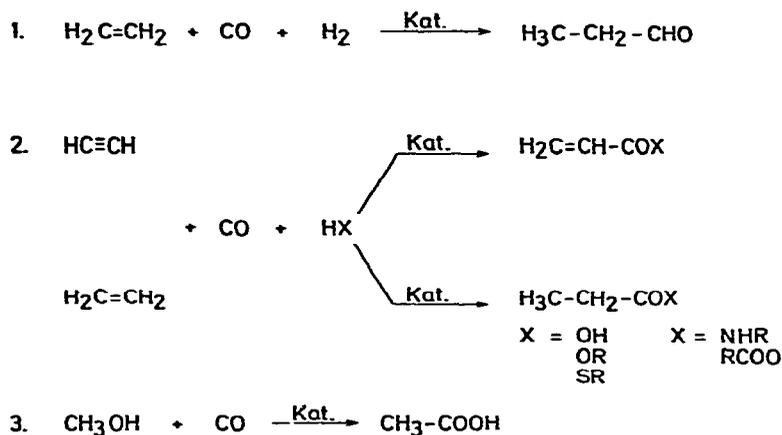


## TECHNISCHE REAKTIONEN VON KOHLENMONOXID MIT METALLCARBONYLEN ALS KATALYSATOREN\*

JÜRGEN FALBE

*Ruhrchemie Oberhausen, Postfach 35, 42 Oberhausen 13 (B.R.D.)*

Metallcarbonyle sind hochaktive und selektiv wirkende Katalysoren für eine Reihe chemischer Synthesen, insbesondere für Reaktionen mit Kohlenmonoxid.

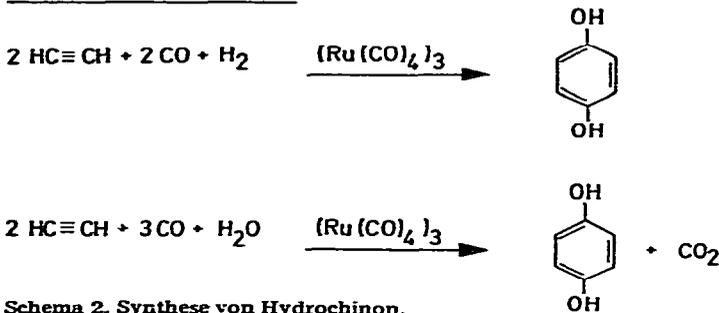


Schema 1

Einige dieser Reaktionen werden seit zwanzig bis dreissig Jahren grosstechnisch betrieben (Schema 1), u.z. die Oxo-Synthese (Roelen-Reaktion), die Carboxylierungen nach Reppe und die Essigsäure-Synthese ausgehend von Methanol. Eine weitere Reaktion, die Hydrochinon-Synthese, hat nach Arbeiten von Pino gute Chancen, ebenfalls zu einem technischen Verfahren zu werden (Schema 2).

Welche wirtschaftliche Bedeutung diesen Synthesen zukommt, geht aus den in Tabelle 1 zusammengestellten Produktionszahlen hervor (zum Vergleich; 1974 wurden ca.  $10^7$  t Hochdruckpolyäthylen, dem Mengenmässig führenden

\* Plenarvortrag am "Symposium on Metal Carbonyl Chemistry" Herrn Professor Walter Hieber gewidmet, Ettal (B.R.D.), 21.-27. Juli 1974.

Synthese von Hydrochinon

Schema 2. Synthese von Hydrochinon.

Kunststoff, produziert). Eine Gegenüberstellung dieser Zahlen verdeutlicht wohl sehr eindrucksvoll, welchen Stellenwert die durch Metallcarbonyle katalysierten technischen Verfahren heute haben.

Von der grossen Zahl carbonylbildender Metalle finden bei technischen Verfahren bisher nur Kobalt, Nickel, Eisen und Rhodium Anwendung. Das hat seine Ursache einmal in den spezifischen katalytischen Eigenschaften dieser Metallcarbonyle, zum anderen spielen wirtschaftliche Aspekte eine entscheidende Rolle. Die durchschnittliche auf das Metall bezogene Katalysatorkonzentration bei diesen Prozessen ca. 0.5 Gew.-%, einige Prozesse benötigen wesentlich weniger, andere jedoch mehr, d.h. dass jährlich allein rund 25000 t  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (~8500 t Co) die Oxo-Reaktion durchlaufen und für die Carbonylierungsreaktion weitere grosse Mengen an Ni-, Co- und Fe-Carbonylen benötigt werden. Diese Mengen sind natürlich nicht mit dem jährlichen Verbrauch gleichzusetzen, da die als Katalysator verwendeten Metalle nach entsprechender Aufarbeitung wieder in den Prozess zurückgeführt werden. Doch zeigen diese Zahlen, dass man auf Metalle angewiesen ist, die in grösseren Mengen und zu wirtschaftlich vertretbaren Preisen zur Verfügung stehen müssen.

