstrukturen von Cyclopentadienyl-Cobalt-Cyclopentadienonen gemacht worden [55-59]. Die Ebenen des Cyclopentadiens und die Ebene C₂, C₃, C₄ und C₅ stehen deshalb hier und auch in anderen Cyclopentadienyl-Cobalt-Cyclopentadienonen nicht parallel zueinander; es werden Winkel bis zu 3 ° festgestellt [58].

Die Butadieneinheit des Cyclopentadienons ist stärker an das CpCo-Fragment gebunden als die Ketogruppe. Deshalb ist der Co-C₁-Abstand von 222 pm ist bedeutend größer als die vier bereits erwähnten. Das hat zur Folge, daß das substituierte Cyclopentadienon im Komplex

gefaltet ist (Tab. 5.2.6). Das Cyclopentadienongerüst spannt in CpCo-Komplexen zwei Ebenen, die eine mit den Eckpunkten C₂, C₃, C₄ und C₅, die andere mit den Atomen C₁, O, C₂ und C₅, auf (Abb. 5.2.3). Diese stehen in einem Winkel zueinander, der für CpCo-Cyclopentadienone im Bereich von 21.3 ° [55] und 9 ° [56] liegt. Je nach Eigenschaft der Substituenten werden verschiedene Winkel eingenommen. Substituenten mit Donoraktivitäten verursachen eine stärkere Bindung der Ketogruppe an das Metall und damit kleinere Winkel [56], während elektronenziehende Substituenten die Bindung Co-C₁ lockern und größere Winkel bedingen [55]. Obwohl Phenylringe einen -I-Effekt ausüben, wird in diesem Fall überraschenderweise nur ein Faltwinkel von 8.3 ° der Cyclopentadienonebene bestimmt. Der relativ kleine Winkel kann mit der Möglichkeit der Hyperkonjugation des Cyclopentadienons und der Phenylringe begründet werden.

Der Vergleich der Winkel O-C₁-C₂ (124.9(7) °) und O-C₁-C₅ (130.0(1) °) zeigt, daß innerhalb des Cyclopentadienons eine Verzerrung auftritt, die durch die Anordnung der Moleküle im Kristall bedingt sein kann (Tab. 5.2.6). Der Winkel C₁-C₂-C₆ ist mit 127.1(7) ° etwas größer als der Winkel C₃-C₂-C₆ (124.6(8) °), was auch mit der Anordnung der Moleküle im Kristall zusammenhängen kann.

Die Betrachtung des unabhängigen Moleküls entlang einer Achse durch die Zentren der Systeme Cyclopentadien und Cyclopentadienon ergibt eine Verdrillung der Ebenen zueinander um 10 °.

Röntgenkristallstrukturanalyse von (η-2, 4-diphenylcyclopentadienon)(η⁵-cyclopentadienyl)cobalt **9**

Durch Vakuumsublimation in abgeschmolzenen Ampullen bei 403 K werden innerhalb von 5 Tagen nadelartige rote Kristalle von **9** erhalten, die mit einem Siemens SMART 5000 CCD-Diffraktometer mit MoK_α-Strahlung und Graphit-Monochromator vermessen werden.

9 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pna2₁ (Nr. 33) (Anhang **9.12**). Fünf unabhängige Moleküle liegen in einer kristallographisch unabhängigen Einheit der Elementarzelle vor. Für eines der fünf unabhängigen Moleküle liegt die nachfolgend beschriebene Konformation vor (Abb. 5.2.4). Wie bei **8** sind die substituierten Cyclopentadienone über die π-Elektronen ihrer Butadieneinheit an die CpCo-Einheit gebunden. Die fünf unabhängigen Moleküle unterscheiden sich in der Verdrillung der Phenylringe und der Systeme Cyclopentadien-Cyclopentadienon zueinander.

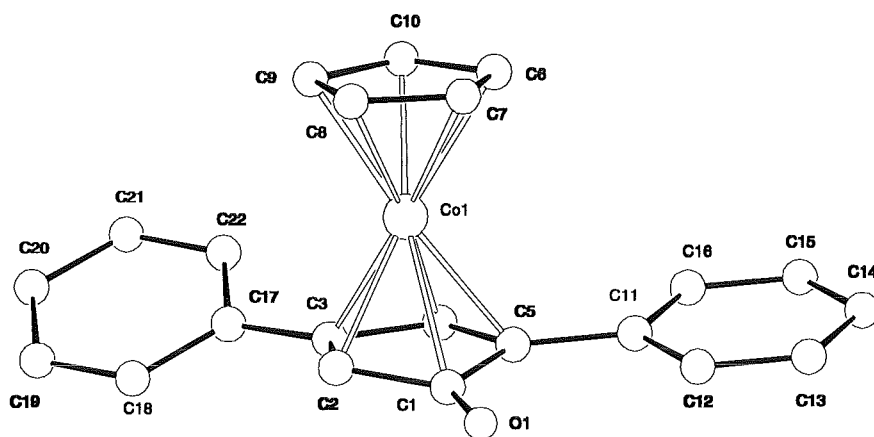


Abb. 5.2.4: Ansicht einer der fünf Moleküle von **9** im Kristall

Tab. 5.2.7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von **9**:

Bindungslängen [pm]		Winkel [°]	
Co - C ₁	224.3(5) - 227.7(6)	O - C ₁ - C ₂	126.3(5) - 129.0(5)
Co - C ₂	203.8(5) - 207.1(5)	O - C ₁ - C ₅	127.4(5) - 128.8(5)
Co - C ₅	203.9(5) - 206.4(5)	C ₁ - C ₅ - C ₁₁	124.1(5) - 126.7(4)
Co - C ₃	197.9(5) - 201.5(5)	C ₂ - C ₃ - C ₁₇	125.8(5) - 128.0(5)
Co - C ₄	198.2(5) - 201.5(5)		
Co - C(Cp)	200.8(7) - 205.7(5)		
C ₁ - O	124.1(7) - 127.4(6)		

Die Co-(C₁, C₂, C₃, C₄, C₅)-Abstände (Tab. 5.2.7) sind vergleichbar mit denen in **8** (Tab. 5.2.6). Der Winkel zwischen der Ebene mit den Eckpunkten C₂, C₃, C₄ und C₅, und der Ebene mit den Atomen C₁, O, C₂ und C₅ liegt in den fünf Molekülen im Bereich zwischen 8.9 und 11.1 °. Die Winkel O-C₁-C₂ (126.3(5)-129.0(5) °) und O-C₁-C₅ (127.4(5)-128.8(5) °) sind relativ ähnlich, d. h. der Grundkörper des Cyclopentadienons ist im Kristall nicht verzerrt. Bei Betrachtung der Winkelpaare C₁-C₅-C₁₁ (124.1(5)-126.7(4) °) und C₂-C₃-C₁₇ (125.8(5)-128.0(5) °) fällt auf, daß C₁-C₅-C₁₁ etwas geringer ausfällt, was mit der Faltung der Cyclopentadienonebene zusammenhängen kann.

Die Betrachtung des unabhängigen Moleküls entlang einer Achse durch die Zentren der Systeme Cyclopentadien und Cyclopentadienon ergibt eine Verdrillung der Ebenen zueinander mit den Winkeln von 19 °, 30 ° und dreimal 33 °.

Röntgenkristallstrukturanalyse von (η -2, 5-ditert.-butylcyclopentadienon) (η^5 -cyclopentadienyl)cobalt **8a**

Aus einer tief orange gefärbten Lösung von **8a** in Pentan werden innerhalb von 2 Tagen bei RT durch kontinuierliche Diffusion des Lösungsmittels braune Einkristalle erhalten, die analog **9** vermessen werden.

8a kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) (Anhang 9.12). Die Bindungsverhältnisse in **8a** sind mit denen in **8** und **9** vergleichbar. Anstelle von Phenylresten sind die Substituenten hier tert.-Butylreste. Vier unabhängige Moleküle von **8a** liegen in einer kristallographisch unabhängigen Einheit der Elementarzelle vor. Für eines der vier unabhängigen Moleküle von **8a** wird folgende Struktur exemplarisch vorgestellt:

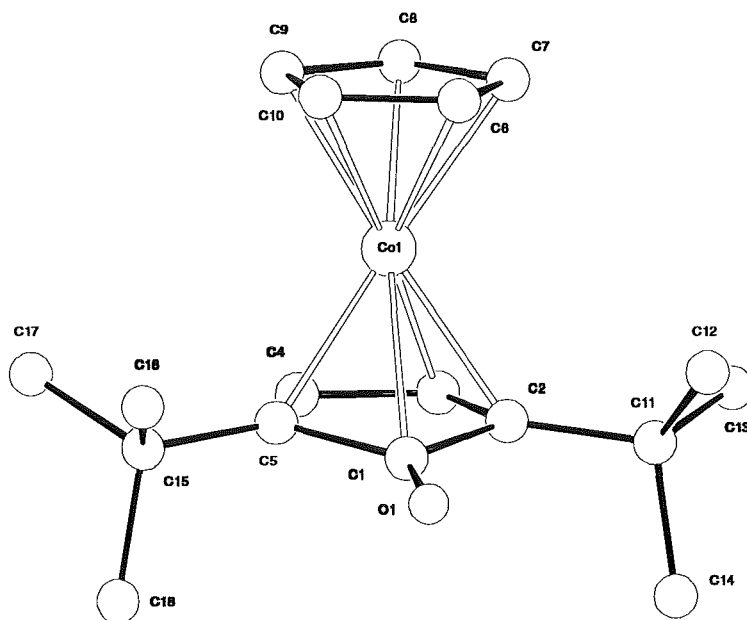


Abb. 5.2.5: Ansicht der Struktur eines exemplarischen Moleküls von **8a** im Kristall

Tab. 5.2.8: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von **8a**:

Bindungslängen [pm]		Winkel [°]	
Co - C ₁	227.3(5) - 228.8(5)	O - C ₁ - C ₂	126.8(4) - 128.0(4)
Co - C ₂	206.9(6) - 207.6(6)	O - C ₁ - C ₅	127.3(4) - 128.1(4)
Co - C ₅	207.4(5) - 207.9(5)		
Co - C ₃	198.6(6) - 199.5(6)	C ₁ - C ₂ - C ₁₁	123.6(4) - 124.7(4)
Co - C ₄	198.7(5) - 200.0(5)	C ₁ - C ₅ - C ₁₅	123.5(4) - 126.0(4)
Co - C(Cp)	203.5(6) - 206.9(6)	Co - C ₂ - C ₁₁	132.0(4) - 132.5(3)
		Co - C ₅ - C ₁₅	131.7(3) - 133.4(3)
C ₁ - O	123.9(6) - 126.5(6)		

Die Co-(C₁, C₂, C₃, C₄, C₅) - Abstände sind vergleichbar mit denen aus **8** und **9** (Tab. 5.2.6, 5.2.7 und 5.2.8). Der Winkel zwischen der Ebene mit den Eckpunkten C₂, C₃, C₄ und C₅ und der Ebene mit den Atomen C₁, O, C₂ und C₅ liegt in den vier Molekülen im Bereich zwischen 10.2 und 10.4 ° wie es auch in anderen Verbindungen dieses Typus mit Substituenten mit +I-Effekt beobachtet wurde [56]. Der Vergleich der Winkelpaare O-C₁-C₂ (126.8(4)-128.0(4) °) und O-C₁-C₅ (127.3(4)-128.1(4) °) zeigt, daß in allen vier unabhängigen Molekülen der Grundkörper des Cyclopentadienons symmetrisch bzgl. einer zur Butadieneinheit (C₂, C₃, C₄, C₅) vertikalen Ebene durch C₁ und O ist. Die Winkel C₁-C₂-C₁₁ (123.6(4)-124.7(4) °) und C₁-C₅-C₁₅ (123.5(4)-126.0(4) °) sind ähnlich. Gleiches gilt auch für die Winkel Co-C₂-C₁₁ und Co-C₅-C₁₅ (Tab. 5.2.8). Die tert.-Butylreste sind also symmetrisch bzgl. des Cyclopentadienyl-Cobalt-Cyclopentadienonrumpfes.

Die Betrachtung des unabhängigen Moleküls entlang einer Achse durch die Zentren der Systeme Cyclopentadien und Cyclopentadienon ergibt eine Verdrillung der Ebenen zueinander mit den Winkeln von 21 °, 23 ° und zweimal 22 °.

Röntgenkristallstrukturanalyse von (η -2, 4-ditert.-butylcyclopentadienon) (η^5 -cyclopentadienyl)cobalt **9a**

Aus einer tief gelb gefärbten Lösung von **9a** in Pentan werden innerhalb von 7 Tagen bei RT durch kontinuierliche Diffusion des Lösungsmittels gelb-braune Einkristalle erhalten, die analog **9** vermessen werden.

9a kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) (Anhang 9.12). Die Bindungsverhältnisse innerhalb eines Moleküls sind analog **8a** zu beschreiben, lediglich die Substitution am Cyclopentadienon unterscheidet sich. Die Elementarzelle enthält ein unabhängiges Molekül in der kristallographisch unabhängigen Einheit der Elementarzelle. Für dieses Molekül ergibt sich folgende Struktur **9a**:

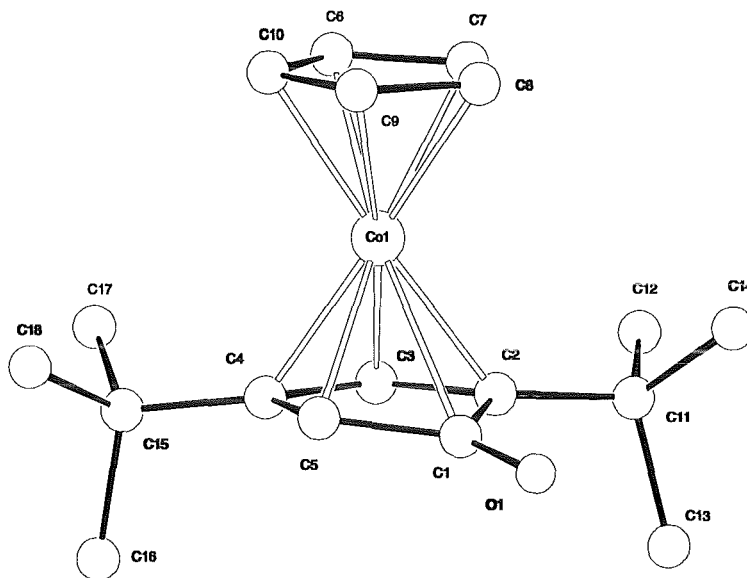


Abb. 5.2.6: Ansicht der Struktur von **9a** im Kristall

Tab. 5.2.9: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von **9a**:

Bindungslängen [pm]		Winkel [°]	
Co - C ₁	227.2(4)	O - C ₁ - C ₂	128.1(3)
Co - C ₂	205.7(3)	O - C ₁ - C ₅	127.4(3)
Co - C ₅	206.7(3)	C ₁ - C ₂ - C ₁₁	124.4(3)
Co - C ₃	198.5(3)	C ₅ - C ₄ - C ₁₅	126.6(3)
Co - C ₄	201.7(3)		
Co - C(Cp)	202.4(4) - 204.1(4)	Co - C ₂ - C ₁₁	132.2(2)
		Co - C ₄ - C ₁₅	132.4(2)
C ₁ - O	125.5(4)		

Die Abstände der Ebene des Cyclopentadienons zu der CpCo-Einheit sind mit denen in **8**, **9**, und **8a** vergleichbar (Tab. 5.2.6-5.2.9). Der Winkel zwischen der Ebene mit den Eckpunkten C₂, C₃, C₄ und C₅, und der Ebene mit den Atomen C₁, O, C₂ und C₅ beträgt 11.1 °. Der Vergleich der Winkelpaare O-C₁-C₂ (128.1(3) °) und O-C₁-C₅ (127.4(3) °) zeigt einen symmetrischen Aufbau des Grundkörpers des Cyclopentadienons bzgl. einer zur Butadieneinheit des Cyclopentadienons vertikalen Ebene durch die Atome C₁ und O. Bei Vergleich der Winkel C₁-C₂-C₁₁ (124.4(3) °) und C₅-C₄-C₁₅ (126.6(3) °) ist ein Unterschied von 2 ° festzustellen, der mit der Faltung der Cyclopentadienonebene begründet werden kann. Die vergleichende Betrachtung von Co-C₂-C₁₁ (132.2(2) °) und Co-C₄-C₁₅ (132.4(2) °) zeigt die Ähnlichkeit der Ausrichtung der tert.-Butylreste im Raum (Tab. 5.2.9).

Die Betrachtung des unabhängigen Moleküls entlang einer Achse durch die Zentren der Systeme Cyclopentadien und Cyclopentadienon ergibt eine Verdrillung der Ebenen zueinander mit dem Winkel von 20 °.

Vergleichende Betrachtung der vier Strukturen:

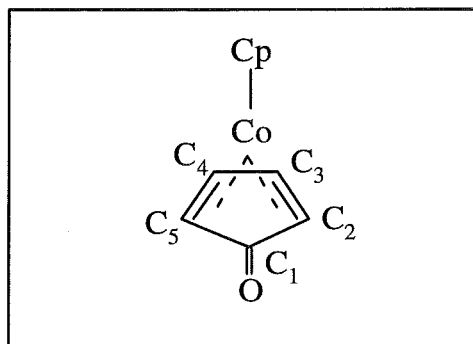


Abb. 5.2.7: Schematischer Aufbau von **8**, **9**, **8a** und **9a**

Bei genauer Betrachtung der Co-(C₁, C₂, C₃, C₄, und C₅)-Abstände fällt auf, daß in allen vier Strukturen ähnlicher Aufbau der Molekülstruktur vorliegt (Tab. 5.2.6-5.2.9, Abb. 5.2.3-5.2.6). Die Co-(C₂, C₅)-Abstände sind mit 204-207 pm im Vergleich zu den Co-(C₃, C₄)-Abständen mit 198-202 pm etwas länger (Tab. 5.2.6-5.2.9) [53-59]. Dadurch bedingt ist in allen vier Strukturen ein Winkel zwischen den Cyclopentadien- und den Butadieneinheiten der Cyclopentadienonebenen bis zu 3 ° beobachtet worden [55, 56].

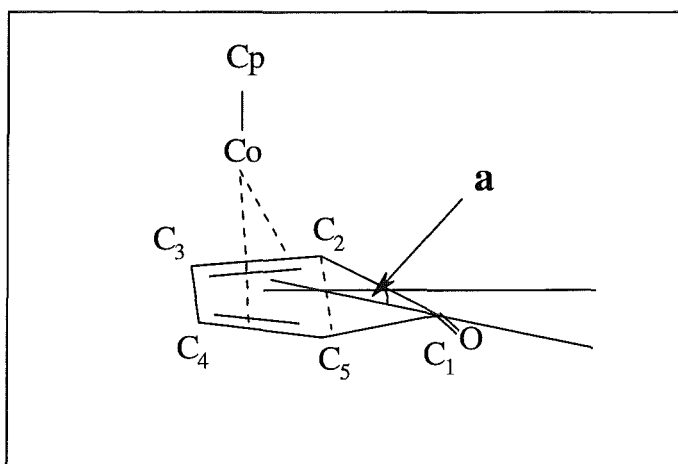


Abb. 5.2.8: Schematische Seitenansicht von Cyclopentadienyl-Cobalt-Cyclopentadienonen

In allen vier Strukturen liegt der Faltwinkel, d. h. der Winkel zwischen den zwei Ebenen, gebildet aus C_2, C_3, C_4 und C_5 und zum anderen aus C_2, C_5, C_1 , und O im Bereich von $8-11^\circ$ [55, 56]. In vergleichbaren Strukturen, in denen die Substituenten einen $-I$ -Effekt ausübten, wurden Faltwinkel bis zu 21° beobachtet [55]. Obwohl Phenylsysteme einen $-I$ -Effekt ausüben, werden hier nur Faltwinkel bis zu 11° festgestellt [53, 54]. Es wird davon ausgegangen, daß infolge von Hyperkonjugationseffekten der $-I$ -Effekt ausgeglichen wird und damit eine vergleichsweise geringe Faltung der Cyclopentadienonebene entsteht, wie sie auch im Falle mit tert.-Butylresten als Substituenten vorliegt [53, 54].

Das hier beschriebene Bindungsverhalten von Cyclopentadienon zum CpCo-Fragment ist auch in anderen Verbindungen dieses Types beobachtet worden [55-59].

5.2.1.4 Mechanistische Betrachtungen

Auf der Basis aller identifizierter und charakterisierter metallorganischen Verbindungen **3-10** bzw. **3a-10a** wird ein möglicher Reaktionsmechanismus aufgestellt (Abb. 5.2.9), der sowohl die Bildung von 1, 2, 4- und 1, 3, 5- substituierten Aromaten als auch die Bildung aller identifizierten metallorganischen Verbindungen **3-10** erklärt (Abb. 5.2.9):

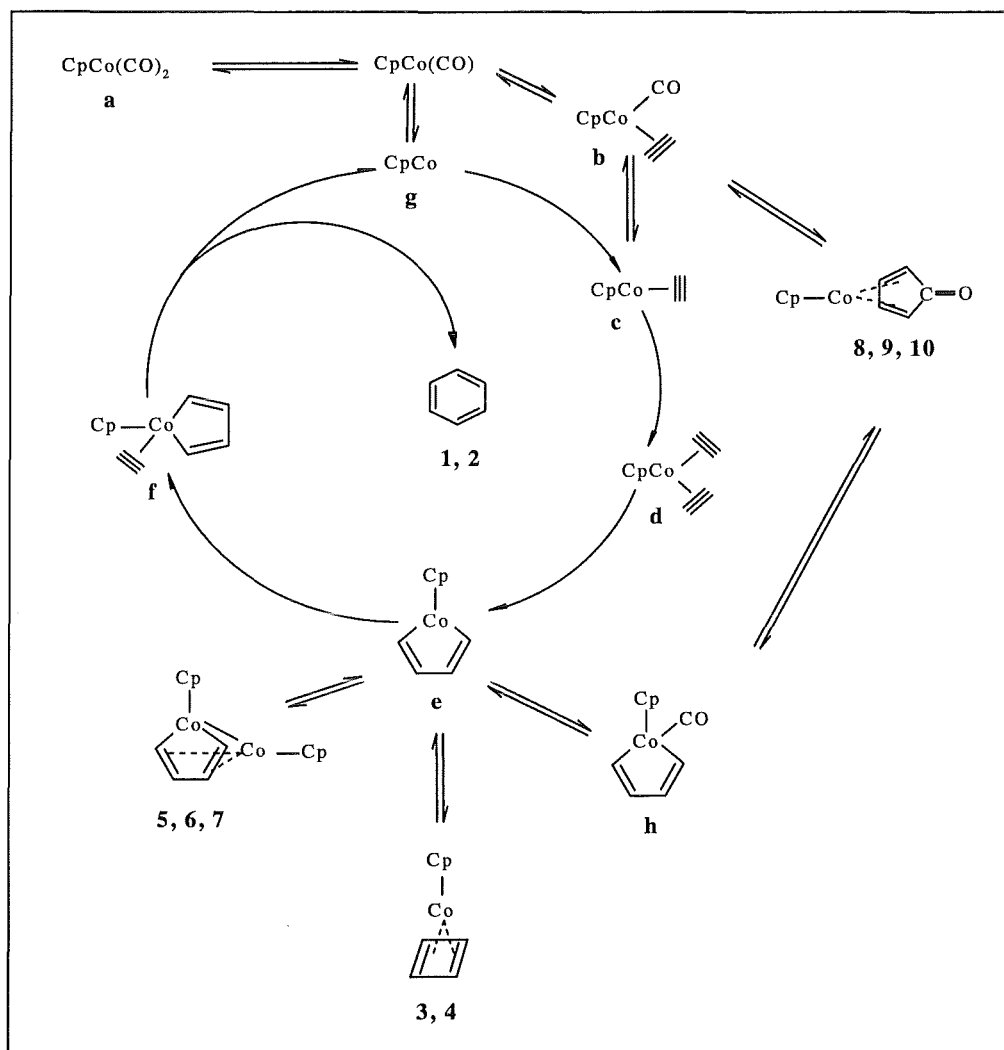


Abb. 5.2.9: Mechanismus der CpCo-katalysierten Trimerisierung von Acetylenen in SCW. In diesem Schaubild werden die organischen Substituenten zugunsten einer klaren Übersicht vernachlässigt.

CpCo(CO)₂ **a**, reagiert in SCW unter Abspaltung von Kohlenmonoxid. In Gegenwart von monosubstituierten Acetylenen kann **g** unter Koordination von ungesättigtem Substrat **c** bilden. **c** kann auch aus einer vorliegenden Spezies **b** gebildet werden. **c** reagiert unter weiterer Koordination von monosubstituiertem Acetylen unter Ausbildung von **d**, welches in oxidativer Addition **e** bildet (Abb. 5.2.9). **e** stellt ein Schlüsselintermediat des Mechanismus dar, welches unter Koordination von Acetylen die Bildung von **f**, als auch die Bildung der metallorganischen Produkte **3-10** ermöglicht. **e** reagiert z. B. in einer reduktiven Umlagerung zu **3** und **4**. Unter Koordination einer weiteren CpCo-Einheit kann **e** **5**, **6** und **7** bilden. Darüber hinaus kann **e** Kohlenmonoxid koordinativ binden und in einer Insertionsreaktion, verbunden mit einer reduktiven Umlagerung **8-10** bilden. **8-10** können auch in einer Reaktion von **b** mit weiterem Acetylen gebildet werden. (Abb. 5.2.9).

f reagiert in einer Insertionsreaktion, verbunden mit einer reduktiven Eliminierung unter Abspaltung eines Aromaten und Rückbildung der Spezies g, welche unter weiterer Koordination von Acetylenen einen erneuten Zyklus startet.

In diesem Mechanismus ist auch die Rückbildung des $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ enthalten. g reagiert mit Kohlenmonoxid, welches aufgrund der Reaktion unter Hochdruckbedingungen dem System nicht entweichen kann unter Bildung von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$. Aus diesem Grunde ist auch nach 2 h Reaktion in überkritischem Wasser $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in der Reaktionsmischung enthalten.

