

# Inhaltsverzeichnis

## Teil I: Chemische Grundlagen

- 1 Was ist eigentlich Katalyse?  
**Definition, Varianten und Beispiele 3**
  - 1.1 Definition der Katalyse 3
  - 1.2 Die verschiedenen Spielarten der Katalyse 5
  - 1.3 Die steuernde Wirkung des Katalysators 8
  - 1.4 Die Katalyse als Teil der „Grünen Chemie“ 10
  - 1.5 Informationsquellen über die Katalyse 11
- 2 Homogene Übergangsmetallkatalyse: eine junge Wissenschaft  
**Historische Entwicklung 17**
- 3 Wie groß ist die wirtschaftliche Bedeutung?  
**Homogene Katalyse in der Industrie 26**
  - 3.1 Einsatzbereiche der Katalyse 26
  - 3.2 Bedeutende homogenkatalytische Verfahren 27
  - 3.3 Homogene Katalyse zur Synthese von Feinchemikalien 28
- 4 Selektivitäten, RZA, TON, TOF und Co.  
**Definition wichtiger Zielgrößen 34**
  - 4.1 Umsatz 34
  - 4.2 Ausbeute 35
  - 4.3 Selektivität 36
  - 4.4 Weitere wichtige Zielgrößen 40
  - 4.5 Die Qual der Wahl 44
- 5 Organometalchemische Grundlagen  
**Bindungen, Elementarschritte und Katalysezyklen 48**
  - 5.1 Liganden 48
  - 5.2 Wechsel der Oxidationszahl 51
  - 5.3 Wechsel von Koordinationszahl und Koordinationsgeometrie 52
  - 5.4 Die Elementarschritte 53
  - 5.5 Katalysezyklen 59

<b>6</b>	Die „Kapitäne“ der homogenen Katalyse	
	<b>Die Übergangsmetallkomplexe</b>	<b>64</b>
6.1	Gruppe IIIB und die Lanthaniden	64
6.2	Metalle der Gruppe IVB	65
6.3	Metalle der Gruppen VB bis VIIB	65
6.4	Die „Eisenmetalle“ der Gruppe VIII	66
6.5	Die Edelmetalle der Gruppe VIII	67
6.6	Gold, ein Edelmetall der Gruppe IB	73
6.7	Kosten der Katalysatormetalle	75
6.8	Verfügbarkeit der Übergangsmetallkatalysatoren	77
6.9	Ein typischer Versuch: Synthese des Palladiumbis(acetylacetonat)	78

<b>7</b>	Die „Steuermänner“ der homogenen Katalyse	
	<b>Die Komplexliganden</b>	<b>82</b>
7.1	Monoligand oder Chelat?	82
7.2	Die Basizität der Liganden	85
7.3	Der Raumkegelwinkel („Tolman-Winkel“)	90
7.4	Der Bisswinkel	93
7.5	Kosten und Zugänglichkeit von Liganden	95
7.6	Ein typischer Versuch: Synthese von Biphephos	99
7.7	Ligandenstabilität	101

<b>8</b>	Das Reaktionsmedium	
	<b>Die Lösungsmittel</b>	<b>107</b>
8.1	Kriterien zur Lösungsmittelauswahl	108
8.2	Mischbarkeit von Lösungsmitteln	113
8.3	Lösungsmittel als Katalysatoren	114
8.4	Inhibierender Einfluss von Lösungsmitteln	115
8.5	Verfügbarkeit und Reinheit von Lösungsmitteln	115
8.6	Spezielle Lösungsmittel	118

<b>9</b>	Der „Spezialfall“	
	<b>Asymmetrische Katalyse</b>	<b>122</b>
9.1	Glossar zur asymmetrischen Katalyse	122
9.2	Ein kurzer Blick zurück	127
9.3	Mechanistische Betrachtungen	129
9.4	Chirale Liganden	134
9.5	Überblick über homogenkatalytische asymmetrische Synthesen	136
9.6	Industrielle Anwendungen	137

<b>10</b>	Wann läuft eine chemische Reaktion ab?	
	<b>Thermodynamik der homogenen Katalyse</b>	<b>143</b>
10.1	Freie Reaktionsenthalpie und Energiediagramm	143
10.2	Berechnung bzw. Abschätzung der freien Reaktionsenthalpie	145
10.3	Thermodynamische Betrachtung komplexer Reaktionssysteme	146

