

Mangan-Hydrierkatalysator

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201606218
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201606218

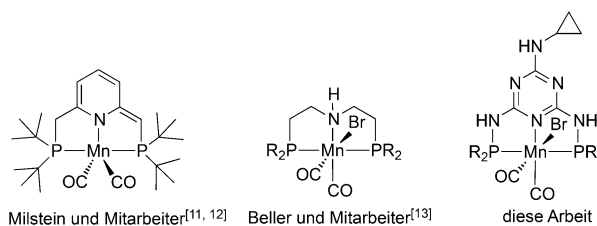
Hochaktive und selektive Mangankatalysatoren zur Hydrierung von C=O-Bindungen – die Bedeutung des mehrzähligen Liganden, der Coliganden und der Oxidationsstufe

Fabian Kallmeier, Torsten Irrgang, Thomas Dietel und Rhett Kempe*

Abstract: Der Ersatz teurer Edelmetalle durch in der Erde reichlich vorkommende Übergangsmetalle ist ein zentrales Thema in der Katalyse. Hier wird ein hochaktiver und selektiver, homogener, Mn-basierter Hydrierkatalysator von C=O-Bindungen vorgestellt. Der Katalysator verfügt über ein breites Substratspektrum und ist in der Lage, Aryl-alkyl-, Diaryl-, Dialkyl- und Cycloalkylketone sowie Aldehyde zu hydrieren. Eine sehr gute Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen, einschließlich der quantitativen und selektiven Hydrierung eines Ketons in Gegenwart eines nicht abgeschirmten Olefins, wird beobachtet. In der Mn-Hydrierkatalyse ist die Kombination aus mehrzähligen Liganden, Oxidationszustand des Metalls und richtigem Hilfsliganden wahrscheinlich entscheidend für eine hohe Aktivität. Diese Beobachtung unterstreicht einen Vorteil von Homogenkatalysatoren in der 3d-Metallkatalyse. Für Koordinationsverbindungen ist eine Feinabstimmung einer komplexen Koordinationsumgebung leichter durchführbar als für Enzyme und/oder Heterogenkatalysatoren.

Die Hydrierung von Olefinen, Iminen und Ketonen oder Aldehyden ist von hohem akademischem und industriellem Interesse. Die meisten der eingesetzten Katalysatoren basieren auf teuren Edelmetallen wie Ru, Rh, Ir, Pd und Pt. Die geringe Verfügbarkeit solcher Metalle hat die Suche nach alternativen Katalysatoren auf Basis von Übergangsmetallen mit einer deutlich höheren Konzentration in der Erdkruste (3d-Metalle) angeregt.^[1] Die Hauptmotivation für diese Interessenverschiebung ergibt sich aus der Notwendigkeit der Erhaltung unserer Elementressourcen als zentrales Thema einer nachhaltigeren Zukunft. Darüber hinaus lassen neuartige mechanistische Wege neue Aktivitäts-/Selektivitätsmuster erwarten, die auf unterschiedlichen Redox- und magnetischen Eigenschaften dieser Metalle beruhen.^[2] Die Anwendung von homogenen Hydrierkatalysatoren ist besonders vielversprechend für die Reduktion von C=O-Bindungen, da H₂ über einen bifunktionellen Mechanismus unter Beteiligung des Liganden effizient aktiviert werden kann.^[3] Vor kurzem entdeckten wir einen hochaktiven Cobalt-C=O-Hydrierkatalysator, der durch PN₃P-Liganden stabilisiert wird.^[4–6] Wir haben solche Liganden zum Design von Iridi-

umkatalysatoren^[7] verwendet und beobachten für Co, im Unterschied zu Ir, dass bereits sehr geringe Veränderungen der Katalysatorstruktur die Hydrieraktivität stark beeinflussen. Da PN₃P-Liganden und die mit ihnen verwandten PN₃P-Liganden,^[8] eingeführt von Haupt und Mitarbeitern^[9] und in den letzten Jahren intensiv von der Kirchner-Gruppe verwendet,^[10] einfach zu variieren sind, können Ligand- oder Katalysatorbibliotheken zur Identifizierung katalytisch aktiver Spezies verwendet werden. Ein 3d-Metall, das in den letzten Jahren im Hinblick auf katalytische Reaktionen, die klassischerweise mit Edelmetallen verbunden werden, übersehen wurde, ist das dritthäufigste Übergangsmetall der Erdkruste: Mangan. Kürzlich haben Milstein und Mitarbeiter einen Mn-Homogenkatalysator zur Synthese von Iminen ausgehend von Alkoholen und Aminen^[11] wie auch für Alkylierungen vorgestellt (Schema 1, links).^[12]



Schema 1. Kürzlich entwickelte Mangankomplexe, die Reaktionen katalysieren, die typischerweise von Edelmetallen vermittelt werden (links und Mitte), sowie der hier beschriebene Präkatalysator (rechts).