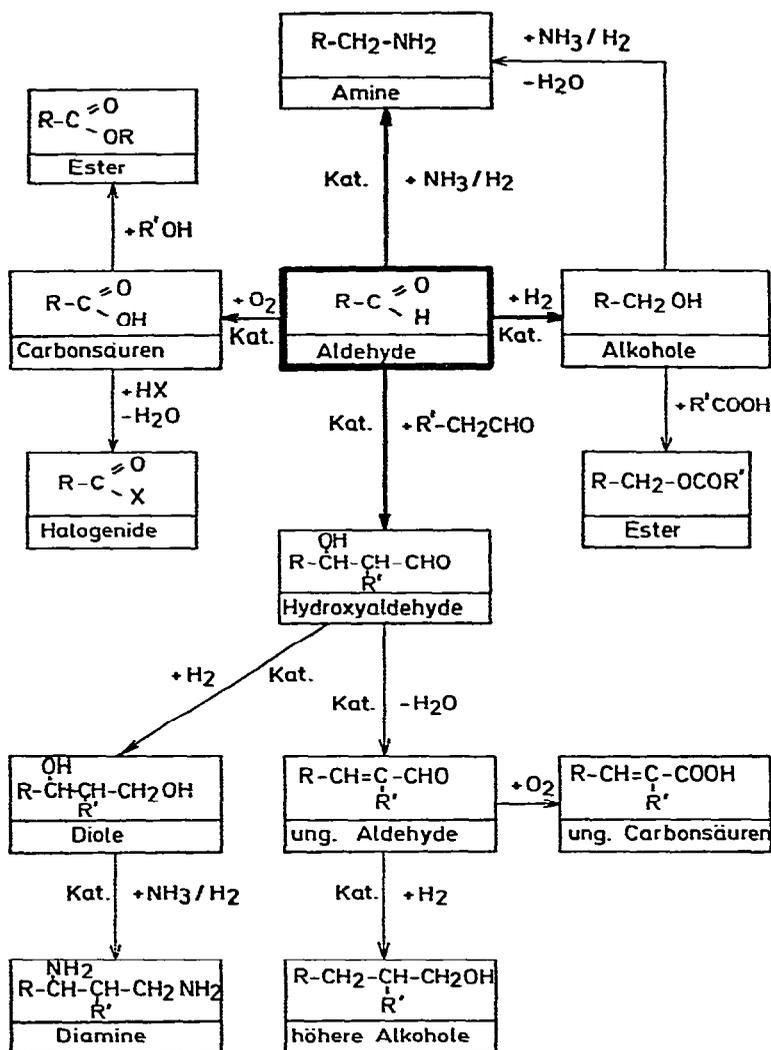
Die historisch älteste technische Reaktion von Kohlenmonoxid in Gegenwart von Metallcarbonylen ist die im 1938 von Roelen bei der Ruhrchemie entdeckte Hydroformylierung oder Oxo-Synthese, die zugleich auch das wirtschaftlich wichtigste Verfahren dieser Art ist (Schema 3). Wie kaum eine andere Reaktion führt die Anlagerung von CO und  $\text{H}_2$  an die Doppelbindung von Olefinen zu einer breiten Produktpalette, die ausser den primär entstehenden Aldehyden,

TABELLE 1

## WIRTSCHAFTLICHE BEDEUTUNG DER DURCH METALLCARBONYLE KATALYSIERTEN REAKTIONEN

	Ungefähre Zahl der Hersteller	Geschätzte Weltjahresproduktion für 1974 ( $10^6$ t) <sup>e</sup>	Grösste geschätzte Einzelkapazität ( $10^6$ jato) <sup>b</sup>
Oxo-Reaktion	35	3.0	0.5
Carbonylierungen	6	0.5	0.18
Essigsäure-Synthese	3	0.22	0.13

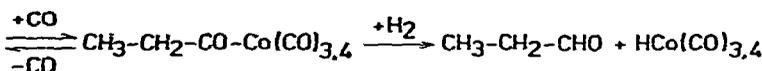
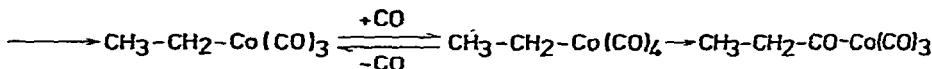
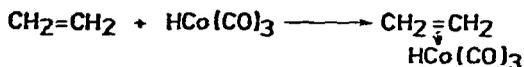
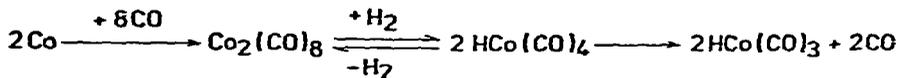
<sup>a</sup> t = Tonne. <sup>b</sup> jato = Tonnen pro Jahr.



Schema 3. Produkte, die durch die Oxo-Synthese zugänglich sind.

Alkohole, Carbonsäuren und viele aus ihnen herstellbare Derivate umfasst. Ausgehend von C<sub>2</sub>- bis C<sub>15</sub>-Olefinen werden Produkte zugänglich, die unentbehrliche Ausgangsstoffe oder Zwischenprodukte für Weichmacher, Lösemittel, Waschmittel, Schmierstoffe, Mineralöladitive, Pharmaka und Agrikultur-Chemikalien sind.

Die wirtschaftliche Bedeutung der Oxo-Produkte trieb die Verfahrensentwicklung schnell voran, obwohl die empirisch ermittelten Gesetzmässigkeiten zunächst zu recht kontroversen Auffassungen über den Mechanismus der Oxo-Synthese führten. Heute kann dieser Ablauf jedoch dank der grundlegenden Arbeiten von Heck et al. als weitgehend gesichert angesehen werden. Die grundsätzlichen Zusammenhänge zwischen Reaktionsparametern, Umsatz sowie Iso-

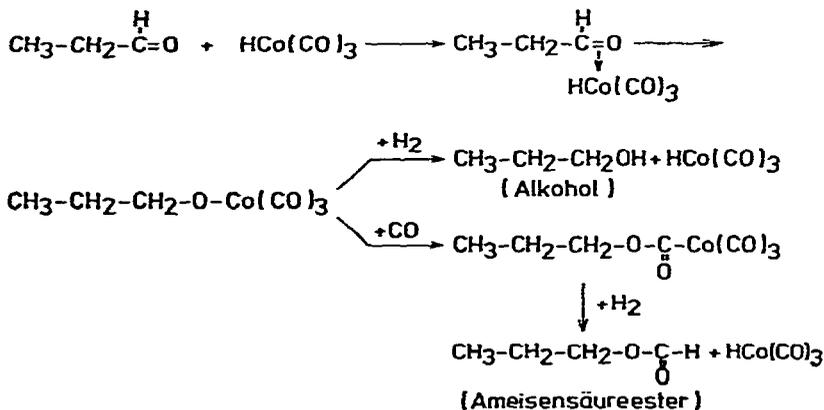


Schema 4. Mechanismus der Oxo-Reaktion.

merenverteilung der Reaktionsprodukte stehen in Einklang mit dem in Schema 4 skizzierten Reaktionsablauf.

