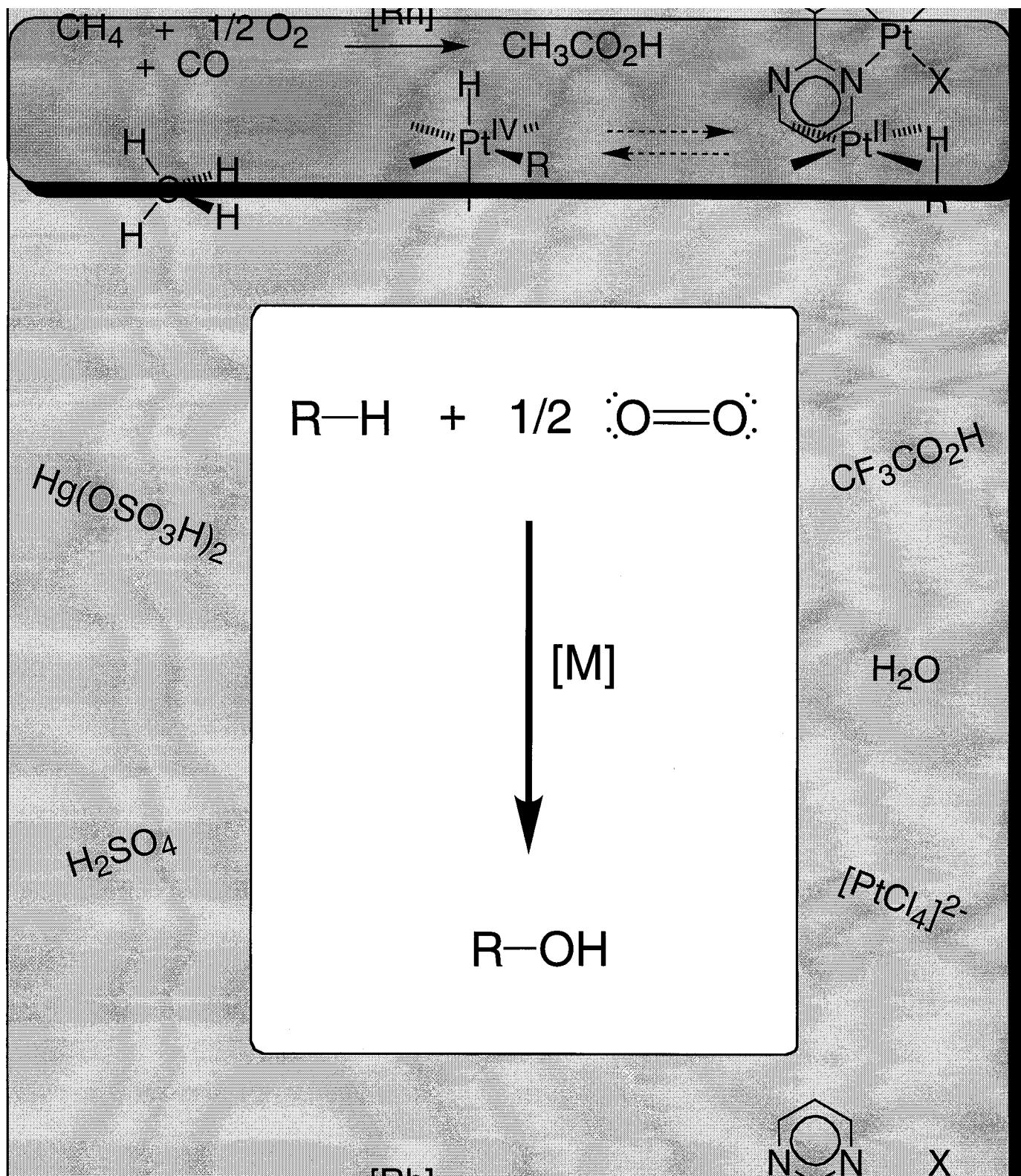


Alkanoxidation durch späte Übergangsmetalle



Oxidation von Alkanen durch elektrophile späte Übergangsmetalle in homogener Lösung

Shannon S. Stahl,* Jay A. Labinger und John E. Bercaw

Obwohl Alkane die ergiebigsten und preiswertesten verfügbaren Quellen für Kohlenwasserstoffe sind, werden sie in der chemischen Industrie nicht oft als Ausgangsverbindungen eingesetzt; es gibt leider nur wenige Methoden, um Alkane selektiv in wertvollere Produkte zu überführen. Alkane sind zwar nicht besonders reaktiv (hohe Ionisierungsenergien und pK_a -Werte, geringe Elektronenaffinität), doch ist die größte Herausforderung bei Umsetzungen von Alkanen nicht die Reaktivität, sondern die Selektivität. Oberflächenkatalyse-Methoden sowie viele radikalische Reaktionen bewirken oft eine Überoxidation des Alkans zu CO_2 und H_2O . Im Unterschied dazu

reagieren viele metallorganische Komplexe in homogener Lösung mit Alkanen mit beispielloser Selektivität. Unglücklicherweise stehen die meisten dieser Reaktionssysteme für katalytische Reaktionen nicht zur Verfügung, da die reaktiven Organometallspezies in der Regel äußerst empfindlich sind gegenüber den für die Reaktion benötigten Oxidationsmitteln. Die katalytische Oxidation von Alkanen in homogener Lösung mit elektrophilen späten Übergangsmetallionen (z.B. Pt^{II} , Pd^{II} und Hg^{II}) hat in der letzten Zeit viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Derartige Reaktionssysteme sind bemerkenswert robust (oft werden die Reaktionen in wäßrigen oder

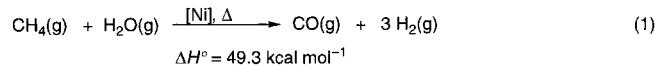
stark sauren Lösungsmitteln in Gegenwart von molekularem Sauerstoff durchgeführt) und weisen das ungewöhnliche, für metallorganische Reagenzien charakteristische Selektivitätsverhalten auf. Solche Reaktionen eröffnen einen potentiellen Weg für die selektive Umwandlung von Alkanen. Dieser Aufsatz befaßt sich mit den jüngsten Entdeckungen bei der Entwicklung neuer Katalysatorsysteme sowie mit den Fortschritten beim Verständnis der Mechanismen derartiger Reaktionen.

Stichwörter: Homogene Katalyse • Metallorganische Chemie • Palladium • Platin • Quecksilber

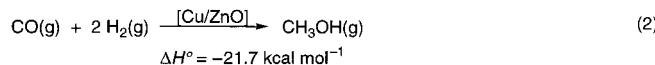
1. Einleitung

Ökonomische Faktoren und technologische Neuerungen führen oft zu Änderungen der chemischen Rohstoffe, die zur Herstellung von organischen Gebrauchschemikalien verwendet werden. So wurde vor einigen Jahrzehnten in vielen industriellen Prozessen Acetylen durch Olefine ersetzt. Alkane sind indessen die preiswerteste und ergiebigste Quelle für Kohlenwasserstoffe und somit wichtige, zukunftsträchtige Rohstoffe für die chemische Industrie. Leider stehen nur sehr wenige selektive Methoden zur Verfügung, um Alkane in wertvollere Produkte umzuwandeln. Ferner sind einige erreichbare Reaktionen unter Verwendung von Alkanen bei üblichen Temperaturen thermodynamisch nicht begün-

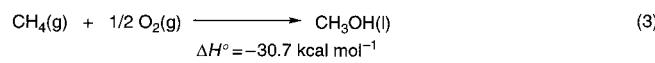
stigt. Selbst dort, wo Alkane eingesetzt werden, sind ihre Umsetzungen häufig unwirtschaftlich. So werden Alkane z.B. bei der Herstellung von Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) [Gl. (1)]



durch „Steam Reforming“ von Methan verwendet, der Hauptkomponente von Erdgas. Das Synthesegas kann dann direkt für industrielle Reaktionen (z.B. für die Hydroformylierung von Olefinen) eingesetzt werden, oft wird es aber zu Methanol umgesetzt, das als Treibstoff oder als Grundchemikalie verwendet wird [Gl. (2)]. Die direkte Oxidation von



Methan ist eine sehr viel effizientere Methode für die Synthese von Methanol [Gl. (3)].



[*] Dr. S. S. Stahl

Massachusetts Institute of Technology, 18-545
Cambridge, MA 02139 (USA)
Fax: (+1) 617-253-2112
E-mail: stahl@methane.lms.mit.edu

Dr. J. A. Labinger, Prof. J. E. Bercaw
California Institute of Technology
Pasadena, CA 91125 (USA)

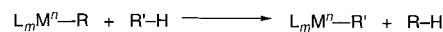
Beim Versuch, Alkane direkt zu oxidieren, stößt man im wesentlichen auf zwei Probleme. Was die Chemoselektivität betrifft, so ist das Produkt der Alkanoxidation gegenüber dem Oxidationsmittel häufig reaktiver als das Alkan selbst. Die C-H-Bindung in Methanol ist z. B. um 11 kcal mol⁻¹ schwächer als die C-H-Bindung in Methan (93 bzw. 104 kcal mol⁻¹). Ist an der Methanoxidation die Abstraktion eines Wasserstoffatoms beteiligt, deren Reaktionsgeschwindigkeit in der Regel von der Stärke der C-H-Bindung abhängt, so wird demzufolge die Ausbeute am gewünschten Produkt durch Weiteroxidation (die letztlich zu CO₂ führt) drastisch verringert.^[1] Die Regioselektivität der Alkanoxidation ist ebenfalls problematisch. Sowohl radikalische als auch elektrophile Reagentien (z. B. Supersäure) greifen in Reaktionen mit Alkanen bevorzugt tertiäre vor sekundären und diese vor primären C-H-Bindungen an.^[2, 3] Oft ist die Selektivität aber nicht sehr hoch, und erwünscht sind häufig die weniger bevorzugt gebildeten Produkte.

Einige Arbeiten lassen vermuten, daß homogene metallorganische Reaktionssysteme einige dieser Selektivitätsprobleme lösen können.^[4–10] So deuten die zahlreichen Beispiele von „metallorganischen“^[11] Alkanaktivierungen darauf hin, daß eine Umkehrung der Regioselektivität (d.h. primär > sekundär > tertiär) erreicht werden kann. Des weiteren können starke C-H-Bindungen selektiv in Gegenwart von schwächeren C-H-Bindungen aktiviert werden (z. B. aromatische C-H-Bindungen vor aliphatischen in Toluol).^[12] In Abbildung 1 sind einige Methoden für metallorganische Aktivierungsreaktionen dargestellt.^[4–9] Trotz der Erfolge auf diesem Gebiet können nur wenige Systeme das Substrat anschließend funktionalisieren und das Metallfragment wiederherstellen, wie es

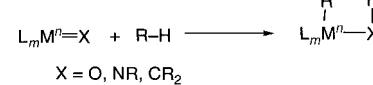
Oxidative Addition



σ -Bindungs-Metathese



1,2-Addition



Elektrophile Aktivierung



$X = \text{Halogenid, Hydroxid, Triflat etc.}$

Aktivierung durch Metallradikale



Abb. 1. Einige für die Aktivierung von Alkan-C-H-Bindungen entdeckten Reaktionswege. Bei den Reaktionen ist die Stöchiometrie, aber nicht notwendigerweise der Mechanismus wiedergegeben. por = Porphyrin.

in einem Katalyseprozeß erforderlich wäre. In den meisten Fällen ist die für die Alkanaktivierung verantwortliche reaktive Metallspezies nicht mit den für eine Katalyse erforderlichen Oxidationsmitteln (z. B. O₂, H₂O₂) vereinbar.