Bönnemann [60-62], *Vollhardt* [63-65] und *Yamazaki* [66] formulierten Mechanismen der Homogenkatalyse mit CpCo-Fragmenten in organischen Lösungsmitteln, die weitgehende Übereinstimmung mit dem hier beschriebenen (Abb. 5.2.9) zeigen.

Aus den bis zu diesem Zeitpunkt gewonnenen Erkenntnissen verhält sich überkritisches Wasser wie ein organisches Lösungsmittel, in dem eine metallkatalysierte Reaktion mit hohen Raum- und Zeit-Ausbeuten durchgeführt werden kann. Nach der Reaktion kann hier ein Produktgemisch entnommen werden, welches sowohl die organischen als auch die metallorganischen Produkte enthält; thermische Zersetzungsreaktionen oder hydrolytische Spaltungen der gebildeten Produkte werden nicht beobachtet.

SCW ist also ein geeignetes Lösungsmittel für die CpCo-katalysierte Trimerisierung von Acetylenen.

5.2.1.5 Beeinflussung der Reaktion durch äußere Parameter

Bei der CpCo-katalysierten Trimerisierung von Acetylenen (Kapitel 5.2.1.1) in SCW können verschiedene Parameter variiert werden, die einen Einfluß auf die Produktverteilung oder auf die Raum- und Zeit-Ausbeuten bewirken könnten. Im folgenden sind die Ergebnisse, die in Experimenten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erzielt werden, beschrieben und diskutiert.

a) Veränderung von Druck und Temperatur:

Reaktionen bei 693 K und 34 MPa ergeben nach 2 h in überkritischem Wasser vergleichbare Ergebnisse in Produktverteilung und Ausbeute wie in Kapitel 5.2.1.1 bei 653 K und 25 MPa. Bei 473 K und 4 MPa sind nach 2 h 40 % des eingesetzten Phenylacetylen umgesetzt, die restlichen 60 % liegen als unumgesetztes Edukt in der Reaktionsmischung vor. Unter diesen

Bedingungen ist der Energieeintrag vergleichsweise niedriger als bei 653 K und 25 MPa. Aufgrund der Mehrphasigkeit bei 473 K und 4 MPa und folglich schlechter Durchmischung des Reaktionsgemisches sind die Ausbeuten niedriger.

Diese Experimente zeigen deutlich, wie wichtig der überkritische Zustand der Mischung für hohe Umsätze ist. Die in Kapitel 3.3 vorgestellten Vorteile von überkritischem Wasser als Lösungsmittel für organische Reaktionen können bestätigt werden.

b) Variation der Reaktionszeit:

Es werden Reaktionen analog Kapitel 5.2.1.1 bei verschiedenen langen Reaktionszeiten durchgeführt. Die Ergebnisse bzgl. Ausbeute und Produktverteilung sind bei Experimenten nach 2, 4 und 6 h vergleichbar (Kapitel 5.2.1.1).

c) Zufügen von Kohlenmonoxid vor der Reaktion:

In 5.2.1.2 wurde gezeigt, daß auch nach 2 h Reaktion etwa 10 % des eingesetzten $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ zurückgewonnen werden können. Deshalb wird in die Reaktionsmischung analog Kapitel 5.2.1.2 (Verhältnis Edukt/Katalysator 2:1) vor der Heizphase ein sog. Vordruck an Kohlenmonoxid gegeben, der eventuell die Rückreaktion freier CpCo-Einheiten mit Kohlenmonoxid fördert (Abb. 5.2.10).

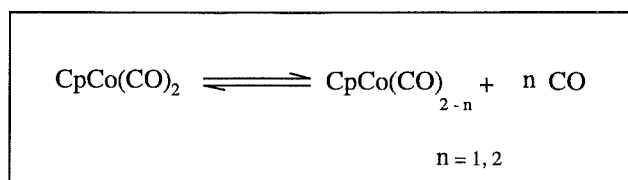


Abb. 5.2.10: Liganddissoziation und Ligandassoziation am CpCo-Fragment

Höhere Konzentrationen an Kohlenmonoxid können unter Umständen die Rückbildung des $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ verursachen. Hieraus kann eine Verringerung der Konzentration an CpCo-Einheiten in der Reaktionsmischung resultieren; was eine Verringerung der Ausbeute/Zeit an Aromaten zur Folge haben könnte.

Eine höhere Konzentration an Kohlenmonoxid vermag außerdem die Bildung von **8-10** zu unterstützen, so daß nach der Reaktion die Ausbeuten an **8-10** höher als in Kapitel 5.2.1.2 sein können (siehe auch Mechanismus Kapitel 5.2.1.4, Abb. 5.2.9).

Es werden die Ergebnisse aus Reaktionen mit einem Vordruck von 5 und 20 bar Kohlenmonoxid vorgestellt:

Experimente mit 5 bar Vordruck an Kohlenmonoxid:

Bei einem vor der Reaktion angelegten Vordruck von 5 bar an Kohlenmonoxid wird schon nach 30 min der nahezu vollständige Umsatz der Acetylene beobachtet. Die Aromaten liegen in einem Isomeren-Verhältnis analog Kapitel 5.2.1.1 vor. Alle metallorganischen Produkte 3-10 werden nach der Reaktion in der Produktmischung nachgewiesen. Vergleichsweise höhere Ausbeuten an $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ oder an 8-10 in der Produktmischung als in der in Kapitel 5.2.1.2 vorgestellten Reaktion, ohne Zugabe von Kohlenmonoxid werden nicht festgestellt (Kapitel 5.2.1.2, Tab. 5.2.3, 5.2.4). Durch Anlegen eines geringen Vordruckes an Kohlenmonoxid erhöhen sich die Umsätze pro Zeit. Es wird davon ausgegangen, daß sich in der Mischung ein größerer Anteil einer metallorganischen Spezies bildet, die für die Katalyse der Trimerisierung besonders gut geeignet ist.

Experimente mit 20 bar Vordruck an Kohlenmonoxid:

Bei einem Vordruck von 20 bar an Kohlenmonoxid sind nach 30 min ebenfalls mehr als 95 % des Eduktes umgesetzt. Außerdem wird die Bildung von Nebenprodukten beobachtet, die durch die Zersetzung des CpCo -Fragmentes entstanden sind. Neben den Aromaten sind in den Produktmischungen Anteile von Cyclopentadien und dem Dimeren von Pentadien enthalten.

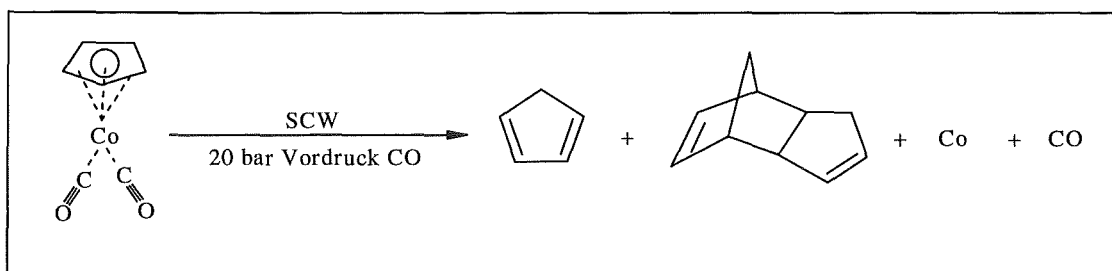


Abb. 5.2.11: Zersetzung von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in überkritischem Wasser bei Experimenten unter 20 bar Vordruck an Kohlenmonoxid

Darüber hinaus wird Cyclopentylmethanal analysiert (Kapitel 9.5). Dieses Produkt kann als Reaktionsprodukt einer möglichen Hydroformylierung und anschließender Hydrierung des Cyclopentadiens interpretiert werden (siehe Kapitel 5.3 und 5.4) [87-89].

Die Bildung von Cyclopentylmethanal kann als Folge einer Reaktion im $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ beschrieben werden, in der eine Formyleinheit "CHO" auf den Cyclopentadienring unter

gleichzeitiger Hydrierung übertragen wird. Nach der Reaktion wird kein $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ zurückgewonnen. Der Komplex ist also unter Zugabe von 20 bar Vordruck an Kohlenmonoxid in überkritischem Wasser instabil. Durch hohe Aktivitäten an Kohlenmonoxid werden die Cp-Liganden am Cobalt verdrängt. Da eventuell gebildete Metallcarbonyle nicht auf Dauer in SCW stabil sind, werden nach der Reaktion neben den organischen Produkten ein stahlgrauer, metallischer Rückstand isoliert, der keine organischen Reste gebunden enthält. Es liegt metallisches Cobalt vor.

Eine Analyse der Gasphase nach der Reaktion ergibt neben Kohlenmonoxid auch Anteile an Kohlendioxid und Wasserstoff. Diese Produkte deuten auf die Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR) hin (Kapitel 5.3, Kapitel 6.5.1.3, Tab. 6.1). Durch die vergleichsweise hohen Aktivitäten an Kohlenmonoxid ist unter Zusatz von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ die Reaktion von Wasser mit Kohlenmonoxid unter Ausbildung von Wasserstoff und Kohlendioxid von Bedeutung. Da in der Reaktionsmischung Kohlenmonoxid und Wasserstoff in der Mischung vorhanden sind, ist die Bildung von Cyclopentylmethanal aus dem abgespaltenem Cyclopentadien möglich. Diese Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß in SCW in gezielten Reaktionen Hydroformylierungen durchgeführt werden können (Kapitel 5.4).

Ein bei der Reaktion vorhandener höherer Kohlenmonoxidvordruck hat großen Einfluß auf die Reaktion. Während bei einem Vordruck von 5 bar lediglich die Raum- und Zeit-Ausbeuten erhöht wurden, tritt bei einem Vordruck von 20 bar zusätzlich die Zersetzung der metallorganischen Verbindungen, verbunden mit Folgereaktionen ein (Kapitel 5.3 und 5.4).

5.2.1.6 Reaktion von Phenylacetylen unter Zusatz von (η -2, 5-diphenyl-cyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt **8 in SCW**

In Kapitel 5.2.1.2 und 5.2.1.3 wird die Identifizierung der metallorganischen Verbindungen **3-10** in der Produktmischung der CpCo-katalysierten Trimerisierung beschrieben. Diese Verbindungen haben sich gegen Temperatur und Druck als stabil erwiesen. Es ist nun von Interesse, ob diese Verbindungen in weiteren Umsetzungen katalytische Aktivität zeigen. Es soll untersucht werden, ob **8** mit monosubstituierten Acetylenen in überkritischem Wasser reagiert und in Form einer aktiven Spezies die Trimerisierung der Acetylene katalysiert.

Der Reaktor wird mit 0.25 ml (0.24 g, 2.4 mmol) Phenylacetylen und 0.024 g (0.07 mmol) (η -2, 5-diphenyl-cyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt **8** (Edukt/Katalysator 35:1) und 3.96 ml H₂O gefüllt. Die Umsetzung erfolgt bei 653 K und 25 MPa während 2 h.

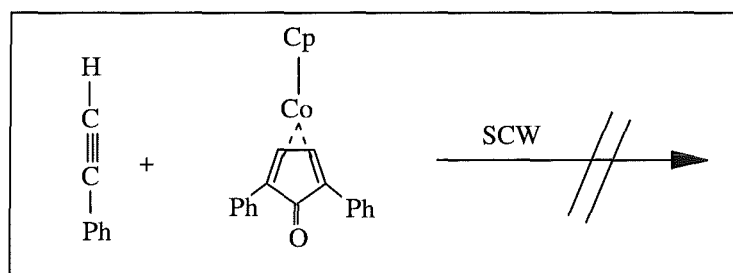


Abb. 5.2.12: Versuch der Umsetzung von Phenylacetylen mit **8** in überkritischem Wasser

Nach der Reaktion wird die Wasser-Produktmischung mit insgesamt 10 ml Methylenchlorid extrahiert und der organische Extrakt mit GC und GC-MS untersucht. Sowohl Phenylacetylen als auch **8** können nach der Reaktion quantitativ zurückgewonnen werden. Es findet keine Reaktion statt. **8** ist in überkritischem Wasser so stabil und reaktionsträge, daß es mit Acetylenen nicht reagiert. **8** ist als Ausgangsverbindung zur Katalyse der Cyclotrimerisierung von Acetylenen in überkritischem Wasser nicht geeignet.

5.2.2 Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen unter Zusatz von CpCo(η^4 -H₂C=CH-CH=CH₂) in SCW

Im Vergleich zu den katalytischen Experimenten in 5.2.1 wird die Trimerisierung mit einem in überkritischem Wasser instabilem Metallorganyl, CpCo(η^4 -H₂C=CH-CH=CH₂) [67-69, 121-122] (Kapitel 5.1.3) untersucht.

In Kapitel 5.2.1 konnte im Fall der Cyclotrimerisierung mit CpCo(CO)₂ als metallorganischem Zusatz gezeigt werden, daß Katalyse unter Einsatz metallorganischer Verbindungen in SCW möglich ist. Ob dies jedoch auch für andere CpCo-Komplexe gilt, muß geprüft werden. Obwohl in Kapitel 5.1.3 gezeigt wurde, daß CpCo(η^4 -H₂C=CH-CH=CH₂) in überkritischem Wasser instabil ist, wird trotzdem versucht, CpCo(η^4 -H₂C=CH-CH=CH₂) mit monosubstituierten Acetylenen in SCW umzusetzen.

Dazu wird die Reaktion analog Kapitel 5.2.1.2 durchgeführt. Mit einem Edukt/CpCo(η^4 -H₂C=CH-CH=CH₂)-Verhältnis von 2:1 werden im Reaktor 0.22 g (1 mmol) CpCo(η^4 -H₂C=CH-CH=CH₂) vorgelegt und Phenylacetylen und Wasser analog Kapitel 5.2.1.2

zugefügt. Auch hier wird die Reaktion über 2 h bei 653 K und 25 MPa durchgeführt. Anschließend wird aufgearbeitet und mit GC-MS untersucht.

5.2.2.1 Charakterisierung und Quantifizierung der organischen Produkte

In Gegenwart monosubstituierter Acetylene katalysieren die durch Zersetzung von $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ entstehenden CpCo-Fragmente überraschenderweise die Trimerisierung von monosubstituierten Acetylenen in SCW. Nach der Hochdruckreaktion sind die 1, 2, 4- und 1, 3, 5-substituierten Aromaten in einem Isomerenverhältnis analog Kapitel 5.2.1.1 in der Produktmischung enthalten. Das Verhältnis von 1, 2, 4- zu 1, 3, 5- substituierten Aromaten entspricht dem, wie es in organischen Lösungsmitteln bei den Reaktionen von Phenylacetylen mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ erzielt wurde [48]. In Gegenwart von Phenylacetylen reagiert $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ analog $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ unter Katalyse der Trimerisierung des Phenylacetylen. Das von $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ während der Reaktion freigesetzte Butadien reagiert unselektiv zu C_8 -, C_{12} - und C_{16} - Produkten.

5.2.2.2 Charakterisierung der metallorganischen Produkte

In der Produktmischung werden die metallorganischen Komplexe 3-7 nachgewiesen. 8-10 sind in der Produktmischung nicht enthalten, da das für deren Bildung nötige Kohlenmonoxid nicht in der Mischung zur Verfügung steht. Eine Quantifizierung der metallorganischen Produkte wird hier nicht durchgeführt. Nach der Reaktion wird analog Kapitel 5.1.3 kein unreaktiertes $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ zurückgewonnen. Sämtliche CpCo-Fragmente werden während der Reaktion in Form von CpCo-Komplexen gebunden. Mit diesem Experiment wird gezeigt, daß CpCo-Fragmente in SCW stabil sind, wenn sie während der Katalyse durch entsprechende Liganden als metallorganisches Produkt stabilisiert werden.

5.2.2.3 Einfluß von Kohlenmonoxid-Vordruck auf die Reaktion von $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ mit Phenylacetylen in SCW

Analog den Untersuchungen in Kapitel 5.2.1.5 wird die Reaktion aus 5.2.2 unter Kohlenmonoxid-Vordruck untersucht, um das Verhalten von $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ in

überkritischem Wasser im Vergleich mit dem von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ zu betrachten. Es ist von Interesse, ob Reaktionen mit dem Kohlenmonoxid in der Mischung unter Ausbildung organischer oder metallorganischer Verbindungen möglich sind. Dazu wird die in Kapitel 5.2.2 beschriebene Reaktion unter Zugabe von Kohlenmonoxid in die Reaktionsmischung durchgeführt. Es werden Ergebnisse der Reaktion unter 5 bar und 20 bar Vordruck vorgestellt:

a) Experimente unter 5 bar Vordruck an Kohlenmonoxid:

Die Mischung nach der Reaktion unter 5 bar Vordruck enthält neben aus Butadien gebildeten C_8 -, C_{12} - und C_{16} -Produkten die 1, 2, 4- und 1, 3, 5-substituierten Aromaten in einem Verhältnis, wie sie bei der Trimerisierung von Phenylacetylen in SCW ohne Vordruck unter Zusatz von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ gebildet werden (Kapitel 5.2.1.1) [48]. Auch hier wird nach 30 min der nahezu quantitative Umsatz des Phenylacetylen festgestellt analog den Experimenten mit 5 bar Vordruck an Kohlenmonoxid und $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ als metallorganisches Reagenz (Kapitel 5.2.1.5).

Neben den erwarteten metallorganischen Produkten 3-7 werden in der Mischung die Produkte 8-10 nachgewiesen. Durch Reaktion von CpCo-Fragmenten mit dem Kohlenmonoxid in der Mischung wird die Cyclotrimerisierung durch eine CpCo-Spezies katalysiert, die sowohl mit monosubstituierten Acetylenen als auch mit Kohlenmonoxid reagiert; folglich werden die Cyclopentadienyl-Cobalt-Cyclopentadienonkomplexe 8-10 gebildet. D. h., $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ reagiert in überkritischem Wasser unter gleichzeitiger Koordination von monosubstituierten Acetylenen und Kohlenmonoxid. Wie das $\text{CpCo}(\text{CO})_2$, so bildet auch $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ in SCW eine Spezies, die die Cyclotrimerisierung von Acetylenen katalysiert. In gleichzeitiger Gegenwart von Kohlenmonoxid bilden beide Verbindungen in Reaktion mit monosubstituierten Acetylenen, hier speziell Phenylacetylen die metallorganischen Komplexe 3-10. Nach der Abspaltung des Butadiens reagieren die gebildeten CpCo-Fragmente analog dem Mechanismus in Kapitel 5.2.1.4.

Bemerkenswert ist die Analyse von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in der Produktmischung (Kapitel 9.10). Diese Entdeckung belegt eindeutig die Reaktion von $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ mit Kohlenmonoxid in SCW unter Ausbildung von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$.

b) Experimente mit 20 bar Vordruck an Kohlenmonoxid:

Bei einem Vordruck von 20 bar wird nach 30 min analog Kapitel 5.2.1.5 neben Umsätzen des Eduktes von mehr als 95 % die Bildung von Nebenprodukten beobachtet, die durch die

Zersetzung des CpCo-Fragmentes entstanden sind. Im Produktgemisch sind zusätzlich Cyclopentadien, das Dimere von Cyclopentadien und Cyclopentylmethanal enthalten (Kapitel 5.2.1.5, Anhang 9.5). Weiterhin werden die C₈-C₁₂- und C₁₆-Produkte nachgewiesen, die durch Oligomerisierung von Butadien gebildet werden. Wie erwartet, wird kein unzersetztes CpCo(η^4 -H₂C=CH-CH=CH₂) zurückgewonnen. Neben den organischen Produkten wird ein stahlgrauer, metallischer Rückstand isoliert, der keine organischen Reste gebunden enthält, die IR-aktiv sind.

Eine Analyse der Gasphase nach der Reaktion ergibt neben Kohlenmonoxid auch Anteile an Kohlendioxid und Wasserstoff. Diese Produkte deuten auf die Wassergas-Shift-Reaktion analog Kapitel 5.2.1.5 (WGSR) hin (siehe Kapitel 5.3, Kapitel 6.5.1.3, Tab. 6.2).

Die Bildung von Cyclopentylmethanal deutet auf eine Hydroformylierung mit anschließender Hydrierung des am Cobalt gebundenen Cyclopentadiens hin. Der für diese Reaktion benötigte Wasserstoff wird in der unter diesen Bedingungen möglichen WGSR gebildet (Kapitel 5.3, Kapitel 6.5.1.3, Tab. 6.2). Diese Ergebnisse bestätigen die Überlegung, daß Hydroformylierungsexperimente in überkritischem Wasser durchgeführt werden können (Kapitel 5.4).

Ein bei der Reaktion vorhandener höherer Kohlenmonoxidvordruck hat großen Einfluß auf die Reaktion. Während bei einem Vordruck von 5 bar lediglich die Raum- und Zeit- Ausbeuten erhöht werden, tritt bei einem Vordruck von 20 bar zusätzlich die Zersetzung der metallorganischen Verbindungen, verbunden mit Folgereaktionen ein (Kapitel 5.2.1.5, 5.3 und 5.4).

5.3 Die Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR) in SCW und ihre Folgen

In der Gasphase der Reaktion unter 20 bar Vordruck an Kohlenmonoxid in Kapitel 5.2.1.5, bzw. 5.2.2.3 ist neben Kohlenmonoxid auch Wasserstoff und Kohlendioxid analysiert worden (Kapitel 6.5.1.3, Tab. 6.1, 6.2). In diesem Fall ist die sog. Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR) [70-78] abgelaufen, die unter Zusatz von Metallcarbonylen beobachtet wurde. Diese Reaktion ist auch unter vergleichsweise milden Bedingungen unter Zusatz von Metallcarbonylen katalysiert worden. Ru₃(CO)₁₂ z. B., wurde in einer basischen, wäßrigen Lösung von

Ethoxyethanol bei 373 K und unter Kohlenmonoxid ($p_{\text{CO}} = 91 \text{ kPa}$) zur Katalyse der WGSR aktiviert [71].

Bei der WGSR geht es um folgende Reaktion (Abb. 5.3.1):

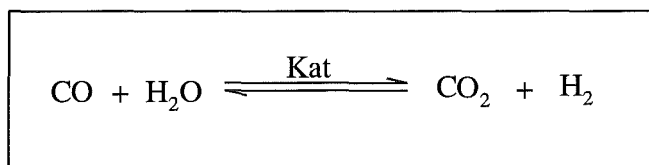


Abb. 5.3.1: Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR), katalysiert in Wasser durch Metallcarbonyle

Als Katalysator der Reaktion (Abb. 5.3.1) wurden jeweils Hydridmetallcarbonyle diskutiert, die in der Reaktion mit Wasser gebildet werden [79-85]. In der Reaktion von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ bzw. $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ mit Phenylacetylen unter 20 bar Vordruck an Kohlenmonoxid in überkritischem Wasser (Kapitel 5.2.1.5, 5.2.2.3) ist die Zersetzung von CpCo-Komplexen festgestellt worden. In Gegenwart von Kohlenmonoxid katalysiert eine metallorganische Spezies in Wasser die WGSR [79-85]. Ford und Rinker untersuchten die WGSR in alkalischen Lösungen bei 373 K unter Zusatz von Metallcarbonylen [73] und diskutierten für diese Reaktion einen Mechanismus (Abb. 5.3.2), in dem Hydridmetallkomplexe als Intermediate eine wichtige Bedeutung haben.

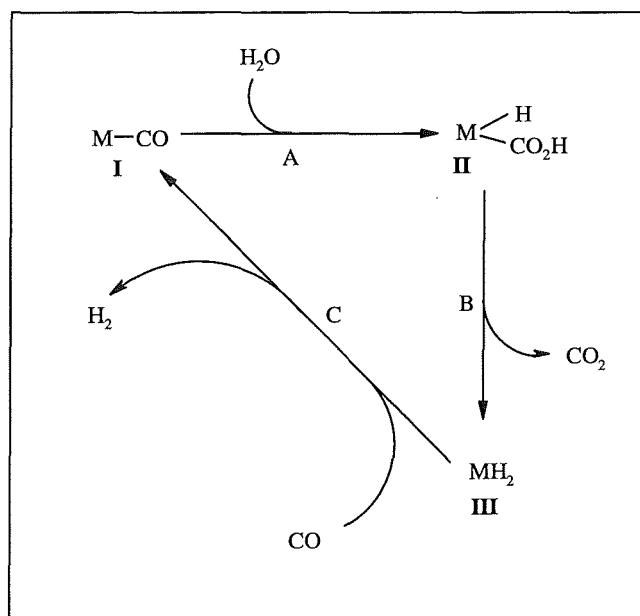


Abb. 5.3.1: Möglicher Mechanismus der WGSR in überkritischem Wasser

Im ersten Schritt reagieren Metallcarbonyle **I** mit Wasser in einer oxidativen Addition unter Ausbildung einer Spezies **II**, welche unter Abspaltung von Kohlendioxid ein Metallhydrid **III**

bildet. MH_2 **III** spaltet in einer reduktiven Eliminierung Wasserstoff ab und Metallcarbonyl **I** wird zurückgebildet, welches als Ausgangskomplex zu weiteren Reaktionen mit Wasser fähig ist (Abb. 5.2.3) [73].

Mit dem von *Ford* und *Rinker* diskutierten Mechanismus (Abb. 5.2.3) [73] kann auch in Kapitel 5.2.1.5 bzw. 5.2.2.3 die Bildung von Wasserstoff und Kohlendioxid in SCW erklärt werden.

Vergleichende Experimente, in denen Kohlenmonoxid in überkritischem Wasser in Abwesenheit von Metallcarbonylen umgesetzt werden soll, ergeben in der Gasphase weder Wasserstoff noch Kohlendioxid. Dieses Ergebnis beweist eindeutig den Einfluß von Metallcarbonylen auf die WGSR in SCW.