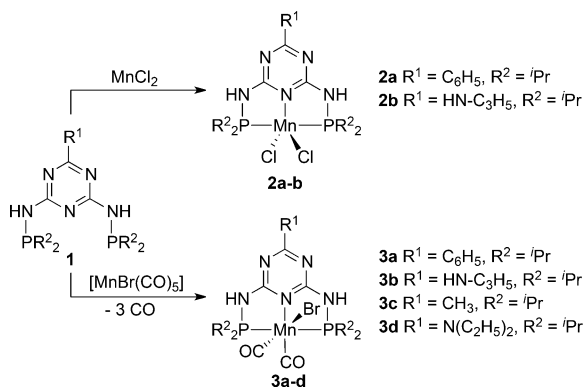
Wir berichten hier über die Entwicklung eines hochaktiven und selektiven Mn-Katalysators für die Hydrierung von C=O-Bindungen. Der Präkatalysator ist leicht in zwei Stufen aus im Handel erhältlichen Ausgangsmaterialien mit nahezu quantitativer Ausbeute für beide Stufen zu synthetisieren. Darüber hinaus ist der Präkatalysator durch Zugabe einer katalytischen Menge einer Metallbase wie KO^tBu einfach zu aktivieren. Der Katalysator ist aktiv in der Hydrierung von Aldehyden und Aryl-alkyl-, Dialkyl-, Diaryl- sowie Cycloalkylketonen. Zusätzlich werden funktionelle Gruppen wie endständige Olefine toleriert. Wie wir zeigen werden, sind die richtige Wahl des PN₃P-Liganden, die richtige Oxidationsstufe des Metalls sowie die richtige Art und Anzahl der Hilfsliganden wichtige Anforderungen, um katalytische Aktivität zu erzielen. Parallel zu unserer Arbeit stellten Beller und Mitarbeiter einen Mn-Katalysator zur C=O-Bindungenhydrierung auf Basis eines anderen mehrzähligen Liganden vor (Schema 1, Mitte).^[13] Soweit wir wissen, ist dies das einzige andere Beispiel für einen Mn-Katalysator, der effizient

* F. Kallmeier, Dr. T. Irrgang, T. Dietel, Prof. Dr. R. Kempe
Anorganische Chemie II – Katalysatordesign
Universität Bayreuth
95540 Bayreuth (Deutschland)
E-Mail: kempe@uni-bayreuth.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201606218> zu finden.

C=O-Bindungen hydrieren kann.^[14] Unser Katalysator ist 10-mal aktiver als der Katalysator der Beller-Gruppe, arbeitet unter milderen Bedingungen und erreicht quantitativen Umsatz in signifikant kürzerer Reaktionszeit.

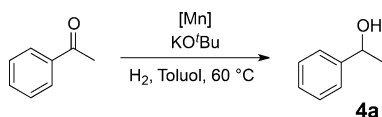
Zuerst haben wir eine repräsentative Anzahl von PN_3P -Ligand-stabilisierten Dichloridomangan(II)- (**2a,b**) und Bromidodicarbonylmangan(I)-Komplexen (**3a-d**) synthetisiert (Schema 2).^[15] Eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse



Schema 2. Synthese von neuartigen Mn^{II} - (**2a,b**) und Mn^{I} -Komplexen (**3a-d**).

von **2a** wurde durchgeführt, um dessen Molekülstruktur zu bestimmen (siehe Hintergrundinformationen [SI]). Wir untersuchten zunächst die Hydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol (**4a**; Tabelle 1) als Testreaktion, um einen

Tabelle 1: Hydrierung von Acetophenon mit verschiedenen Mn-Präkatalysatoren.