Als homogen wirkender Katalysator ist im Falle des in der Technik fast ausschliesslich verwendeten Kobalts das von Professor Hieber schon in den 30-iger Jahren entdeckte Tetracarbonyl-kobalthydrid anzusehen. Unter den Reaktionsbedingungen der Oxo-Synthese geht Tetracarbonyl-kobalthydrid in einer Reaktion erster Ordnung in Tricarbonyl-kobalthydrid über, welches mit dem Olefin einen  $\pi$ -Komplex bildet und über Metallalkyl- in Metallacylverbindungen weiterreagiert, die sich mit Wasserstoff zu Aldehyden und Kobalhydrocarbonyl umsetzen. Häufig treten Isomerisierungen der intermediären Metallverbindungen ein, wodurch sich die gleichzeitige Entstehung isomerer Aldehyde erklärt.

Auch die beiden wesentlichen Nebenreaktionen, die Bildung von Alkoholen und von Ameisensäureestern, lassen sich nach analogen Mechanismen deuten. Sie gehen im wesentlichen auf Untersuchungen von Prof. Markó zurück.



Schema 5. Nebenreaktionen der Oxo-Synthese.

Technisch wird die Oxo-Synthese in Hochdruck-Reaktoren mit den Verweilzeit- und Konzentrations-Charakteristika von Rührkesseln, Kaskaden oder Strömungsröhren durchgeführt. Eine Reihe von Voraussetzungen müssen dabei erfüllt werden: 1. müssen die Reaktionsbedingungen eine schnelle Umsetzung des eingesetzten Kobalts in den aktiven Katalysator gewährleisten; 2. dürfen bestimmte Mindest-CO-Drucke bei vorgegebenen Temperaturen nicht unterschritten werden, um die Katalysatorstabilität zu garantieren; 3. ist eine innige Durchmischung notwendig, um Stoffübergangswiderstände zu vermeiden, und Temperaturmaxima auszuschalten, die die Selektivität der Reaktion herabsetzen würden. 4. muss die relativ grosse Reaktionswärme von 30 kcal/mol optimal abgeführt werden, um hohe Durchsätze zu erreichen, und 5. muss der Katalysator einfach und nahezu quantitativ im Kreislauf geführt werden können.

Diese Forderungen variieren in ihrer relativen Wichtigkeit naturgemäss von Verfahren zu Verfahren. Die unter Punkt 2 genannten Mindestdrucke und -temperaturen gehen aus Fig. 1. hervor. Beim Überschreiten dieser Grenzen zersetzen sich die Metallcarbonyle. Es kommt dann zu Kobaltabscheidungen im Reaktor, die eine kontrollierte Reaktionsführung erschweren, wenn nicht gar unmöglich machen. In Fig. 2 ist eine Oxo-Anlage schematisch dargestellt. Olefin, Synthesegas und Katalysator werden am Fusse des Oxo-Reaktors 1 eingespeist. Die Reaktionswärme der Oxoreaktion wird durch eingebaute Kühlsysteme entfernt. Das Reaktionsprodukt wird anschliessend in dem Hochdruckabscheider 2 von überschüssigem Synthesegas getrennt. Dieses kehrt im Kreislauf in den Reaktor zurück. Das Reaktionsprodukt wird in eine Entkobaltungsstufe 3 entspannt. Nach Abtrennung des Katalysators wird das Reaktionsprodukt destillativ in der Kolonne 5 zu Aldehyd aufgearbeitet. Das Kobalt kehrt ggf. über eine Aufarbeitung 4 in den Oxo-Reaktor zurück. Die Destillationsrückstände der Aldehyd-Destillation, die im wesentlichen aus Alkoholen, Ameisen-

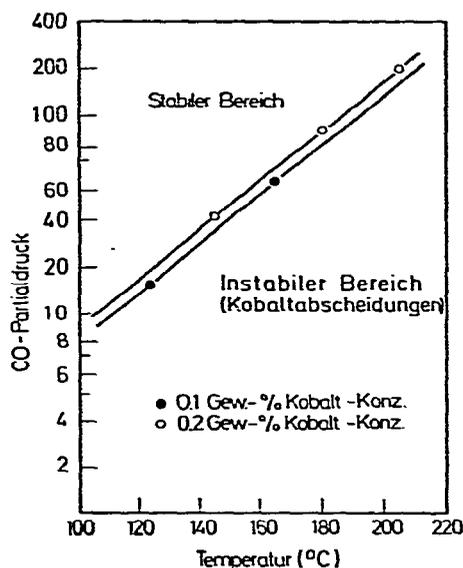
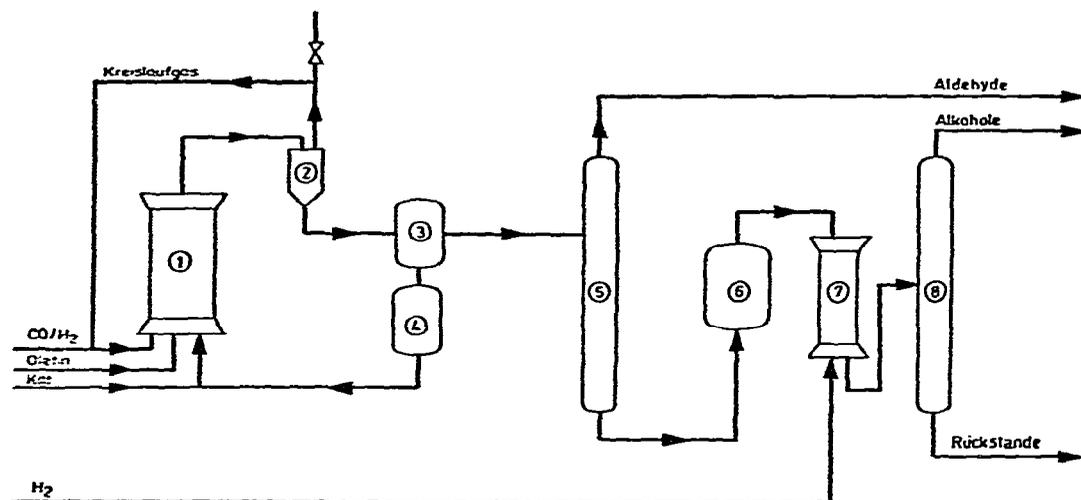


Fig. 1. Stabilität von Kobaltcarbonyl als Funktion der Reaktionstemperatur und des CO-Partialdruckes.