5.4 Hydroformylierungsreaktionen in SCW

In Kapitel 5.2.1.5 und in 5.2.2.3 wurde festgestellt, daß in überkritischem Wasser bei entsprechend hohen Konzentrationen an Kohlenmonoxid neben C-C-Verknüpfungen auch Hydrierungen erfolgen (Bildung von Cyclopentylmethanal). Deshalb werden Versuche zur Hydroformylierung in SCW durchgeführt, in denen unter konventionellen Bedingungen ungesättigte Substrate mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Ausbildung eines Gemisches n-ständiger und verzweigter Aldehyde und Alkohole reagieren (Abb. 5.4.1):

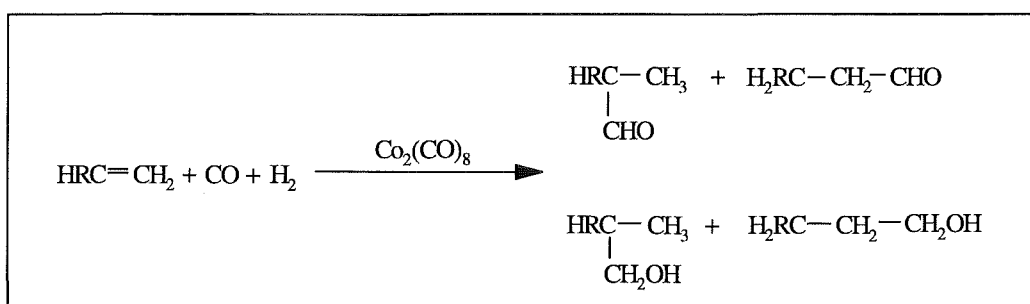


Abb. 5.4.1: Produkte der Hydroformylierung von Alkenen unter Bildung von verzweigten und n-ständigen Aldehyden und Alkoholen

Die "Oxosynthese" (Hydroformylierung) wurde 1938 von *Roelen* bei der Ruhrchemie in Oberhausen-Holteln entdeckt (Abb. 5.4.1) [86-88]. Seitdem nahm ihre Bedeutung für die industrielle Herstellung von Aldehyden und ihren Folgeprodukten stetig zu [89-97]. Die Jahresproduktion an Aldehyden in der Industrie betrug 1995 6×10^6 t [92].

Unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wird in organischem Lösungsmittel in Gegenwart von Wasserstoff Hydridotetracarbonylcobalt $\text{HCo}(\text{CO})_4$ gebildet, welches in Form einer Spezies $\text{HCo}(\text{CO})_3$ die Reaktion von Alken mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Wasserstoff unter Ausbildung von Aldehyden katalysiert [93-97]. Diese Spezies katalysiert ebenfalls die Hydrierung der Aldehyde zum Alkohol, die Isomerisierung und die Hydrierung der Alkene [79].

Seit ihrer Entdeckung 1938 wird durch Variation der Parameter Druck, Temperatur, durch Einsatz verschiedener Katalysatoren und Lösungsmittel versucht, die Selektivität der Reaktion zu steuern, um eine Erhöhung des n-/iso-Verhältnisses und die Rückgewinnung des Katalysators zu erzielen [92-97].

Bisher ist nicht über Hydroformylierungen in überkritischem Wasser berichtet worden. Da jedoch gerade in jüngerer Zeit Hydroformylierungen in überkritischen Medien aufgrund der guten Löslichkeit von flüssigen und gasförmigen Edukten durchgeführt werden [36-39], ist eine vergleichende Durchführung in SCW von großem Interesse.

Dazu wird in der 5 ml-Batchapparatur eine definierte Menge an festem Metallcarbonyl im Reaktor vorgelegt (Kapitel 6.5.2.1). Anschließend werden Wasser, das ungesättigte Substrat, der Wasserstoff und das Kohlenmonoxid in der jeweiligen Menge zudosiert, so daß nach dem Aufheizen auf 653 K ein Druck von 25 MPa erreicht wird (Kapitel 6.5.2.2). Die Reaktionszeiten betragen 30 min, in ausgewählten Experimenten bis zu 18 h. Nach Abkühlung wird die Gasphase in ein evakuiertes Glasgefäß entspannt und mit GC untersucht. Die Aufarbeitung der flüssigen Produktmischung erfolgt durch Extraktion der organischen Produkte mit 10 ml n-Pentan. Der Pentanextrakt wird mittels GC-MS und GC untersucht, feste Katalysatorrückstände werden von der wäßrigen und der organischen Phase abgetrennt und mit IR-Spektroskopie (Kapitel 6.3.3) untersucht (Kapitel 5.4.1, 5.4.2, 5.4.4, 5.4.7, 5.4.8, 5.4.9).

5.4.1 Hydroformylierung von Propen unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Propen soll in Hydroformylierungen eingesetzt werden, um zunächst einmal zu prüfen, ob diese Reaktion in SCW unter Co-Katalyse durchgeführt werden kann. Mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Katalysatorvorstufe soll in überkritischem Wasser die Hydroformylierung bei 653 K und 25 MPa innerhalb von 30 min erzielt werden. Es soll untersucht werden, ob eine Mischung aus Alken, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in SCW unter Co-Katalyse in einer Hydroformylierung reagiert.

Zur Hydroformylierung von Propen werden zu 0.115 mmol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 2.5 ml Wasser gegeben und der Reaktor verschlossen. Der Reaktor wird bis zu einem Druck von 18 bar mit Propen, bis zu 25 bar mit Wasserstoff und dann bis zum Druck von 35 bar mit Kohlenmonoxid gefüllt (Kapitel 6.5.2.1, 6.5.2.2). Anschließend wird bis zu einer Temperatur von 653 K geheizt. Aufgrund der gewählten Befüllung stellt sich ein Druck von 25 MPa ein. Nach 30 min wird das Experiment beendet, der Reaktor auf RT abgekühlt.

Unter den Bedingungen der Hydroformylierung wird Propen in SCW unter Bildung von geradkettigen und verzweigten Butyraldehyden und Butyralkoholen umgesetzt (Abb. 5.4.2).

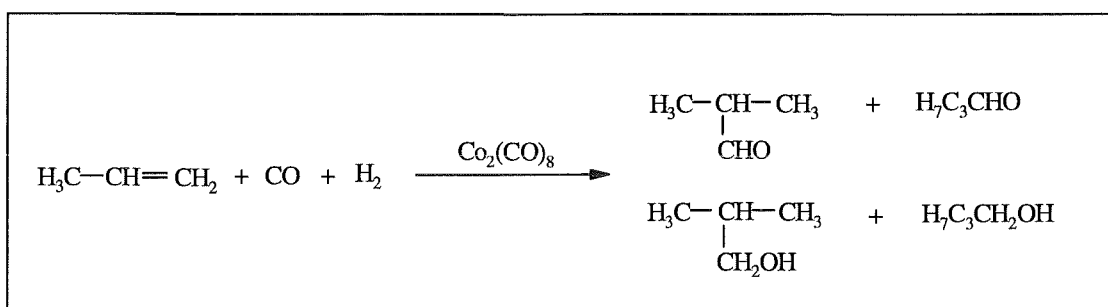


Abb. 5.4.2: Hydroformylierung von Propen unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in SCW

Es bildet sich ein Gemisch aus verzweigten und unverzweigten C_4 -Aldehyden und Alkoholen (Anhang 9.6, Produktverteilung siehe Kapitel 6.5.2.4, Tab. 6.5). Als Katalysatorrückstand wird ein stahlgraues Pulver isoliert, welches weder in der wäßrigen, noch in der organischen Phase löslich ist und keine organischen Reste gebunden enthält. Es handelt sich um metallisches Cobalt.

Da bei der Analyse der gasförmigen Produktphase mehr Wasserstoff dem Reaktor entnommen wird, als vor der Reaktion hinzugefügt (Kapitel 6.5.2.3, Tab. 6.3), liegt der Schluß nahe, daß bei der Hydroformylierung in SCW unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ die WGS (Kapitel 5.3) katalysiert wird. Dieser Effekt wurde auch bei der Zersetzung von CpCo-Komplexen in SCW in Gegenwart hoher Aktivitäten an Kohlenmonoxid beobachtet (Kapitel 5.2.1.5, 5.2.2.3).

Dieser Effekt ist für die Hydroformylierungen in SCW von großer Bedeutung. Es können in SCW Aldehyde und Alkohole aus ungesättigten Substraten hergestellt werden, ohne vor der Reaktion Wasserstoff in den Reaktor zu dosieren. Es genügt, den Reaktor mit Alken, Wasser, Metallcarbonyl und Kohlenmonoxid zu füllen. Der Wasserstoff wird während der Reaktion in SCW, in der WGS in situ hergestellt. Diesen Effekt beobachtete auch *Reppe*, der durch Einpressen von Ethylen in eine wäßrig-alkalische Lösung von Eisencarbonylwasserstoff $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2]$ bei etwa 373 K die Bildung von n-Propanol, höhersiedenden Alkoholen und

organischen Säuren beobachtete [98]. Der Eisencarbonylwasserstoff hat sich in dem von *Reppe* durchgeführten Experiment aus Eisenpentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in der alkalischen, wäßrigen Lösung gebildet. Wurde den Reaktionsmischungen gleichzeitig Kohlenmonoxid zugefügt, so konnte die WGSR beobachtet werden, in der das Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid konvertiert wurde und aus dem Wasser der Wasserstoff gewonnen wurde [98]. Dieser Effekt konnte auch unter Zusatz anderer Übergangsmetallcarbonyle beobachtet werden [70, 71, 99-101].

Versuche, Propen ohne Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu hydroformylieren, schlugen fehl. Ohne Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden in vergleichbaren Ansätzen keine Hydroformylierungen und keine WGSR beobachtet.

5.4.2 Hydroformylierung von Cyclohexen unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Im Vergleich zu der Hydroformylierung von Propen wird Cyclohexen als Edukt eingesetzt, da die entstehenden C_7 -Produkte einen niedrigeren Dampfdruck als die C_4 -Aldehyde und Alkohole haben und deshalb die Quantifizierung der Produkte vergleichsweise einfach ist. Außerdem ist Cyclohexen als Edukt interessant, weil nur ein einziger Aldehyd und ein einziger Alkohol gebildet werden kann. Aufgrund der cyclischen Symmetrie werden keine n- oder iso-Produkte gebildet (Abb. 5.4.3).

Zur Hydroformylierung von Cyclohexen werden zu 0.25 ml (0.2 g, 2.4 mmol) Cyclohexen 0.115 mmol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 2.5-3.0 ml Wasser gegeben, dann bis zu einem definierten Druck (Tab. 5.4.1) mit Wasserstoff und anschließend mit Kohlenmonoxid gefüllt. Die Umsetzung erfolgt bei 653 K und 25 MPa innerhalb 30 min. In einigen Experimenten wird auf die Zugabe von Wasserstoff verzichtet, um die Hydroformylierung mit in situ erzeugtem Wasserstoff detailliert zu untersuchen (Tab. 5.4.1).

Neben einem Gemisch aus Cyclohexylmethanal und Cyclohexylmethanol (Abb. 5.4.3) wird die Bildung von Cyclohexan beobachtet wie in Tab 5.4.1 dargestellt (Anhang 9.7):

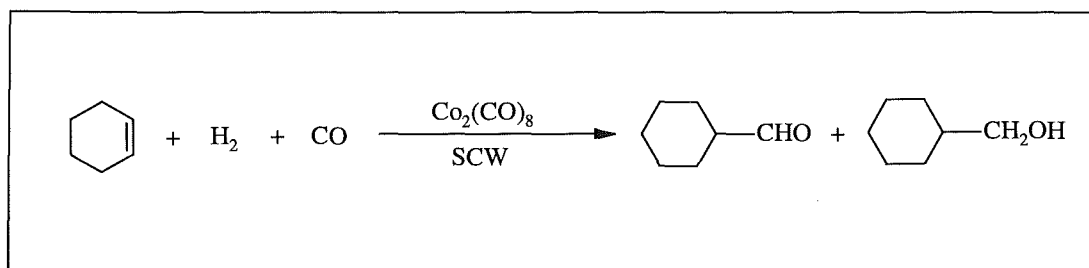


Abb. 5.4.3: Hydroformylierung von Cyclohexen in SCW unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Je nach Menge des Eduktes und des Katalysators sowie der Partialdrücke von Wasserstoff und Kohlenmonoxid variieren die Ausbeuten (Tab. 5.4.1).

Tab. 5.4.1: Umsatz von Cyclohexen mit CO und H₂ unter Zusatz von Co₂(CO)₈ in SCW

Exp Nr.	Metall-carbonyl (mmol)	p(H ₂) (bar)	P(CO) (bar)	Umsatz % Cyclohexen	Ausbeute % Cyclohexan ⁽¹⁾	Ausbeute % ⁽¹⁾	
						C ₇ -Aldehyd	C ₇ -Alkohol
1	0.115	0	45	31	8	48	42
2	0.115	0	35	33	7	58	33
3	0.115	0	10	36	6	75	17
4	0.115	0	5	40	4	84	10
5	0.115	0	0	11	0	93	7
6	0.115	25	35	43	4	78	16
7	0.0115	0	5	1.5	0	66	33
8	0.0115	25	35	5	0	58	42
9	0	25	35	0	0	0	0

(1) Die Ausbeuten sind normiert auf die gesamte Umsatzmenge des Cyclohexens; 1-5 % des umgesetzten Cyclohexens reagieren zu nicht näher identifizierten Produkten.

In Abhängigkeit der in der Tabelle angegebenen Parameter (Einsatzmenge an Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff und Menge des Metallcarbonyls) ist die Sensibilität der Reaktion dargestellt. In Experiment 1-5 ist die Abhängigkeit der Reaktion von der zugeführten Menge an Kohlenmonoxid beschrieben. In allen diesen Experimenten wird der Wasserstoff in situ, d. h. in der in Kapitel 5.3 vorgestellten WGS hergestell und direkt in der Hydroformylierung und Hydrierung umgesetzt. Der Umsatz an Cyclohexen ist in Experiment 4 am höchsten, da unter diesen Bedingungen ein für Hydroformylierungen optimales Synthesegasgemisch vorzuliegen scheint. Mit sinkenden Aktivitäten an Kohlenmonoxid (Exp 1-5), sinkt auch der Anteil an Cyclohexan im Produktgemisch. D. h. unter hohen Aktivitäten an Kohlenmonoxid wird die Hydrierung der Alkene gefördert (Kapitel 5.4.3). In Exp. 5 wird zur Hydroformylierung nur das Kohlenmonoxid eingesetzt, welches bei der Reaktion von Co₂(CO)₈ in überkritischem

Wasser frei wird (Kapitel 5.4.3). Deshalb sind die Umsätze entsprechend gering. Der höchste Umsatz an Cyclohexen wird in Exp. 6 erzielt, da sowohl Wasserstoff als auch Kohlenmonoxid in relativ hoher Konzentration zugleich vorliegen. Beim Vergleich von Exp. 4 und Exp. 6 fällt auf, daß bei etwa gleich großen Umsätzen das Verhältnis von Aldehyd/Alkohol in Exp. 4 deutlich höher ausgefallen ist. Die in Exp. 6 relativ hohe Aktivität an Wasserstoff fördert die Hydrierung des Aldehydes zum Alkohol. In Exp. 7 und Exp. 8 wird die Hydroformylierung mit 1/10 der Menge an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erzielt, mit vergleichbar schlechten Umsätzen. Exp. 9 zeigt, daß ohne Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ die Hydroformylierung nicht beobachtet wird. D. h. unter Vorlage von Alken, Wasserstoff und Kohlenmonoxid ist in überkritischem Wasser die Hydroformylierung nur unter Zugabe von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu erzielen.

Experimente, in denen die Reaktionszeit auf 2 h ausgedehnt werden, bringen keine Veränderungen in der Zusammensetzung der Produktmischung und sind deshalb nicht tabelliert.

Das vor der Reaktion zugeführte braun-rote $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reagiert unter Zersetzung. Es wird ein graues, feinkörniges Pulver zurückgewonnen, welches weder in der organischen, noch in der wäßrigen Phase löslich ist. Der Rückstand ist IR-inaktiv. Es liegt metallisches Cobalt vor.

Die in Tab 5.4.1 vorgestellte Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber der Menge an zugesetztem Metallcarbonyl und dem Mischungsverhältnis des Synthesegases wurde auch in organischen Lösungsmitteln beobachtet [79].

5.4.3 Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in SCW

Das Reaktionsverhalten von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Wasser bei RT und Normaldruck gilt als gut untersucht [82-85]. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reagiert mit Wasser bei RT und Normaldruck innerhalb von 48 h unter Ausbildung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ und $\text{Co}[\text{H}_2\text{O}]_6^{2+}$ -ionen (Abb. 5.4.4):

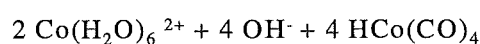
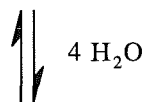
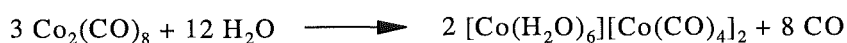


Abb. 5.4.4: Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Wasser bei RT und Normaldruck

HCo(CO)₄ gilt nachweislich als wichtige Ausgangsverbindung für die Katalyse der WGSR [70-85] und für die Hydroformylierung [86-88]. In überkritischem Wasser katalysiert Co₂(CO)₈ in Form einer nicht näher untersuchten Spezies die Hydroformylierung und die Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR). Ob die Bildung einer Hydridocobaltcarbonylspezies in SCW analog den Betrachtungen bei RT und Normaldruck diskutiert werden darf, kann nicht detailliert beantwortet werden. Die Abhängigkeit der WGSR und der Hydroformylierung in überkritischem Wasser von der Zugabe des Co₂(CO)₈ belegt jedoch, daß auch in SCW eine ähnliche Spezies vorliegt, die analog HCo(CO)₄ katalysiert.

In Kapitel 5.4.2 wurde in den Experimenten 1-4 deutlich dargestellt, daß hohe Aktivitäten an Kohlenmonoxid den Umsatz des Cyclohexens reduzieren. Eine Erklärung dafür kann die von Orchin aufgestellte These liefern [79]. Diese These ist zwar für Reaktionen in organischen Lösungsmitteln aufgestellt worden, kann jedoch auch für die Erklärung der in Kapitel 5.4.2 beobachteten Zusammenhänge herangezogen werden. *Orchin* diskutiert als aktives Schlüsselintermediat der Hydroformylierung in organischen Lösungsmitteln eine Spezies HCo(CO)₃ (Kapitel 5.4.5). Es wird ein Gleichgewicht beschrieben, in dem eine hohe Konzentration an Kohlenmonoxid eine Verschiebung des in Abb. 5.4.5 diskutierten Gleichgewichtes nach links bewirkt (Abb. 5.4.5).

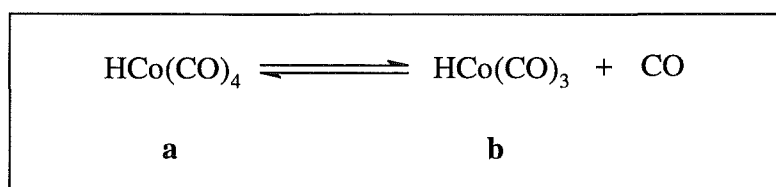


Abb. 5.4.5: Gleichgewichtsreaktion von HCo(CO)₄ und HCo(CO)₃

D. h. bei hoher Konzentration an Kohlenmonoxid liegt das Gleichgewicht der Reaktion auf der linken Seite, d. h. zu Gunsten der Ausbildung von **a**. Die Konzentration an sog. Schlüsselintermediat **b** ist klein. Bei kleinen Mengen an Kohlenmonoxid liegt das Gleichgewicht stärker auf der rechten Seite, die Konzentration an Schlüsselintermediat **b** ist größer. Aus diesem Grunde nehmen die Umsätze mit wachsender Menge an Kohlenmonoxid ab, da die Konzentration an Schlüsselintermediat geringer ist (Kapitel 5.4.2, Tab. 5.4.1). Diese von Orchin [79] aufgestellten Zusammenhänge werden auch bei der Hydroformylierung in SCW bestätigt (Kapitel 5.4.2, Tab. 5.4.1, Exp. 1-4). Ein weiterer Beweis dafür, daß die

übergangsmetallkatalysierte Hydroformylierung in SCW mit den Beschreibungen aus Reaktionen in organischen Lösungsmitteln betrachtet werden kann.

Orchin diskutiert darüber hinaus die Möglichkeit der Isomerisierung von ungesättigten Substraten in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von $\text{HCo}(\text{CO})_3$ (Kapitel 5.4.6). D. h. eine Doppelbindung wird in einem Alken aufgrund abwechselnder Bildung von π -Komplex und σ -Komplex und der Migration von Wasserstoff innerhalb eines Moleküls verschoben (Kapitel 5.4.6, Abb. 5.4.8). Orchin beschreibt also die Ausbildung eines Isomerengemisches von ungesättigten Substraten in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von $\text{HCo}(\text{CO})_3$. Dies hat zur Folge, daß in Hydroformylierungsreaktionen die Isomerisierung und die Hydroformylierung Konkurrenzreaktionen sind. Je schneller die Isomerisierung gegenüber der Hydroformylierung ist, desto weniger reagiert nur ein Isomer des Alkens, viel mehr ein Gemisch verschiedener isomerer Alkene. Das hat zur Folge, daß z. B ein endständiges Alken als Isomerengemisch hydroformyliert wird und damit verbunden das n-/iso-Verhältnis der gebildeten Aldehyde und Alkohole kleiner wird.

Im Falle von Cyclohexen als Edukt ist eine Isomerisierung vor der Hydroformylierung ohne Bedeutung, da eine Migration von Wasserstoff und der Doppelbindung innerhalb des Ringes zum Ausgangsprodukt führt. Vergleichende Experimente mit einem kettenförmigen endständigen Alken (1-Hexen) in überkritischem Wasser werden durchgeführt (Kapitel 5.4.4).

5.4.4 Hydroformylierung von 1-Hexen unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Im Vergleich zu Cyclohexen wird 1-Hexen hydroformyliert. Es soll untersucht werden, ob die von Orchin diskutierte Isomerisierung von Alkenen in organischen Lösungsmitteln [79] auch in überkritischem Wasser stattfindet (Kapitel 5.4.3). Der Effekt sollte in der Produktverteilung deutlich werden.

Zur Hydroformylierung von 1-Hexen werden zu einer Mischung von 0.3 ml (0.2 g, 2.4 mmol) 1-Hexen, 0.115 mmol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 2.5-3.0 ml Wasser gegeben. Dann wird der Reaktor unter Inertgasbedingungen verschlossen. Anschließend wird bis zu einem definierten Druck (Tab. 5.4.2) mit Wasserstoff und anschließend mit Kohlenmonoxid gefüllt. Anschließend erfolgt die Umsetzung bei 653 K und 25 MPa innerhalb von 30 min. Auch hier wird in einigen Experimenten mit in situ hergestelltem Wasserstoff hydroformyliert (Tab. 5.4.2).

Bei der Hydroformylierung von 1-Hexen werden n- und iso-Heptanale und n- und iso-Heptanole als Produkte analysiert, wie folgend dargestellt (Abb. 5.4.6):

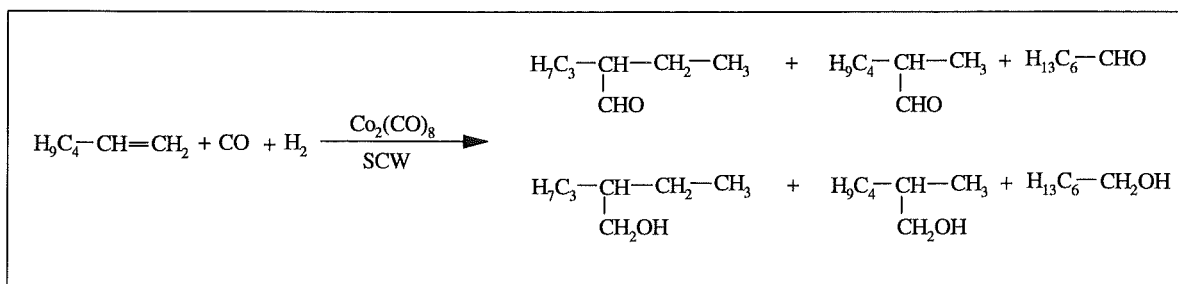


Abb. 5.4.6: Hydroformylierung von 1-Hexen. Es werden jeweils drei Aldehyde und infolge der Hydrierung die entsprechenden drei Alkohole gebildet.

Neben den Produkten der Hydroformylierung (Anhang 9.8) werden auch 1-Hexen, 2- und 3-Hexen analysiert, die in der Isomerisierung gebildet werden.

Hieraus folgt, daß auch in SCW n-ständige Alkene unter den Bedingungen der Hydroformylierung isomerisiert werden, wie es auch in organischen Lösungsmitteln beobachtet wurde [79]. Die Isomerisierung erfolgt in SCW so schnell, daß zur Hydroformylierung praktisch ein Isomerengemisch verschiedener linearer Hexene eingesetzt wird. Deshalb werden jeweils drei konstitutionsisomere C₇-Aldehyde und C₇-Alkohole gebildet (Abb. 5.4.6). Außerdem wird auch im geringen Maße die Bildung von C₁₃-Ketonen beobachtet, die infolge einer Reaktion zweier Alkene mit Kohlenmonoxid gebildet werden (Tab. 5.4.2) [102].

Bei variierenden Reaktionsparametern werden folgende Ergebnisse erzielt (Tab. 5.4.2):

Tab. 5.4.2: Tabellarische Darstellung der Parameter und Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Hexen in überkritischem Wasser

Exp Nr.	Metall-carbonyl (mmol)	p(H ₂) (bar)	p(CO) (bar)	1-Hex-en (1)	He-xan (2)	iso-Hex-en (2)	C ₇ -Ald (2)	C ₇ -Alc (2)	C ₁₃ -Ket. (2)	Anteil linearer Produkte (3)	Anteil verzweigter Produkte (3)
1	0.115	25	35	97	1	37	42	10	3	60	40
2	0.115	0	10	93	1	70	9	1	4	60	40
3	0.115	0	5	92	1	66	13	1.5	6	61	39
4	0.0115	25	35	15	0	11	3	0	0	60	40
5	0	25	35	0	0	0	0	0	0	x	x

Ergebnisse aus Umsetzungen von 1-Hexen bei 653 K und 25 MPa; (1) Umsatzmenge in %; (2) Ausbeuten in %; (3) Selektivitäten (%) sind bezogen auf die erzielten Ausbeuten an C₇-Aldehyden und C₇-Alkoholen.