- 11** Wie läuft die Reaktion ab?  
**Kinetik der homogenen Katalyse** 150
- 11.1 Häufig auftretende Kinetikverläufe 150
- 11.2 Das Energiediagramm zur Erläuterung der Regioselektivität 152
- 11.3 Das Energiediagramm zur Erläuterung der Enantioselektivität 153
- 11.4 Durchführung von Kinetikmessungen 154
- 11.5 Ein konkretes Beispiel: Die (isomerisierende) Hydroformylierung von Octenen 156
- 11.6 Mögliche Störungen bei kinetischen Messungen 159
- 12** Kann man in die homogene Katalyse „hineinsehen“?  
**Überblick über die spektroskopischen Methoden** 163
- 12.1 UV/VIS-Spektroskopie 163
- 12.2 IR-Spektroskopie 164
- 12.3 NMR-Spektroskopie 168
- 12.3.1 <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie 168
- 12.3.2 NMR-Spektroskopie mit para-Wasserstoff 169
- 12.3.3 <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie 171
- 12.4 Massenspektroskopie 174
- 12.5 Röntgenfeinstrukturanalyse 174
- 12.6 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma 175
- Teil II: Verfahrenstechnische Grundlagen**
- 13** Wo läuft die Katalyse ab?  
**Reaktortypen** 183
- 13.1 Reaktionen in der homogenen Flüssigphase 183
- 13.1.1 Rührkesselreaktor 183
- 13.1.2 Rohrreaktor 185
- 13.2 Fluid-Fluid-Systeme 186
- 13.3 Die Qual der Wahl 191
- 13.4 Druckreaktoren 193
- 13.5 Neue Trends 195
- 14** Arbeitet mein Katalysator wirtschaftlich?  
**Übersicht über die Methoden des Katalysator-Recyclings** 201
- 14.1 Die Trennprinzipien 201
- 14.2 Fällung 203
- 14.3 Kristallisation 206
- 14.4 Adsorption 207
- 15** Die einfachste Entfernung leichtflüchtiger Produkte  
**Thermische Abtrennung** 212
- 15.1 Die Trennprinzipien 212
- 15.2 Beispiel: Hydroformylierung 213

- 15.3 Beispiel: Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd 216
- 15.4 Beispiel: Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure 219
- 16** Der „gefangene“ Katalysator  
**Membranverfahren** 223
- 16.1 Membranen 224
- 16.2 Membranreaktoren 227
- 16.3 Polymerliganden 229
- 16.4 Anwendungsbeispiele 232
- 17** Aus homogen wird heterogen  
**Immobilisierung auf festen Trägern** 237
- 17.1 Die Grundprinzipien 237
- 17.2 Organische Träger 239
- 17.3 Anorganische Träger 241
- 17.4 Einige „Sonderfälle“ 243
- 18** Der elegante Weg der Katalysatorabtrennung  
**Flüssig-Flüssig-Mehrphasensysteme** 252
- 18.1 Die Varianten der Flüssig-Flüssig-Zweiphasentechnik (FFZP) 253
- 18.2 Reaktion und Separation 255
- 18.2.1 Organisch/organische Zweiphasensysteme 256
- 18.2.2 Organisch/wässrige Zweiphasensysteme 256
- 18.2.3 Micellare Katalyse 263
- 18.3 Reaktion mit in-situ-Extraktion 265
- 18.4 Reaktion mit nachträglicher Extraktion 266
- 19** Die clevere Weiterentwicklung  
**Temperaturgesteuerte Mehrphasensysteme** 273
- 19.1 Temperaturgesteuerte Phasentransferkatalyse (TRPTC) 273
- 19.2 Temperaturgesteuerte Mikroemulsionen 275
- 19.3 Temperaturgesteuerte fluorhaltige Lösungsmittelsysteme 276
- 19.4 Temperaturgesteuerte polymergebundene Katalysatoren 279
- 19.5 Temperaturgesteuerte Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme (TML) 282
- 19.6 Ein kleiner Rückblick auf die Katalysator-Recyclingmethoden 285

### Teil III: Homogenkatalytische Reaktionen

- 20** Ein Wegweiser durch den Dschungel  
**Überblick über die C-C-Verknüpfungen** 295
- 21** Der technische Weg zu Aldehyden und Alkoholen  
**Hydroformylierungen** 302
- 21.1 Die Edukte 304
- 21.2 Die Katalysatoren 304

- 21.3 Die Mechanismen 307
- 21.4 Die industriellen Verfahren 308
- 21.5 Die asymmetrische Hydroformylierung 312
- 21.6 Heterogenisierte Hydroformylierungskatalysatoren 313
- 21.7 Ein typischer Versuch: Hydroformylierung von 1-Octen 313
  