- ① Oxo-Reaktor ② Hochdruck-Abscheider ③ Entkobaltung ④ Katalysatoraufarbeitung  
 ⑤ Aldehydestillation ⑥ Rückstandsauflaufarbeitung ⑦ Hydrierung ⑧ Alkoholdestillation

Fig. 2. Fließschema einer Oxo-Anlage.

säureestern, oligomeren Aldehyden und Kondensationsprodukten bestehen, werden nach entsprechender Vorbehandlung in der Rückstandsauflaufarbeitung 6 in Reaktor 7 hydrierend zu Alkoholen umgesetzt. In der Alkoholkolonne 8 werden schliesslich die Alkohole gewonnen und die Rückstände ausgeschleust.

Es hat nicht an Arbeiten gefehlt, den komplexen, in flüssiger Phase wirksamen Metallcarbonyl-Katalysator für spezielle Aufgaben und zur Erreichung besserer Selektivitäten zu variieren, und zwar 1. durch Austausch des Zentralatoms und 2. durch Modifizierung der Liganden. Darüber hinaus sind in jüngster Zeit Bestrebungen im Gange, die Wirtschaftlichkeit des Oxo-Verfahrens durch Änderung der Anwendungsphase des Katalysators zu verbessern.

In den fünfziger und sechziger Jahren konzentrierten sich die Arbeiten im wesentlichen auf die Variation des Zentralatoms. Vielen Metallen der 8. Nebengruppenelemente sowie den Nebengruppenelementen Mn, Re, Cr, Cu und sogar Na und Ca wurden mehr oder weniger stark ausgeprägte Aktivitäten als Hydroformylierungs-Katalysatoren zugesprochen. Bei der Mehrzahl dieser Carbonyle sind allerdings Zweifel an ihrer Wirksamkeit angebracht.

Neben dem klassischen Oxo-Katalysator, dem Kobaltcarbonylhydrid, sind Rhodiumcarbonyle ausgezeichnete Hydroformylierungs-Katalysatoren, die Kobaltcarbonylhydrid in der Aktivität um den Faktor  $10^2$  bis  $10^3$  übertreffen und Nebenreaktionen wie z.B. die Hydrierung der primär entstehenden Aldehyde zu Alkoholen oder Kondensationsreaktionen weit weniger katalysieren.

Bei einigen konjugiert ungesättigten Verbindungen, wie z.B. Styrol oder Zimtsäureestern, ist Rhodiumcarbonyl überhaupt der einzig anwendbare Katalysator, da in Gegenwart von Kobaltcarbonylen die olefinische Doppelbindung fast ausschliesslich hydriert und nicht hydroformyliert wird (Tabelle 2). Aus Kostengründen hat sich Rhodiumcarbonyl in der technischen Oxo-Synthese

TABELLE 2

GEGÜBERSTELLUNG DER KATALYSATORKOSTEN BEI VERWENDUNG VON KOBALT BZW. RHODIUM IN TECHNISCHEN OXO-PROZESSEN

	Kobalt	Rhodium
Geschätzte Weltjahresproduktion 1974 (in t)	22.000 <sup>a</sup>	6
Katalysatorkonzentration bez. auf Olefin in der Oxo-synthese (in ‰)	0.5	0.0001-0.0002
Katalysatorkosten pro kg Oxo-Produkt (in DM)	0.02	0.20-0.35

<sup>a</sup> Nur westliche Hemisphäre.

bisher jedoch nicht durchsetzen können. Dies leuchtet bei einem Preisvergleich auch ein: 1 kg Rhodium kostet immerhin z.Z. 67000.-- DM, 1 kg Kobalt dagegen nur 19.-- DM.

Unabdingbare Voraussetzung für eine breitere technische Anwendung des Rhodiumcarbonyls ist daher seine einfache und nahezu quantitative Rückgewinnung aus den Reaktionsprodukten sowie eine optimale Reaktionsführung, die Metallabscheidungen im Reaktionssystem ausschliesst. Würden selbst bei einer sehr niedrigen Katalysatorkonzentration von 10-20 ppm Rhodium bez. auf 1 kg Olefin nur 3-5 ppm verlorengehen, hätte das bereits eine Kostenbelastung von 20-35 Pfennig pro kg Reaktionsprodukt (im C<sub>4</sub> Bereich) zur Folge, während man bei Kobaltcarbonyl-katalysierten Reaktionen mit effektiven Katalysatorkosten von etwa 2 Pfennig rechnet. Ausserdem muss beachtet werden, dass die Weltjahresproduktion an Rhodium nur ca. 6 t beträgt, davon entfallen 3 t auf russische Produktion. Etwa die Hälfte wird wiederum nur zu Pt/Rh-Legierungen aufgearbeitet. Würde man also die gesamten Oxo-Anlagen der Welt auf Rhodium umstellen, so wären selbst bei Verlusten von nur 3-5 ppm/kg Olefin die jährlichen Rhodiumverluste etwa doppelt so hoch wie die Weltjahresproduktion, ein Zustand, der sich von selbst verbietet.

Katalysator

modifiziert durch

1)  $\text{HMe}(\text{CO})_x$  Me = Co, Rh, Fe, Ru, Os u.a.

2)  $\text{HMe}(\text{CO})_y(\text{L})_z$  L =  $\text{PR}_3$ ,  $\text{P}(\text{OR})_3$ ,  $\text{AsR}_3$  u.a.

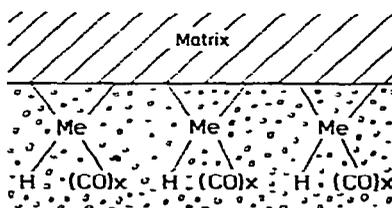
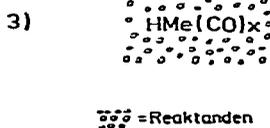


Fig. 3. Möglichkeiten der Modifizierung des Hydroformylierungs-Katalysators.