In Experiment 1 sind die Ausbeuten an C₇-Produkten deutlich besser als in 2 und 3. Die Hydroformylierung von 1-Hexen erfolgt unter hohen Konzentrationen an Wasserstoff und Kohlenmonoxid mit höheren Ausbeuten. Bemerkenswert ist der hohe Grad der Isomerisierung in 2 und 3, der Anteil an C₇-Produkten ist vergleichsweise gering (Tab. 5.4.2). Exp. 2 und 3 zeigen, daß die Isomerisierung deutlich schneller als die Hydroformylierung erfolgt, d. h. hydroformyliert wird in SCW ein Isomerengemisch von geradkettigen Hexenen. Beim Vergleich von 2 und 3 wird deutlich, daß unter höheren Aktivitäten an Kohlenmonoxid in 2 die Hydroformylierung mit geringeren Ausbeuten verläuft. Beide Experimente zeigen, daß analog Cyclohexen auch 1-Hexen mit in situ produziertem Wasserstoff hydroformyliert werden kann. In Experiment 4 werden bei Verringerung des Einsatzes an Metallcarbonyl bedeutend geringere Mengen an iso-Hexenen und C₇-Produkten festgestellt, während in 5 ohne Zusatz von Metallcarbonyl weder die Isomerisierung, noch die Hydroformylierung, noch die Hydrierung beobachtet wird.

Die Zusammensetzung des Synthesegases wirkt sich nicht bedeutend auf die Regioselektivität aus (Exp. 1-4). Die n-/iso-Verhältnisse der Produktmischung sind mit 60/40 relativ konstant. Dies ist auch Hydroformylierungen in organischen Lösungsmitteln beobachtet worden. In organischen Lösungsmitteln werden jedoch etwas höhere n-/iso-Verhältnisse erzielt. Dort werden bei der Umsetzung von 1-Penten unter Einsatz von HCo(CO)₄ innerhalb 16 h Produktmischungen mit n/iso-Verhältnissen von 80/20 erhalten [79]. D. h. die n-/iso-Verhältnisse fallen in SCW etwas mehr zugunsten des verzweigten Produktes aus (Tab. 5.4.2). Das vor der Reaktion zugeführte braun-rote Co₂(CO)₈ wird während der Reaktion zersetzt. Nach der Reaktion wird ein graues, feinkörniges Pulver zurückgewonnen, welches weder in der organischen noch in der wäßrigen Phase löslich ist. Es wird kein metallorganisches Material zurückgewonnen, der Rückstand ist IR-inaktiv.

Reaktionen, in denen die Reaktionszeit bis zu 2 h erhöht werden, bringen keine Veränderungen in der Produktverteilung.

5.4.5 Mechanistische Betrachtungen von Hydroformylierungsreaktionen in SCW

Zur Hydroformylierung in organischem Lösungsmittel sind zahlreiche Studien erstellt worden [103-109]. Bedeutende Aufklärung konnte mit Rhodium-Phosphin-Katalysatoren erreicht werden [108, 109]. Weiterhin konnten in situ IR-Messungen zur Aufklärung des Mechanismus

beitragen [110]. Der von *Heck* und *Breslow* [108] vorgeschlagene Mechanismus der Hydroformylierung in organischem Lösungsmittel ist folgendermaßen formuliert (Abb. 5.4.7):

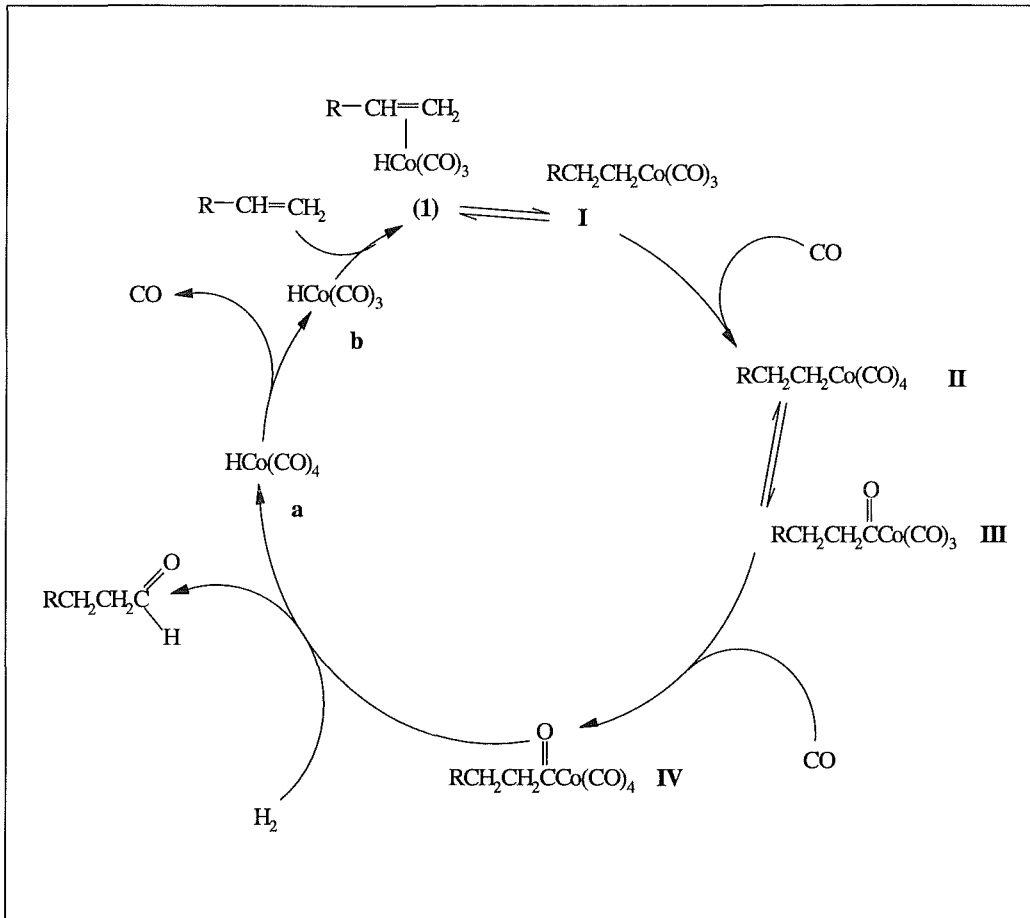


Abb. 5.4.7: Mechanismus zur Synthese von Aldehyden aus ungesättigten Substraten [108]

Als wichtige Ausgangsverbindung für die Katalyse wird HCo(CO)_4 **a** beschrieben, welches durch Abspaltung eines Carbonyls als HCo(CO)_3 **b** die side on-Koordination eines Alkens ermöglicht (**1**). In oxidativer Additionsreaktion wird das Alken entweder an der n- oder iso-Position kovalent gebunden unter Ausbildung von **I** und einem weiteren Isomeren. Weitere Koordination von Carbonyl ermöglicht die Bildung von **II**; durch Insertion von Carbonyl in eine Co-C-Bindung entsteht **III**. **III** lagert weiteres Carbonyl an und bildet **IV**. Durch Reaktion mit Wasserstoff erfolgt die dissoziative Spaltung des Komplexes unter Rückbildung von **a** und Freisetzung von Aldehyd. In dem hier beschriebenen Cyclus (Abb. 5.4.7) wird die Bildung des geradkettigen Aldehydes beschrieben [108].

Bei der Reaktion von (**1**) zu **I** ist die Bildung eines Isomeren von **I** möglich. Wenn dieses Isomer, bei dem die HCo(CO)_3 -Gruppe an dem C_2 -Atom gebunden ist, analog **I** reagiert, kommt es zur Bildung eines sog. iso-Produktes. Aufgrund dieser Möglichkeit, in

unterschiedlicher Form an das Alken anzulagern, kommt es bei der Hydroformylierung in organischem Lösungsmittel zur Ausbildung eines Gemisches aus n- und iso- Produkt.

Bei Hydroformylierungen in überkritischem Wasser werden wie in klassischen Lösungsmitteln Gemische aus n- und iso-Produkten gebildet (Kapitel 5.4.4). D. h. das Reaktionsverhalten von 1-Hexen in überkritischem Wasser unter den Bedingungen der Hydroformylierung ist mit dem in organischem Lösungsmittel vergleichbar. In Kapitel 5.4.2 und 5.4.4 konnte gezeigt werden, daß Hydroformylierungen in überkritischem Wasser nur unter Zusatz von Metallcarbonylen möglich sind. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß die Hydroformylierung in SCW Übergangsmetallkatalysiert erfolgt.

Bei den hier durchgeführten Synthesen in überkritischem Wasser kann über mögliche Reaktionsmechanismen nur aufgrund der organischen Produkte und deren Ausbeuten diskutiert werden. Bei Vergleich der in SCW erzielten Ergebnisse mit denen aus Reaktionen in organischen Lösungsmitteln wird, abgesehen von abweichenden n-/iso-Selektivitäten weitgehende Übereinstimmung festgestellt [79, 97]. Deshalb wird davon ausgegangen, daß sich die in überkritischem Wasser vorliegende Spezies in der Hydroformylierung vergleichbar den von Heck und Breslow [108] aufgestellten Beschreibungen des Reaktionsmechanismus verhält.

Es kann in Abwesenheit der Metallcarbonyle weder die WGSR noch die Hydroformylierung, Hydrierung bzw. Isomerisierung der Alkene festgestellt werden. Deshalb müssen die in überkritischem Wasser durchgeführten Reaktionen metallorganischer Natur sein und auch mechanistisch vergleichbar zu diskutieren sein.

5.4.6 Isomerisierung von ungesättigten Substraten unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in SCW

Folgendes Reaktionsschema (Abb. 5.4.8) wurde von *Orchin* für die Isomerisierung von Alkenen in organischem Lösungsmittel unter Einfluß von $\text{HCo}(\text{CO})_3$ aufgestellt [79]:

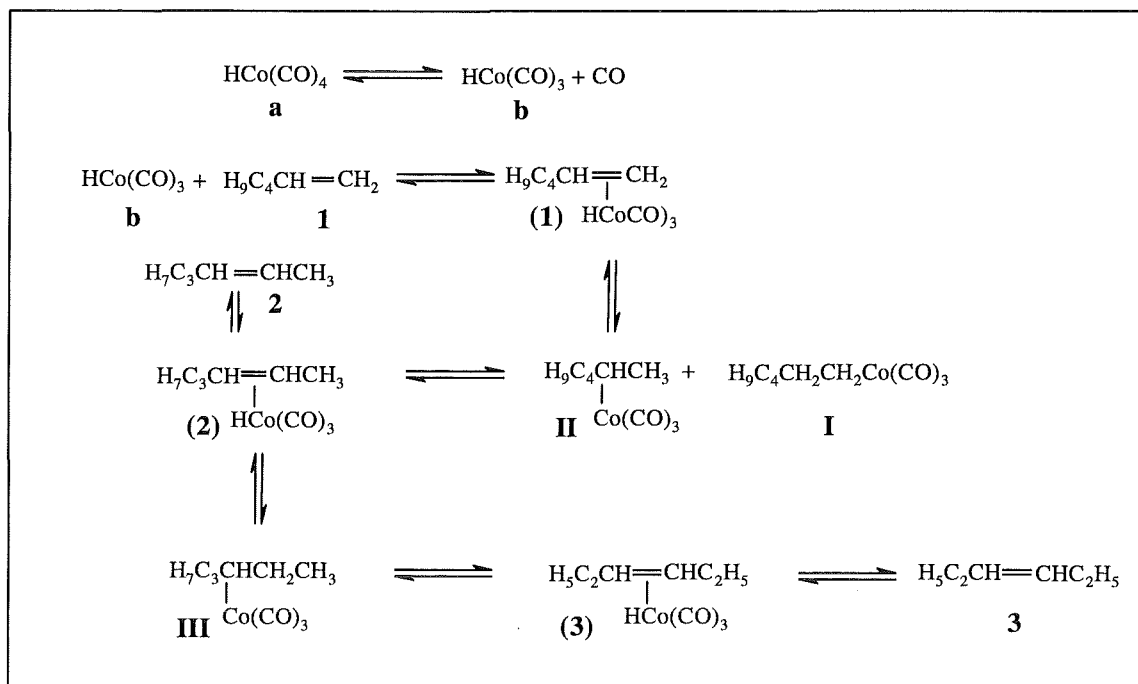


Abb. 5.4.8: Mechanismus der Isomerisierung von Alkenen in organischen Solventien, katalysiert durch HCo(CO)_3 [79].

In Gegenwart ungesättigter Substrate reagiert HCo(CO)_3 unter Ausbildung eines π -Komplexes **(1)**, der unter Bildung der σ -Komplexe **I** und **II** reagieren kann. **II** reagiert unter Bildung von **(2)**. Wird **(2)** gespalten, so entsteht 2-Hexen **2**. **(2)** kann aber auch unter Bildung von **III** reagieren, welches über die Bildung von **(3)** freies **3** bildet (Abb. 5.4.8). HCo(CO)_3 wirkt als Katalysator und wird bei dieser Reaktion nicht verbraucht [79].

In Kapitel 5.4.4 wurde neben der Hydroformylierung auch die Isomerisierung von 1-Hexen unter Ausbildung eines Gemisches aus 1-, 2- und 3-Hexen festgestellt. Da die Isomerisierung von Alkenen in SCW nachweislich nur unter Zugabe von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erfolgt, muß die Isomerisierung der Alkene Übergangsmetallkatalysiert verlaufen (Kapitel 5.4.4).

Unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wird in SCW die Isomerisierung ungesättigter Substrate katalysiert (Kapitel 5.4.4). Alle möglichen Produkte einer Isomerisierung, verursacht durch Migration von Wasserstoff und der Doppelbindung werden nach Reaktion in überkritischem Wasser gefunden (Kapitel 5.4.4). Der Ablauf der Reaktion in SCW nach einem in klassischen Lösungsmitteln vergleichbaren Reaktionsschema (Abb. 5.4.8) liegt deshalb nahe.

5.4.7 Isomerisierung, Hydrierung, WGSR und Hydroformylierung in deuteriertem, überkritischem Wasser unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Um den Einfluß von überkritischem Wasser auf Isomerisierung, Hydrierung, WGSR und Hydroformylierung zu verstehen, wird die in 5.4.2 beschriebene Hydroformylierung von Cyclohexen in deuteriertem, überkritischem Wasser durchgeführt (Kapitel 5.4.2). Dazu wird eine Reaktion analog Experiment 6, Kapitel 5.4.2, Tab. 5.4.1 durchgeführt mit dem Unterschied, daß in diesem Falle anstelle von Wasser deuteriertes Wasser eingesetzt wird.

Es entsteht in dieser Reaktion ein Gemisch verschiedener Aldehyde und Alkohole. Prinzipiell werden nur zwei Hydroformylierungsprodukte analog Kapitel 5.4.2 gebildet. Da jedoch in SCW unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, in diesem Falle in deuteriertem SCW, die Isomerisierung des Cyclohexens, also H-D-Austausch stattfindet, werden jeweils mindestens sechs verschiedene Aldehyde und Alkohole gebildet, die sich in ihrem Deuterierungsgrad unterscheiden (Anhang 9.7, Abb. 9.1, Abb. 9.2). Auch das bei der Reaktion entstehende Cyclohexan liegt als Produktgemisch unterschiedlich stark deuterierter Cyclohexane vor. Der H-D-Austausch erfolgt vor der Hydroformylierung, bzw. Hydrierung am ungesättigten Substrat, katalysiert unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in SCW. An diesem Ergebnis wird deutlich, wie schnell die Isomerisierung der Alkene gegenüber der Hydroformylierung und der Hydrierung ist.

Experimente mit deuteriertem Wasser zeigen, daß unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in SCW das Wasser an der Hydroformylierung, an der WGSR, der Isomerisierung der Alkene und der Hydrierung beteiligt ist und zu diesem Zwecke mit dem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und dem Alken reagiert.

Die Hydroformylierung, die Isomerisierung der Alkene, also die H-D-Austauschreaktion an ungesättigten Substraten, die WGSR und die Hydrierung der Aldehyde und der Alkene wird in überkritischem, deuteriertem Wasser nur unter Zugabe von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ beobachtet.

5.4.8 Hydroformylierung von 1-Hexen in SCW in Gegenwart Phosphin-substituierter Katalysatoren

Slaugh und *Mullineaux* berichteten von Einflüssen auf die Katalyse, wenn am Metallcarbonyl der teilweise Austausch von Carbonylen durch basische Phosphanliganden erfolgt [111, 112]. Im einzelnen bewirkten die Phosphane eine Erhöhung des n-/iso-Verhältnisses der Produktmischung und eine Erhöhung der thermischen Stabilität des Katalysators [113].

Durch die Einführung von Phosphanliganden wird eine festere Bindung der Carbonyle erzielt, was zu einem Aktivitätsverlust des Metallcarbonyls führt. Wenn jedoch ohnehin bei relativ hohen Temperaturen hydroformyliert wird, muß dies nicht von Nachteil sein. Bedeutend ist jedoch, daß durch die größere Raumbeanspruchung der Phosphanliganden gegenüber Kohlenmonoxidliganden ein Einfluß auf die Koordination der metallorganischen Spezies an das ungesättigte Substrat erzielt wird [111]. Wenn in Folge die Bindung des Cobalts bevorzugt am endständigen Kohlenstoffatom des Substrates erfolgt, verbessert sich das n-/iso- Verhältnis. Bezogen auf den Angriff der metallorganischen Spezies auf das ungesättigte Substrat bedeutet dies, daß eine anti-Markovnikov-Anlagerung bevorzugt wird (Abb. 5.4.9). Es handelt sich um eine elektrophile Additionsreaktion, auf die durch sterisch anspruchsvolle Reste am Metallcarbonyl zugunsten einer anti-Markovnikov-Anlagerung eingewirkt wird (Abb. 5.4.9). Das hat zur Folge, daß die Bildung endständiger Aldehyde gegenüber verzweigten Aldehyden bei der Hydroformylierung zunimmt, d. h. das n-/iso-Verhältnis größer wird.

Im folgenden Schaubild wird dieser Zusammenhang beispielhaft mit der Anlagerung einer $\text{HCo}(\text{CO})_3$ -Spezies an ein Alken verdeutlicht (Abb. 5.4.9):

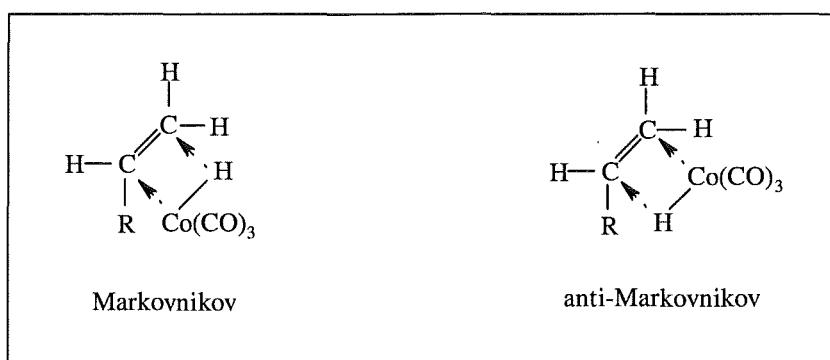


Abb. 5.4.9: Darstellung der möglichen Anlagerung einer $\text{HCo}(\text{CO})_3$ -Spezies an ein ungesättigtes Substrat

Durch Modifizierung der $\text{HCo}(\text{CO})_3$ -Spezies konnte also im organischen Lösungsmittel Einfluß auf das Anlagerungsverhalten des für die Hydroformylierung eingesetzten Katalysators erzielt werden [103, 108, 111, 113]. Z. B. wurden durch Substitution von Kohlenmonoxidliganden durch Triphenylphosphinliganden höhere n-/iso-Verhältnisse bei gleichzeitigem Aktivitätsverlust des Katalysators festgestellt. Weiterhin zeigten diese Katalysatoren eine größere Hydrieraktivität, so daß ein größerer Anteil der produzierten Aldehyde zum entsprechenden Alkohol hydriert wurde [111, 113].

Welchen Einfluß die Substituion von Carbonylliganden durch Phosphanliganden auf die Hydroformylierung in überkritischem Wasser hat, soll deshalb geprüft werden. Es soll in folgenden Experimenten durch Einsatz von Triphenylphosphinliganden vergleichender Einfluß auf die Hydroformylierung in SCW ausgeübt werden, d. h. das n-/iso-Verhältnis verändert werden. So kann ein zusätzlicher Beweis erbracht werden, daß die in organischen Lösungsmitteln beschriebenen Zusammenhänge auch bei Reaktionen in überkritischem Wasser diskutiert werden können.

5.4.8.1 Umsatz von 1-Hexen in SCW unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und PPh_3

Durch Zugabe von zwei Moläquivalenten an PPh_3 zu einem mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (weitere Durchführung analog Exp. 1, Kapitel 5.4.4, Tab. 5.4.2) soll festgestellt werden, ob Triphenylphosphinliganden in situ an das Metall koordiniert werden und so einen Einfluß auf die Hydroformylierung ausüben. Dabei sollen auch mögliche Einflüsse auf die WGSR, die Isomerisierung der Alkene und die Hydrierung der Alkene und Aldehyde untersucht werden.

Die Auswertung der Experimente ergibt keine Veränderung des n-/iso-Verhältnisses. Die Ergebnisse sind bzgl. Selektivität mit denen aus Exp. 1, Tab. 5.4.2 in Kapitel 5.4.4 identisch (Kapitel, 6.5.2.3, Tab. 6.6). Die Produktmischung unterscheidet sich in Zusammensetzung nicht von der in Exp. 1, Kapitel 5.4.4, Tab. 5.4.2, gefundenen Zusammensetzung. Hinweise auf einen an der Hydroformylierung beteiligten Einfluß von Phosphanliganden gibt es demzufolge nicht.

Im organischen Produktgemisch nach der Reaktion ist Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid (Verhältnis 2:1) enthalten. In überkritischem Wasser reagiert Triphenylphosphin unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter Bildung von Triphenylphosphinoxid (Kapitel 9.9). Neben der wäßrigen und organischen Phase wird ein stahl-grauer, pulveriger Rückstand entnommen, der im IR-Spektrometer untersucht wird. Es handelt sich um einen Katalysatorrückstand, der keine organischen Reste gebunden enthält. Es liegt metallisches Cobalt vor.

Zugesetztes Triphenylphosphin nimmt also in diesem Fall keinen Einfluß auf die Hydroformylierung. Die in organischem Lösungsmittel beschriebenen Beobachtungen [111, 113] können nicht bestätigt werden.

5.4.8.2 Umsatz von 1-Hexen in SCW unter Zusatz von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$

Um die Bildung einer Spezies zu fördern, die Phosphanliganden gebunden enthält, wird $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ anstelle von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ eingesetzt, um Phosphanliganden schon vor Beginn der Reaktion in der Koordinationssphäre des Metalls vorzugeben (Kapitel 6.4.2, Anhang 9.10) [125-127].

Deshalb werden zu einer Mischung von 0.3 ml (0.2 g, 2.4 mmol) 1-Hexen und 0.115 mmol $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ 2.5-3.0 ml Wasser gegeben. Anschließend wird der Reaktor unter Inertgasbedingungen verschlossen. Dann wird bis zu einem definierten Druck (Tab. 5.4.3) mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid gefüllt. Die Umsetzung erfolgt innerhalb 30 min bei 653 K und 25 MPa. Nach Abkühlung wird die Gasphase in ein evkuiertes Glasgefäß entspannt und mit GC-MS untersucht (Kapitel 6.5.2.2, Tab. 6.3). Die organische Phase wird mit insgesamt 10 ml Pentan extrahiert und mittels GC-MS und GC untersucht. Die Ergebnisse sind im folgenden Diagramm dargestellt (Tab. 5.4.3):

Tab. 5.4.3: Vergleichende Darstellung der Produktverteilung bei Einsatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ in SCW

Metall-carbonyl (mmol)	p(H ₂) (bar)	p(CO) (bar)	1-He-xen ⁽¹⁾	n-He-xan ⁽²⁾	iso-He-xen ⁽²⁾	C ₇ -Ald ⁽²⁾	C ₇ -Alk ⁽²⁾	C ₁₃ -Ket ⁽²⁾	Anteil linearer Produkte ⁽³⁾	Anteil verzweigter Produkte ⁽³⁾
0.115 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	25	35	97	1	37	42	10	3	60	40
0.115 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$	25	35	79	1	64	5	2	0	68	32
0.115 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$	0	5	78	0	78	0	0	0	---	---

Ergebnisse aus Umsetzungen von 1-Hexen bei 653 K und 25 MPa; (1) Umsatzmenge in %; (2) Ausbeuten in %; (3) Selektivitäten (%) sind bezogen auf die erzielten Ausbeuten an C₇-Aldehyden und C₇-Alkoholen.

Beim Vergleich der Experimente von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Ausgangssubstanz zur Katalyse der Hydroformylierungsreaktion fällt auf, daß unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ höhere

Umsatzraten bzgl. einer Hydroformylierung erreicht werden als unter Zusatz von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ (Tab. 5.4.3). Mit $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ als metallorganischem Zusatz werden jedoch höhere n-/iso-Verhältnisse als mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erzielt (Tab. 5.4.3). Außerdem wird eine Erhöhung des Alkoholanteils gegenüber dem Anteil an Aldehyden beobachtet, d. h. die Hydrieraktivität der hier vorliegenden Spezies ist vergleichsweise höher als die bei Einsatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Metallcarbonyl.

In Versuchen, in denen mit $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ als Ausgangsmaterial mit in situ produziertem Wasserstoff hydroformyliert werden soll (Exp. 3, Tab. 5.4.3), wird nur die Isomerisierung der Alkene beobachtet. Obwohl nach der Reaktion in der Gasphase 20% Wasserstoff enthalten sind (Kapitel 6.5.2.3, Tab. 6.4), d. h. die WGSR erfolgt ist, werden keine C_7 -Aldehyde und Alkohole analysiert. Es scheint, als sei $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ in überkritischem Wasser weitaus instabiler als $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Nach der Reaktion wird in der organischen Phase neben den in Tab. 5.4.3 beschriebenen Produkten Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid (Verhältnis 2:1) gefunden (Kapitel 9.9). Als fester Rückstand wird im Reaktor ein stahl-grauer, pulveriger Feststoff isoliert, der im IR-Spektrometer untersucht wird. Es handelt sich um metallisches Cobalt.