Eine wichtige Ausnahme von dieser Einschränkung ist die Umsetzung von Alkanen mit Chlorplatinatsalzen in wäßriger Lösung. Ironischerweise ist dieses System eines der frühesten Beispiele für eine C-H-Aktivierung: 1969 beschrieben Shilov und Mitarbeiter den Einbau von Deuterium in Alkane in

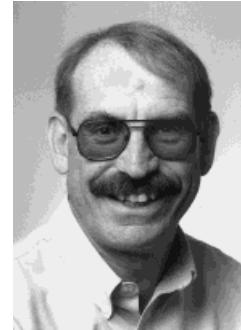
Shannon S. Stahl, geboren 1970, studierte von 1988 bis 1992 Chemie an der University of Illinois, Champaign-Urbana. Er promovierte 1997 am California Institute of Technology in der Arbeitsgruppe von J. E. Bercaw über den Mechanismus der Hydroxylierung von Kohlenwasserstoffen durch Platinhalogenide in wäßriger Lösung. Seit Juli 1997 arbeitet er, unterstützt durch ein Stipendium der National Science Foundation, als Postdoktorand am Massachusetts Institute of Technology bei S. Lippard.



S. S. Stahl



J. A. Labinger

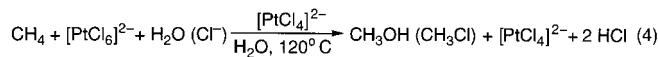


J. E. Bercaw

Jay A. Labinger, geboren 1947, studierte am Harvey Mudd College, promovierte 1974 bei J. A. Osborn an der Harvard University und arbeitete als Postdoktorand an der Princeton University bei J. Schwartz. Danach arbeitete er von 1975 bis 1981 an der University of Notre Dame und war zwei Jahre Forschungsleiter bei der Occidental Research Corporation sowie drei Jahre bei der Atlantic Richfield Company, Los Angeles. Seit 1986 ist er Mitglied des Professional Staff und Leiter des Beckman Institute am California Institute of Technology.

John E. Bercaw, geboren 1944, studierte an der North Carolina State University, promovierte 1971 bei H. Brintzinger an der University of Michigan und arbeitete als Postdoktorand bei J. Halpern an der University of Chicago. 1972 ging er als A. A. Noyes Research Fellow im Fach Chemie an das California Institute of Technology, wo er jetzt Centennial Professor of Chemistry ist.

D₂O/[D₁]Essigsäure-Lösungen von K₂[PtCl₄].^[13] Drei Jahre später berichtete dieselbe Arbeitsgruppe, daß durch Addition von H₂[PtCl₆] zum Reaktionsgemisch Produkte der Alkanoxidation (RCl und ROH) gebildet wurden [Gl. (4)].^[14]



Dieses System ist äußerst robust; anders als die in Abbildung 1 dargestellten metallorganischen Reagentien, die äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, sind die Platinkomplexe wasserlöslich, und die Gegenwart von Sauerstoff hat keinen Einfluß auf die Reaktionen. Als katalytisch aktive Spezies ist der Komplex [PtCl₂(H₂O)₂] vorgeschlagen worden, und das Selektivitätsmuster entspricht dem anderer metallorganischer C-H-Aktivierungssysteme, nämlich primär > sekundär > tertiär.^[8]

In den vergangenen Jahren sind einige neue Alkanoxidationen entdeckt worden, bei denen elektrophile späte Übergangsmetalle in stark saurem Medium (z.B. CF₃CO₂H, H₂SO₄) verwendet werden.^[15–33] Diese Systeme sind den beschriebenen Platinsystemen auffallend ähnlich, und beide eröffnen einen äußerst vielversprechenden Weg zur Funktionalisierung von Alkanen. Diese Systeme bieten nicht nur neue Einblicke in die Faktoren, die für eine selektive Umwandlung von Alkanen entscheidend sind, sondern haben möglicherweise auch einen praktischen Nutzen. Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über neuere Arbeiten, in denen die Anwendungsbreite, die Selektivität und der Mechanismus von Platin(II)-katalysierten Alkanoxidationen in wäßriger Lösung untersucht wird.^[34] Ferner berichten wir über verwandte, homogene Oxidationsreaktionen mit anderen späten Übergangsmetallen in stark sauren Medien.

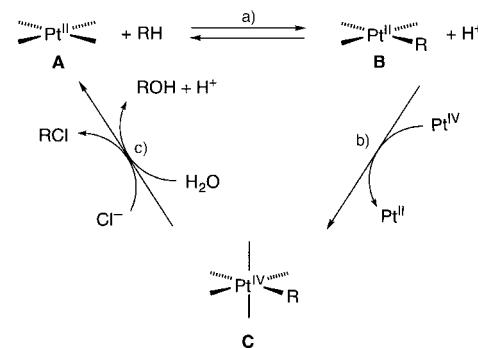
Biologische und biomimetische Systeme (z.B. Methanmonoxygenase, Gif) sind ein wichtiger, zusätzlicher Zugang zur Alkanoxidation. Bei diesen Systemen spielt oft die metallkatalysierte Aktivierung von molekularem Sauerstoff eine Rolle, wobei ein Zwischenprodukt gebildet wird, das direkt mit Alkanen reagiert. Da diese Themen den Rahmen des vorliegenden Aufsatzes sprengen würden, wird auf einige Übersichten und Monographien verwiesen.^[35–41]

2. Alkanoxidation durch Platinkomplexe in wäßriger Lösung

2.1. Mechanistische Untersuchungen

2.1.1. Vorschlag für einen Mechanismus

1983 haben Shilov et al. für die Platin-katalysierte Alkanoxidation einen Mechanismus vorgeschlagen, der aus drei Reaktionen besteht (Schema 1):^[42] a) Aktivierung des Alkans durch Pt^{II} unter Bildung eines Alkylplatin(II)-Zwischenprodukts, b) Zweielektronen-Oxidation des Alkylplatin(II)-Zwischenprodukts unter Bildung einer Alkylplatin(IV)-Spezies und c) reduktive Eliminierung von RX (X = Cl oder OH) unter Freisetzung des oxidierten Alkans und des Pt^{II}-Katalysators.



Schema 1. Vorschlag für den Katalysecyclus bei der Platin-katalysierten Oxidation von Alkanen in wäßriger Lösung.

sators. Dieser Vorschlag hat bei einigen Arbeitsgruppen erhebliche Beachtung gefunden. Zwar wurde der allgemeine, in Schema 1 dargestellte Katalysecyclus schnell akzeptiert, doch sind viele Charakteristika der einzelnen Reaktionsschritte erst kürzlich identifiziert worden. Jeder der drei Reaktionsschritte in Schema 1 kann möglicherweise über (mindestens) zwei verschiedene Wege ablaufen. Diese Möglichkeiten und die zu ihrer Unterscheidung durchgeföhrten Experimente werden in den folgenden Abschnitten erörtert. Die Reaktionsschritte des Katalysecyclus werden dabei entsprechend der Reihenfolge ihrer Entdeckung beschrieben.

2.1.2. Reduktive Eliminierung von ROH/RCl aus Platin(IV)

Die Alkanfunktionalisierung wird durch die reduktive Eliminierung von RX aus einem Platin(IV)-Komplex beendet (Schritt (c) in Schema 1). Für diese Reaktion sind zwei verschiedene Mechanismen postuliert worden: ein S_N2-Mechanismus (**D**, Abb. 2) und ein konzertierter Mechanismus

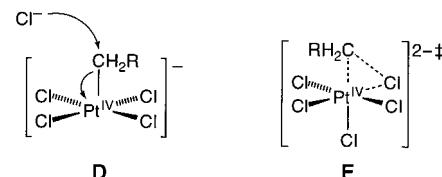
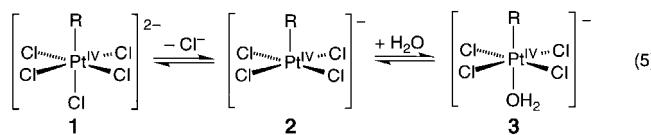


Abb. 2. Zwei mögliche Reaktionswege für die reduktive Eliminierung von RCH₂Cl aus einem Platin(IV)-Komplex: S_N2-Mechanismus (links) oder konzertierter Mechanismus über einen Dreizentren-Übergangszustand (rechts).

über einen Dreizentren-Übergangszustand (**E**). Zamashchikov et al. haben als erste diesen Reaktionsschritt direkt untersucht.^[43–50] Sie stellten auf anderem Weg Alkylplatin(IV)-Komplexe des Typs [PtCl₅(R)]²⁻ **1** (R = CH₃, CH₂CH₃, CH₂COCH₃ u.a.) her und verfolgten ihren Zerfall in wäßrigen Lösungen unter Bildung von RCl und ROH. Wie weiter unten beschrieben, beweisen diese Arbeiten sowie weitere von Luinstra et al.^[51, 52] eindeutig, daß die Bildung der R-X-Bindung über einen S_N2-Mechanismus verläuft.

Einige Alkylplatin(IV)-Komplexe lassen sich ohne Schwierigkeiten durch oxidative Addition von RI an [PtCl₄]²⁻ herstellen; sie können aber auch durch Oxidation von RH in wäßrigen Lösungen von [PtCl₄]²⁻/[PtCl₆]²⁻ (d.h. durch die

Schritte (a) und (b) in Schema 1) gebildet werden.^[42, 53] Diese Komplexanionen liegen in wässriger Lösung im Gleichgewicht mit ihren Monoqua-Derivaten **3** vor [Gl. (5)]. Vermutlich



wird dabei das Intermediat **2** durchlaufen. Im Falle von R = Me beträgt die Gleichgewichtskonstante K für **1** ⇌ **3** ≈ 0.8 M [Gl. (6)].^[44, 51, 52] Das in Gleichung (7) formulierte Geschwin-

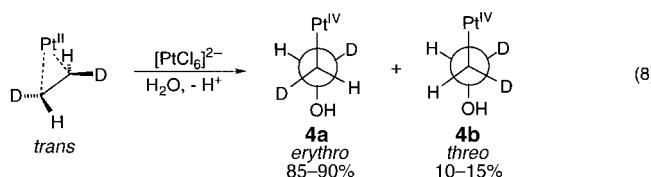
$$K = \frac{[3][Cl^-]}{[1]} \quad (6)$$

$$-\frac{d[1+3]}{dt} = k_{obs}[1+3]; \quad k_{obs} = \frac{k_1[Cl^-] + k_2[H_2O]}{1 + K^{-1}[Cl^-]} \quad (7)$$

digkeitsgesetz wurde nach Verfolgen des Zerfalls der Alkylplatin(IV)-Komplexe **1** und **3** aufgestellt. Auf der Grundlage der kinetischen Messungen kann man nicht zwischen einem Angriff auf den Aquakomplex **3** oder das angenommene fünffach koordinierte Zwischenprodukt **2** unterscheiden; man nimmt aber letzteres an, da es der mikroskopischen Umkehrung der oxidativen Addition von Methylhalogeniden an quadratisch-planare d⁸-Komplexe entspricht.