Da bisher ausser den Rhodium- und den weniger aktiven Rutheniumcarbonylen keine dem Kobaltcarbonyl in seiner Aktivität als Oxo-Katalysator vergleichbaren Metallcarbonyle bekannt sind, ging die Katalysatorentwicklung in den letzten Jahren weniger in Richtung auf eine Auswechslung des Zentralatoms als vielmehr in Richtung auf eine Modifizierung der Liganden.

Ligandenmodifizierte Carbonyl-kobalthydride wurden von Shell sehr eingehend untersucht und auch zu technischer Reife entwickelt. Beim Austausch von CO-Liganden durch Alkylderivate der Elemente der 5. Hauptgruppe entstehen komplexe Co-Carbonyle, die auch bei hohen Reaktionstemperaturen und niedrigen CO-Partialdrucken noch so stabil sind, dass sie sich bei der Druck-Destillation der Aldehyde und Alkohole nicht zersetzen und ohne weitere Aufarbeitung mit dem Destillationsrückstand in den Oxo-Reaktor zurückgeführt werden können.

Das Shell-Verfahren arbeitet mit Trialkyl- oder Triarylphosphin-modifizierten Kobaltcarbonylen. Mit diesen Katalysatoren entstehen aus  $\alpha$ -Olefinen zu etwa 90% die wirtschaftlich interessanten geradkettigen Aldehyde neben ca. 10% verzweigten Produkten, während das Verhältnis bei Tetracarbonyl-kobalthydrid-katalysierten Reaktionen bei etwa 80/20 liegt. Dieser Vorteil als Phosphin-modifizierten Katalysators wird allerdings durch die geringere Aktivität teilweise wieder zunichte gemacht. Zur Erzeugung gleicher Produktmengen pro Zeiteinheit sind wesentlich grössere Reaktorvolumina und damit höhere Investitionen erforderlich. Ausserdem ist zu beachten, dass Phosphin-modifizierte Kobaltcarbonyle auch Hydrierkatalysatoren sind, die nicht nur die primär entstehenden Aldehyde zu Alkoholen, sondern auch grössere Mengen der Einsatzolefine zum Paraffin hydrieren (Tabelle 3).

Die bei den Co-Phosphinkomplexen festgestellten Nachteile weisen entsprechend modifizierte Rhodiumcarbonyle nicht auf, dafür sind aber zur bevorzugten Herstellung geradkettiger Aldehyde sehr grosse Konzentrationen an Organophosphorverbindung im Reaktionsmedium erforderlich, so dass ihre Anwendung nicht nur durch die Kosten für Rhodiumverluste, sondern zusätzlich durch die Verluste an Organophosphorverbindungen belastet wird. Dies mögen die Hauptgründe dafür sein, dass diese Katalysatoren grosstechnisch noch nicht verwendet werden.

Oxo-Katalysatoren mit variierter Anwendungsphase werden bisher ebenfalls noch nicht bei technischen Prozessen eingesetzt obgleich schon sehr viel Entwicklungsarbeit auf diesem Gebiet geleistet wurde. Ausgehend von Überlegungen, dass die Anwendung von Trägerkontakten z.B. bei Hydrierungen oder Polymerisationen meist zu einer drastischen Senkung im Kontaktverbrauch führte, hat man

TABELLE 3

## LIGANDENMODIFIZIERTE RHODIUM-OXO-KATALYSATOREN

$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	D. Evans, J.A. Osborn und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), (1968) 3133.
$\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}(\text{OPh})_3)_3$	R.L. Pruett und J.A. Smith (UCC), J. Org. Chem. 34 (1969) 327.
$\text{Rh}(\text{F}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{Ph}))_{2-3}$	W. Himmele, H. Siegel, W.A. Aquila und F.J. Müller, DOS 2, 132, 414 (1971).
$\text{Rh}(\text{Diop})^a$	P. Pino et al. DOS 2, 359, 101 (1972)

<sup>a</sup> Diop = optisch aktive Diphosphine.

TABELLE 4

TECHNISCH DURCH CARBONYLIERUNG HERGESTELLTE PRODUKTE (IN t/a)

Acrylsäure } Acrylsäureester }	360-400.000
Propionsäure	40.000
Butanol	30.000

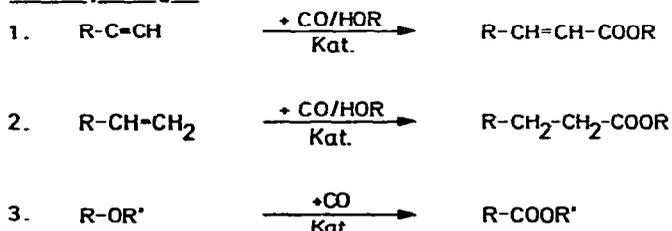
versucht, auch Oxo-Katalysatoren an einer Träger-Matrix zu fixieren. Als Matrix wurden bevorzugt Polymere, z.B. mit Phosphingruppierungen oder Trägerstoffe mit grosser Oberfläche, untersucht.

Einer breiteren Anwendung stehen jedoch vor allem Probleme des "Katalysatoraustrags" entgegen, da eine 100%ige Fixierung infolge der Löslichkeit der Metallcarbonyle im Reaktionsmedium fast nicht zu erzielen ist. Darüber hinaus ist zu bedenken, dass "stabile", fest auf den Trägermaterialien haftende Carbonyle nur auf Kosten geringerer Umsätze anzuwenden sind, da diffusionskontrollierte und damit langsamere Teilreaktionen bei Anwendung dieser Kontakte unvermeidbar sind.