In den in Tab. 5.4.3 dargestellten Ergebnissen wird deutlich, daß Hydroformylierungen in überkritischem Wasser durch die Struktur des eingesetzten Metallcarbonyls beeinflusst werden können. Durch Substitution von Kohlenmonoxidliganden durch Phosphanliganden am Metallcarbonyl wird in der Hydroformylierung ein höheres n-/iso-Verhältnis der Produktmischung erzielt (Exp. 2, Tab. 5.4.3). Weiterhin liegt der Alkoholanteil gegenüber dem Aldehydanteil in der Produktmischung höher als der in Exp. 1. Verglichen mit Exp. 1 sind die Ausbeuten an Hydroformylierungsprodukten in Exp. 2 klein. Diese geringen Ausbeuten werden mit der geringen Stabilität von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ in SCW begründet. Dieser Effekt kommt auch in Exp. 3 zum Ausdruck. $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ erweist sich in SCW als so instabil, daß Hydroformylierungen mit in situ produziertem Wasserstoff nicht durchgeführt werden können (Tab. 5.4.3).

5.4.9 Hydroformylierung in SCW unter Zusatz von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$

Um das Verhalten weiterer Übergangsmetallcarbonyle bei der Hydroformylierung in überkritischem Wasser zu untersuchen, werden Experimente mit $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ durchgeführt. *Laine* konnte in basischen alkoholischen Lösungen mit $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ als Ausgangskomplex die Hydroformylierung von Alkenen unter Ausbildung eines Gemisches von n- und iso-Alkoholen erzielen [114]. Es wird die Ausbildung einer katalytisch aktiven Spezies $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}]^{2-}$ diskutiert, die auch unter hohem Druck und hohen Temperaturen stabil ist [115]. Zur mechanistischen Betrachtung diskutiert *Laine* als Schlüsselintermediat eine Spezies $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{H}]^-$ und geht von dem Erhalt der Clusterstruktur aus [114]. Ähnlich haben auch Süß-Fink und Herrmann mit $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ als aktive Spezies die Hydroformylierung in organischem Lösungsmittel bei Erhalt der Clusterstruktur diskutiert [116].

Zum Vergleich mit den in Kapitel 5.4.4 erzielten Ergebnissen wird die Hydroformylierung von 1-Hexen unter Zusatz eines Metallcarbonyls mit Rhodium als Zentralmetall untersucht. Dabei ist vor allem von Interesse, ob die in Kapitel 5.4.4 erzielten Produktverteilungen erzielt werden. Weiterhin interessiert die Stabilität dieses Clusters unter den Bedingungen der Hydroformylierung in überkritischem Wasser. Es gilt dabei zu untersuchen, ob auch in überkritischem Wasser eine Katalyse diskutiert werden kann, in der der Clusterverbund erhalten bleibt.

Vidal und *Walker* untersuchten $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ unter hohen Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Drücken bei 278-285 K [117]. Sie stellten die Fragmentierung des Clusters unter Bildung von $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ und $\text{HRh}(\text{CO})_4$ fest. Die von ihnen durchgeführten IR-Untersuchungen ergaben, daß bei Drücken bis etwa 150 MPa der Cluster $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ und die Komplexe $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ und $\text{HRh}(\text{CO})_4$ miteinander im Gleichgewicht vorliegen [117]. D. h. unter diesen Bedingungen liegen neben der Clusterstruktur weitere Komplexe vor, der Clusterverbund bleibt nur von einem Teil des eingesetzten Komplexes erhalten. Von besonderem Interesse ist deshalb, wie sich $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ unter den Bedingungen der Hydroformylierung in überkritischem Wasser verhält.

Zunächst wird die Stabilität von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ in überkritischem Wasser untersucht, bevor es unter den Bedingungen der Hydroformylierung eingesetzt wird.

$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ erweist sich in überkritischem Wasser in Abwesenheit von Kohlenmonoxid und Wasserstoff als stabil. Nach 2 h in überkritischem Wasser, ohne Zusatz von Alken,

Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden in der Gasphase zwar in Spuren Kohlenmonoxid analysiert, jedoch können 90 % des Clusters unzersetzt in Substanz zurückgewonnen werden. Der schwarze Rückstand nach der Reaktion wird mit IR-Spektroskopie untersucht und der Erhalt der Clusterstruktur festgestellt (Anhang 9.11) [118].

$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ wird als Metallcarbonyl in Hydroformylierungen von 1-Hexen eingesetzt. Zur Aktivierung des Clusters wird in einigen Experimenten analog den Experimenten von Laine Kaliumhydroxid zugesetzt, um die Ausbildung einer aktiven Spezies zu unterstützen (Tab. 5.4.4) [114]:

Tab. 5.4.4: Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Hexen in SCW unter Zusatz von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$

Exp Nr.	Dauer (h)	KOH (g)	p(H ₂) (bar)	p(CO) (bar)	Umsatz 1-Hex ⁽¹⁾	n-Hexan ⁽²⁾	iso-Hex ⁽²⁾	C ₇ -Ald ⁽²⁾	C ₇ -Alk ⁽²⁾	C ₁₃ -Ket. ⁽²⁾	Anteil linearer Produkte ⁽³⁾	Anteil verzweigter Produkte ⁽³⁾
1	2	0	25	35	61	9	50	0.5	0	0	66	33
2	2	0.36	25	35	70	14	51	5	0	0	56	44
3	4	0.36	25	35	75	19	44	12	0	0	50	50
4	18	0	25	35	96	10	38	25	9	11	32	68
5	18	0	0	15	89	14	64	7.5	0	0	47	53

Ergebnisse aus Umsätzen von 0.3 ml (2.4 mmol) 1-Hexen und 5 mg (4.7 μmol) $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ in SCW; (1) Umsatzmenge in %; (2) Ausbeuten in %; (3) Selektivitäten (%) sind bezogen auf die erzielten Ausbeuten an C₇-Aldehyden und C₇-Alkoholen.

Exp. 1 zeigt, daß nach 2 h zwar ein hoher Anteil des 1-Hexens isomerisiert ist, die Hydroformylierung aber praktisch erst begonnen hat. In Exp. 2 wird zur Aktivierung des Clusters Kaliumhydroxid zugesetzt. Der Anteil an C₇-Aldehyd ist nach 2 h zehn mal so hoch wie in Exp. 1. Zugleich steigt aber auch der Anteil an Hexan, d. h. unter diesen Bedingungen wird die Hydrierung gefördert. Bei doppelter Reaktionszeit verglichen mit Exp. 2 ist in Exp. 3 der Gesamtumsatz des 1-Hexens kaum höher, die Ausbeute an C₇-Aldehyden wird aber mehr als verdoppelt. Auffallend ist ein Anstieg der verzweigten Produkte bei höheren Reaktionszeiten (Tab. 5.4.4). In Langzeitexperimenten von 18 h (Exp. 4) werden ohne Zusatz von Kaliumhydroxid insgesamt mehr als 30 % des eingesetzten 1-Hexens zu C₇-Aldehyd, bzw.

C₇-Alkohol umgesetzt. Im Vergleich dazu wird in Exp. 5 mit in situ produziertem Wasserstoff hydroformyliert, was zu geringeren Ausbeuten führt; jedoch ist im Vergleich mit Exp. 4 das n-/iso-Verhältnis mit 47:53 bedeutend besser [119]. Die Ausbeuten der Hydroformylierung mit in situ produziertem Wasserstoff waren auch in Kapitel 5.4.4, Tab. 5.4.1, 5.4.2 niedriger als in Experimenten mit extern zugefügtem Wasserstoff. In Exp. 5 wird hier jedoch generell gezeigt, daß Rh₆(CO)₁₆ wie Co₂(CO)₈ als Ausgangsmaterial zur Katalyse der WGSR geeignet ist.

Beim Vergleich der Experimente 1 und 4 wird deutlich, daß bei der Hydroformylierung unter Zusatz von Rh₆(CO)₁₆ die Reaktionszeit eine bedeutende Rolle spielt. In Experiment 1 ist nach 2 h 50 % des 1-Hexens zwar isomerisiert, jedoch nur 0.5 % hydroformyliert worden. Nach 18 h hingegen ist in Exp. 4 45 % des Hexens zu Hydroformylierungsprodukten umgesetzt worden, der Anteil an iso-Hexen ist um mehr als 10 % geringer als nach 2 h Reaktionszeit. Dieser Unterschied in der Produktverteilung wird damit begründet, daß Rh₆(CO)₁₆ selbst unter den Bedingungen der Hydroformylierung in SCW relativ stabil ist. Es liegt nur eine ganz geringe Menge des eingesetzten Metallcarbonyls als katalytische Spezies vor, so daß die Reaktion entsprechend lange benötigt. Verglichen mit der Hydroformylierung unter Zusatz von Co₂(CO)₈ (Kapitel 5.4.4, Tab. 5.4.2, n-/iso-Verhältnis 60:40) ist das n-/iso-Verhältnis mit 32:68 in Exp. 4, Tab. 5.4.4 bedeutend niedriger. D. h. unter Zusatz von Rh₆(CO)₁₆ ist die Isomerisierung der Alkene gegenüber der Hydroformylierung so schnell, daß ein vergleichsweise niedriges n-/iso-Verhältnis der C₇-Produkte erzielt wird.

Hydroformylierungen in organischen Lösungsmitteln unter Einsatz von HRh(CO)₄ bei 373-413 K und 20-30 MPa ergeben in den Produktmischungen n-/iso - Verhältnisse von 50:50 [97].

In allen Experimenten ist neben der organischen und der wäßrigen Phase nach der Reaktion ein schwarzes glänzendes Pulver zu isolieren, daß im IR-Spektrometer untersucht wird. Im Falle von Exp. 1 sind im IR-Spektrum charakteristische Banden des Rh₆(CO)₁₆ enthalten (Kapitel 9.11). Es können etwa 60 % des eingesetzten Rh₆(CO)₁₆ in Substanz zurückgewonnen werden. Die Rückstände der Exp. 2-5 zeigen im IR-Spektrum keine IR-aktiven Banden, der Cluster ist in diesen Experimenten unter den Bedingungen der Hydroformylierung zersetzt worden. Es liegt als Rückstand metallisches Rhodium vor.

Welche Spezies bei den hier durchgeführten Hydroformylierungen als Katalysator dient, kann nicht detailliert beantwortet werden. *Laine* diskutiert in basischen alkoholischen Lösungen sowohl [Rh₁₂(CO)₃₄]²⁻, als auch Rh₆(CO)₁₅H⁻ als aktive Spezies [114]. D. h. er diskutiert die Katalyse unter Erhalt der Clusterstruktur. Da in den hier durchgeführten Experimenten zwar in Exp. 1 der teilweise Erhalt des Clusters nach der Reaktion bewiesen werden kann, aber in den

folgenden vier Experimenten nach der Reaktion quantitative Zersetzung festgestellt wird, ist davon auszugehen, daß die Beschreibung der Katalyse mit verschiedenen Spezies möglich ist. *Vidal* und *Walker* stellten bei der Zersetzung von $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ unter hohen Drücken von Kohlenmonoxid/Wasserstoff die Bildung verschiedener Komplexe fest [117]. Bei der Fragmentierung des $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ unter den Bedingungen der Hydroformylierung in überkritischem Wasser wird deshalb davon ausgegangen, daß ein Gemisch verschiedener Komplexe gebildet wird, von denen z. B. $[\text{HRh}_6(\text{CO})_{15}]^-$, aber auch $\text{HRh}(\text{CO})_4$ eine mögliche Spezies sind, die die Hydroformylierung in überkritischem Wasser katalysieren. Mögliche Reaktionen des $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ in SCW werden in Abb. 5.4.10 beschrieben:

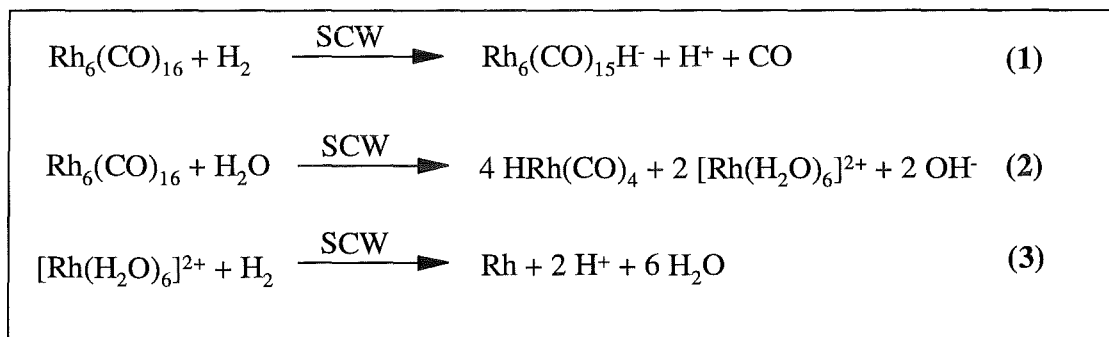


Abb. 5.4.10: Mögliche Reaktionen und Folgereaktionen von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ in SCW

Beispielhaft ist die Bildung zweier aktiver Spezies beschrieben (Abb. 5.4.10). Gleichung (1) beschreibt die Reaktion des Komplexes mit Wasserstoff unter Ausbildung der von Laine diskutierten Spezies $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{H}]^-$. In überkritischem Wasser ist aber auch die Reaktion von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ mit Wasser denkbar wie sie mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Wasser diskutiert wird (Kapitel 5.4.3, Abb. 5.4.4). In Gleichung (2) kommt es analog zur Ausbildung von $\text{HRh}(\text{CO})_4$, welches als wichtiges Intermediat für die Katalyse der WGS, der Isomerisierung von Alkenen, der Hydroformylierung und der Hydrierung wirken könnte. In welcher Form es jedoch letztendlich vorliegt, kann nicht detailliert beantwortet werden. In Gegenwart von Wasserstoff ist die Reduktion des $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ unter Bildung von elementarem Rhodium möglich Gl. (3).

Bei den in Tab. 5.4.4 dargestellten Ergebnissen ist also davon auszugehen, daß die Katalyse mit einem Gemisch verschiedener Spezies erfolgt ist. Der Reaktionsmechanismus aus Kapitel 5.4.5, Abb. 5.4.7 kann auch auf die Katalyse durch die verschiedenen, hier diskutierten Spezies übertragen werden.

Verglichen mit den Experimenten unter Einsatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, erweist sich $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ in überkritischem Wasser als weitaus stabiler.

6 Experimenteller Teil

6.1 Arbeitsweise

Alle Arbeiten mit sauerstoffempfindlichen, metallorganischen Substanzen werden unter Inertgasatmosphäre (Argon 6.0 Linde) unter Anwendung von Standard-Schlenkrohrtechniken durchgeführt.

6.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Die Experimente in überkritischem Wasser werden unter vollständigem Ausschluß von Luftsauerstoff durchgeführt. Das Wasser wird vor der Reaktion 48 h im Argonstrom unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, anschließend destilliert und im Schlenkgefäß aufbewahrt.

Sämtliche Vorbereitungen der Autoklavenversuche und deren Aufarbeitung erfolgen unter Inertgasbedingungen. Sämtliche organische Lösungsmittel und die monosubstituierten Acetylene werden unter Zugabe von Trockenmittel (Molsieb 3A) und Destillation unter Inertgasbedingungen zur präparativen Verwendung vorbereitet und unter Standard-Schlenktechnik aufbewahrt und eingesetzt. $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (Sigma-Aldrich) wird destilliert (Sdp.: 348 K, 3 kPa) und unter Inertgasbedingungen gelagert und eingesetzt.

Alox II wird vor dem Einsatz zur Chromatographie aus Alox I (Fluka) hergestellt [120]. Dazu wird das Alox I zunächst für 4 h bei einer Temperatur von 373 K unter Vakuum (5.0×10^{-2} kPa) im Schlenkkolben ausgeheizt. Im Anschluß werden unter Argon 3 % Wasser hinzugegeben, anschließend wird geschüttelt und mehrere Stunden stehen gelassen. Dann wird das Alox II zur Chromatographie eingesetzt.

6.3 Analytische Methoden

6.3.1 Verschiedene Methoden der Gaschromatographie

GC (Gasphase): Hewlett Packard 5810, Säule Poropak, Q-Chromatographiesäule (Porung: 100-120 mesh, Länge: 6 m), Säule (Molsieb) (Porung: 60-80 mesh, Länge 4 m), WLD, FID; eingesetzt zur Analyse der Permanentgase und der leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe; Injektortemp. 423 K, Detektortemp. 473 K, Initialtemp. 353 K, Initialzeit 19 min, Heizrate 20 K/min, Endtemp. 433 K, Endzeit 120 min.

GC-MS (Flüssigphase): Hewlett Packard 5890, Säule db5, l = 30 m, Injektortemp. 523 K, Detektortemp. 583 K, Initialtemp. 293 K, Initialzeit 5 min, Heizrate 10 K/min, Endtemp. 573 K, Endzeit 30 min.

GC (Quantifizierung Flüssigphase): siehe Gerät und Methode GC-MS (Flüssigphase), ohne MSD; die Quantifizierung sowohl der organischen als auch der metallorganischen Produkte wird durch Zusatz interner Standards durchgeführt. (Quantifizierung, Aromaten: n-Tetracosan, Metallorganika: $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$, Aldehyde, Alkohole: n-Octan).

6.3.2 Präparative Auftrennung von Produktgemischen

Zur Auftrennung von Produktgemischen werden Dünnschichtchromatogramme in Lösungsmittelgemischen Methylenchlorid/Methanol 100:1 an Alox-Dünnschichtplättchen aufgenommen; (Machery-Nagel, 40x80 mm, Polygram Alox N/UV₂₅₄).

Die Auftrennung präparativer Mengen erfolgt an Alox II (\varnothing der Säule = 3.5 cm) in einem Laufmittelgemisch Methylenchlorid/Methanol 100:1. Von den eluierten Fraktionen wird das Lösungsmittel durch Destillation entfernt und die erhaltenen Produkte durch Umkristallisation oder Sublimation gereinigt.

6.3.3 IR-Spektroskopie

BIORAD 175C FTIR-Spektrometer; Aufnahme der Spektren erfolgt in KBr-Preßlingen; Absorptionen sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Die Intensitäten werden vereinfacht dargestellt mit den Abkürzungen w (schwach), m (mittelstark), s (stark), vs (sehr stark) und sh (Schulter).

6.3.4 NMR-Spektroskopie

Varian Unity Inova (400 MHz):

^1H -NMR (399.99 MHz): Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zum externen Standard Tetramethylsilan (TMS) bzw. relativ zum Restprotonensignal von CDCl_3 (7.24 ppm) angegeben. Die Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben. Die Multiplizitäten sind folgendermaßen abgekürzt: Singulett (s), Dublett (d), Duplett vom Dublett (dd), Triplett (t), Quartett (q), Multiplett (m).

^{31}P -NMR (161.916 MHz): Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zum externen Standard (85%-ige H_3PO_4) angegeben.

6.3.5 Einkristalldiffraktometrie

- 1) Siemens SMART 5000 CCD-Diffraktometer, MoK_α , Graphit-Monochromator (Anhang 9.12), Aufnahme der Struktur von **9**, **8a** und **9a** mit Belichtungszeiten von 10 s/Frame.
- 2) ENRAF-NONIUS CAD4-Diffraktometer, MoK_α , Graphit-Monochromator (Anhang 9.12), Aufnahme der Struktur von **8**

6.4 Darstellung der Cobaltkomplexe (Anhang 9.10)

Um Ligandeneffekte in der Katalyse zu untersuchen, werden in gezielten Reaktionen für die Autoklavenversuche in Kapitel 5.2.2 und Kapitel 5.4.8.2 Metallcarbonyle aus vorhandenen Ausgangskomplexen hergestellt.

6.4.1 CpCo(η^4 -H₂C=CH-CH=CH₂) [121-124]

a) Darstellung von Cp(CO)I₂

CpCo(η^4 -H₂C=CH-CH=CH₂) wird aus CpCo(CO)₂ in einer mehrstufigen Synthese dargestellt [121-124]:

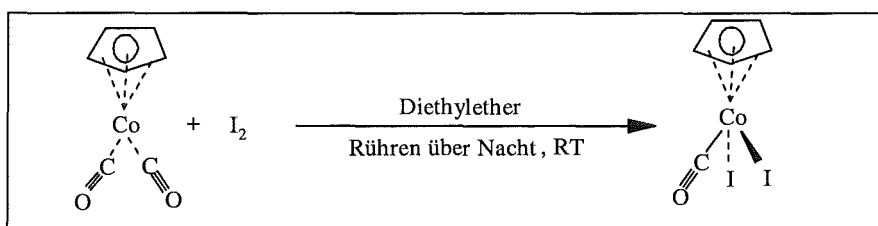


Abb. 6.1: Umsetzung von CpCo(CO)₂ mit I₂ in Ether unter Bildung von CpCo(CO)I₂ [123]

In einem 1 l-Dreihals-Kolben werden 20 g (78,8 mmol) Iod in 500 ml wasserfreiem Ether gelöst [122]. Zu dieser homogenen tiefbraunen Lösung werden innerhalb von 2 h bei RT eine Lösung von 14 g (77,8 mmol) CpCo(CO)₂ in 50 ml wasserfreiem Ether getropft. Unter Gasentwicklung tritt innerhalb weniger Minuten eine grünlich-schwarze Verfärbung der Lösung auf. Es fällt ein grau-schwarzer, kristalliner Feststoff aus. Die erhaltene dunkelgrüne-schwarze Suspension wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird durch Destillation bei 307 K entfernt; zurück bleibt ein schwarz-grauer kristalliner Rückstand. Das Produkt wird mit insgesamt 50 ml Ether und 50 ml Pentan gereinigt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es werden 27 g (67 mmol, 85 % Ausbeute) CpCo(CO)I₂ als schwarzes, kristallines Pulver erhalten, die zur Folgereaktion eingesetzt werden. Wegen der schlechten Löslichkeit in organischen Solventien gelingt die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren nicht. Auch die Aufnahme eines Massenspektrums wird nicht erreicht. Die erzielten IR-Daten stimmen mit Literaturdaten überein [123].

Summenformel: C₆H₅CoOI₂ (M = 406 g/mol)

IR: 3097 w (C-H-Valenz, Cp), 2062 s (C=O), 1421 m (C-C-Valenz),

830 s (C-H-Def. \perp , Cp)

b) Darstellung von $[\text{CpCoI}_2]_2$

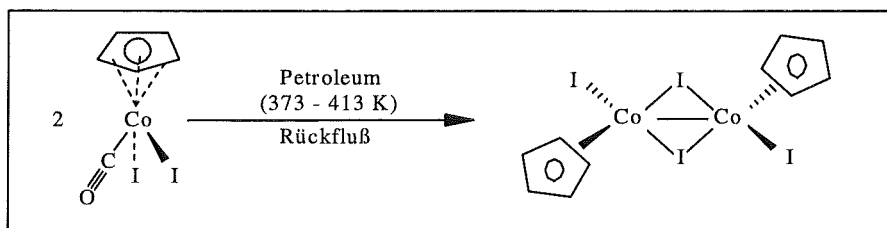


Abb. 6.2: Umsatz von $\text{CpCo}(\text{CO})\text{I}_2$ unter Ausbildung des Dimeren $[\text{CpCo}(\text{I})_2]_2$ [124]

27 g (67 mmol) $\text{CpCo}(\text{CO})\text{I}_2$ werden in Petroleum (Siedepunkt 373-413 K) solange zum Rückfluß erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist (ca. 2 h) [124]. Nach Abkühlung und Dekantieren des Petroleums wird der schwarz-graue Rückstand mit insgesamt 30 ml Methylenchlorid gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es werden 19.9 g (26 mmol, 80% Ausbeute) schwarz-graues $[\text{CpCo}(\text{I})_2]_2$ erhalten. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und der leichten Zersetzbarkeit in koordinierenden Lösungsmitteln, gelingt weder die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums noch die Aufnahme von Massenspektren. Die erzielten IR-Daten stimmen mit Literaturdaten überein [124].

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Co}_2\text{I}_4$ ($M = 756 \text{ g/mol}$)

IR: 3083 w, 3101 w (C-H-Valenz, Cp), 1413 w (C-C-Valenz), 838 w (C-H-Def. \perp , Cp)

c) Darstellung von $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$

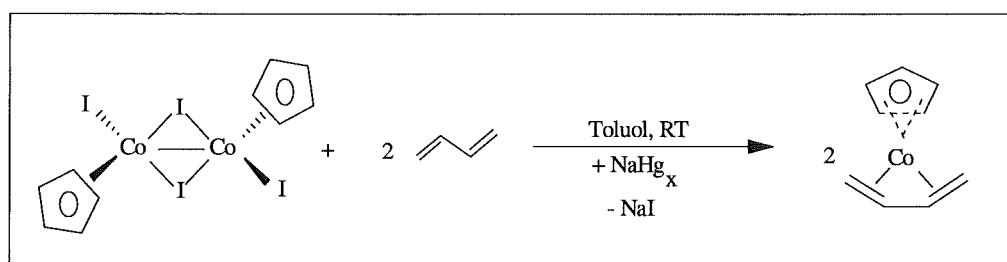


Abb. 6.3: Umsatz des Dimeren $[\text{CpCoI}_2]_2$ mit Butadien und Natriumamalgam unter Ausbildung von $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ [121, 122]

In einem 1 l-Einhalskolben werden in 500 ml Toluol 52 g einer 2.6%-igen Natriumamalgamlegierung gegeben (1.35 g; 0.06 mol Na) [121, 122]. Zu dieser silbergrauen Suspension werden bei 273 K 5.6 g (0.1 mol) Butadien gegeben. Anschließend werden 10 g

(0.013 mol) $(\text{CpCoI}_2)_2$ zu der Suspension gegeben. Die anthrazitfarbene Suspension verfärbt sich unter starker Rührung bei 373 K im Laufe eines Tages in eine braune Suspension. Nach Beendigung des Rührvorganges wird eine rote, klare Lösung durch Dekantieren von einem grau-braunen Rückstand abgetrennt. Das Lösungsmittel Toluol wird bei 384 K abdestilliert und der rot-braune Rückstand bei 303 K unter Vakuum (0.1 kPa) sublimiert. Es werden 3g (17 mmol, 65 % Ausbeute) braun-rote sternförmige Kristalle erhalten. Die entstehende Verbindung ist in Pentan sehr gut löslich.

Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Co}$ ($M = 178 \text{ g/mol}$)

GC-MS: 178, 29 (M^+); 124, 100 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_6$); 59, 63 (Co^+)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.08$ (m, 2 H), 4.85 (s, 5H, Cp), 1.78 (ddd, 2 H, $J = 6.8, 1.5, 0.9 \text{ Hz}$),
 - 0.48 (dd, 2 H, $J = 8.3, 0.9 \text{ Hz}$)

IR: 3097 w, 3051 w (C-H-Valenz, Cp), 2925 w, 2849 w (C-H-Valenz, Bu)

6.4.2 Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})\text{PPh}_3]_2$ [125-127]

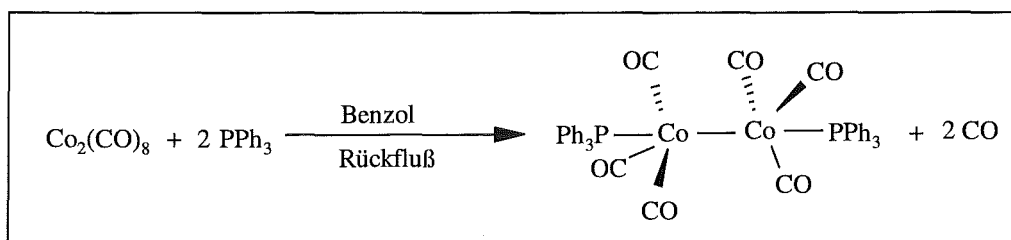


Abb. 6.4: Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Triphenylphosphin unter Ausbildung von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$

In einem 50 ml-Einhalskolben mit Rückflußkühler werden in 30 ml Benzol 1 g (0.003 mol) und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Suspension vorbereitet [125]. Zu dieser Mischung werden 1.62 g (0.006 mol) PPh_3 gegeben und dann unter Rückfluß erhitzt. Nach 2 h wird die homogene rot-braune Lösung auf RT abgekühlt und es setzt sich ein brauner Niederschlag ab, der als braunes Pulver abfiltriert werden kann. Das braune Pulver wird mit insgesamt 50 ml Pentan gereinigt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es werden 2.2 g (3 mmol, 90%) braunes $[\text{Co}(\text{CO})\text{PPh}_3]_2$ erhalten. Das Produkt wird mit $^{31}\text{P-NMR}$ - und IR-Spektroskopie untersucht und die Übereinstimmung der erhaltenen Daten mit Literaturwerten festgestellt [126, 127].

Summenformel: $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{Co}_2\text{O}_6\text{P}_2$ ($M = 810 \text{ g/mol}$)

$^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 65$ ppm

IR: 3077 ww (C-H-Valenz, Cp), 1945 vs (C=O), 1429 w (C-C-Valenz)

6.5 Versuchsaufbau und Durchführung

Sämtliche Experimente werden in einer 5 ml-Batchapparatur unter Inertgasbedingungen durchgeführt.

6.5.1 Trimerisierung von Acetylenen in SCW

6.5.1.1 Hochdruckapparatur für Trimerisierungsreaktionen:

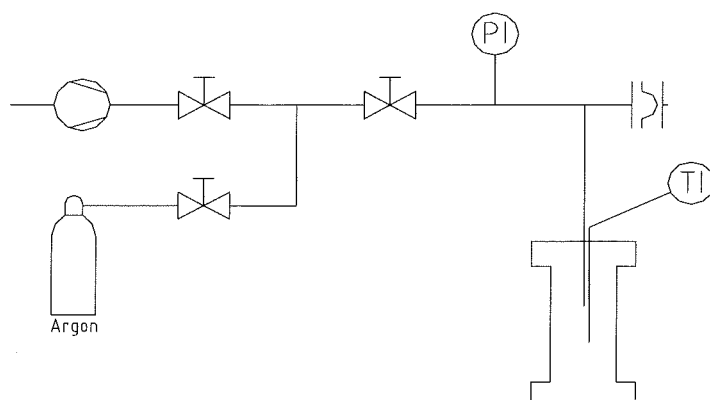


Abbildung 6.5: 5 ml-Batchreaktor mit Berstscheibe (Berstdruck: 39.2 MPa), Thermoelement, Manometer und Ventil

Die Apparatur besteht aus einem 5 ml-Autoklaven, der mit einem Thermoelement, einer Berstscheibe (Berstdruck 39.2 MPa), einem Manometer und einem Hochdruckventil ausgestattet ist. Die Apparatur kann mit einer Ölpumpe evakuiert und unter Inertgasbedingungen befüllt und entleert werden. Vor jedem Experiment wird die Apparatur unter Vakuum bei 573 K ausgeheizt. Anschließend wird bei RT unter Argon die Apparatur befüllt. Das Wasser und die Reagenzien werden in den Autoklaven gegeben und bei variierender Menge an Wasser (2.5-4.2 ml) wird die Gesamtbefüllung des Reaktors so gewählt, so daß bei einer Temperatur von 653 K Drücke von 15-35 MPa eingestellt werden können.

Die Heizphase des Reaktors erfolgt in einem Rohrofen. Dazu wird vor Beginn der Heizphase der Reaktor hinter dem Absperrventil von der Gasversorgungseinrichtung getrennt.

6.5.1.2 Durchführung und Aufarbeitung der Trimerisierungsreaktionen

In katalytischen Ansätzen wird der Reaktor mit 0.25 ml (0.24 g, 2.4 mmol) Phenylacetylen oder 0.3 ml (0.2 g, 2.4 mmol) tert.-Butylacetylen und 0.013 g (0.07 mmol) $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (Edukt:Katalysator 35:1) und 3.96 ml H_2O befüllt (Kapitel 5.2.1).

Nach 2 h bei 653 K und 25 MPa wird der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt. In ausgewählten Experimenten entsteht eine gasförmige Produktphase (Kapitel 5.2.1.5, 5.2.2.3). In diesem Fall wird das Gas über das Absperrventil in ein evakuiertes Schlenkgefäß gegeben und anschließend per GC analysiert (Kapitel 6.3.1). Die flüssige Produktmischung wird in ein Schlenkgefäß gefüllt. Der Reaktor wird mit 4 ml Methylenchlorid gespült und die entnommene wäßrige Phase wird dreimal mit insgesamt 6 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden vereint und mit Hilfe von GC und GC-MS-Spektroskopie analysiert (Kapitel 6.3.1, Anhang 9.1-9.4).

Um größere Mengen der entstehenden CpCo-Komplexe **8-10** zu isolieren, werden Experimente mit stöchiometrischen Mengen an CpCo(CO)₂ durchgeführt. In diesen Experimenten werden zu der oben angegebenen Menge an substituiertem Acetylen 0.22 g CpCo(CO)₂ (Edukt:Katalysator 2:1) und 3.8 ml H_2O in den Reaktor gegeben (Kapitel 5.2.1.2). Nach der Reaktion und der Aufarbeitung analog den katalytischen Experimenten wird Methylenchlorid bei 313 K abdestilliert und der braune, feste Rückstand an Alox II (\varnothing der Säule: 3.5 cm) mit einem Laufmittelgemisch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 100:1 aufgetrennt. Es gelingt so die Abtrennung von **9-10** von der restlichen Produktmischung aus **1, 2** und den metallorganischen Produkten **3-7** (Kapitel 5.2.1.3).

Mit Phenylacetylen als Edukt (Edukt/Katalysator 2:1) werden 20 mg (0.06 mmol, Ausbeute 5.6 %, $R_f = 0.5$) (η -2, 5-diphenylcyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt **8** (dunkelroter Feststoff) und 36 mg (0.1 mmol, Ausbeute 9.4 %, $R_f = 0.25$) (η -2, 4-diphenylcyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt **9** (roter Feststoff) isoliert. Mit tert.-Butylacetylen als Edukt (Edukt/Katalysator 2:1) werden 3.8 mg (0.012 mmol, Ausbeute 1.2 %, $R_f = 0.4$) (η -2, 5-ditert.-butylcyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt **8a** (gelbbrauner Feststoff) und 5.7 mg (0.018 mmol, Ausbeute 1.8 %, $R_f = 0.2$) (η -2, 4-ditert.-

butylcyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt **9a** (gelber Feststoff) isoliert (Kapitel 5.2.1.3).

Von allen vier Substanzen können Einkristalle erzeugt werden, deren Struktur mit Einkristalldiffraktometrie bestimmt werden kann (Kapitel 5.2.1.3 und 9.12).

6.5.1.3 Ausgewählte Auswertungen der Gasanalytik

Zur Bestimmung des Wasserstoff-, Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidgehaltes nach der Reaktion wird die in dem evakuierten Glasgefäß aufgenommene Gasprobe der Reaktion mit GC-Analytik untersucht (Kapitel 6.3.1). Die in den Chromatogrammen erhaltenen Banden werden bzgl. ihrer Retentionszeit mit denen von Messungen der Reingase verglichen und zugeordnet. Die Quantifizierung erfolgt durch Auswertung der Peakflächen und Vergleich mit denen von definierten Gasmischungen.

In Kapitel 5.2.1.5 und Kapitel 5.2.2.3 wurde in Experimenten unter 20 bar Vordruck an Kohlenmonoxid die Zersetzung der Metallkomplexe $\text{CpCo}(\text{CO})_2$, bzw. $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ beobachtet.

Gasphase der Reaktion in Kapitel 5.2.1.5 unter 20 bar Vordruck an Kohlenmonoxid:

Tab 6.1: Analyse der Gasphase

	Wasserstoff	Kohlenmonoxid	Kohlendioxid
Vol % vor der Reaktion	0	95	0
Vol % nach der Reaktion	3	90	1

Die in der Tabelle fehlenden Anteile vor und nach der Reaktion sind die bei der Befüllung zugefügten Argonanteile und nicht näher identifizierte gasförmige Reaktionsprodukte.

Tab. 6.2: Analyse der Gasphase der Reaktion in Kapitel 5.2.2.3 unter 20 bar Vordruck an Kohlenmonoxid

	Wasserstoff	Kohlenmonoxid	Kohlendioxid	C ₄ u. C ₈ - Prod.
Vol % vor der Reaktion	0	95	0	0
Vol % nach der Reaktion	4	86	2	2

Die in der Tabelle fehlenden Anteile vor und nach der Reaktion sind die bei der Befüllung zugefügten Argonanteile und nicht näher identifizierte gasförmige Reaktionsprodukte.

Aufgrund der Stöchiometrie in der Reaktionsgleichung (Kapitel 5.3, Abb. 5.3.1) sollten die Anteile an Wasserstoff und Kohlendioxid in vergleichbarer Größe vorliegen. Da sich jedoch Kohlendioxid in Wasser sowohl physikalisch als auch chemisch löst, sind die Anteile an Wasserstoff immer vergleichsweise höher als die an Kohlendioxid.

6.5.2 Hydroformylierungsreaktionen in SCW

6.5.2.1 Hochdruckapparatur für Hydroformylierungsreaktionen

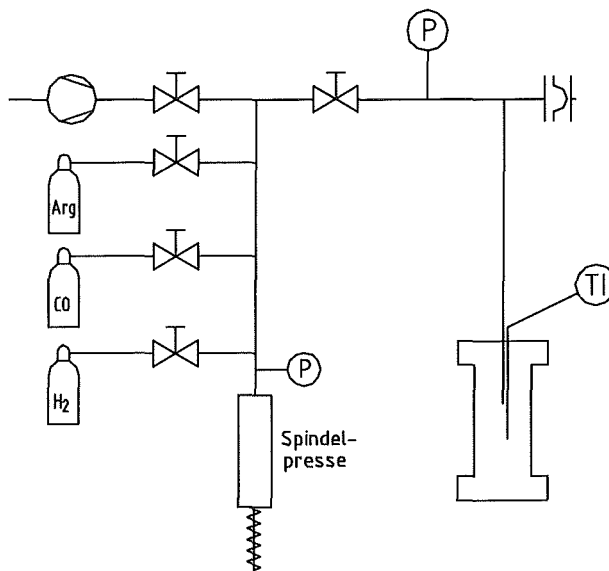


Abb. 6.6: Hochdruckapparatur für Hydroformylierungsreaktionen mit Thermoelement, Berstscheibe (Berstdruck: 39.2 MPa), Manometer, Absperrventil und Gasversorgungseinrichtung mit Spindelpresse

Die in Kapitel 6.5.1.1 vorgestellte Apparatur muß für Hydroformylierungsreaktionen so modifiziert werden, daß nach Befüllung mit metallorganischem Zusatz, ungesättigtem Substrat und Wasser die gasförmigen Edukte Kohlenmonoxid und Wasserstoff in den Reaktor unter inerten Bedingungen zu überführen sind. Diese Gase werden über eine zuvor evakuierte Leitung aus der Gasflasche in das System gespeist, dann mit einer Spindelpresse in den Autoklaven gepreßt und dieser dann mit Hilfe des Hochdruckventils verschlossen. Je nach Versuch kann ein entsprechender Druck und ein entsprechendes Gasgemisch für jedes Experiment eingestellt werden (Kapitel 5.4). Die Heizphase des Reaktors erfolgt in einem Rohrofen. Dazu wird vor Beginn der Heizphase der Reaktor hinter dem Absperrventil von der Gasversorgungseinrichtung getrennt.

6.5.2.2 Durchführung und Aufarbeitung der Hydroformylierungsreaktionen

In katalytischen Ansätzen wird eine Mischung aus 0.3 ml (0.2 g 2.4 mmol) 1-Hexen (oder wahlweise 0.25 ml (0.2 g 2.4 mmol) Cyclohexen), 5 µl n-Octan (interner Standard), 0.04 g (0.115 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (oder wahlweise 0.1 g, 0.115 mmol $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$, bzw. 5 mg, 4.7 µmol $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$) und 2.3-3.0 ml H_2O unter Schlenk-Technik in den Reaktor gegeben (Kapitel 5.4). Der Reaktor wird mit Wasserstoff im Bereich von 0-2.5 MPa und anschließend mit Kohlenmonoxid in der für das Experiment erforderlichen Menge von von 0-4.5 MPa befüllt. Anschließend wird geheizt bis auf 653 K. Dabei stellt sich ein Druck von 25 MPa ein. Nach 30 min wird abgekühlt und die Gasphase in ein evakuiertes Schlenkgefäß (5ml) entspannt. Die Gasphase wird mit Hilfe von Gaschromatographie untersucht (Kapitel 6.3.1). Die Flüssigphase wird als klare Lösung aus dem Reaktor entnommen, der Reaktor mit 4 ml Pentan gespült und die wäßrige Phase dreimal mit insgesamt 6 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen (klar und farblos) werden mittels GC-MS- und GC-Spektroskopie untersucht (Kapitel 5.4, Kapitel 6.3.1). Der Katalysatorrückstand wird als Feststoff vom Reaktorboden entnommen und mittels IR-Spektroskopie untersucht (Kapitel 6.3.3).

6.5.2.3 Ausgewählte Auswertungen der Gasanalytik

Zur Bestimmung des Wasserstoff-, Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidgehaltes nach der Reaktion wird die in dem evakuierten Glasgefäß aufgenommene Gasprobe der Reaktion mit GC-Analytik untersucht (Kapitel 6.3.1). Die in den Chromatogrammen erhaltenen Banden werden bzgl. ihrer Retentionszeit mit denen von Messungen der Reingase verglichen und zugeordnet. Die Quantifizierung erfolgt durch Auswertung der Peakflächen und Vergleich mit denen von definierten Gasmischungen.

Bei allen in Kapitel 5.4 durchgeführten Hydroformylierungen ist bei der Analyse der Gasproben nach der Reaktion ein relativ hoher Anteil an Wasserstoff aufgefallen. Weiterhin waren in den Proben bis zu 5 % Kohlendioxid enthalten.

Für die in Kapitel 5.4.1 und Kapitel 5.4.8.2 durchgeführten Hydroformylierungen sind die Ergebnisse detailliert aufgeführt (Tab. 6.3, Tab. 6.4):

Gasphase der in Kapitel 5.4.1 beschriebenen Hydroformylierung von Propen (Tab. 6.3):

Tab 6.3: Analyse der Gasphase

	Wasserstoff	Kohlenmonoxid	Kohlendioxid	Propen
Vol% vor der Reaktion	17	48	0	42
Vol% nach der Reaktion	32	44	4	15

Die in der Tabelle fehlenden Anteile von 100 % vor und nach der Reaktion sind die bei der Befüllung zugefügten Argonanteile.

Tab 6.4: Gasphase der in Kapitel 5.4.8.2 beschriebenen Hydroformylierungen von 1-Hexen

Exp. 1	Wasserstoff	Kohlenmonoxid	Kohlendioxid
Vol% vor der Reaktion	59	37	0
Vol% nach der Reaktion	59	35	2
Exp. 2	Wasserstoff	Kohlenmonoxid	Kohlendioxid
Vol% vor der Reaktion	59	37	0
Vol% nach der Reaktion	57	38	1
Exp. 3	Wasserstoff	Kohlenmonoxid	Kohlendioxid
Vol% vor der Reaktion	0	86	0
Vol% nach der Reaktion	20	65	1

Die in der Tabelle fehlenden Anteile von 100% vor und nach der Reaktion sind die bei der Befüllung zugefügten Argonanteile.

6.5.2.4 Selektivität des Produktgemisches nach der Hydroformylierung von Propen

Die Hydroformylierung von Propen in Kapitel 5.4.1 wurden nicht bzgl. ihrer Ausbeuten, nur bzgl. der n-/iso-Selektivität der Produktmischung analysiert (Tab. 6.5).

Tab. 6.5: Produktverteilung bei der Hydroformylierung von Propen

	Anteil linearer Produkte	Anteil verzweigter Produkte
Verhältnis	63	37

In diesen Betrachtungen sind jeweils lineare, bzw. verzweigte Aldehyde und Alkohole zusammengefasst.

6.5.2.5 Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Hexen unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und PPh_3

In Kapitel 5.4.8.1 wurde die Hydroformylierung von 1-Hexen unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Triphenylphosphin beschrieben. Die Ergebnisse sind tabellarisch dargestellt (Tab. 6.6):

Tab. 6.6: Hydroformylierung von 1-Hexen unter Zusatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und PPh_3

Exp Nr.	Metall-carbonyl (mmol)	p(H ₂) (bar)	p(CO) (bar)	Umsatz (%) von 1-Hex ⁽¹⁾	Hexan ⁽²⁾	iso-Hexen ⁽²⁾	C ₇ -Ald ⁽²⁾	C ₇ -Alc ⁽²⁾	C ₁₃ -Ket. ⁽²⁾	Anteil linearer Produkte ⁽³⁾	Anteil verzweigter Produkte ⁽³⁾
1	0.115	25	35	97	1	37	42	10	3	60	40

Ergebnisse aus Umsetzungen von 1-Hexen bei 653 K und 25 MPa; (1) Umsatzmenge in %; (2) Ausbeuten in %; (3) Selektivitäten (%) sind bezogen auf die erzielten Ausbeuten an C₇-Aldehyden und C₇-Alkoholen.

7 Zusammenfassung

Wasser ist im überkritischen Zustand, d. h. oberhalb von 647.15 K und 22.05 MPa ein hervorragendes Lösungsmittel für ausgewählte metallorganische Reaktionen. Durch Variation von Druck und Temperatur im überkritischen Zustand kann die Dichte und damit verbunden die Dielektrizitätskonstante in der Größenordnung unpolarer bis zu leicht polaren Lösungsmitteln variiert werden [6]. Durch die vollständige Löslichkeit von Gasen in SCW reagieren gasförmige und flüssige Organika in einer homogenen fluiden Phase bei schnellem Stofftransport im homogenen Fluid [20-23].

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst Stabilitätsuntersuchungen von organischen und metallorganischen Stoffen in SCW durchgeführt (Kapitel 5.1).

Phenylacetylen und tert.-Butylacetylen konnten quantitativ nach 2 h Behandlung in SCW zurückgewonnen werden. $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ konnte nach 2 h zu mehr als 90 % zurückgewonnen werden, während $\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ nach 2 h quantitativ zersetzt war.

Monosubstituierte Acetylene wurden unter Zusatz von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in SCW eingesetzt, um die Bildung der in dieser Reaktion gebildeten organischen und metallorganischen Produkte zu untersuchen.

Monosubstituierte Acetylene wurden in Gegenwart von Cyclopentadienyl-Cobalt-Komplexen innerhalb von 2 h zu mehr als 85 % zu einem Gemisch aus 1, 2, 4- und 1, 3, 5- substituierten Aromaten umgesetzt (Abb. 7.1):

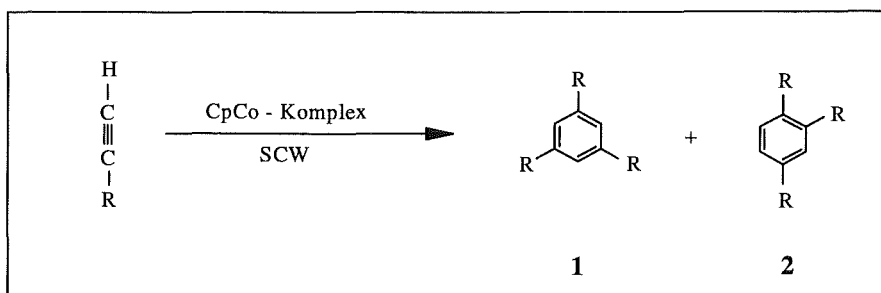


Abb. 7.1: Homogenkatalysierte Trimerisierung von monosubstituierten Acetylenen in überkritischem Wasser

Es wurden keine hydrolytischen Spaltungen oder thermische Zersetzungsreaktionen der Edukte und der Produkte beobachtet. Auch die metallorganischen Produkte erwiesen sich in SCW als stabil. So konnten neben unzersetztem $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ insgesamt acht verschiedene metallorganische Substanzen 3-10 identifiziert werden, die im Reaktionsgemisch vorlagen (Abb. 7.2):

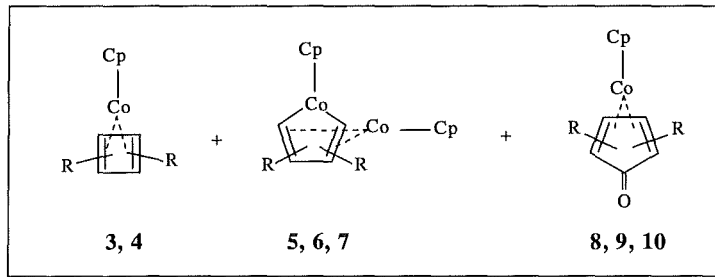


Abb. 7.2: Bei der CpCo-katalysierten Reaktion von monosubstituierten Acetylenen in überkritischem Wasser entstanden acht verschiedene metallorganische Produkte.

Die Produkte **8** und **9** (R = Phenyl), bzw. **8a** und **9a** (R = tert.-Butyl) wurden in Substanz isoliert und mit IR-, ¹H-NMR- und Massenspektroskopie analysiert (Kap. 5.2.1.3, Tab 5.2.5). Die Strukturen von **8**, **9**, **8a** und **9a** wurden außerdem durch Einkristalldiffraktometrie bestimmt (Kapitel 5.2.1.3, Anhang 9.12).

Aufgrund des Nachweises dieser metallorganischen Produkte **3-10** (Abb. 7.2), konnte ein Mechanismus für die CpCo-katalysierte Trimerisierung von monosubstituierten Acetylenen in überkritischem Wasser aufgestellt werden, der die Bildung aller Produkte **1-10** beschreibt und dem in organischen Solventien ähnlich ist (Abb. 7.3):

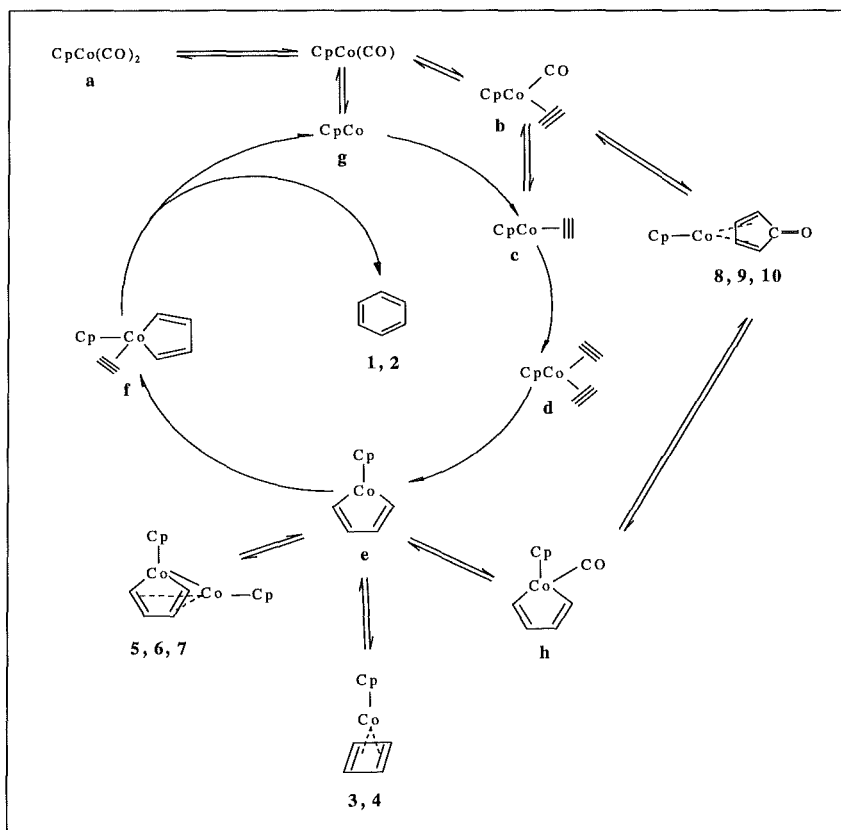


Abb. 7.3: Mechanismus der CpCo-katalysierten Trimerisierung von Acetylenen in SCW. In diesem Schaubild werden die organischen Substituenten zugunsten einer klaren Übersicht vernachlässigt. Die Mehrfachnumerierung der einzelnen Komponenten ist durch die Anzahl der möglichen Isomeren bedingt.