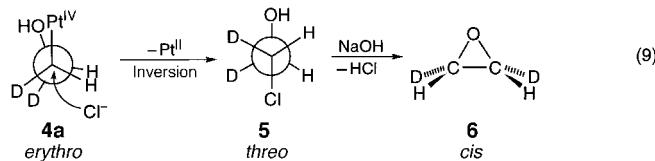
Ein Hinweis, der gegen einen konzertierten Dreizentren-Reaktionsweg spricht, wurde durch den Zerfall von **1** + **3** in Gegenwart anderer Anionen wie Bromid und Iodid erhalten. Unter Reaktionsbedingungen, unter denen diese Halogenide nicht *cis* zur Alkylgruppe in die Platin-Koordinationsphäre eingebaut werden, stellt man die gegenüber der Bildung von RCl bevorzugte Bildung von RBr und RI fest.^[47, 48] Dieses Ergebnis spricht sehr für die Bildung der R-X-Bindung durch einen nucleophilen Angriff.

Der vielleicht beste Beweis zugunsten des S_N2-Verlaufs bei der R-X-Bindungsbildung ist die Inversion der Konfiguration am Platin-gebundenen Kohlenstoffzentrum während der reduktiven Eliminierung,^[51, 52] denn bei einer konzertierten reduktiven Eliminierung über einen Dreizentren-Übergangszustand ist Retention der Konfiguration zu erwarten. Ein Platin(iv)-Komplex mit einer diastereomerengereicherten Alkylgruppe wurde durch Oxidation von isotopenmarkiertem Zeise-Salz mit [PtCl₆]²⁻ erhalten (zum Mechanismus siehe Schema 2). Dabei führt die Oxidation von Zeise-Salz, das *trans*-Dideuteroethylen enthält, überwiegend (\approx 85–90%) zum *erythro*- β -Hydroxyethylprodukt [Pt(CHDCHDOH)Cl₃]²⁻ **4a** [Gl. (8)]. Es werden auch 10–15 % des *threo*-



Isomers **4b** gebildet. Beim Zerfall von **4a** in Gegenwart von Chlorid und der Weiterreaktion des so entstandenen 2-Chlorethanols **5** zu Ethylenoxid **6** wird dieses als *cis*-Isomer

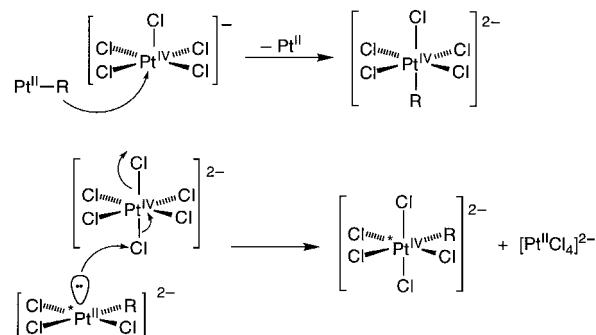
in derselben Diastereomerenreinheit wie der des ursprünglichen Alkylplatin(iv)-Komplexes **4** erhalten [Gl. (9)]. Diese



Reaktionssequenz spricht eindeutig und im Einklang mit einem S_N2-Mechanismus für die Inversion der Konfiguration bei der reduktiven Eliminierung.

2.1.3. Oxidation von RPt^{II} zu RPt^{IV}

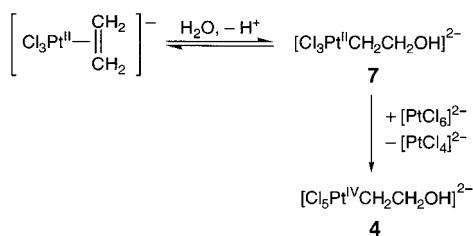
Für die Entwicklung einer brauchbaren Methode zur Alkanoxidation ist es erforderlich, daß die Reaktion an den Verbrauch eines preiswerten, in äquimolaren Mengen eingesetzten Oxidationsmittels (vorzugsweise Sauerstoff) gekoppelt ist. Platin(iv) ist als ein solches Oxidationsmittel natürlich ungeeignet! Für die Oxidation des Alkylplatin(ii)-Zwischenprodukts zu Platin(iv) (Reaktionsschritt (b), Schema 1) sind zwei Mechanismen erwogen worden: 1) ein Alkyltransfer von RPt^{II} auf Pt^{IV} oder 2) ein „Inner-sphere“-Zweielektronen-transfer von RPt^{II} auf Pt^{IV} (d.h. Transfer eines Chloronium-ions; Schema 2). Während der erste Mechanismus zur



Schema 2. Zwei mögliche Wege für die Oxidation des Alkylplatin(ii)-Zwischenprodukts durch [PtCl₆]²⁻.

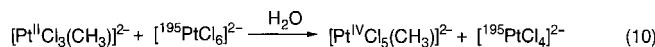
Bildung des Alkylplatin(iv)-Zwischenprodukts die Gegenwart von Platin(iv) erfordert, ist der zweite Mechanismus mit der Verwendung billigerer Oxidationsmittel vereinbar. Neuere Untersuchungen stützen den zweiten Reaktionsweg, was vermuten läßt, daß zweckmäßige Alternativen zu Pt^{IV} möglich sind.^[52, 54, 55]

Eine direkte Untersuchung des Oxidationsschritts war über viele Jahre nicht möglich, da das Alkylplatin(ii)-Zwischenprodukt (**B**; Schema 1) nicht hergestellt werden konnte. In protischen Lösungsmitteln erfährt das Methylderivat eine schnelle Protonolyse unter Freisetzung von Methan,^[43, 52, 56] und in nichtprotischen Medien erfolgt eine Disproportionierung zu [PtCl₂(CH₃)₂]²⁻ und [PtCl₄]²⁻.^[55] Luinstra et al. haben dieses Problem umgangen, indem sie die Oxidation des Zeise-Salzes durch [PtCl₆]²⁻ untersuchten.^[52, 54] Kinetische Untersuchungen ergaben, daß diese Reaktion über einen Alkylplatin(ii)-Übergangszustand, **7**, verläuft (Schema 3). Bei der

Schema 3. Oxidation des Zeise-Salzes durch Pt^{IV}.

Verwendung von isotopenmarkiertem Na₂[¹⁹⁵PtCl₆] enthielt das ¹H-NMR-Spektrum des Produkts **4** für den PtCH₂CH₂OH-Peak ¹⁹⁵Pt-Satellitenpeaks von normaler Intensität, das entspricht 33% der Signalläche (natürliche Häufigkeit von ¹⁹⁵Pt ≈ 33%). Demnach findet bei dieser Reaktion kein Alkyltransfer statt.

Kürzlich konnte der Methylplatin(II)-Komplex [PtCl₃(CH₃)]²⁻ durch Reduktion von [PtCl₅(CH₃)]²⁻ mit Cobaltocen in THF hergestellt werden.^[55] Eine schnelle Fällung des Produkts verhindert die erwähnte Disproportionierung. Die anschließende Auflösung von [PtCl₃(CH₃)]²⁻ in einer [¹⁹⁵PtCl₆]²⁻ enthaltenden wäßrigen Lösung [Gl. (10)]

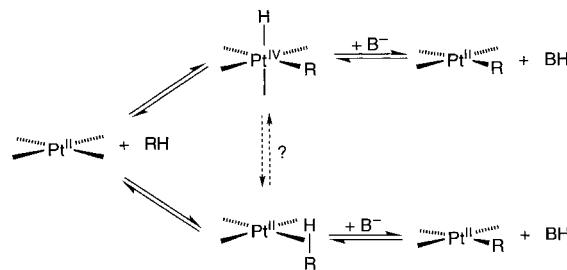


bestätigt das bei der Oxidation des Zeise-Salzes erhaltene Ergebnis: Die Reaktion verläuft über einen Elektronentransfer und nicht über einen Alkyltransfer.

2.1.4. Elektrophile Aktivierung von Alkanen durch Platin(II)

Die C-H-Aktivierung (Reaktionsschritt (a), Schema 1) bestimmt anscheinend sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Selektivität der Alkanoxidation. Daher ist das Interesse an Einzelheiten des Mechanismus groß. Leider hat sich dieser Reaktionsschritt als der am schwierigsten zu untersuchende herausgestellt. Wie in Schema 1 gezeigt ist, geht die Reaktion mit dem Austausch eines Protons am Alkan durch Pt^{II} einher. Auch für diesen Reaktionsschritt sind zwei verschiedene Mechanismen erwogen worden (Schema 4):^[1, 8, 57-59] 1) eine oxidative Addition von RH an Pt^{II} unter Bildung einer Alkylhydridoplatin(iv)-Spezies, die anschließend deprotoniert wird, oder 2) die Deprotonierung eines Pt^{II}-Alkan- σ -Addukt-Zwischenprodukts. Für beide Intermediate gibt es deutliche Hinweise.^[56, 60]

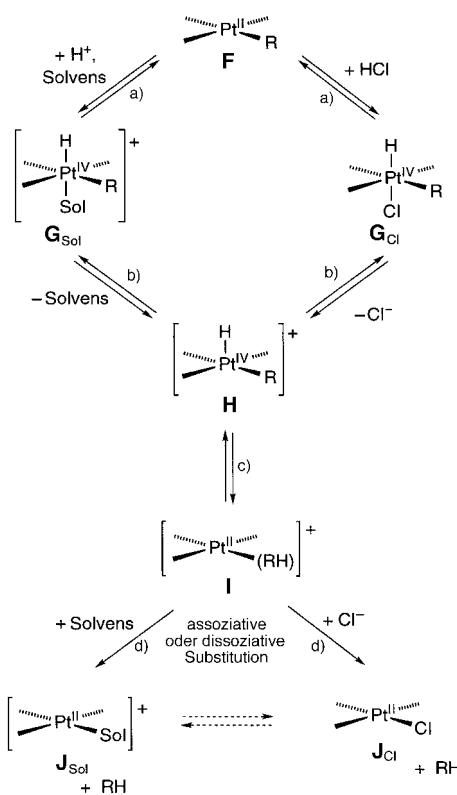
Frühe Untersuchungen zur C-H-Aktivierung konzentrierten sich auf den Einbau von Deuterium in Protoalkane in D₂O-Lösungen von [PtCl₄]²⁻.^[8] Zwar gibt es wichtige Anhaltspunkte, die für die Homogenität dieser Reaktionen sprechen, doch werden eingehende Untersuchungen häufig durch das Abscheiden von Platin erschwert. Des weiteren ist es unwahrscheinlich, daß die Reaktionsbedingungen für die C-H-Aktivierung (>100 °C) den Nachweis reaktiver Zwischenprodukte ermöglichen. Folglich wurden die meisten Erkenntnisse über den Mechanismus dieser Reaktion erhalten, indem man die mikroskopische Umkehrung dieser Reaktion, die Protonolyse von Alkylplatin(II)-Komplexen,

Schema 4. Zwei mögliche Reaktionswege für eine Alkan-C-H-Aktivierung durch Pt^{II}: oxidative C-H-Addition und anschließende Deprotonierung des Pt^{IV}-Hydrids oder Bildung und anschließende Deprotonierung eines Alkan- σ -Addukts.