Die zweite wichtige durch Metallcarbonyle katalysierte Reaktion des Kohlenmonoxids, ist die Carbonylierung nach Reppe. Man versteht darunter die Umsetzung ungesättigter Verbindungen mit Kohlenmonoxid und einer nucleophilen Verbindung mit beweglichem Wasserstoff sowie Einschubreaktion von CO in gesättigte Verbindungen, wie z.B. in Gl. 3 von Schema 6 dargestellt. Obwohl auch die nach diesem Verfahren zugänglichen Verbindungen wie Acrylester, Essigsäure und Propionsäure von grossem wirtschaftlichen Interesse sind (Tabelle 4), haben diese Carbonylierungsverfahren weit weniger Anwendung gefunden als die Oxo-Synthese. Der Grund ist wohl darin zu sehen, dass diese Verfahren noch höhere Anforderungen an die Technik bezüglich des Drucks, der Reaktionstemperatur und des Reaktormaterial stellen als die Oxo-Synthese, und einige Produkte deswegen auch auf anderen Wegen preisgünstiger zu produzieren sind.

Die durch Metallcarbonyle katalysierten Carbonylierungen wurden von Reppe und seinen Mitarbeitern von 1938—1945 in der BASF zur technischen Reife entwickelt. Man unterscheidet zwei Ausführungsformen: (a) die unter Normaldruck verlaufende stöchiometrische Reaktion, bei der das Metallcarbonyl gleichzeitig als Katalysator und Kohlenmonoxid-Lieferant fungiert und (b) die

#### Carbonylierungen



Schema 6. Carbonylierungen.

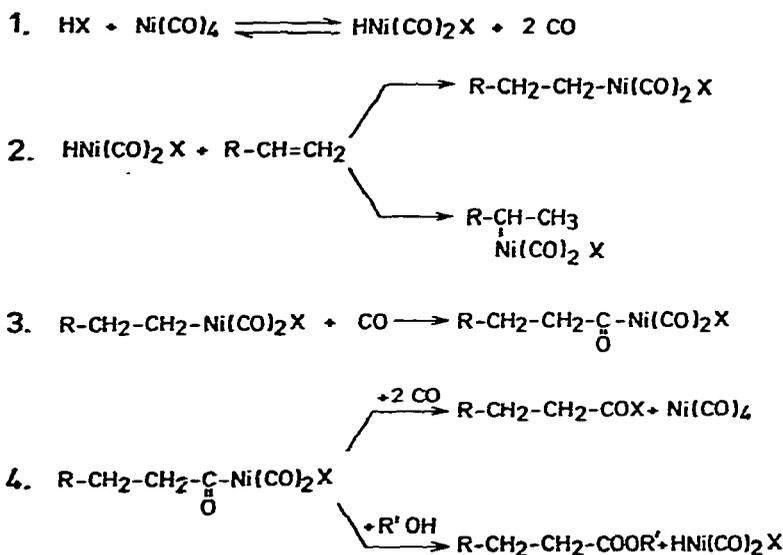
bei höheren Temperaturen (ca. 250°C) unter erhöhtem CO-Druck verlaufende katalytische Umsetzung.

Bei technischen Verfahren gibt man aus Gründen der Wirtschaftlichkeit der katalytischen Arbeitsweise den Vorzug. Als Carbonyl-bildende Metalle werden bevorzugt Nickel, Kobalt, Eisen oder Rhodium eingesetzt, wobei Rhodium wegen seines hohen Preises, ähnlich wie bei der Oxo-Synthese, nur in Spezialfällen zum Einsatz kommen kann.

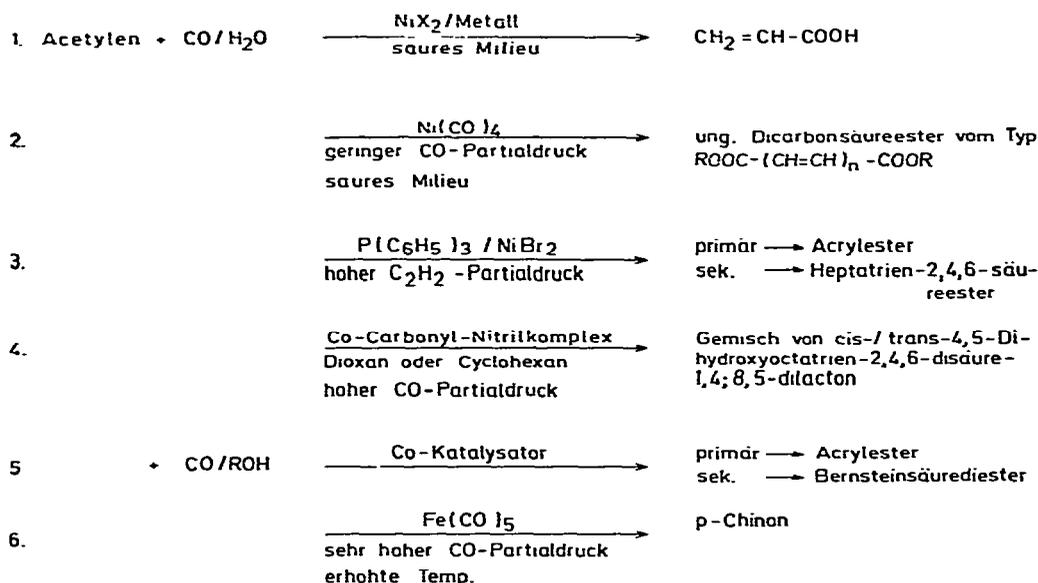
Wie bei der Oxo-Synthese standen auch bei der Carbonylierung die Verfahrensentwicklung und die Abgrenzung der weit gefächerten Reaktionsmöglichkeiten im Vordergrund, während der Aufklärung des Reaktionsmechanismus zunächst weniger Beachtung geschenkt wurde.

Die durch Kobaltcarbonyl katalysierten Umsetzungen dürften nach einem ähnlichen Mechanismus wie die Hydroformylierungen verlaufen. Ungesichert ist dagegen der Reaktionsverlauf in Gegenwart von Nickelcarbonylen, da die Existenz von Nickelhydrocarbonylen, die Heck als intermediäre Zwischenstufen formuliert, bis heute experimentell nicht ausreichend gesichert werden konnte (Schema 7).