$\text{CpCo}(\eta^4\text{-H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2)$ wurde in SCW in Gegenwart monosubstituierter Acetylene zwar zersetzt, jedoch reagierten die in der Zersetzung gebildeten CpCo-Fragmente unter Katalyse der Cyclotrimerisierung der monosubstituierten Acetylene und unter Ausbildung der metallorganischen Produkte 3-7 (Kapitel 5.2.2). Das freigesetzte Butadien reagierte unter Ausbildung von C₈- C₁₂- und C₁₆- Oligomeren. Unter Zugabe geringer Mengen an Kohlenmonoxid in die Reaktionsmischung konnte sogar gezeigt werden, daß CpCo-Fragmente in SCW mit Kohlenmonoxid unter Ausbildung von CpCo(CO)₂ reagieren (Kapitel 5.2.2.3).

In Reaktionen, in denen die Reaktionsmischung höhere Aktivitäten an Kohlenmonoxid enthielten (Experimente unter Kohlenmonoxidvordruck, Kapitel 5.2.1.5, 5.2.2.3), wurde die Zersetzung der Cyclopentadienyl-Cobalt-Komplexe festgestellt. Unter diesen Bedingungen wurde die Wassergas-Shiftreaktion (WGSR) (Kapitel 5.3) beobachtet (Abb. 7.4):

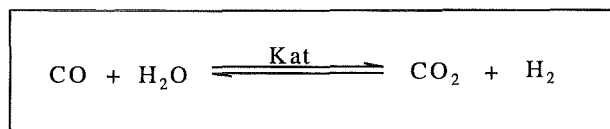


Abb. 7.4: Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR)

Deshalb war in der Reaktionsmischung Wasserstoff enthalten, der mit dem Kohlenmonoxid während der Zersetzung von Cyclopentadienyl-Cobalt-Komplexen in SCW einen Teil des abgespaltenen Cyclopentadiens hydroformylierte und hydrierte unter Bildung von Cyclopentylmethanal (Kapitel 5.2.1.5, Kapitel 5.2.2.3). CpCo-Komplexe sind unter diesen Bedingungen in SCW also nicht stabil. Die Bildung der Hydroformylierungsprodukte von Cyclopentadien zeigte, daß unter entsprechenden Bedingungen eine Reaktion von ungesättigten Substraten mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in SCW durchgeführt werden kann.

Deshalb wurden Hydroformylierungsreaktionen in SCW durchgeführt. Als Katalysatorvorstufe wurde Co₂(CO)₈ verwendet (Abb. 7.5):

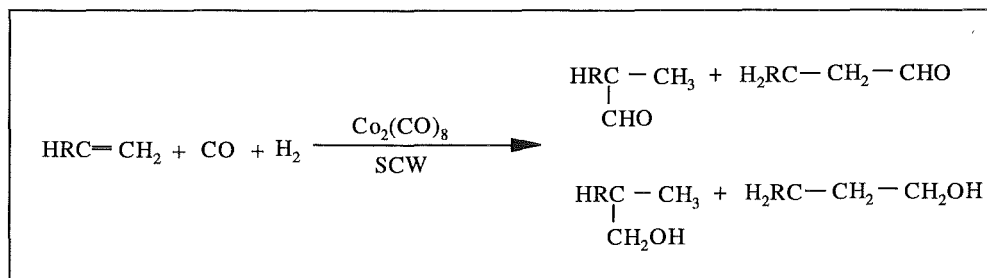


Abb. 7.5: Die Hydroformylierung von Alkenen in SCW führte zur Bildung einer Mischung aus verzweigten und n-ständigen Aldehyden bzw. Alkoholen.

Mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ und $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ als Katalysatorvorstufe wurde in SCW neben der Hydroformylierung auch die Hydrierung der in Abb. 7.5 dargestellten Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen und die WGSR (Abb. 7.4) beobachtet. Weiterhin wurde unter diesen Bedingungen die Hydrierung (Kapitel 5.4.2, Tab. 5.4.1) und die Isomerisierung der ungesättigten Substrate (Kapitel 5.4.4, Tab. 5.4.2) festgestellt. Aufgrund der WGSR konnten Hydroformylierungen in SCW ohne vorherigen Zusatz von Wasserstoff durchgeführt werden, da dieser in der WGSR in situ gebildet wurde (Kapitel 5.3).

Während in der Hydroformylierung von Cyclohexen nur ein C_7 -Aldehyd und nur ein C_7 -Alkohol gebildet wurde (Kapitel 5.4.2, Abb. 5.4.3), entstand bei der Hydroformylierung von 1-Hexen ein Gemisch dreier isomerer C_7 -Aldehyde und C_7 -Alkohole (Kapitel 5.4.4, Abb. 5.4.6). Die Chemoselektivität war mit der zugesetzten Menge an Synthesegas und über dessen Mischungsverhältnis Wasserstoff/Kohlenmonoxid steuerbar (Kapitel 5.4.2, Tab. 5.4.1). Bei vergleichsweise hohen Aktivitäten an Kohlenmonoxid in der Reaktionsmischung fielen die Ausbeuten an Hydroformylierungsprodukten geringer aus. Außerdem war das Verhältnis Aldehyd/Alkohol niedriger (Kapitel 5.4.2, Tab. 5.4.1). Die Menge und das Mischungsverhältnis des Synthesegases wirkte sich nicht auf das n-/iso-Verhältnis der Produktmischung aus.

Durch Variation der Liganden am Zentralmetall wurde in Kapitel 5.4.8 gezeigt, daß die Zusammensetzung der Produktmischung, nach Hydroformylierung in SCW durch die Wahl des eingesetzten Metallcarbonyls beeinflusst wird. So führte die Substitution von Kohlenmonoxidliganden durch Phosphanliganden am $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zur Erhöhung des n-/iso-Verhältnisses der Produktmischung (Kapitel 5.4.8.2, Tab. 5.4.3).

Reaktionsdauern oberhalb von 30 min hatten bei Hydroformylierungen unter Einsatz von Cobaltcarbonylen keinen Einfluß auf das Produktgemisch. Nach allen Hydroformylierungsreaktionen unter Einsatz von Cobaltcarbonylen wurde als Katalysatorrückstand metallisches Cobalt isoliert. Die hier eingesetzten Metallcarbonyle $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ wurden unter den Bedingungen der Hydroformylierung quantitativ zersetzt (Kapitel 5.4.1-5.4.8).

Im Vergleich zu $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erwies sich die Stabilität des $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ in Hydroformylierungsreaktionen als hoch. Auch nach 2 h unter den Bedingungen der Hydroformylierung konnten 70 % des eingesetzten $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ in Substanz isoliert werden. In der Hydroformylierung unter Zusatz von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ veränderte sich die Zusammensetzung des Produktgemisches innerhalb von 18 h kontinuierlich, bis das eingesetzte Metallcarbonyl quantitativ zersetzt war (Kapitel 5.4.9).

Im folgenden werden die Vorteile der Hydroformylierung in überkritischem Wasser zusammengefaßt:

- a) Die Hydroformylierung kann ohne Zugabe von Wasserstoff durchgeführt werden. Die bei der Reaktion eingesetzten Metallcarbonyle katalysieren die Umsetzung des Wassers mit Kohlenmonoxid unter Bildung von Kohlendioxid und Wasserstoff.
- b) Durch die vollständige Löslichkeit von Gasen in überkritischem Wasser (Kapitel 3.3) können Hydroformylierungen in homogener Phase in Gegenwart hoher Aktivitäten der Reaktionspartner durchgeführt werden.
- c) Nach der Reaktion ist die organische Phase von der wäßrigen Phase sehr leicht abtrennbar, da sich nach Abkühlung des Reaktors ein Mehrphasengemisch ausbildet (Kapitel 3.3).
- d) In SCW kann durch Veränderung der Parameter Druck und Temperatur die Dichte und damit die Polarität des Fluides im Bereich von unpolaren bis hin zu schwach polaren Lösungsmitteln verändert werden, d. h. für jede Reaktion kann durch Wahl von Druck und Temperatur innerhalb des überkritischen Bereiches ein Lösungsmittel geeigneter Polarität eingestellt werden.
- e) Wasser als Lösungsmittel ist im Gegensatz zu organischen Lösungsmitteln billig, toxikologisch unbedenklich und nicht brennbar.

Die in b) bis e) vorgestellten Vorteile gelten generell für organische Reaktionen, in denen ein klassisches Solvens durch überkritisches Wasser ersetzt wird.

In den Ergebnissen in Kapitel 5.4 wird jedoch auch ein klarer Nachteil von Hydroformylierungen in überkritischem Wasser deutlich. Es ist bisher nicht gelungen, ein Metallcarbonyl zu finden, welches in überkritischem Wasser unter den Bedingungen der Hydroformylierung über Stunden stabil ist. $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ erwies sich im Vergleich zu $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Hydroformylierungen in SCW als bedeutend stabiler. Jedoch konnte nach 18 h auch im Fall von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ kein metallorganischer Rückstand isoliert werden, der Cluster ist quantitativ zersetzt worden. Ziel weiterer Experimente muß also die Erforschung stabiler Metallcarbonyle sein, die unter den Bedingungen der Hydroformylierung dauerhaft stabil sind.

8 Literatur

- [1] E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88** (1984) 820.
- [2] E.U. Franck, K. Tödheide, *Z. Phys. Chem. N. F.* **22** (1959) 232.
- [3] G. Wilke, *Angewandte Chemie* **90** (1978) 747.
- [4] G. Brunner "Gas Extraction", in: H. Baumgärtel, E. U.Franck, W. Grünbein (eds.), "Topics in Physical Chemistry", Steinkopff, Darmstadt (1994).
- [5] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **368** (1994) 231.
- [6] "ASME Steam Tables", 6th Edition, The American Society of Mechanical Engineers, New York, NY, USA (1992).
- [7] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1017.
- [8] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 1019.
- [9] M. Modell, US Pat. 4,338,199 (1982).
- [10] E. F. Gloyna, L. Li, *Environ. Prog.* **14** (1995) 182.
- [11] H. J. Bleyl, J. Abeln, N. Boukis, H. Goldacker, M. Kluth, A. Kruse, G. Petrich, H. Schmieder, G. Wiegand, *Sep. Sci. Techn.* **32** (1997) 459.
- [12] P. E. Savage, R. Li, J. T. Santini, *J. Supercrit. Fluids* **7** (1994) 135.
- [13] R. C. Crittendon, E. J. Parsons, *Organometallics* **13** (1994) 2587.
- [14] Petra Krammer, S. Mittelstädt, H. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik* **70** (1998) 1559.
- [15] A. R. Katritzky, S. M. Allin, *Acc. Chem. Res.* **29** (1996) 399.
- [16] K. S. Jerome, E. J. Parsons, *Organometallics* **12** (1993) 2991.
- [17] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1995).
- [18] R. C. Weast, M. J. Astle, W. H. Beyer, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 67th Edition, 3rd Printing, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA (1987).
- [19] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 2. Auflage, VCH Weinheim (1985).
- [20] E. U. Franck, G. Wiegand, *Polish J. Chem.* **70** (1996) 527.
- [21] R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck, *Chem. Eng. News* **69** (1991) 26.
- [22] T. M. Seward, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Physikal. Chem.* **85** (1981) 2.
- [23] E. U. Franck, *J. Chem. Thermodynamics* **19** (1987) 225.
- [24] E. Stahl, K. W. Quirin, D. Gerard: "Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination", Springer Verlag, Berlin/Heidelberg (1987).

- [25] J. Schön, N. Dahmen, H. Schmieder, E. Dinjus, "Process Design in Analytical Scale for the Recycling of Oil Contaminated Residues from Metal Cutting", Proceedings, 20th International Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda, Italy (1998) 1.
- [26] M. A. McHugh, V. J. Krukoniš, "Supercritical Fluid Extraction", Butterworth Publishers, Stoneham, USA (1986).
- [27] P. Missal, K. Hedden, *Chemie-Technik* **19** (1990) 56.
- [28] H. Schmieder, E. Dinjus, H. Goldacker, A. Kruse, "Experience with Supercritical Oxidation for Hazardous Waste Treatment", Proceedings, 4th Italian Conference on SCF and their Applications, Capri (Napoli), Italy (1997) 343.
- [29] H. Goldacker, J. Abeln, N. Boukis, M. Kluth, A. Kruse, G. Petrich, H. Schmieder, G. Wiegand, in: P. Rudolf von Rohr & C. Trepp (eds.), "High Pressure Chemical Engineering", Process Technology Proceedings, Vol. 12, Oct. 7-9, (1996), Zürich, Switzerland.
- [30] W. Leitner, *Angew. Chem.* **107** (1995) 2391; *Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 1742.
- [31] P. G. Jessop, *Topics in Catalysis* **5** (1998) 95.
- [32] N. Jeong, S. H. Hwang, Y. W. Lee, J. S. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 10549.
- [33] E. Dinjus, R. Fornika, in: B. Cornils, W. A. Herrmann (eds.), "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 2, 1048, VCH, Weinheim (1996).
- [34] D. Walter, E. Dinjus, H. Schönberg, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **334** (1987) 377.
- [35] M. T. Reetz, W. Könen, T. Strack, *Chimia* **47** (1993) 493.
- [36] J. W. Rathke, R. J. Klingler, T. R. Krause, *Organometallics* **10** (1991) 1350.
- [37] J. W. Rathke, R. J. Klingler, T. R. Krause, *Organometallics* **11** (1992) 585.
- [38] Y. Guo, A. Akgerman, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 4581.
- [39] D. Koch, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 13398.
- [40] M. B. Korzenski, J. W. Kolis, *Tetrahedron Lett.* **38** (1997) 5611.
- [41] P. Reardon, S. Metts, C. Crittendon, P. Daugherty, E. J. Parsons, *Organometallics* **14** (1995) 3810.
- [42] E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch.* **10 b** (1955) 355.
- [43] E. O. Fischer, *Inorg. Synth.* **7** (1963) 99.
- [44] W. Reppe, N. V. Kutepow, A. Magin, *Angew. Chem.* **81** (1969) 717; *Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 727.

- [45] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) 231
- [46] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1616.
- [47] R. Diercks, B. E. Eaton, S. Gürtzgen, S. Jalisatgi, A. J. Matzger, R. H. Radde, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 8247.
- [48] C. W. Bird, "Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis", Chapter 1, Academic Press, New York (1966).
- [49] R. S. Dickson, H. P. Kirsch, *Aust. J. Chem.* **26** (1973) 1911.
- [50] R. S. Dickson, S. H. Johnson, J. D. Rae, *Aust. J. Chem.* **28** (1975) 1681.
- [51] M. Rosenblum, B. North, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 1060.
- [52] J. F. Helling, S. C. Rennison, A. Merijan, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 7140.
- [53] H. Borwieck, O. Walter, E. Dinjus, J. Rebizant, *J. Organomet. Chem.* **570** (1998) 121.
- [54] Detaillierte Informationen unter: FIZ, Hermann-von Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, CSD-Nummern: 391062 (**8**), 391063 (**8a**), 391064 (**9**), 391065 (**9a**).
- [55] N. A. Bailey, M. Gerloch, R. Mason, *Nature* **201** (1964) 72.
- [56] L. F. Dahl, D. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 752.
- [57] A. Clearfield, P. Rudolf, I. Bernal, M. D. Rausch, *Inorg. Chim. Acta* **42** (1980) 17.
- [58] J. H. Bieri, A. S. Dreiding, T. C. C. Gartemann, E. R. F. Gesing, R. W. Kunz, R. Prewo, *J. Organomet. Chem.* **306** (1986) 241.
- [59] R. Boese, D. Blaser, R. L. Haltermann, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **100** (1988) 594; *Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 553.
- [60] H. Bönemann, W. Brijoux, *New Journal of Chemistry* **11** (1987) 549.
- [61] H. Bönemann, R. Brinkmann, H. Schenkluhn, *Synthesis* (1974) 575.
- [62] H. Bönemann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 264; *Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 248.
- [63] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 525; *Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 539.
- [64] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **10** (1977) 1.
- [65] K. P. C. Vollhardt, *Pure Appl. Chem.* **65** (1993) 153.
- [66] H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *Tetrahedron Lett.* **36** (1973) 3383.
- [67] R. Benn, G. Schroth, *J. Org. Chem.* **228** (1982) 71.
- [68] R. Benn, K. Cibura, P. Hofmann, K. Jonas, A. Rufinska, *Organometallics* **4** (1985) 2214.
- [69] J. A. King, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **2** (1983) 684.

- [70] R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6451.
- [71] R. M. Laine, G. Rinker, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 252.
- [72] W. Hieber, H. Schulten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **232** (1937) 17.
- [73] P. C. Ford, R. G. Rinker, C. Ungermann, R. M. Laine, V. Landis, S. A. Moya, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4595.
- [74] W. Hieber, H. Duchatsch, *Chem. Ber.* **98** (1965) 1744.
- [75] A. J. Deeming, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* (1969) 443.
- [76] E. L. Meutteries, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1841.
- [77] D. J. Darensbourg, J. A. Froelich, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5940.
- [78] H. C. Clark, K. R. Dixon, W. J. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 1346.
- [79] M. Orchin, *Acc. Of Chem. Res., J. Am. Chem. Soc.* **14** (1981) 259.
- [80] L. Kirch, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 3597.
- [81] H. W. Sternberg, I. Wender, R. A. Friedel, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 2717.
- [82] W. R. Pretzer, T. P. Kobylinski, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **333** (1980) 58.
- [83] I. Wender, H. W. Sternberg, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 1216.
- [84] A. Bortinger, P. J. Busse, M. Orchin, *J. Catal.* **52** (1978) 385.
- [85] P. S. Braterman, B. S. Walker, T. H. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1977) 651.
- [86] O. Roelen, Ger. Pat. 849,548 (1938); O. Roelen, *Chem. Zentr.* (1953) 927.
- [87] O. Roelen: "Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939-1946", in: K. Ziegler (ed.), "Präparative organische Chemie", Vol. 36, Part I, 166, Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden (1948).
- [88] O. Roelen, *Angew. Chem. (A)* **60** (1948) 213.
- [89] E. Kuntz, Rhone-Poulenc Industries, DE 2627354 (1976).
- [90] J. Falbe, "Carbon Monoxide in Organic Synthesis", Springer-Verlag, Berlin (1970).
- [91] P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi, "Reactions of Carbon Monoxide and Hydrogen with Olefinic Substrates: The Hydroformylation (oxo) - Reaction", in: I. Wender, P. Pino (eds.), "Organic Synthesis via Metal Carbonyls II", Vol. 36, 43, J. Wiley & Sons, New York (1977).
- [92] B. Cornils, W. A. Herrmann, C. W. Kohlpainter, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **41** (1993) 544.
- [93] B. Cornils, R. Payer, K. C. Traenckner, *Hydrocarbon Process.* **54** (1975) 89.

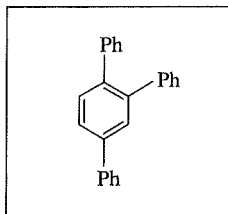
- [94] R. L. Pruett, J. A. Smith, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 327.
- [95] W. A. Herrmann, *Hoechst High Chem Magazin* **13** (1992) 14.
- [96] W. Keim, *Chem. Ing. Tech.* **56** (1984) 850.
- [97] H. Bahrmann, H. Bach, "Oxo Synthesis", in: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th Edition, CD-ROM, WILEY-VCH, Weinheim, Germany (1997).
- [98] W. Reppe, H. Vetter, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **582** (1953) 133.
- [99] H. Kang, C. Mauldin, T. Cole, W. Slegeir, K. Cann, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8323.
- [100] G. Jenner, *Appl. Catal.* **75** (1991) 289.
- [101] M. M. Taqui Khan, S. B. Halligudi, S. H. R. Abdi, *J. Mol. Catal.* **48** (1988) 7.
- [102] J. A. Bertrand, C. L. Aldridge, S. Husebye, H. B. Jonassen, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 790.
- [103] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 651.
- [104] L. Kirch, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 4428.
- [105] M. Orchin, *Adv. in Cat.* **16** (1966) 21.
- [106] R. F. Heck, D. S. Breslow, *Chem. Ind.* **17** (1960) 467.
- [107] M. Orchin, W. Rupelius, *Catal. Rev.* **6** (1972) 85.
- [108] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4023.
- [109] R. F. Heck, *Adv. in Organomet. Chem.* **4** (1966) 243.
- [110] P. Wermer, B. A. Ault, M. Orchin, *J. Organomet. Chem.* **162** (1978) 189.
- [111] L. H. Slaugh, R. D. Mullineaux, *J. Organomet. Chem.* **13** (1968) 469.
- [112] L. G. Cannel, L. H. Slaugh, R. P. Mullineaux (Shell), D. B. Pat. 1186455 (1965); Belg. Pat. 603820 (1961); U. S. Pat. 3239569 (1966); C. A. **65** (1966) 618.
- [113] N. Topalsavoglou, Dissertation, Technische Hochschule Aachen (1980) 121.
- [114] R. M. Laine, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **333** (1980) 124.
- [115] J. L. Vida, L. A. Cosby, R. A. Fiato, W. E. Walker, R. L. Pruett, Abstracts, 175th National Meeting of the American Chemical Society, Anaheim, California, March 1978, No. INOR-5.
- [116] G. Süß-Fink, G. Herrmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 735.
- [117] J. L. Vidal, W. E. Walker, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 249.
- [118] E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 1202.
- [119] T. Joh, K. Doyama, K. Onitsuka, T. Shiohara, S. Takahashi, *Organometallics* **10** (1991) 2493.

- [120] H. Brockmann, H. Schodder, *Chem. Ber.* **74 B** (1941) 73.
- [121] W. S. Lee, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **209** (1981) 401.
- [122] K. Yasufuku, H. Yamazaki, *Org. Mass Spectrom.* **3** (1970) 23.
- [123] R. B. King, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 82.
- [124] D. M. Roe, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. (A)* (1971) 3173.
- [125] C. D. Wood, P. E. Garrou, *Organometallics* **3** (1984) 170.
- [126] W. Hieber, W. Freyer, *Chem. Ber.* **91** (1958) 1230.
- [127] O. Vohler, *Chem. Ber.* **91** (1958) 1235.
- [128] International Tables for X - Ray Crystallography, Vol. 4, Kynoch - Press, Birmingham, U. K. (1974).
- [129] Enraf-Nonius SDP-Plus, Structure Determination Package, Enraf-Nonius, Delft, Netherlands (1987).
- [130] SHELX-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen (1997).
- [131] xpma, zortep, L. Zsolnai, Universität Heidelberg (1997).