- 22 Der vielseitige Einschub des Kohlenmonoxids**  
**Weitere Carbonylierungen 321**
  - 22.1 Reaktionen zwischen Kohlenmonoxid und Wasserstoff 321
  - 22.2 Reaktionen des Kohlenmonoxids mit Alkenen und Vinylarenen 323
  - 22.3 Reaktionen des Kohlenmonoxids mit Dienen 324
  - 22.4 Reaktionen des Kohlenmonoxids mit Alkinen 325
  - 22.5 Reaktionen des Kohlenmonoxids mit Alkoholen 327
  - 22.6 Reaktionen des Kohlenmonoxids mit Halogenverbindungen 329
  - 22.7 Reaktionen des Kohlenmonoxids mit sonstigen Verbindungen 329
  - 22.8 Ein typischer Versuch: Carbonylierung von Styrol 330
  
- 23 Die Verknüpfung von Aliphaten zu kurzen Ketten oder mittleren Ringen**  
**Oligomerisation und Cyclooligomerisation 335**
  - 23.1 Oligomerisation von Alkenen 335
    - 23.1.1 Ethen 335
    - 23.1.2 Propen 342
    - 23.1.3 Weitere Monoene 343
  - 23.2 Diene 345
  - 23.3 Alkine 347
  - 23.4 Cooligomerisationen 348
    - 23.4.1 Ethen und Butadien 348
    - 23.4.2 Ethen und Styrol (Hydrovinylierung) 349
    - 23.4.3 Cooligomerisationen mit Alkinen 350
  - 23.5 Ein typischer Versuch: Selektive Synthese des *trans*-1,4-Hexadiens in einem Zweiphasensystem 351
  
- 24 Das „Bäumchen-wechsle-dich von Molekülgruppen“**  
**Metathese 358**
  - 24.1 Mechanismus und Katalysatoren 361
  - 24.2 Industrielle Anwendungen 366
  - 24.3 Asymmetrische Metathese 369
  - 24.4 Alkinmetathese 370
  - 24.5 Mehrphasenmetathese 372
  - 24.6 Ein typischer Versuch: Metathese von 1-Octen 373
  
- 25 Der gezielte Aufbau von Makromolekülen**  
**Polymerisationen 379**
  - 25.1 Polyethylen und die Ziegler-Katalyse 379
  - 25.2 Polypropylen und die Metallocenkatalyse 384

25.3	Weitere Polyolefine	389
25.4	Polydiene	390
25.5	Polyketone	391
25.6	Polyalkine	393
25.7	Post-Metallocene	393
25.8	Ein typischer Versuch: Polymerisation von Ethen mit einem Ziegler-Katalysator	395
<b>26</b>	<b>Die Addition von Nitrilgruppen</b>	
	<b>Hydrocyanierungen</b>	403
26.1	Hydrocyanierung von Alkenen	405
26.2	Hydrocyanierung von Dienen	408
26.3	Hydrocyanierungen von Alkinen	411
26.4	Asymmetrische Hydrocyanierung	412
26.5	Ein typischer Versuch: Monohydrocyanierung von 1,3-Butadien	413
<b>27</b>	<b>Der Einbau von C<sub>8</sub>- und C<sub>10</sub>-Ketten</b>	
	<b>Telomerisationen</b>	418
27.1	Reaktionen, Mechanismen und Katalysatoren	418
27.2	Telomerisationen des Butadiens	422
27.2.1	Butadien und sauerstoffhaltige Nucleophile	422
27.2.2	Butadien und stickstoffhaltige Nucleophile	427
27.2.3	Butadien und kohlenstoffhaltige Nucleophile	427
27.2.4	Carboxy-Telomerisation	428
27.2.5	Cyclische Telomere	429
27.3	Telomerisationen des Isoprens	430
27.4	Telomerisation in Flüssig-Flüssig-Zweiphasensystemen	432
27.5	Ein typischer Versuch: Zweiphasige Telomerisation von Butadien mit Ethylenglykol	434
<b>28</b>	<b>Die Aktivierung eines „inaktiven“ Moleküls</b>	
	<b>Reaktionen des Kohlendioxids</b>	441
28.1	Kohlendioxid und Alkane	442
28.2	Kohlendioxid und Alkene	443
28.3	Kohlendioxid und Diene	445
28.4	Kohlendioxid und Alkine	448
28.5	Kohlendioxid und Aromaten	449
28.6	Kohlendioxid und Wasserstoff	449
28.7	Kohlendioxid und Epoxide	452
28.8	Kohlendioxid und Amine	454
28.9	Polymere aus Kohlendioxid	455
28.10	Ein typischer Versuch: Umsetzung von Kohlendioxid mit Butadien zum $\delta$ -Lacton	457