untersucht hat. Vor einiger Zeit ist die Strukturaufklärung der ersten Alkylhydridoplatin(iv)-Komplexe für eine Reihe von Modellkomplexen mit stabilisierenden Stickstoff-, Phosphan- oder Tris(pyrazolyl)borat-Liganden beschrieben worden.^[56, 60-68] Erst kürzlich berichteten Wick und Goldberg,^[69] daß dreifach koordiniertes (siehe unten) [(η^2 -Tp')Pt^{II}(CH₃)] (Tp' = Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat), das in situ durch Umsetzung von [(η^2 -Tp')Pt^{II}(CH₃)]⁻ mit B(C₆F₅)₃ hergestellt wurde, mit Lösungsmittelmolekülen unter Aufbrechen von C-H-Bindungen zu stabilen Platin(iv)-dialkylhydrid-Komplexen des Typs [(η^3 -Tp')Pt^{IV}(CH₃)(R)(H)] (R = n-Pentyl, Cyclohexyl) reagierte.^[69]

Die meisten Alkylhydridoplatin(iv)-Komplexe werden durch Addition von HX (X = Halogenide, Triflat u.ä.) an die entsprechenden Alkylplatin(II)-Komplexe bei tiefer Temperatur hergestellt. Des Weiteren ist bei einigen Klassen dieser Alkylhydrid-Komplexe in deuterierten, acidischen Medien ein mehrfacher H/D-Austausch in den Alkylpositionen vor der Eliminierung des Alkan festgestellt worden.^[56, 60, 61, 66] Die Ergebnisse dieser Untersuchungen unterstützen den in Schema 5 wiedergegebenen Mechanismus für die Protonolyse von Alkylplatin(II)-Komplexen: a) Chlorid- oder Lösungsmittel-vermittelte Protonierung von Pt^{II} (**F**) unter Bildung eines Alkylhydridoplatin(iv)-Zwischenprodukts (**G**); b) Abspaltung von Lösungsmittel oder Chlorid unter Bildung einer kationischen, fünfach koordinierten Platin(iv)-Spezies (**H**); c) reduktive Knüpfung der C-H-Bindung unter Bildung eines Alkan- σ -Komplexes (**I**); d) irreversible Abspaltung des Alkan entweder über einen assoziativen oder über einen dissoziativen Substitutionsweg. Der Einbau von Deuterium in die Alkylgruppe in Gegenwart von D⁺ kann durch die Reversibilität der Schritte (a)–(c) erklärt werden. Die Übertragung dieser Ergebnisse auf das Shilov-System legt nahe, daß [Pt^{IV}(R)(H)]- und Alkan- σ -Addukte als Zwischenprodukte bei der C-H-Aktivierung von Alkanen durch Platin(II) auftreten. Es ist allerdings darauf hinzuweisen, daß das Alkylplatin(II)-Zwischenprodukt **B** (Schema 1) durch Deprotonierung der [Pt^{IV}(R)(H)]-Spezies **H** (Schema 5) und nicht des σ -Addukts **I** gebildet wird.

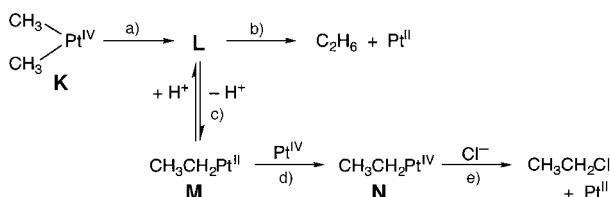
Die Bedeutung des in Schema 5 gezeigten Mechanismus für das Shilov-System wird durch verwandte, bei Alkylplatin(II)/ (IV)-chlorid-Komplexen festgestellte Reaktionen gestützt. Zamashchikov et al. haben unter Reaktionsbedingungen, die denen der Alkanoxidation sehr ähnlich sind (95 °C, wäßrige Chloridlösungen), die Eliminierung von Ethan aus



Schema 5. Vorgeschlagener Mechanismus für die Protonolyse von Alkylplatin(IV)-Komplexen, die mikroskopische Umkehrung der C-H-Aktivierung durch Pt^{II}.

dem Dimethylplatin(IV)-Komplex $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_4(\text{CH}_3)_2]$ untersucht.^[70–73] Wird diese Reaktion in D_2O durchgeführt, so kann man eine mehrfache Deuterierung des gebildeten Ethans feststellen. Die bei dieser Reaktion beobachtete Verteilung der Ethan-Isotopomere ($\text{C}_2\text{H}_{6-i}\text{D}_i$: 1:0.85:2.0:2.2:0.2:0.3:0.3 für $i=0-6$) weist darauf hin, daß der H/D-Austausch überwiegend an einem der Kohlenstoff-Zentren stattfindet. Außerdem wird in Gegenwart von $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ im Reaktionsgemisch Ethylchlorid gebildet. Das Ergebnis des H/D-Austausches ähnelt dem, das für einen isotopenmarkierten Ethylhydridorhodium(III)-Komplex erhalten wurde, von dem man annimmt, daß bei ihm der Isotopenaustausch über ein Ethan- σ -Addukt stattfindet.^[74]

Der in Schema 6 dargestellte Mechanismus trägt diesen Ergebnissen Rechnung. Die Bildung des Zwischenprodukts L (Schritt a) kann entweder zur Eliminierung von Ethan (Schritt b) oder zum Verlust eines Protons unter Bildung des Ethylplatin(IV)-Komplexes M führen. Bei diesem kann dann entweder eine reversible Protonierung stattfinden, die in



Schema 6. Vorschlag für den Zerfall von $[\text{PtCl}_4(\text{CH}_3)_2]$ in wäßriger Lösung bei 95°C .

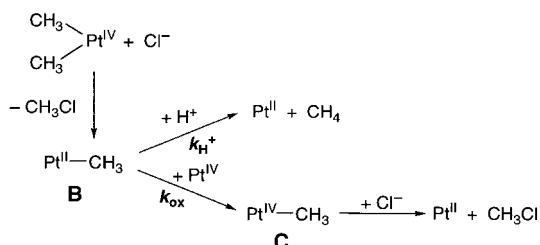
Gegenwart von D^+ zu einer Mehrfachdeuterierung der Ethylgruppe führt, oder er kann mit Pt^{IV} zur Ethylplatin(IV)-Spezies N reagieren, die in Ethylchlorid und Pt^{II} zerfällt. Beim Zwischenprodukt L könnte es sich entweder um ein Pt^{II}-Ethan- σ -Addukt oder um eine Ethylhydridoplatin(IV)-Spezies handeln. Zamashchikov et al.^[72] haben auf der Basis von Isotopeneffekten für letzteres Zwischenprodukt plädiert, sie gehen allerdings von keinem Isotopeneffekt bei der Bildung des σ -Addukts aus freiem Pt^{II} und dem Alkan aus. Nach Ergebnissen anderer Autoren ist diese Annahme nicht zutreffend.^[75–77] Bei einer ähnlichen Studie wurde für die Zweielektronen-Reduktion von $[\text{PtCl}_5(\text{CH}_3)]^{2-}$ in D_2O kein H/D-Austausch nachgewiesen, während in CD_3OD Mehrfachdeuterierung festgestellt wird.^[56] Wahr kann man nach den Ergebnissen derartiger Untersuchungen nicht direkt zwischen den mechanistischen Alternativen unterscheiden, doch sind sie vollkommen im Einklang mit der Reaktionssequenz in Schema 5.

In einer theoretischen Untersuchung haben sich Siegbahn und Crabtree mit dem Mechanismus der C-H-Aktivierung durch Platin(II) befaßt.^[59] Ihren Ergebnissen nach ist die Energiebarriere für eine über $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{R})(\text{H})]$ verlaufende Reaktion etwas niedriger als bei einem einstufigen Nicht-Redoxmechanismus. Dennoch sprachen sich die Autoren wegen der Analogie zu Pd^{II} zugunsten eines Einstufen-Mechanismus für Pt^{II} aus. Die Oxidationsstufe +4 ist für Palladium außerordentlich energiereich. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß alle bisherigen Ergebnisse im Einklang sind mit dem Vorhandensein beider Zwischenprodukte, des Pt^{II}- σ -Addukts und der $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{R})(\text{H})]$ -Spezies; die Bildung von RPt^{II} (B, Schema 1) erfolgt durch die Deprotonierung von $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{R})(\text{H})]$ (Schema 5).

2.1.5. Weitere mechanistische Untersuchungen: das Schicksal von RPt^{II} unter Katalysebedingungen

Wie in Schema 1 dargestellt, kann das Alkylplatin(IV)-Zwischenprodukt B unter Wiederherstellung des Alkans protoniert werden oder durch eine Zweielektronen-Oxidation in das Alkylplatin(IV)-Zwischenprodukt C überführt werden. Da der Reaktionsschritt b) in Schema 1 unter Katalysebedingungen irreversibel ist, kann das relative Verhältnis dieser Reaktionsgeschwindigkeiten wichtige Folgen für die Reaktionsselektivität haben. Zwei Arbeitsgruppen haben diese Rivalität direkt durch In-situ-Herstellung von Komplexen des Typs B in Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an H^+ und Platin(IV) untersucht.^[49, 55, 70] Durch den nucleophilen Angriff von Chlorid auf $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{CH}_3)_2]^{2-}$ bei 95°C in wäßrigen Lösungen werden CH_3Cl und $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{CH}_3)]^{2-}$ freigesetzt (siehe Struktur D, Abb. 2). Zamashchikov und Mitarbeiter ermittelten ein Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_{ox} und k_{H^+} von ≈ 18 (Schema 7).^[70]

Bei ähnlichen Experimenten wurde bei Raumtemperatur ein $k_{\text{ox}}/k_{\text{H}^+}$ -Verhältnis von ≈ 1 erhalten, wenn B durch Cobaltocen-Reduktion von $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{CH}_3)]^{2-}$ hergestellt wurde,^[55] und für einen Ethylplatin(IV)-Komplex bei 80°C wurde ein $k_{\text{ox}}/k_{\text{H}^+}$ -Wert von 70 ermittelt.^[49] Auch wenn die Ursache



Schema 7. Bestimmung der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten für die Protonierung und Oxidation von **B**.

für diese Unterschiede nicht eindeutig geklärt ist, hat es den Anschein, daß das Verhältnis mit steigenden Temperaturen zunimmt. Unter Katalysebedingungen (normalerweise 120 °C) ist die Oxidation von **B** durch Pt^{IV} wahrscheinlich erheblich schneller als die Protonolyse. Diese Ergebnisse verdeutlichen, warum kein Deuteriumeinbau in die Kohlenwasserstoff-Substrate festgestellt wurde, wenn die Katalysereaktion in D_2O durchgeführt wurde.^[58, 78] Daß die C-H-Aktivierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, unterstreicht, wie wichtig es ist, den Mechanismus dieser Reaktion in Einzelheiten zu verstehen.

2.2. Neuere Fortschritte bei der Platin-katalysierten Alkanoxidation

2.2.1. Untersuchungen zur Selektivität der C-H-Aktivierung

Das von Shilov entdeckte Alkanoxidationssystem ist wegen seines ungewöhnlichen Selektivitätsmusters besonders reizvoll.^[8] Die Reaktivität dieses Systems unterscheidet sich sowohl hinsichtlich der Regio- als auch der Stereoselektivität deutlich von der radikalischer Reagentien. Was die Regioselektivität betrifft, so wird bei linearen Alkanen häufig eine selektive Chlorierung/Hydroxylierung an den Methylpositionen anstelle der Methylengruppen mit ihren schwächeren C-H-Bindungen festgestellt. Die Chemoselektivität der Reaktion äußert sich darin, daß die primären Oxidationsprodukte gegenüber einer Überoxidation relativ stabil sind. Einige neuere Untersuchungen haben sich mit der Anwendungsbreite dieser Selektivität beschäftigt, um deren eventuellen praktischen Nutzen herauszufinden.^[53, 58, 79-84]

Methan ist vielleicht das reizvollste Substrat für die direkte Oxidation eines Alkans zum Alkohol, da es das weitestverbreitete Alkan ist und eine reichhaltige natürliche Quelle für die Verwendung als Treibstoff oder als chemischer Rohstoff ist.^[1] Forschungsergebnissen von Sen et al.^[83] sowie von Labinger und Bercaw et al.^[80] zufolge haben Methan und Methanol unter üblichen Oxidationsbedingungen eine ähnliche Reaktivität gegenüber Platinsalzen. Unerglücklicherweise ist der Nutzen dieses Systems durch ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten und die bessere Löslichkeit von Methanol in Wasser eingeschränkt. Dennoch unterscheidet sich die Selektivität erheblich von der von Reaktionen, an denen die Abstraktion eines Wasserstoffatoms beteiligt ist und bei denen zu erwarten ist, daß die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Methanol um bis zu sechs Zehnerpotenzen größer ist als die von Methan.