9 Anhang

9.1 Aromaten der Trimerisierung von Phenylacetylen (Kapitel 5.2)

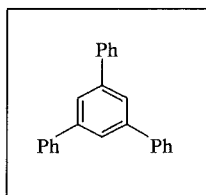
1, 2, 4-Triphenylbenzol:



Summenformel: $C_{24}H_{18}$ ($M = 306$ g/mol)

GC-MS: $m/z^+ = 306, 100 (M^+); 228, 84 (M^+ - C_6H_6); 77, 90 (Ph^+); 51, 88 (C_4H_3^+)$

1, 3, 5-Triphenylbenzol:

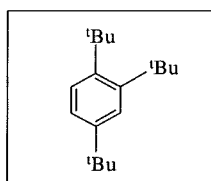


Summenformel $C_{24}H_{18}$ ($M = 306$ g/mol)

GC-MS: $m/z^+ = 306, 199 (M^+); 228, 18 (M^+ - C_6H_6); 153, 8 (M^{2+}); 77, 17 (Ph^+); 78, 13 (C_6H_6^+)$

9.2 Aromaten der Trimerisierungen von tert.-Butylacetylen (Kapitel 5.2)

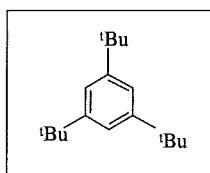
1, 2, 4-Tri-tert.-Butylbenzol:



Summenformel: $C_{18}H_{30}$ ($M = 246$ g/mol)

GC-MS: $m/z^+ = 246, 11 (M^+); 231, 100 (M^+ - CH_3); 57, 91 (tBu^+)$

1, 3, 5-Tri-tert.-Butylbenzol:

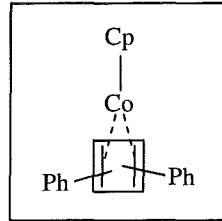


Summenformel: $C_{18}H_{30}$ ($M = 246 \text{ g/mol}$)

GC-MS: $m/z^+ = 246, 11 (M^+); 231, 34 (M^+-CH_3); 189, 8 (M^+-tBu); 57, 100 (tBu^+)$

9.3 Metallorganische Produkte der Trimerisierungen von Phenylacetylen (Kapitel 5.2)

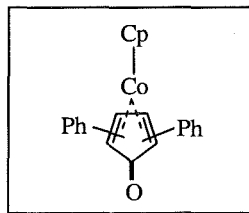
$(\eta^4\text{-diphenylcyclobutadien})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobalt}$:



Summenformel: $C_{21}H_{17}Co$ ($M = 328 \text{ g/mol}$)

GC-MS: $m/z^+ = 328, 90 (M^+); 226, 40 (M^+-C_8H_6); 124, 100 (CpCo^+); 59, 37 (Co^+)$

$(\eta\text{-diphenylcyclopentadienon})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobalt}$:



Summenformel: $C_{22}H_{17}CoO$ ($M = 356 \text{ g/mol}$)

GC-MS: $m/z^+ = 356, 100 (M^+); 328, 67 (M^+-CO); 226, 9 (M^+-CO-C_8H_6); 124, 43 (CpCo^+); 59, 35 (Co^+)$

$^1\text{H-NMR}$: $(\eta\text{-2, 5-diphenylcyclopentadienon})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobalt}$:

$\delta = 8.14$ (m, 4H, Ph-H, o), 7.35 (m, 6H, Ph-H, m, p), 5.53 (s, 2H, Cpon-H), 4.65 (s, 5H, Cp)

$^1\text{H-NMR}$: $(\eta\text{-2, 4-diphenylcyclopentadienon})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobalt}$:

$\delta = 8.11$ (m, 2H, Ph-H, o), 7.55 (m, 2H, Ph-H, o), 7.36 (m, 6H, Ph-H, m, p),
 6.02 (s, 1H, Cpon-H), 5.13 (s, 1H, Cpon-H), 4.70 (s, 5H, Cp)

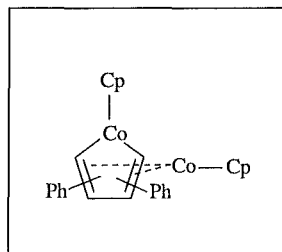
IR: $(\eta\text{-2, 5-diphenylcyclopentadienon})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobalt}$:

3062 m (C-H-Valenz, Cp), 1574 vs (C=O), 1446 m (C-C-Valenz.),
 771 s (C-H-Def. \perp , Cp)

IR: (η -2, 4-diphenylcyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt:

3058 m (C-H-Valenz, Cp), 1585 vs (C=O), 1452 s (C-C-Valenz.),
772 s (C-H-Def. \perp , Cp)

(η -(diphenylcobaltapentadien- η -cyclopentadienyl))(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt:

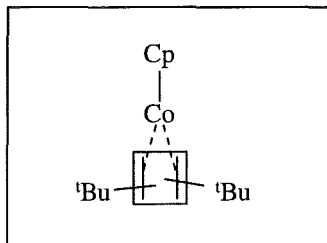


Summenformel: $C_{26}H_{22}Co_2$ ($M = 452$ g/mol)

GC-MS: $m/z^+ = 452, 100 (M^+); 328, 2 (M^+-CpCo); 189, 24 (Cp_2Co^+); 124, 21 (CpCo^+);$
 $59, 13 (Co^+)$

9.4 Metallorganische Produkte der Trimerisierungen von tert.-Butylacetylen (Kapitel 5.2)

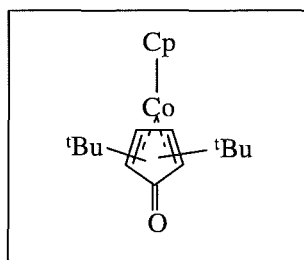
(η^4 -ditert.-butylcyclobutadien)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt:



Summenformel: $C_{17}H_{25}Co$ ($M = 288$ g/mol)

GC-MS: $m/z^+ = 288, 100 (M^+); 273, 84 (M^+-CH_3); 258, 66 (M^+-2 CH_3);$
 $243, 20 (M^+-3 CH_3); 231, 6 (M^+-tBu); 124, 58 (CpCo^+); 59, 44 (Co^+)$

(η -ditert.-butylcyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt:



Summenformel: $C_{18}H_{25}CoO$ ($M = 316$ g/mol)

GC-MS: $m/z^+ = 316, 11 (M^+); 301, 43 (M^+-CH_3); 274, 65 (M^+-C_3H_6); 259, 48 (M^+-^tBu);$
 $124, 77 (CpCo); 59, 100 (Co^+); 57, 28 (^tBu^+)$

1H -NMR: $(\eta\text{-}2, 5\text{-ditert.}\text{-butylcyclopentadienon})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})cobalt:$

$\delta = 1.29$ (s, 18 H, $^tBu\text{-H}$), 4.79 (s, 2 H, Cp α -H), 5.03 (s, 5 H, Cp-H)

1H -NMR: $(\eta\text{-}2, 4\text{-ditert.}\text{-butylcyclopentadienon})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})cobalt:$

$\delta = 1.18$ (s, 9 H, $^tBu\text{-H}$), 1.31 (s, 9 H, $^tBu\text{-H}$), 4.29 (s, 1 H, Cp α -H),
 4.81 (s, 1 H, Cp α -H), 5.01 (s, 5 H, Cp)

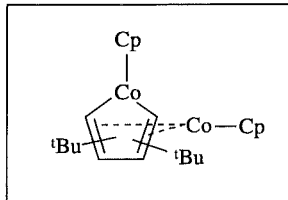
IR: $(\eta\text{-}2, 5\text{-ditert.}\text{-butylcyclopentadienon})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})cobalt:$

3086 w (C-H-Valenz, Cp), 2954 s (C-H-Valenz, tBu), 1577 vs (C=O)

IR: $(\eta\text{-}2, 4\text{-ditert.}\text{-butylcyclopentadienon})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})cobalt:$

3092 w (C-H-Valenz, Cp), 2960 s (C-H-Valenz, tBu), 1558 vs (C=O)

$(\eta\text{-}(\text{ditert-butylcobaltapentadien-}\eta\text{-cyclopentadienyl}))(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})cobalt:$

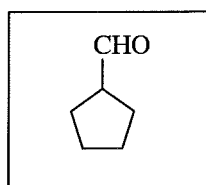


Summenformel: $C_{22}H_{30}Co_2$ ($M = 412$ g/mol)

GC-MS: $m/z^+ = 412, 100 (M^+); 397, 5 (M^+-CH_3); 382, 11 (M^+-2 CH_3); 288, 6 (M^+-CpCo);$
 $189, 24 (Cp_2Co^+); 124, 3 (CpCo^+)$

9.5 Hydroformylierungsprodukt der Zersetzung von CpCo-Fragmenten unter hohen Aktivitäten an Kohlenmonoxid in SCW

Cyclopentylmethanal:

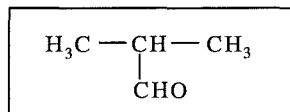


Summenformel $C_6H_{10}O$ ($M = 98$ g/mol)

GC-MS: $m/z^+ = 98, 22 (M^+); 69, 80 (M^+-CHO); 57, 63 (C_4H_9^+); 41, 100 (C_3H_5^+)$

9.6 Produkte der Hydroformylierung von Propen (Kapitel 5.4.1)

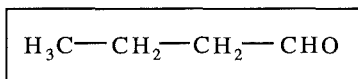
2-Methyl-propanal:



Summenformel: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ($M = 72 \text{ g/mol}$)

GC-MS: $m/z^+ = 72, 34 (M^+); 57, 21 (M^+ - \text{CH}_3); 43, 100 (M^+ - \text{CHO}); 29, 39 (\text{CHO}^+)$

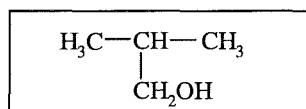
n-Butanal:



Summenformel: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ($M = 72 \text{ g/mol}$)

GC-MS: $m/z^+ = 72, 69 (M^+); 57, 35 (M^+ - \text{CH}_3); 44, 100 (M^+ - \text{CO}); 29, 75 (\text{CHO}^+)$

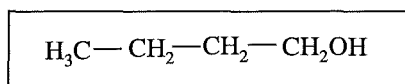
2-Methyl-propanol:



Summenformel: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ($M = 74 \text{ g/mol}$)

GC-MS: $m/z^+ = 74, 10 (M^+), 43, 100 (M^+ - \text{CH}_2\text{OH}); 31, 57 (\text{CH}_2\text{OH}^+)$

n-Butanol:

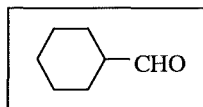


Summenformel: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ($M = 74 \text{ g/mol}$)

GC-MS: $m/z^+ = 73, 2 (M^+ - \text{H}); 56, 100 (M^+ - \text{H}_2\text{O}); 43, 56 (M^+ - \text{CH}_2\text{OH}); 31, 79 (\text{CH}_2\text{OH}^+)$

9.7 Produkte der Hydroformylierung von Cyclohexen (Kapitel 5.4.2, 5.4.7)

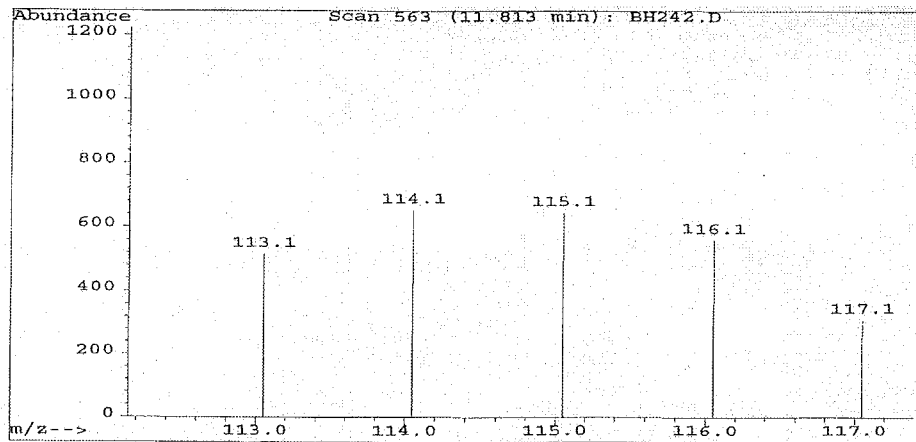
Cyclohexylmethanal:



Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ ($M = 112 \text{ g/mol}$)

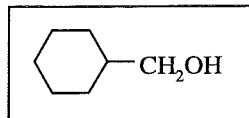
GC-MS: $m/z^+ = 112, 4 (M^+); 83, 33 (M^+ - \text{CHO}); 55, 100 (M^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}); 41, 48 (M^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{CHO})$

Abb. 9.1: Darstellung der Massenverteilung bei unterschiedlichen Deuterierungsgraden von Cyclohexylmethanal (Molpeak nach Hydroformylierung von 1-Hexen in deuteriertem überkritischem Wasser):



Cyclohexylmethanal hat eine Masse $m = 112 \text{ g/mol}$. Da hier das größte Fragment eine Masse von 117 g/mol besitzt, ist in diesem Fragment an insgesamt fünf Stellen im Molekül anstelle eines Wasserstoffes ein Deuterium gebunden.

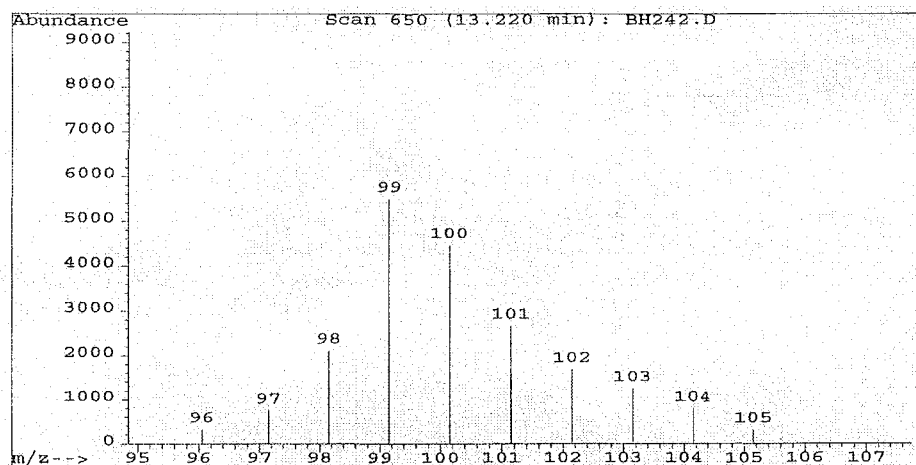
Cyclohexylmethanol:



Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ ($M = 114 \text{ g/mol}$)

GC-MS: $m/z^+ = 96, 16$ ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$); $83, 49$ ($M^+ - \text{CH}_2\text{OH}$); $55, 100$ ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$)

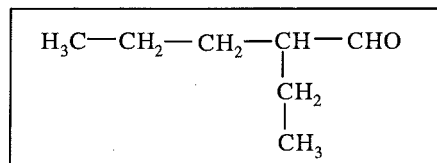
Abb. 9.2: Darstellung der Verteilung bei unterschiedlichen Deuterierungsgraden von Cyclohexylmethanol ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$)-Peak nach Hydroformylierung von 1-Hexen in deuteriertem überkritischem Wasser):



Cyclohexylmethanol hat eine Masse $m = 114 \text{ g/mol}$. Das größte Fragment, welches bei der Fragmentierung von Cyclohexylmethanol auftritt, ist das Fragment $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ mit der Masse $m = 96 \text{ g/mol}$. Da hier das größte Fragment eine Masse von 105 g/mol besitzt, ist in diesem Fragment an insgesamt neun Stellen im Molekül anstelle eines Wasserstoffes ein Deuterium gebunden.

9.8 Produkte der Hydroformylierung von 1-Hexen (Kapitel 5.4.4)

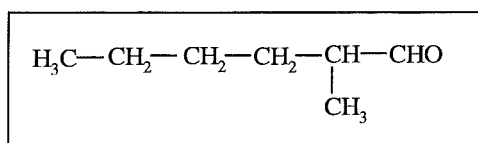
2-Ethyl-pentanal:



Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ ($M = 114 \text{ g/mol}$)

GC-MS: $m/z^+ = 85, 4$ ($M^+-\text{CHO}$); $72, 49$ ($M^+-\text{C}_3\text{H}_6$); $57, 43$ ($M^+-\text{C}_2\text{H}_4\text{CHO}$); $43, 100$ (C_3H_7^+)

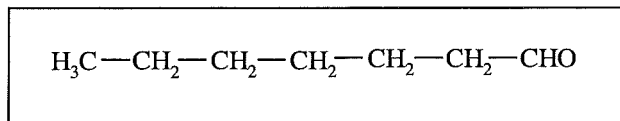
2-Methyl-hexanal:



Summenformel $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ ($M = 114 \text{ g/mol}$)

GC-MS: $m/z^+ = 85, 3$ ($M^+-\text{CHO}$); $58, 100$ ($M^+-\text{C}_4\text{H}_8$); $43, 89$ ($M^+-\text{C}_3\text{H}_6\text{CHO}$)

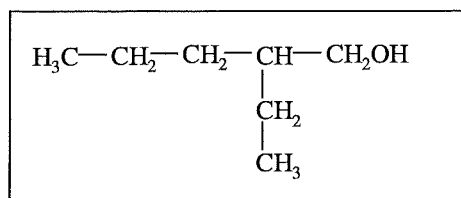
n-Heptanal:



Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ ($M = 114 \text{ g/mol}$)

GC-MS: $m/z^+ = 96, 7$ ($M^+-\text{H}_2\text{O}$); $70, 66$ ($M^+-\text{CH}_3\text{CHO}$); $44, 95$ (CH_3CHO^+); $43, 100$ (C_3H_7^+);
 $29, 77$ (CHO^+)

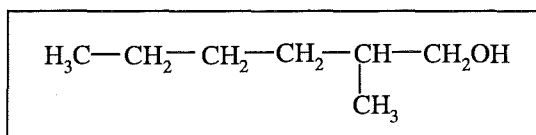
2-Ethyl-pentanol:



Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$ ($M = 116 \text{ g/mol}$)

GC-MS: $m/z^+ = 98, 3$ ($M^+-\text{H}_2\text{O}$); $85, 12$ ($M^+-\text{CH}_2\text{OH}$); $43, 100$ ($M^+-\text{C}_3\text{H}_6\text{CH}_2\text{OH}$);
 $41, 41$ ($M^+-\text{C}_3\text{H}_8-\text{CH}_2\text{OH}$)

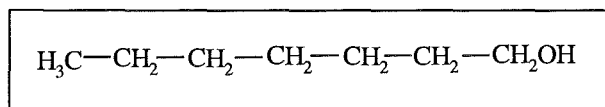
2-Methyl-hexanol:



Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$ ($M = 116 \text{ g/mol}$)

GC-MS: $m/z^+ = 98, 3$ ($\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$); $85, 12$ ($\text{M}^+-\text{CH}_2\text{OH}$); $57, 21$ ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$);
 $43, 100$ (C_3H_7^+)

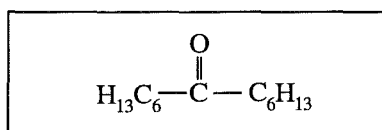
n-Heptanol:



Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$ ($M = 116 \text{ g/mol}$)

GC-MS: $m/z^+ = 98, 2$ ($\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$); $70, 89$ ($\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$); $56, 93$, ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$);
 $43, 73$ (C_3H_7^+)

7-Tridecanon:

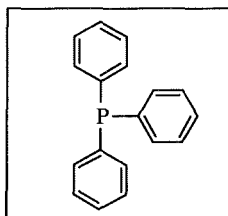


Summenformel: $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$ ($M = 198 \text{ g/mol}$)

GC-MS: $141, 5$ ($\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$); $113, 55$ ($\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_{13}$); $85, 35$ ($\text{C}_6\text{H}_{13}^+$); $43, 100$ (C_3H_7^+)

9.9 Phosphorverbindungen

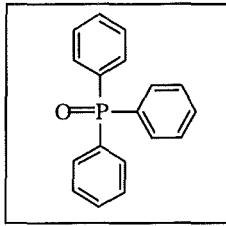
Triphenylphosphin:



Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$ ($M = 262 \text{ g/mol}$)

GC-MS: $262, 87$ (M^+); $183, 100$ ($\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_7$); $108, 78$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^+$); $51, 41$ (C_4H_3^+)

Triphenylphosphinoxid:

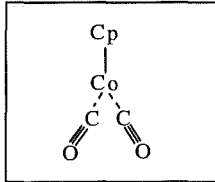


Summenformel: $C_{18}H_{15}PO$ ($M = 278$ g/mol)

GC-MS: 277, 100 (M^+-H); 199, 30 ($M^+-C_6H_7$); 77, 56 ($C_6H_5^+$); 51, 53 ($C_4H_3^+$)

9.10 Cobaltkomplexe (Kapitel 5.2.2, 5.4.8.2)

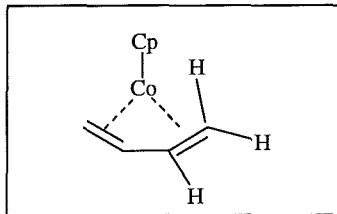
Dicobalt(η^5 -cyclopentadienylcobalt):



Summenformel: $C_7H_5CoO_2$ ($M = 180$ g/mol)

IR: 3120 w, 3057 w (C-H-Valenz, Cp), 2033 vs, 1960 vs (C=O), 1354 m (C-C-Valenz)

(η^4 -butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt:



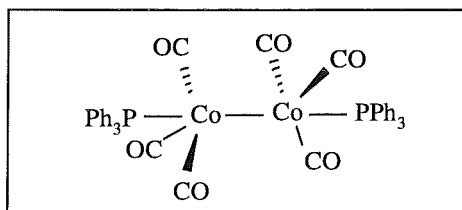
Summenformel: $C_9H_{11}Co$ ($M = 178$ g/mol)

GC-MS: $m/z^+ = 178, 29$ (M^+); 124, 100 ($M^+-C_4H_6$); 59, 63 (Co^+)

1H -NMR: $\delta = 5.08$ (m, 2 H), 4.85 (s, 5H, Cp), 1.78 (ddd, 2 H, $J = 6.8, 1.5, 0.9$ Hz),
-0.48 (dd, 2 H, $J = 8.3, 0.9$ Hz)

IR: 3097 w, 3051 w (C-H-Valenz, Cp), 2925 w, 2849 w (C-H-Valenz, Bu)

Bis-(triphenylphosphinetricarbonylcobalt) (Co-Co):

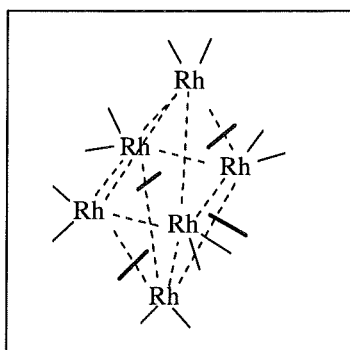


Summenformel: $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]_2$ ($M = 810 \text{ g/mol}$)

^{31}P -NMR: $\delta = 65 \text{ ppm}$

IR: 3077 ww (C-H-Valenz, Cp), 1945 vs (C=O), 1429 w (C-C-Valenz)

9.11 Hexarhodiumhexadecacarbonyl $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$



Summenformel: $\text{C}_{16}\text{Rh}_6\text{O}_{16}$ ($M = 1066 \text{ g/mol}$)

IR: 2070 s (C=O, terminal), 2043 w, 2019 w (C=O, terminal), 1797 s (C=O, verbrückt)

9.12 Röntgenstrukturanhang

Verbindung	8
Summenformel	$C_{22}H_{17}CoO$
Molmasse	356.3
Kristalldimension	$0.45 \times 0.13 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Gitterkonstanten	$a = 840.5(1), b = 1105.9(2), c = 1767.2(3) \text{ pm}$
Zellvolumen	$1642.8(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	1.441 g/cm^3
Meßgerät	Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	Mo-K α , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	295 K
Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	25 ($4.4 \leq \theta \leq 13.0^\circ$)
Messbereich	$2.0 \leq \theta \leq 25.0$
Messverfahren	$2\theta, \omega$ -Scan
hkl - Bereich	$-9 \leq h \leq 8, -13 \leq k \leq 0, -20 \leq l \leq 20$
Zahl der gemessenen Reflexe	4746
unabhängigen Reflexe	1665
beobachteten Reflexe ($I \geq 3\sigma$)	1176
Zahl der verfeinerten Parameter	218
Maximale Restelektronendichte	$0.388 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Exp. Absorptionskorrektur; ψ -scan
Strukturaufklärung	direkte Methoden
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen
verwendete Programme	Enraf-Nonius SDP-Plus [129]
Atomfaktoren	[128]
Übereinstimmungsfaktoren	$R_1 = 0.0501 (I > 3\sigma),$ $R_w = 0.0529 (I > 3\sigma)$

Verbindung	9
Summenformel	$C_{22}H_{17}CoO$
Molmasse	356.3
Kristalldimension	0.20 x 0.30 x 0.40 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$ (Nr. 33)
Gitterkonstanten	a = 1086.7(1), b = 4726.0(1), c = 1668.5(1) pm
Zellvolumen	8427.3(1) x 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 20
Dichte (berechnet)	1.404 g/cm ³
Meßgerät	Siemens Smart 5000 CCD-Diffraktometer
Strahlung	MoK α , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	200 K
Messbereich	$1.72 \leq \theta \leq 28.31^\circ$
Messverfahren	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.3^\circ$
hkl - Bereich	$-14 \leq h \leq 14, -62 \leq k \leq 62, -21 \leq l \leq 22$
Zahl der gemessenen Reflexe	85182
unabhängigen Reflexe	20658
beobachteten Reflexe ($I \geq 2\sigma$)	15167
Zahl der verfeinerten Parameter	1101
Maximale Restelektronendichte	0.748×10^{-6} e/pm ³
Korrekturen	Lorentz und Polarisierung, Exp. Absorptionskorrektur
Strukturaufklärung	direkte Methoden
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen
verwendete Programme	SHELX-97 [130], xpm, zortep [131]
Atomfaktoren	[128]
Übereinstimmungsfaktoren	$R_1 = 0.0705$ ($I > 2\sigma$), $R_w = 0.1321$ (alle Daten bez. auf F^2)

Verbindung	8a
Summenformel	$C_{18}H_{25}CoO$
Molmasse	316.3
Kristalldimension	$0.30 \times 0.30 \times 0.15 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	$a = 1441.6(3)$, $b = 1241.3(1)$, $c = 3672.6(6) \text{ pm}$ $\beta = 92.39(2)^\circ$
Zellvolumen	$6566 (2) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 16$
Dichte (berechnet)	1.280 g/cm^3
Meßgerät	Siemens Smart 5000 CCD-Diffraktometer
Strahlung	MoK_{α} , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	200 K
Messbereich	$1.73 \leq \theta \leq 28.46^\circ$
Messverfahren	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.3^\circ$
hkl - Bereich	$-19 \leq h \leq 19$, $-16 \leq k \leq 16$, $-48 \leq l \leq 48$
Zahl der gemessenen Reflexe	65373
unabhängigen Reflexe	16156
beobachteten Reflexe ($I \geq 2\sigma$)	6850
Zahl der verfeinerten Parameter	758
Maximale Restelektronendichte	$0.46 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz and Polarisation, Exp. Absorptionskorrektur
Strukturaufklärung	direkte Methoden
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen
verwendete Programme	SHELX-97 [130], xpma, zortep [131]
Atomfaktoren	[128]
Übereinstimmungsfaktoren	$R_1 = 0.082$ ($I > 2\sigma$), $R_w = 0.144$ (alle Daten bez. auf F^2)

Verbindung	9a
Summenformel	$C_{18}H_{25}CoO$
Molmasse	316.3
Kristalldimension	0.30 x 0.30 x 0.30 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterkonstanten	a = 669.3(1), b = 1335.7(1), c = 1843.1(1) pm β = 94.78(1) °
Zellvolumen	1641.9(1) x 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.28 g/cm ³
Meßgerät	Siemens Smart 5000 CCD-Diffraktometer
Strahlung	MoK _α , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	200 K
Messbereich	1.89 ≤ θ ≤ 28.27 °
Messverfahren	ω-Scan, Δ ω=0.3 °
hkl - Bereich	-8 ≤ h ≤ 8, -17 ≤ k ≤ 17, -24 ≤ l ≤ 23
Zahl der gemessenen Reflexe	16705
unabhängigen Reflexe	4006
beobachteten Reflexe (I ≥ 2σ)	2926
Zahl der verfeinerten Parameter	191
Maximale Restelektronendichte	0.594 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
Korrekturen	Lorentz and Polarisation, Exp. Absorptionskorrektur
Strukturaufklärung	direkte Methoden
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen
verwendete Programme	SHELX-97 [130], xpm, zortep [131]
Atomfaktoren	[128]
Übereinstimmungsfaktoren	R ₁ = 0.0622 (I > 2σ), R _w = 0.1185 (alle Daten bez. auf F ²)