Eine allgemein gültige Reihenfolge der Aktivitäten der einzelnen Metallcarbonyle kann für die Carbonylierung nicht gegeben werden. Sie hängt von der zu carbonylierenden Verbindung und den Reaktionsbedingungen ab (Schema 8). Bei geeigneter Wahl von Druck, Temperatur und Lösemittel kann man durch Variation des Metallcarbonyls die gleiche Ausgangsverbindung zu recht unterschiedlichen Endprodukten umsetzen, da die Carbonyle nicht nur die primär verlaufende Carbonylierung, sondern auch Folgereaktionen wie Oligomerisationen bzw. Polymerisationen, Hydrierungen, Esterbildung und Cyclisierungen katalysieren. Das lässt sich am Beispiel der Umsetzung von Acetylen mit Kohlenmonoxid und Wasser demonstrieren (Schema 8, 1-4).



Schema 7. Reaktionsmechanismus der durch  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  katalysierten Carbonylierungen.

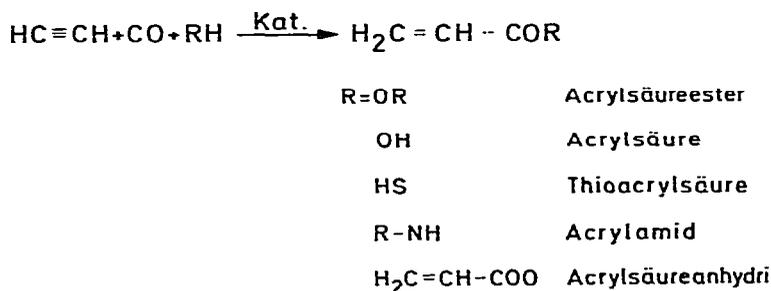


Schema 8. Carbonylierungen von Acetylen.

Diese Vielfältigkeit verlangt bei der technischen Anwendung auch die strikte Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen in Abstimmung mit den zur Anwendung kommenden Metallcarbonylen.

Bei der Carbonylierung von Alkenen ist Nickeltetracarbonyl in der Aktivität allen anderen Metallcarbonylen als Katalysator eindeutig überlegen (Schema 9). Je nach Variation der nucleophilen Verbindung mit beweglichem Wasserstoff sind aus Alkenen ungesättigte Carbonsäuren, Ester, Anhydride oder Mischanhydride, Carbonsäureamide und Thio Säuren oder Ester zugänglich.

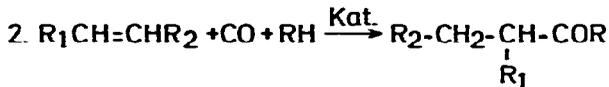
Bei der Carbonylierung von Alkenen sind die Carbonyle des Kobalts, Rhodiums oder Rutheniums dem Nickelcarbonyl in der Aktivität gleichwertig oder sogar überlegen. Prinzipiell sind mit Alkenen die analogen Reaktionen wie bei Einsatz von Alkenen möglich, die Umsetzungen erfordern jedoch im allgemeinen schärfere Reaktionsbedingungen (Schema 10). Für die Umsetzung von Alkenen mit Kohlenmonoxid und Wasser als Wasserstoffdonator hat sich auch die Bezeichnung Hydrocarboxylierung eingebürgert. Diese spezielle Form der Synthese



Schema 9. Carbonylierung von Alkenen.



Kat. = Ni	R=OH	Propionsäure
	R-COO	Propionsäure- anhydrid
Kat. = Co	R=R-NH	Propionsäureamid



Kat. = Ni	R=OH	Gemisch isomerer ges. Carbonsäuren
Kat. = Co	R=OR	Gemisch isomerer ges. Carbonsäureester

Schema 10. Carbonylierung von Alkenen.

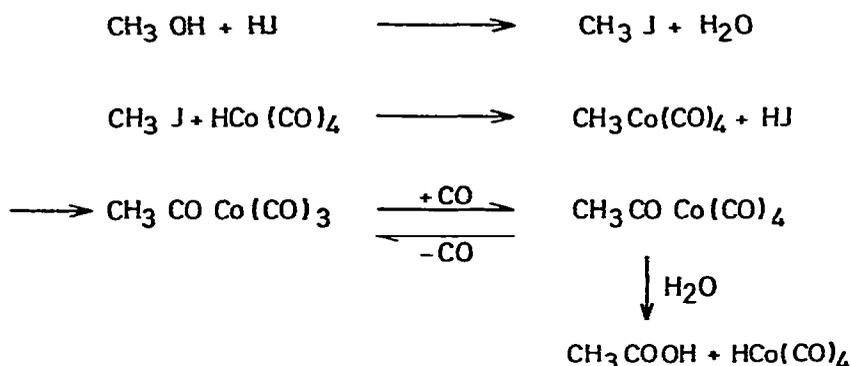
hat vor allem bei der Herstellung von Propionsäure aus Äthylen wirtschaftliche Bedeutung erlangt.

Ebenso wie bei der Oxo-Synthese ist auch bei der Carbonylierung intensiv an der Katalysatormodifizierung gearbeitet worden. Während die Wahl des Metalls bei der Carbonylierung weit mehr als bei der Oxo-Synthese von den jeweils eingesetzten Reaktanden und den gewünschten Endprodukten bestimmt wird, lassen sich Umsatz und Selektivität der Reaktion durch geeignete Wahl der Liganden der Komplexkatalysatoren oder durch Ko-Katalysatoren zusätzlich beeinflussen. Komplexkatalysatoren mit Phosphinliganden sind besonders aktiv und erhöhen die Löslichkeit der Metallverbindungen, insbesondere dann, wenn man von den an sich wenig löslichen Metallhalogeniden ausgeht. Als Ko-Katalysatoren oder Promotoren werden Verbindungen des Kupfers, Wismuts, Selens, Tellurs, Silbers oder Zinks empfohlen. Der Wirkungsmechanismus dieser Zusätze ist nicht völlig aufgeklärt. Die Verkürzung der Induktionszeit bei der Bildung der Carbonyle aus den Metallhalogeniden mag ebenso eine Rolle spielen wie die Unterdrückung von Nebenreaktionen.