Das ungewöhnliche Selektivitätsverhalten wird auch bei der Oxidation der C_2 -Substrate Ethan und Ethanol bestätigt.^[53, 58, 79, 83] Im Gegensatz zu dem, was man auf der Grundlage der Bindungsdissoziationsenergien erwartet, folgt die relative Geschwindigkeit der C-H-Bindungsaktivierung in diesem Fall der Reihe $\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} > \text{H}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$. Mechanistische Untersuchungen von Sen und Mitarbeitern ergaben, daß das Anion des Zeise-Salzes, $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$, sowohl bei der Oxidation von Ethan als auch bei der Oxidation von Ethanol als Zwischenprodukt auftritt.^[83] Diesen Ergebnissen zufolge sollte eine direkte Oxidation von Ethan zu Ethylenglykol möglich sein! Ein auf einer derartigen Methode basierendes industrielles Verfahren wäre eine äußerst reizvolle Alternative zur Ethylenoxidation.

Die Methylgruppe des wasserlöslichen Substrats *p*-Toluolsulfonsäure wird 1.5mal schneller oxidiert als die Hydroxymethylgruppe des Produkts.^[58] Es wurde keine Oxidation des Aldehydprodukts nachgewiesen. Darüber hinaus sind die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Funktionalisierung der Methyl- und der Benzylpositionen von *p*-Ethylbenzolsulfosäure ähnlich groß. Sen und Mitarbeiter haben außerdem die Bedeutung des „Chelat-Effekts“ bei der Oxidation von funktionalisierten organischen Substraten wie aliphatischen Alkoholen, Carbonsäuren, Sulfosäuren und Phosphonsäuren beschrieben.^[81, 82, 84] In ihren Untersuchungen beobachteten sie die folgende Reaktivitätsreihe: $\alpha\text{-CH} \ll \beta\text{-CH} < \gamma\text{-CH} < \delta\text{-CH}$ bei Alkoholen und $\alpha\text{-CH} \ll \beta\text{-CH} < \gamma\text{-CH} \geq \delta\text{-CH}$ bei Säuren. Diese Ergebnisse stützen einen Reaktionsverlauf, bei dem das Substrat zunächst an Platin koordiniert wird und dann aktiviert wird. Somit kann zusätzlich zu dem dem Shilov-System eigenen, ungewöhnlichen Selektivitätsverhalten der „Chelat-Effekt“ genutzt werden, um die Selektivität zu erhöhen und um die Oxidation auf die üblicherweise unreaktiven C-H-Bindungen zu lenken.

2.2.2. Ersatz von Pt^{IV} durch preiswertere Oxidationsmittel

Eine der größten Anforderungen an das Shilov-System ist der Ersatz von Pt^{IV} durch ein ökonomisch verwendbares Oxidationsmittel. Zwar überführen zahlreiche Oxidationsmittel mit hohem Oxidationspotential das Alkylplatin(II)-Zwischenprodukt **B** in **C**, doch besteht die Herausforderung in der Suche nach einem Reagens, das den Pt^{II} -Katalysator nicht irreversibel oxidiert. Für Platin(IV) besteht dieses Dilemma nicht, da das reduzierte Produkt der Katalysator-oxidation der Katalysator selbst ist [Gl. (11)].



Trotz mehrerer Versuche, dieses Problem zu lösen, war der Erfolg nur mäßig.^[78, 80, 85-87] Kurz nach der Entdeckung der Platin-vermittelten Alkanoxidation berichteten Gol'dshleger et al., daß der Zusatz von Chinonen oder Cu^{II} zu einem Reaktionsgemisch von $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]/[\text{PtCl}_4]^{2-}$ an der Luft eine Oxidation von Essigsäure zu Chloressigsäure bewirkte, die

sowohl durch Pt^{IV} als auch durch Pt^{II} katalysiert wurde.^[85] Es wurden jedoch nur fünf Katalysecyclen erzielt.

Heteropolysäuren und Polyoxyometallate sind ebenfalls eingesetzt worden, um die Verwendung von Pt^{IV} in äquimolaren Mengen zu vermeiden.^[86, 87] Dem Standardreaktionsgemisch wurde Na₈HPMo₆V₆O₄₀ (HPA-6) zugesetzt, um die Alkanoxidation an Sauerstoff zu koppeln. Die reduzierte Form von HPA-6 kann durch Sauerstoff wieder oxidiert werden. Obwohl bis zu zwei Katalysecyclen durchlaufen wurden, wurde das bei der Reaktion entstandene Methanol in der Regel weiteroxidiert.^[86] Die Heteropolysäure H₃PMo₁₂O₄₀ (Molybdatophosphorsäure) wurde erfolgreich als Redoxmediator bei der elektrokatalytischen Oxidation von *p*-Toluolsulfinsäure unter ladungskontrollierten Elektrolysebedingungen (+0.7 V gegen Ag/AgCl bei 120 °C) verwendet.^[87] In diesem Fall wurde dem Ausgangsreaktionsgemisch kein Pt^{IV} zugesetzt. Dennoch wurde nach ≈ 6 Katalysecyclen (bezogen auf Pt^{II}) eine Überoxidation des Alkoholprodukts festgestellt, vermutlich wegen der Abscheidung von Pt⁰, die bei längeren Reaktionszeiten einsetzte.

Kürzlich haben Horváth und Mitarbeiter die durch Platin-salze in wässriger Lösung vermittelte Oxidation von Methan durch Cl₂ beschrieben.^[78] Obwohl diese Reaktion ohne Abscheidung von Platin verläuft, treten nach mehreren Stunden bei 125 °C Überoxidationsprodukte auf. Somit sind trotz mehrerer Versuche, die Notwendigkeit von Pt^{IV} durch die Verwendung einer Vielzahl in äquimolaren Mengen eingesetzter Oxidationsmittel und/oder Redoxmediatoren zu umgehen, nur geringe Erfolge erzielt worden (abgesehen von einer kürzlich beschriebenen Ausnahme, siehe Abschnitt 3.2).

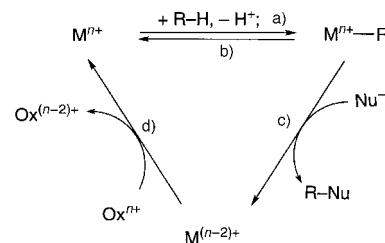
2.3. Herausforderungen für die Zukunft

Die zuvor beschriebenen Platin-vermittelten Reaktionen sind ergiebig, um eine Reihe von mechanistischen Fragen und Selektivitätsproblemen in Verbindung mit der Alkanoxidation durch homogene Übergangsmetallkomplexe zu untersuchen. Leider hat dieses System einige Eigenschaften, die es für Reaktionen im größeren Maßstab ungeeignet machen. In Abschnitt 2.2 sind einige der Schwierigkeiten im Zusammenhang mit dem Ersatz von Pt^{IV} als äquimolar eingesetztem Oxidationsmittel beschrieben worden. Praktische Anwendungen erfordern zweifelsfrei die Verwendung eines preisgünstigeren Reagens, das vorzugsweise Sauerstoff sein sollte. Auch die Selektivität dieser Reaktionen erscheint nicht ausreichend für eine Durchführung im größeren Maßstab. Außerdem verändert die Ablagerung von Platin die für die homogene Reaktion charakteristischen Selektivitäten, und anders als bei Palladium(0), das in katalytischen Reaktionen häufig reoxidiert wird, scheint die Reduktion zu Platin(0) kaum reversibel zu sein. Diese Probleme müssen gelöst werden, um ein brauchbares Alkanoxidationssystem auf Platin-Basis zu entwickeln. In Abschnitt 3 zeigen wir, daß sich viele dieser Schwierigkeiten umgehen lassen, indem man andere Übergangs- und Hauptgruppen-Metalle sowie andere Lösungsmittel verwendet.

3. Alkanoxidation durch elektrophile Metallionen in stark sauren Medien

3.1. Überblick

Die Oxidation von Alkanen durch elektrophile Metallionen in stark sauren Medien hat kürzlich erhebliche Aufmerksamkeit hervorgerufen. Auf den ersten Blick scheinen diese Systeme den oben beschriebenen Platinsystemen in wässrigem Medium sehr ähnlich zu sein. So scheint beispielsweise die Gesamtreaktion mit einem C-H-Aktivierungsmechanismus, dem Oxidations/Funktionalisierungsschritte folgen, vereinbar zu sein. Viele der Metallzentren liegen jedoch in ihrem höchsten stabilen Oxidationszustand vor (z.B. Hg²⁺ und Co³⁺), was vermuten läßt, daß ein anderer Mechanismus durchlaufen wird. Bei einer möglichen, in Schema 8 dargestellten Alternative geht der Funktionalisierungsschritt dem Oxidationsschritt voraus, wodurch die

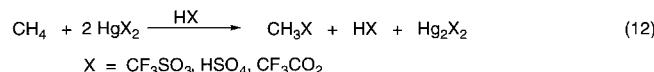


Schema 8. Vorschlag für den Katalysecyclus der Oxidation von Alkanen durch verschiedene Metallionen (z.B. Hg^{II} und Pd^{II}) in stark sauren Lösungsmitteln.

instabile M⁽ⁿ⁺²⁾⁺-Oxidationsstufe vermieden wird. Dieser Mechanismus legt nahe, daß das Organometall-Zwischenprodukt RMⁿ⁺ sowohl einem elektrophilen (Schritt b) als auch einem nucleophilen Angriff (Schritt c) zugänglich ist. Andere Mechanismen (z.B. „Outer-sphere“-Elektronentransfer) sind ebenfalls vorgeschlagen worden, und diese Untersuchungen sind weiterhin Thema derzeitiger Forschungsaktivitäten. Wichtig ist, daß bei einigen dieser Systeme die Möglichkeit offenkundig wird, molekularen Sauerstoff als eigentliches Oxidationsmittel für die Alkanoxidation zu verwenden.

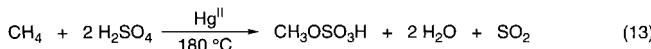
3.2. Metallkatalysierte Oxidation von Methan durch Schwefelsäure

Das von Periana und Mitarbeitern bei Catalytica entdeckte Quecksilber(II)-System ist ein bedeutender Fortschritt für die direkte, selektive Oxidation von Methan.^[22, 23b] Diese in Gleichung (12) dargestellte Reaktion kann in einer Reihe



stark saurer Lösungsmitteln durchgeführt werden, in schwächeren Säuren wie Essigsäure findet sie dagegen nicht statt.