- 29** Der schnelle Weg zu kleinen Ringen  
**Cyclopropanierungen** 465
- 29.1 Die Simmons-Smith-Reaktion 465
- 29.2 Die katalytische Cyclopropanierung 467
- 29.3 Technische Anwendungsbeispiele 471
- 29.4 Cyclopropene 473
- 29.5 Ein typischer Versuch: Synthese des Phenoxymethylcyclopropan 474
- 30** Die Synthese von Fünfringen  
**Pauson-Khand-Reaktionen** 480
- 30.1 Der Mechanismus der CPKR 481
- 30.2 Verschiedene Katalysatormetalle 482
- 30.3 Asymmetrische Pauson-Khand-Reaktion 484
- 30.4 Pauson-Khand-Reaktionen mit Aldehyden 484
- 30.5 Anwendungen der Pauson-Khand-Reaktion 485
- 30.6 Ein typischer Versuch: Pauson-Khand-Reaktion eines Enins 487
- 31** Viele neue Namensreaktionen  
**C–C–Verknüpfungen mit Aromaten** 491
- 31.1 Mizoroki-Heck-Reaktionen 492
- 31.2 Sonogashira-Hagihara-Reaktionen 494
- 31.3 Suzuki-Miyaura-Reaktion 495
- 31.4 Kreuzkupplungen mit Metallorganyle 497
- 31.5 Weitere C–C–Verknüpfungen mit Aromaten 500
- 31.6 Ein typischer Versuch: Sonogashira-Kupplung zwischen 4-Chloracetophenon und Phenylacetylen 502
- 32** C–H-Verknüpfungen  
**Hydrierungen** 509
- 32.1 Katalysatoren und Mechanismen 509
- 32.2 Asymmetrische Hydrierung 511
- 32.3 Hydrierung verschiedener funktioneller Gruppen 515
- 32.4 Hydrierung in Zweiphasensystemen 517
- 32.5 Heterogenisierte Hydrierkatalysatoren 518
- 32.6 Transferhydrierungen 519
- 32.7 Technische Anwendungen 520
- 32.8 Ein typischer Versuch: Ringspaltende Hydrierung eines  $\delta$ -Lactons zu Nonadiensäuren 525
- 33** C–O-Verknüpfungen  
**Oxidationen** 532
- 33.1 Wacker-Oxidationen 533
- 33.2 Epoxidierungen 536
- 33.3 Asymmetrische Dihydroxylierungen 540
- 33.4 Oxidative Spaltung von C=C-Doppelbindungen 541

- 33.5 Oxidationen von Alkylaromaten 543
- 33.6 Oxidationen von Aromaten 545
- 33.7 Oxidationen funktioneller Gruppen 546
- 33.8 Ein typischer Versuch: Ru-katalysierte Oxidation von 1-Octanol mit NMO 550

### 34 C-N-Verknüpfungen

#### **Aminierungen** 558

- 34.1 Aminierung von Arylhalogeniden 559
- 34.2 Hydroaminierung von Alkenen 561
- 34.3 Hydroaminierung von Dienen 565
- 34.4 Hydroaminierung von Alkinen 566
- 34.5 Aminierung funktioneller Gruppen 567
- 34.6 ...und noch ein paar Querverweise 568
- 34.7 Ein typischer Versuch: Aminierung von Iodbenzol mit Anilin 568

### 35 C-Si-Verknüpfungen

#### **Hydrosilylierungen** 575

- 35.1 Hydrosilylierung von Alkenen 575
- 35.2 Hydrosilylierung von Dienen 579
- 35.3 Hydrosilylierung von Alkinen 580
- 35.4 Hydrosilylierung von Ketonen 582
- 35.5 Ein typischer Versuch: Pt-katalysierte Hydrosilylierung von 10-Undecensäuremethylester 583

### 36 Wanderung von Doppelbindungen und Änderungen des Kohlenstoffgerüsts

#### **Isomerisierungen** 589

- 36.1 Isomerisierung von Alkenen 589
- 36.2 Isomerisierung substituierter Alkene 592
- 36.3 Gerüstumlagerungen 595
- 36.4 Ein typischer Versuch: Isomerisierung von Quadricyclan-1,5-dicarbonsäuremethylester zu Norbornadien-2,3-dicarbonsäuremethylester 596

## Teil IV: Neue Trends

### 37 Mehrere Syntheseschritte in demselben Topf

#### **Tandemreaktionen** 604

- 37.1 Mehrkomponentenreaktionen 605
- 37.2 Multifunktionelle Katalyse 606
- 37.3 Tandem- und verwandte Reaktionen 608
- 37.4 Ein typischer Versuch: Hydroaminomethylierung von 1-Octen in einem thermomorphen Lösungsmittelsystem 615