Auch Zusätze von organischen Basen können die Selektivität der Umsetzung wirksam beeinflussen. Das lässt sich am Beispiel der Reaktion von Äthylen mit Kohlenmonoxid und Wasser demonstrieren (Schema 11). Während in Gegenwart des unmodifizierten  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in sehr guter Ausbeute Propionsäure bzw. bei Senkung der Reaktionstemperatur von 300 auf 240°C und Aufrechterhaltung einer hohen Propionsäurekonzentration Propionsäureanhydrid entsteht, gewinnt man in Gegenwart organischer Basen wie z.B. *N*-*n*-Propylpyrrolidin und Eisen-carbonyl als Katalysator *n*-Propanol als Hauptprodukt.

Diese letztgenannte Synthese wird zur *n*-Butanolherstellung ausgehend von





Schema 13. Essigsäuresynthese nach Reppe.

Eine Variante zum BASF-Verfahren hat die Monsanto entwickelt. Sie arbeitet mit Rhodiumcarbonyl unter Zusatz von Jodiden bei niedrigen Drucken von ca. 45-50 bar und Temperaturen von 170-190°C. Die Selektivität der Reaktion soll 99% betragen. Ob sich diese Variante gegenüber der Kobaltfahrweise, deren Selektivität, bezogen auf Methanol, mit etwa 90% angegeben wird, durchsetzt, wird davon abhängen, wie gering man die Verluste des im Kreislauf zu führenden Rhodiums halten kann.

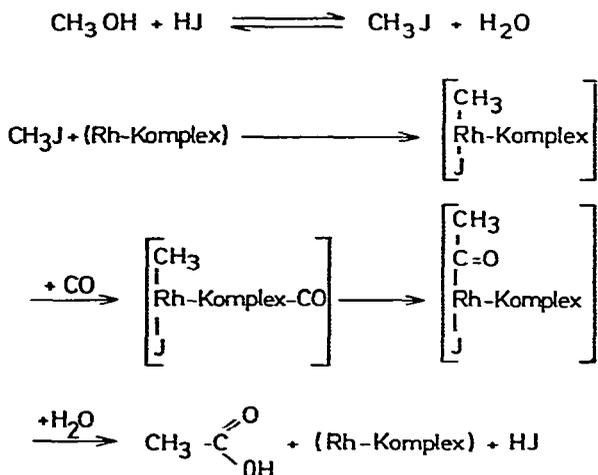
Der jodhaltige Alkyl-rhodiumcarbonyl-Komplex wird beim Monsanto-Verfahren in situ gebildet, der jodfreie Rhodium-Komplex und Jodwasserstoff werden im Kreislauf geführt. Der im Schema 14 dargestellte Reaktionsmechanismus weist eine grosse Analogie zu dem der Oxo-Synthese auf. Das Monsanto-Verfahren läuft seit 1970 in einer 130000 jato-Anlage in Texas City, eine Lizenzanlage in der UdSSR ist geplant.

Auch bei diesem Verfahren sind erste Bestrebungen erkennbar, den homogenen Rhodium-Katalysator durch einen Festbettkatalysator, bei dem Rhodium auf Aktivkohle fixiert wird, zu ersetzen, wobei der Promotor (Jod) in Form von Methyljodid zusammen mit den Reaktanden eingesetzt wird. Über die Lebensdauer und Effektivität des Katalysators liegen jedoch noch keine publizierten Informationen vor. Bei den bisher entwickelten Festbettkatalysatoren verringerte sich die Selektivität zu Essigsäure zugunsten einer erhöhten Essigsäuremethyl-esterbildung.

Abschliessend sei noch auf die mit Rutheniumkomplexen katalysierte Reaktion von Acetylen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff hingewiesen, die bei Drucken von ca. 100 bar und Temperaturen von 200-220°C zum Hydrochinon führt. Die Umsetzung (Schema 2) kann nach zwei Varianten erfolgen, entweder mit H<sub>2</sub>-Partialdrucken von 5-10 bar, wobei ca. 60% Ausbeute erreicht werden, oder unter Verwendung von Wasser, das mildere Reaktionsbedingungen erlaubt. Die etwas höhere Ausbeute von 65% wird in diesem Fall jedoch mit einem um ca. 50% höheren Kohlenmonoxid-Verbrauch (Bildung von CO<sub>2</sub>) erkauft.

Die Synthese befindet sich noch im Anfangsstadium der industriellen Entwicklung. Ob Hydrochinon in absehbarer Zukunft in grösseren technischen Anlagen nach diesem Verfahren produziert werden kann, wird in erster Linie davon abhängen, ob es gelingt, die Ausbeute zu verbessern und die Katalysatorverluste auf ein Minimum zu beschränken.

Reaktionsmechanismus der Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure in Gegenwart von Rh-Katalysatoren



Schema 14. Reaktionsmechanismus der Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure in Gegenwart von Rh-Katalysatoren

Dieser Überblick sollte verdeutlichen, dass Metallcarbonyle nicht nur wertvolle Hilfsmittel in Laboratorien, sondern auch wichtige Katalysatoren bei großtechnischen Verfahren geworden sind. Man kann davon ausgehen, dass die Entwicklung auf dem Gebiet der Metallcarbonyl-katalysierten Umsetzungen, die auf den grundlegenden Arbeiten von Professor W. Hieber basieren, noch nicht abgeschlossen ist. Erfreulich ist die Tatsache, dass nicht nur von Seiten der Industrie, sondern auch von Universitäten dieser Chemie starke Beachtung geschenkt wird und dass zwischen Hochschule und Industrie ein enger Erfahrungsaustausch stattfindet, wofür auch das Symposium über die Chemie der Metallcarbonyle, das zu Ehren von Professor Walter Hieber vom 21.-27. Juli 1974 in Ettal (BRD) stattfand, ein gutes Beispiel ist.

### Dank

Ich möchte nicht schliessen, ohne einen herzlichen Dank an die Kollegen Himmele, von Kutepow, Müller und Siegel von der BASF zu richten, die Zahlen und Informationen zu diesem Vortrag beigesteuert haben, insbesondere zum Kapitel Carbonylierung.