Vor allem verläuft die Reaktion in 100proz. Schwefelsäure in bezug auf Hg^{II} katalytisch [Gl. (13)], wobei mit einer Aus-



beute von 43 % Methylsulfat entsteht (85 % Selektivität bei 50 % Umsatz). Die hohe Selektivität lässt vermuten, daß $\text{CH}_4 \approx 100$ mal reaktiver ist als $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$. Ähnliche Reaktivitäten wurden in Trifluormethansulfonsäure und in Schwefelsäure in Gegenwart von Thallium(III), Gold(I), Palladium(II) und Platin(II)/(IV) festgestellt, es fand aber keine effiziente Katalyse statt. Ein möglicher Weg für die direkte Umwandlung von Methan in Methanol unter Verwendung von molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel ist in Abbildung 3 dargestellt.

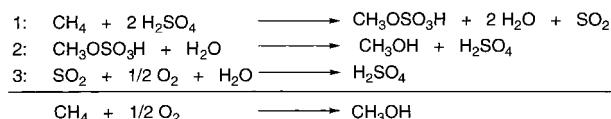
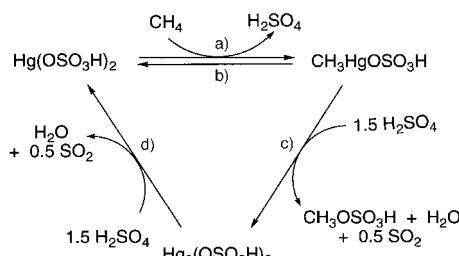


Abb. 3. Mögliche Reaktionssequenz, nach der Methan durch O_2 direkt zu Methanol oxidiert werden kann.

Die Catalytica-Arbeitsgruppe hat den in Schema 9 dargestellten Katalysecyclus vorgeschlagen: 1) Aktivierung von Methan, wobei ein Methylquecksilber(II)-Zwischenprodukt

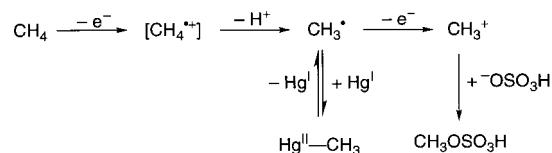


Schema 9. Katalysecyclus für die Quecksilber(II)-katalysierte Oxidation von Methan in Schwefelsäure.

erhalten wird (Schritt a), 2) reduktive Eliminierung von Methylsulfat (Schritt c) und 3) anschließende Oxidation des Quecksilberhydrogensulfats, wodurch der Katalysator wiederhergestellt wird (Schritt d). Wie bereits erwähnt, ist die Reihenfolge der Funktionalisierungs- und Oxidationsschritte wegen der Unzugänglichkeit von Quecksilber(IV) gegenüber der des Shilov-Systems vertauscht (Schema 1). Dieser Mechanismus wird durch die geringen Gleichgewichtskonzentrationen des Methylquecksilber(II)-Zwischenprodukts unter den Reaktionsbedingungen gestützt. Bei dieser Spezies – auf anderem Weg hergestellt – findet in H_2SO_4 bei 180°C mit etwa gleicher Geschwindigkeit eine reduktive Eliminierung von Methylsulfat (Schritt c) oder eine Protolyse (Schritt b)^[23] statt. Wird die Katalysereaktion in D_2SO_4 durchgeführt, so wird Deuterium in Methan eingebaut, was die Reversibilität des C-H-Aktivierungsschritts demonstriert.

Der genaue Mechanismus für die C-H-Aktivierung durch Hg^{II} ist noch umstritten. Obwohl viele Eigenarten dieser Reaktion mit einem einfachen elektrophilen Substitutions-

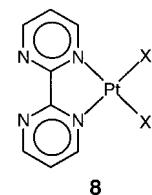
mechanismus (d. h. Deprotonierung eines intermediären Hg^{II} -Methan- σ -Addukts) im Einklang sind, haben Sen und Mitarbeiter kürzlich zu bedenken gegeben, daß auch ein „Outer-sphere“-Elektronentransfer-Mechanismus viele der Ergebnisse erklären könnte.^[83, 88] So veranlaßte z. B. der Vergleich der Reaktion von Methan mit einer Reihe von Ein- und Zweielektronen-Oxidationsmitteln (einschließlich Hg^{II}) in Schwefelsäure die Autoren zu der Annahme, daß Hg^{II} als ein Einelektronen-, „outer-sphere“-Oxidationsmittel wirkt.^[83, 88] Die Bildung von Methylquecksilber(II) bei der katalytischen Oxidation kann durch Kombination von Methylradikalen mit Quecksilber(I) in Lösung erfolgen (Schema 10).



Schema 10. Möglicher Elektronentransferpfad für die Aktivierung von Methan durch Quecksilber(II) in Schwefelsäure.

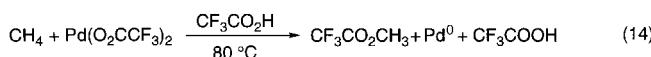
Die Stabilität von $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ unter den Reaktionsbedingungen ist mit beiden Mechanismusvorschlägen vereinbar: Die elektronenziehende OSO_3H -Gruppe desaktiviert $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ nicht nur für einen elektrophilen Angriff, sondern auch für eine Wasserstoffatom-Abstraktion. Außerdem beschleunigt eine Erhöhung der Lösungsmittelacidität die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl für den elektrophilen als auch für den Elektronentransfer-Mechanismus. Starke Säuren erhöhen die Elektrophilie des Metallzentrums, da ihre konjugierten Basen schwächere Liganden sind. Ähnlich kann auch das höhere Redoxpotential von Metallionen in starken Säuren erklärt werden: Es sind schwächere Donorliganden verfügbar, um den höheren Oxidationszustand zu stabilisieren. Des Weiteren werden die Redoxeigenschaften von Alkanen durch stark saure Lösungsmittel drastisch beeinflußt.^[2, 89, 90] Obwohl die „Outer-sphere“-Oxidation von Alkanen mit Hg^{II} auf den ersten Blick nicht plausibel erscheint, so könnten die Reaktionsbedingungen doch einen derartigen Mechanismus begünstigen.

Bei einem kürzlich entwickelten Verfahren^[91] wird die in Gleichung (13) dargestellte Reaktion noch wirkungsvoller durch den Pt^{II} -Bipyrimidin-Komplex **8** katalysiert: In raunder Schwefelsäure bei 200°C erhält man Methylsulfat in 70 % Ausbeute bezogen auf Methan (90 % Umsatz, 81 % Selektivität). Bemerkenswerterweise ist der organische Ligand in heißer Schwefelsäure stabil, vermutlich, weil die nicht koordinierenden Stickstoffatome protoniert sind, wodurch sich die Anfälligkeit für einen oxidativen Abbau verringert. Die Abscheidung von Platin ist hier kein Problem, da der Pt^{II} -Komplex unter diesen Reaktionsbedingungen thermodynamisch stabil ist; Platin kann unter diesen Bedingungen sogar durch Erhitzen in der Gegenwart von Bipyrimidin wieder gelöst werden. Der Mechanismus scheint dem in Schema 1 dargestellten sehr ähnlich zu sein, wobei der Schritt (b) – Oxidation von RPT^{II} zu RPT^{IV} – geschwindigkeitsbestimmend ist.

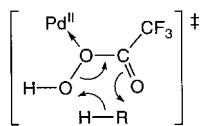


3.3. Oxidation von Alkanen mit anderen späten Übergangsmetallen oder in anderen Lösungsmitteln

Vor den Reaktionssystemen der Catalytica-Arbeitsgruppe wurden sehr ähnliche beschrieben, bei denen andere späte Übergangsmetalle eingesetzt wurden. Die Metallionen-katalysierte Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist seit mehr als zwei Jahrzehnten bekannt,^[92, 93] und viele der frühen Arbeiten sind in älteren Übersichten zusammengefaßt.^[26, 94] 1987 haben Sen und Mitarbeiter diese Reaktionen auf Methan übertragen; sie berichteten von dessen durch Palladium(II)-acetat-vermittelter Oxidation zu $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ in Trifluoressigsäure [Gl. (14)].^[15–17] Anschließend gelang eine katalytische Va-



riante dieser Reaktion in Trifluoressigsäureanhydrid mit H_2O_2 als in äquimolaren Mengen eingesetztem Oxidationsmittel.^[18] Die Autoren vermuteten, daß der Mechanismus entweder über eine elektrophile Spaltung der C-H-Bindung



durch Palladium (Schema 8; Schritt a) verlaufen könnte, oder über eine Pd^{II} -Aktivierung der in situ gebildeten Peroxsäure, was zur Methanoxidation über den cyclischen Übergangszustand **9** führen würde.

Leider wurden Versuche, die Anwendungsbreite dieser Reaktion zu erweitern, durch Schwierigkeiten beim Reproduzieren der Ergebnisse kompliziert.^[20, 22, 25, 95]

Sen und Mitarbeiter beschrieben die selektive Oxidation von Methan und anderen niedermolekularen Alkanen durch molekularen Sauerstoff bei der Verwendung von fünfproz. Pd/C und löslichen Kupfer(II)-Salzen in einem Lösungsmittelgemisch aus Trifluoressigsäure und Wasser.^[96, 97] Methanol ist das Primärprodukt der Methanoxidation. Im Reaktionsgemisch muß auch Kohlenmonoxid vorhanden sein, um die Selektivität der Reaktion aufrechtzuerhalten. Die Notwendigkeit eines Coreduktionsmittels erinnert sehr an Reaktionen von Monoxygenasen (z.B. Cytochrom P450), die ein Reduktionsmittel wie NADH benötigen, um molekularen Sauerstoff zu aktivieren und die Substratoxidation herbeizuführen. Die Autoren vermuten, daß unter Einwirkung von Kohlenmonoxid O_2 zu H_2O_2 reduziert wird, das dann Alkane in der Gegenwart von Übergangsmetallionen oxidiert. Zukünftige mechanistische Erkenntnisse sollten einen genauen Vergleich mit den entsprechenden biologischen Reaktionen ermöglichen.

In einem weiteren System werden Cobalt(III)-Ionen in Trifluoressigsäure verwendet, um Methan zu $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ zu oxidieren (90 % Ausbeute bezogen auf Co, bei 180°C).^[20] Es ist wichtig, daß das Methylesterprodukt unter den Reaktionsbedingungen gegenüber der Weiteroxidation stabil ist. Setzt man dem Reaktionsgemisch O_2 zu, so führt dies zu einer Ausbeute von 400 % $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ bezogen auf die zur Verfügung stehenden Cobalt(III)-Oxidationsäquivalente, was vermutlich durch eine Reoxidation von Co^{II} durch O_2 bedingt ist. Die Untersuchung der Oxidation von Ethan und Propan durch Co^{III} ergab, daß neben den erwarteten Alkytrifluor-

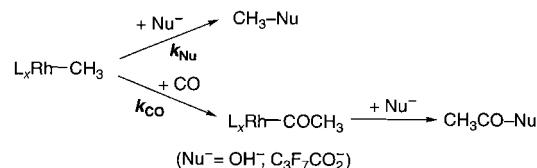
acetaten durch Spaltung von C-C-Bindungen gebildete Produkte auftreten.^[21] Die Autoren schlugen einen über einen „Outer-sphere“-Elektronentransfer verlaufenden Mechanismus vor, der im ersten Schritt zu einem Alkyradikalkation führt. Bei diesem Zwischenprodukt erfolgt anschließend entweder eine C-H- oder eine C-C-Bindungsspaltung, die zu den beobachteten Produkten führt. Auf ähnliche Weise katalysieren auch Rhodium(III)-Salze in Trifluoressigsäure die Oxidation höherer Alkane zu den entsprechenden Alkytrifluoracetaten unter Verwendung von H_2O_2 als in äquimolaren Mengen eingesetztem Oxidationsmittel.^[98]

3.4. Durch späte Übergangsmetalle vermittelte, direkte Carboxylierung von Alkanen

Sen^[24, 99] und Fujiwara^[33] beschrieben die durch Rhodium- und Palladiumkomplexe katalysierte, direkte Carboxylierung von Alkanen (einschließlich Methan) [Gl. (15)]. Diese Reaktionssysteme bewirken nicht nur die Funktionalisierung von C-H-Bindungen, sondern nutzen auch molekularen Sauerstoff als in äquimolaren Mengen eingesetztes Oxidationsmittel.