- 38** Der schnelle Weg zum Optimum  
**Kombinatorische Chemie und Hochdurchsatz-Katalysatortestung** 623
- 38.1 Grundlagen und Definitionen 623  
 38.2 Parallele Reaktorsysteme 625  
 38.3 Sequenzielle Reaktorsysteme 630
- 39** Arbeiten in „grünen Lösungsmitteln“  
**Green Solvents** 637
- 39.1 Ionische Flüssigkeiten 637  
 39.2 Überkritische Lösungsmittel 643  
 39.3 Fluorierte Lösungsmittel 646  
 39.4 Polyether 647  
 39.5 Schlussfolgerungen 648
- 40** Erschließung neuer Rohstoffquellen  
**Alkanaktivierungen** 656
- 40.1 Mechanistische Überlegungen 657  
 40.2 Alkanoxidationen 659  
 40.3 Alkancarboxylierungen 660  
 40.4 Alkanmetathese 661  
 40.5 Alkanhydrogenolyse 661  
 40.6 Alkanborylierung 662  
 40.7 Alkansulfonierung 662  
 40.8 Ein Blick zurück 663
- 41** Der Griff in die Luft  
**Homogenkatalytische Aktivierung von Stickstoff** 668
- 41.1 Übergangsmetall-Stickstoff-Komplexe 669  
 41.2 Stöchiometrische Reaktionen des Stickstoffmoleküls 671  
 41.3 Homogenkatalytische Synthese von Ammoniak 672
- 42** Das Bessere ist der Feind des Guten  
**Weitere effiziente Ligandklassen** 679
- 42.1 Stickstoffliganden 680  
 42.2 Ungewöhnliche Phosphorliganden 683  
 42.3 Liganden mit Elementen der Gruppe VIA 685  
 42.4 Liganden mit Elementen der Gruppe IVA 687  
 42.5 Polymere Liganden 689
- 43** Zwischen homogener und heterogener Katalyse  
**Nanokatalyse** 695
- 43.1 Synthese und Eigenschaften von Nanokatalysatoren 696  
 43.2 Stabilisierung der Nanopartikel 697  
 43.3 Heterogenisierung von Nanopartikeln auf Trägersubstanzen 700  
 43.4 Katalyse mit Metallnanopartikeln 701

<b>44</b>	Der Griff in die Natur	
	<b>Homogene Katalyse mit nachwachsenden Rohstoffen</b>	<b>708</b>
44.1	Katalytische Reaktionen von Fettstoffen	710
44.1.1	Katalytische Funktionalisierung ungesättigter Fettstoffe	711
44.1.2	Katalytische Oligomerisierung ungesättigter Fettstoffe	714
44.1.3	Katalytische Oxidationen ungesättigter Fettstoffe	715
44.1.4	Katalytische Metathese ungesättigter Fettstoffe	716
44.1.5	Katalytische Derivatisierung des Glycerins	719
44.2	Katalytische Reaktionen von Kohlenhydraten	720
<b>45</b>	Andere Möglichkeiten der Aktivierung	
	<b>Elektrokatalyse/Sonokatalyse/Fotokatalyse/Mikrowelle/Höchstdruck</b>	<b>728</b>
45.1	Elektrokatalyse	728
45.2	Fotokatalyse	730
45.3	Sonokatalyse	733
45.4	Mikrowellenkatalyse	735
45.5	Höchstdruckkatalyse	738
<b>46</b>	Vom Labor in Richtung Produktion	
	<b>Verfahrensentwicklung in Miniplants</b>	<b>746</b>
46.1	Miniplant mit kontinuierlich betriebemem Rührkesselreaktor (Miniplant I)	748
46.2	Miniplant mit Schlaufenreaktor und Phasenseparator (Miniplant II)	752
46.3	Miniplant mit Düsenumlaufreaktor und Phasenseparator (Miniplant III)	754
46.4	Miniplant mit einer Mischer-Abscheider-Batterie (Miniplant IV)	757
46.5	Fazit	758
<b>47</b>	Ein Blick nach vorn	
	<b>Die Zukunft der Homogenen Katalyse</b>	<b>763</b>
47.1	Neue Rohstoffe	763
47.2	Neue Reaktionen	769
47.3	Neue Katalysatoren	772
47.4	Neue Methoden	774
	<b>Antworten zu den Quickies</b>	<b>777</b>
	<b>Stichwortverzeichnis</b>	<b>805</b>