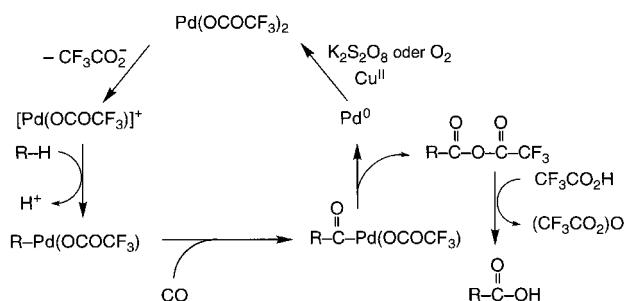
Durch die Rhodium-katalysierte Reaktion wird in einem Gemisch aus Perfluorbuttersäure und Wasser bei 80°C sowohl Methanol als auch Essigsäure aus Methan, Kohlenmonoxid und molekularem Sauerstoff gebildet.^[24, 99] Setzt man dem Reaktionsgemisch einige Äquivalente Cl^- und I^- zu, so verbessern sich die Ausbeuten erheblich. Die Ursache dafür ist derzeit noch nicht vollständig bekannt. Obwohl der Mechanismus für diese Reaktion bisher nicht in allen Einzelheiten geklärt ist, kann die Bildung sowohl von Methanol als auch von Essigsäure so verstanden werden, daß ein nucleophiler Angriff (k_{Nu}) mit einem CO-Einschub in eine Rhodium-Methyl-Bindung konkurriert, die möglicherweise durch C-H-Aktivierung von Methan entsteht (Schema 11). Das



Schema 11. Möglicher Ursprung sowohl von Methanol als auch von Essigsäure bei der Rhodium-katalysierten Carboxylierung von Methan.

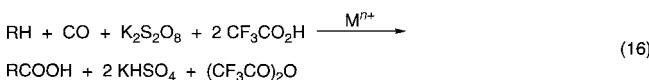
Verhältnis von Methanol zu Essigsäure kann durch Variation der Lösungsmittelzusammensetzung verändert werden. Untersuchungen an höheren Alkanen ergaben, daß die C-C-Bindungsspaltung mit der C-H-Bindungsspaltung konkurriert (und in vielen Fällen bevorzugt ist). Diese Reaktion kann als ein katalytisches „Eintopfsystem“ angesehen werden, das einfache Alkane sowohl spalten als auch selektiv oxidieren kann. Die Autoren sprechen sich gegen einen Radikal-Kation-Mechanismus aus, der für die Spaltung der schwächeren C-C-Bindungen verantwortlich sein könnte.

Die katalytische Carboxylierung von Methan, Ethan, Propan und Cyclohexan ist auch mit Palladium- und/oder Kupfersalzen in Trifluoressigsäure durchgeführt worden.^[27–33] Ein möglicher Katalysezyklus ist in Schema 12 wiedergegeben.



Schema 12. Vorgeschlagener Katalysezyklus für die Palladium-katalysierte Carboxylierung von Alkanen.

ben. Bei den meisten dieser Reaktionen ist $K_2S_2O_8$ das Oxidationsmittel [Gl. (16)]. Es wurde vermutet, daß auch



Sauerstoff verwendet werden kann.^[32] Gemische von Palladium(II)- und Kupfer(II)-Salzen sind wirkungsvoller als die einzelnen Metallsalze. Eine Ausnahme ist die Oxidation von Methan, bei der Cu^{II} allein am effektivsten ist. Auch in diesem Fall sind die genauen Reaktionsmechanismen noch nicht vollständig aufgeklärt. Kinetische Deuterium-Isotopeneffekte (3.0–3.2) bei der Umsetzung von Cyclohexan mit Pd^{II}/Cu^{II} oder Pd^{II} lassen vermuten, daß die Spaltung der C-H-Bindung am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist.^[29] Im Gegensatz dazu tritt bei den Reaktionen, bei denen nur Cu^{II} verwendet wurde, kein kinetischer Deuterium-Isotopeneffekt auf, was die Autoren veranlaßte, einen Radikalmechanismus anzunehmen.^[29]

Leider verhindert die Komplexität der beschriebenen Systeme die Aufklärung der genauen Mechanismen. Zwar ist die direkte Alkanaktivierung ein attraktiver Vorschlag für den Mechanismus, doch lassen sich andere Möglichkeiten wie radikalische und/oder Elektronentransfer-Reaktionswege schwer ausschließen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die zuvor beschriebenen Reaktionen mit elektrophilen späten Übergangsmetallen bieten einen vielversprechenden und möglicherweise in der Praxis anwendbaren Zugang zur Alkanoxidation. Es ist von Bedeutung, daß die im allgemeinen mit metallorganischen C-H-Aktivierungsreaktionen verbundenen Selektivitäten (z.B. primär > sekundär > tertiär) auch bei katalytischen Oxidationsreaktionen erreichbar sind. Die neueren Beispiele von Catalytica^[22, 91] sind besonders ermutigend, denn Ausbeuten von 40–70 % für eine katalytische Alkanoxidation sind einmalig!

Mittlerweile hat sich für die katalytischen Schritte des Shilov-Systems ein recht klares Bild des Mechanismus erge-

ben, es bleiben aber noch offene Fragen im Hinblick auf den Mechanismus der C-H-Aktivierung im Shilov-System und in anderen Systemen. Da dieser Schritt häufig sowohl die Geschwindigkeit als auch die Selektivität der Gesamtreaktionen bestimmt, sind weitere mechanistische Untersuchungen unerlässlich. Auch wenn in der Pt^{II} -vermittelten Reaktion eine oxidative Addition der C-H-Bindung möglich ist, so ist dies für viele der anderen Systeme (z.B. mit Hg^{II} oder Co^{III}) kein gangbarer Weg. Vermutlich gibt es gar keinen Mechanismus, der all diesen Systemen gemeinsam ist.

Das Lösungsmittel spielt in diesen katalytischen Systemen offenbar eine wichtige Rolle. In allen beschriebenen Beispielen ist das Lösungsmittel stark polar, und in vielen Fällen handelt es sich um eine starke Säure wie Schwefelsäure oder Trifluoressigsäure. Liefert derartige Lösungsmittel nur ein polares, schwach koordinierendes Medium zur Unterstützung eines elektrophilen C-H-Aktivierungspfades (z.B. unter Einbeziehung der Deprotonierung eines Alkan- σ -Produkts), oder sind derartige Lösungsmittel notwendig, um die Redoxpotentiale von Metall und Alkan zu verändern, so daß ein Elektronentransferpfad erleichtert wird? Die stark sauren Lösungsmittel spielen bei diesen Reaktionen offenbar noch eine weitere Rolle, nämlich zur Veresterung der bei der Umsetzung gebildeten Alkohole. Auf diese Weise deaktivieren die Säuren die Produkte gegenüber einer Weiteroxidation. So bewirken die stark elektronenziehenden Gruppen in $CH_3O_2CCF_3$ und CH_3OSO_3H , daß die Ester sowohl gegenüber elektrophilen als auch gegenüber radikalischen Reagenzien weit weniger reaktiv sind. Demnach kann selbst in den Fällen, in denen Einelektronen-Redox/Radikalreaktionen ablaufen, die Reaktionsselektivität noch recht hoch sein, besonders bei Umsetzungen mit Methan.^[88] Natürlich darf man die Rolle des Lösungsmittels bei diesen Reaktionen nicht außer Acht lassen.

Die neueren Entwicklungen auf diesem Gebiet sind äußerst vielversprechend, um in der Zukunft neue, brauchbare Methoden für selektive, mit hoher Ausbeute verlaufende Alkanfunktionalisierungen zu entwickeln. In derartige Entwicklungen werden zweifelsohne viele der oben beschriebenen Aspekte einbezogen werden: Produkt-Desaktivierung zur Vermeidung von Überoxidation, oxidationsstabile Katalysatoren sowie der Einsatz von preiswerten Oxidationsmitteln (vor allem O_2). Ferner könnte die Verwendung von zweiphasigen Lösungsmittelsystemen von Vorteil sein.^[100] So sollte ein System, bei dem das Substrat in der den Katalysator enthaltenden Phase besser löslich ist als das Produkt, die Reaktionsselektivität verbessern. Untersuchungen in dieser Richtung sind bisher kaum durchgeführt worden. Des Weiteren werden die Wechselwirkungen zwischen den preiswerten, eigentlichen Oxidationsmitteln und den späten Übergangsmetallkomplexen nur wenig verstanden; in vielen Fällen werden derartige Wechselwirkungen von anderen Spezies (z.B. Kupfersalzen oder H_2SO_4) unterstützt. Ein besseres Verständnis der Mechanismen und die Anwendung dieser Erkenntnisse sind wichtige Forschungsaufgaben für die kommenden Jahre.

Eingegangen am 1. Oktober 1997 [A255]
Übersetzt von Dr. Sabine Töteberg-Kaulen, Boffzen

- [1] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 987–1007.
 [2] G. A. Olah, O. Farooq, G. K. S. Prakash in Lit. [6], S. 27–78.
 [3] L. D. Field in Lit. [7], S. 241–264.
 [4] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245–269.
 [5] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154–162.
 [6] *Activation and Functionalization of Alkanes* (Hrsg.: C. L. Hill), Wiley, New York, **1989**.
 [7] *Selective Hydrocarbon Activation* (Hrsg.: J. A. Davies, P. L. Watson, J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, New York, **1990**.
 [8] A. E. Shilov, *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Reidel, Dordrecht, **1984**.
 [9] J. A. Labinger, *Fuel Process. Technol.* **1995**, *42*, 325–338.
 [10] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879–2932.
 [11] Der Ausdruck „metallorganische Alkanaktivierung“ bezieht sich auf die Bildung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung im C-H-Aktivierungsschritt. Das reaktive Metallfragment ist nicht notwendigerweise ein metallorganischer Komplex (z.B. $\{(\text{por})\text{Rh}_2\}$; siehe Abb. 1).
 [12] J. M. Buchanan, J. M. Stryker, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1537–1550.
 [13] N. F. Gol'dshleger, M. B. Tyabin, A. E. Shilov, A. A. Shteinman, *Zh. Fiz. Khim. (Engl. Transl.)* **1969**, *43*, 1222–1223.
 [14] N. F. Gol'dshleger, V. V. Es'kova, A. E. Shilov, A. A. Shteinman, *Zh. Fiz. Khim. (Engl. Transl.)* **1972**, *46*, 785–786.
 [15] E. Gretz, T. F. Oliver, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8109–8111.
 [16] A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 421–428.
 [17] A. Sen, E. Gretz, T. F. Oliver, Z. Jiang, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 755–760.
 [18] L.-C. Kao, A. C. Hutson, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 700–701.
 [19] A. Sen, *Platinum Met. Rev.* **1991**, *35*, 126–132.
 [20] M. N. Vargaftik, I. P. Stolarov, I. I. Moiseev, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1049–1050.
 [21] I. P. Stolarov, M. N. Vargaftik, D. I. Shishkin, I. I. Moiseev, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 938–939.
 [22] R. A. Periana, D. J. Taube, E. R. Evitt, D. G. Löfller, P. R. Wentzcek, G. Voss, T. Masuda, *Science* **1993**, *259*, 340–343.
 [23] a) *Natural Gas Conversion II* (Hrsg.: H. E. Curry-Hyde, R. F. Howe), Elsevier, New York, **1994**; b) R. A. Periana, D. J. Taube, E. R. Evitt, D. G. Löfller, P. R. Wentzcek, G. Voss, T. Masuda in Lit. [23a], S. 533–544.
 [24] M. Lin, T. E. Hogan, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4574–4580.
 [25] N. F. Gol'dshleger, E. I. Kresova, A. P. Moravskii, *Kinet. Katal.* **1991**, *32*, 1023.
 [26] N. F. Gol'dshleger, A. P. Moravskii, *Usp. Khim.* **1994**, *63*, 130–143.
 [27] Y. Fujiwara, T. Jintoku, Y. Uchida, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 649–650.
 [28] Y. Fujiwara, K. Takaki, J. Watanabe, Y. Uchida, H. Taniguchi, *Chem. Lett.* **1989**, 1687–1688.
 [29] K. Nakata, T. Miyata, T. Jintoku, A. Kitani, Y. Taniguchi, K. Takaki, Y. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3755–3759.
 [30] K. Nakata, Y. Yamaoka, T. Miyata, Y. Taniguchi, K. Takaki, Y. Fujiwara, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *473*, 329–334.
 [31] K. Nakata, T. Miyata, Y. Yamaoka, Y. Taniguchi, K. Takaki, Y. Fujiwara in Lit. [23a], S. 521–526.
 [32] M. Kurioka, K. Nakata, T. Jintoku, Y. Taniguchi, K. Takaki, Y. Fujiwara, *Chem. Lett.* **1995**, 244.
 [33] Y. Fujiwara, K. Takaki, Y. Taniguchi, *Synlett* **1996**, 591–599.
 [34] Ein großer Teil der frühen Arbeiten auf diesem Gebiet wird in einer Monographie von Shilov beschrieben.^[8]
 [35] A. L. Feig, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 759–805.
 [36] B. J. Wallar, J. D. Lipscomb, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2625–2657.
 [37] *Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry* (Hrsg.: P. R. Ortiz de Montellano), 2. Aufl., Plenum, New York, **1995**.
 [38] S.-I. Murahashi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2670–2693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2443–2465.
 [39] A. Stassinopoulos, S. Mukerjee, J. P. Caradonna in *Mechanistic Bioinorganic Chemistry* (Hrsg.: H. H. Thorp, V. L. Pecoraro), American Chemical Society, Washington, DC, **1995**, S. 83–120.
 [40] D. H. R. Barton, D. Doller, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 504–512.
 [41] *Oxygenases and Model Systems* (Hrsg.: T. Funabiki), Kluwer, Boston, **1997**.
 [42] L. A. Kushch, V. V. Lavrushko, Y. S. Misharin, A. P. Moravsky, A. E. Shilov, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 729–733.
 [43] V. V. Zamashchikov, E. S. Rudakov, S. A. Mitchenko, S. L. Litvinenko, *Teor. Eksp. Khim.* **1982**, *18*, 510–512.
 [44] V. V. Zamashchikov, S. A. Mitchenko, *Kinet. Katal.* **1983**, *24*, 254–255.
 [45] V. V. Zamashchikov, A. N. Kitaigorodskii, S. L. Litvinenko, E. S. Rudakov, O. N. Uzhik, A. E. Shilov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1985**, 1730–1733.
 [46] V. V. Zamashchikov, E. S. Rudakov, V. S. Garkusha-Bozhko, S. A. Mitchenko, S. L. Litvinenko, V. S. Chuprina, *Koord. Khim.* **1986**, *12*, 822–826.
 [47] V. V. Zamashchikov, S. L. Litvinenko, O. N. Uzhik, V. F. Galat, *Zh. Obs. Khim.* **1986**, *56*, 2417–2418.
 [48] V. V. Zamashchikov, S. L. Litvinenko, V. I. Shologon, *Kinet. Katal.* **1987**, *28*, 1059–1063.
 [49] S. A. Mitchenko, V. V. Zamashchikov, *Kinet. Katal.* **1989**, *30*, 297–302.
 [50] V. V. Zamashchikov, S. A. Mitchenko, A. A. Shubin, E. L. Kostenko, *Kinet. Katal.* **1992**, *33*, 498–502.
 [51] G. A. Luinstra, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3004–3005.
 [52] G. A. Luinstra, L. Wang, S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *504*, 75–91.
 [53] A. C. Hutson, M. Lin, N. Basickes, A. Sen, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *504*, 69–74.
 [54] G. A. Luinstra, L. Wang, S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1994**, *13*, 755–756.
 [55] L. Wang, S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *116*, 269–275.
 [56] S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5961–5976.
 [57] A. E. Shilov in Lit. [6], S. 1–26.
 [58] J. A. Labinger, A. M. Herring, D. K. Lyon, G. A. Luinstra, J. E. Bercaw, I. T. Horváth, K. Eller, *Organometallics* **1993**, *12*, 895–905.
 [59] P. E. M. Siegbahn, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4442–4450.
 [60] M. W. Holtcamp, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *265*, 117–125.
 [61] S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9371–9372.
 [62] V. De Felice, A. De Renzi, A. Panunzi, D. Tesauro, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, C13–C14.
 [63] G. S. Hill, L. M. Rendina, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1995**, *14*, 4966–4968.
 [64] G. S. Hill, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8745–8746.
 [65] G. S. Hill, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1997**, *16*, 1209–1217.
 [66] J. A. Jenkins, G. P. A. Yap, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1997**, *16*, 1946–1955.
 [67] S. A. O'Reilly, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5684–5689.
 [68] A. J. Canty, A. Dedieu, H. Jin, A. Milet, M. K. Richmond, *Organometallics* **1996**, *15*, 2845–2847.
 [69] D. D. Wick, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10235–10236.
 [70] V. V. Zamashchikov, V. G. Popov, S. L. Litvinenko, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.* **1993**, *42*, 389–395.
 [71] V. V. Zamashchikov, V. G. Popov, E. S. Rudakov, S. A. Mitchenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1993**, *333*, 34–36.
 [72] V. V. Zamashchikov, V. G. Popov, E. S. Rudakov, S. A. Mitchenko, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.* **1993**, *42*, 2142–2143.
 [73] V. V. Zamashchikov, V. G. Popov, E. S. Rudakov, *Kinet. Katal.* **1994**, *35*, 436–442.
 [74] R. A. Periana, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7332–7346.
 [75] A. A. Bengali, R. H. Schultz, C. B. Moore, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9585–9589.

- [76] A. A. Bengali, B. A. Arndtsen, P. M. Burger, R. H. Schultz, B. H. Weiller, K. R. Kyle, C. B. Moore, R. G. Bergman, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 281–288.
- [77] R. H. Schultz, A. A. Bengali, M. J. Tauber, B. H. Weiller, E. P. Wasserman, K. R. Kyle, C. B. Moore, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7369–7377.
- [78] I. T. Horváth, R. A. Cook, J. M. Millar, G. Kiss, *Organometallics* **1993**, *12*, 8–10.
- [79] J. A. Labinger, A. M. Herring, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5628–5629.
- [80] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, G. A. Luinstra, D. K. Lyon, A. M. Herring in Lit. [23a], S. 515–520.
- [81] L.-C. Kao, A. Sen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1242–1243.
- [82] A. Sen, M. Lin, L.-C. Kao, A. C. Hutson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6385–6392.
- [83] A. Sen, M. A. Benvenuto, M. Lin, A. C. Hutson, N. Basickes, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 998–1003.
- [84] N. Basickes, A. Sen, *Polyhedron* **1995**, *14*, 197–202.
- [85] N. F. Gol'dshleger, V. V. Lavrushko, A. P. Khrushch, A. A. Shteynman, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1976**, 2174–2178.
- [86] Y. V. Geletii, A. E. Shilov, *Kinet. Katal.* **1983**, *24*, 486–489.
- [87] M. S. Freund, J. A. Labinger, N. S. Lewis, J. E. Bercaw, *J. Mol. Catal.* **1994**, *87*, L11–L15.
- [88] N. Basickes, T. E. Hogan, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13111–13112.
- [89] J. Devynck, P.-L. Fabre, A. Ben Hadid, B. Tremillon, *J. Chem. Res. Synop.* **1979**, 200–201.
- [90] P.-L. Fabre, J. Devynck, B. Tremillon, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 591–614.
- [91] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560–564.
- [92] E. S. Rudakov, V. V. Zamashchikov, N. P. Belyaeva, R. I. Rudakova, *Zh. Fiz. Khim. (Engl. Transl.)* **1973**, *47*, 1542–1543.
- [93] N. F. Gol'dshleger, M. L. Khidekel', A. E. Shilov, A. A. Shteynman, *Kinet. Katal.* **1974**, *15*, 261.
- [94] Lit. [8], S. 67–73.
- [95] K. T. Nelson, K. Fogor in Lit. [23a], S. 545–550.
- [96] M. Lin, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7307–7308.
- [97] M. Lin, T. Hogan, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6048–6053.
- [98] S. Nomura, S. Uemura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 129–130.
- [99] M. Lin, A. Sen, *Nature* **1994**, *368*, 613–615.
- [100] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, *266*, 72–75.

Hinterlegen von Daten aus Röntgenstrukturanalysen

Um Autoren und Gutachtern das Leben zu erleichtern, haben das Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) und das Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ) ihre Vorgehensweise für das Hinterlegen von Daten zu Einkristall-Röntgenstrukturanalysen vereinheitlicht:

Autoren werden gebeten, Ihre Daten vor dem Einreichen Ihres Beitrags elektronisch bei der jeweils richtigen Datenbank zu hinterlegen, d.h. beim CCDC für organische und metallorganische Verbindungen und beim FIZ für organische Verbindungen. Beide Datenbanken geben hier gerne Hilfestellung (siehe unsere *Hinweise für Autoren* im ersten Heft dieses Jahres). In der Regel wird dem Autor von der Datenbank innerhalb von zwei Arbeitstagen eine Hinterlegungsnummer mitgeteilt, die mit dem jeweiligen Standardtext (siehe *Hinweise für Autoren*) in das Manuskript aufzunehmen ist. Dies ermöglicht es Gutachtern, sich schnell und einfach die Strukturdaten zu besorgen, wenn sie ihnen für die Urteilsfindung wichtig scheinen.

Dieses Verfahren wird einheitlich von den Redaktionen der Zeitschriften *Advanced Materials*, *Angewandte Chemie*, *Chemistry—A European Journal*, *European Journal of Inorganic Chemistry* und *European Journal of Organic Chemistry* angewendet.