| Nr. | Präkat. | Ausb. ^[c] [%] | Nr. | Präkat. | Ausb. ^[c] [%] |
|-----|--------------------------|--------------------------|-----|------------------------------|--------------------------|
| 1 | 2a ^[a] | 0 | 5 | 3c ^[b] | 31 |
| 2 | 2b ^[a] | 0 | 6 | 3d ^[b] | 55 |
| 3 | 3a ^[b] | 38 | 7 | MnCl_2 | 0 |
| 4 | 3b ^[b] | 72 | 8 | $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ | 0 |

Reaktionsbedingungen: [a] 1 mmol Acetophenon, 5 Mol-% Präkatalysator, 100 Mol-% KO^tBu , 2 mL Toluol, 60 bar H_2 , 60 °C, 16 h. [b] 3 mmol Acetophenon, 0.1 Mol-% Präkatalysator, 1 Mol-% KO^tBu , 2 mL Toluol, 20 bar H_2 , 60 °C, 4 h. [c] Bestimmt durch GC mit Dodecan als internem Standard.

aktiven Katalysator und optimale Reaktionsbedingungen zur Hydrierung zu finden. Unter Verwendung von 5 Mol-% **2a,b** in Toluol, aktiviert mit einem Überschuss von KO^tBu , unter 60 bar Wasserstoffdruck und bei 60 °C wurde keine Aktivität beobachtet (Tabelle 1, Nr. 1 und 2). Im Unterschied dazu waren die Bromido-Mn^I-Komplexe **3a-d** in der Lage, das Modellsubstrat nach der Aktivierung durch eine Base zu hydrieren. Nachdem eine initiale Hydrieraktivität gefunden worden war, optimierten wir auf Grundlage von **3b**, dem aktivsten Präkatalysator, die Reaktionsbedingungen wie Ba-

senmenge, Druck, Temperatur und Katalysatorbeladung. Weitere Details sind den SI zu entnehmen. Die Molekülstruktur von **3b** wurde durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse (XRD) bestätigt, da **3b** der aktivste Katalysator war (Abbildung 1). XRD zeigt einen Komplex mit hexakoordi-

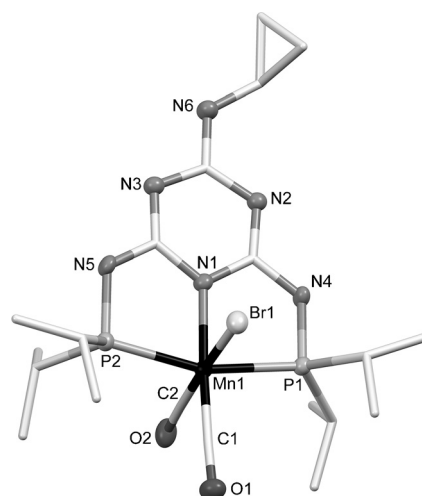
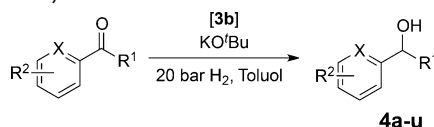


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3b**, angezeigt mit 50-proz. Wahrscheinlichkeit der thermalen Ellipsoide.^[16] H-Atome und ein kokristallisiertes Benzolmolekül sind weggelassen. Relevante Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn1–P1 2.265(2), Mn1–P2 2.283(2), Mn1–N1 2.036(4), Mn1–Br1 2.577(1), Mn1–C1 1.800(6), Mn1–C2 1.759(6), P1–N4 1.708(4), P2–N5 1.713(5), C1–O1 1.112(8), C2–O2 1.143(7); P1–Mn1–P2 162.17(6), Mn1–P1–N4 99.67(2), Mn1–P2–N5 100.00(2), P2–Mn1–N1 80.52(1), P1–Mn1–N1 81.78(1), C1–Mn1–Br1 87.35(2), C2–Mn1–Br1 175.89(2), C1–Mn1–N1 174.18(2), C2–Mn1–N1 97.09(2), C1–Mn1–P1 96.75(2), C1–Mn1–P2 100.65(2), C2–Mn1–P1 90.96(2), C2–Mn1–P2 93.31(2), Br1–Mn1–N1 87.01(1).

niertem Mn^I-Zentrum in Form einer leicht verzerrten oktaedrischen Koordination. Der PN_3P -Ligand wirkt als ein neutraler Ligand und koordiniert das Mn-Atom dreizählig mit einem P1–Mn1–P2-Winkel von 162.17(6)°. Die CO-Liganden koordinieren *cis* zueinander mit einem C1–Mn1–C2-Winkel von 88.55(3)°. 0.1 Mol-% des Komplexes **3b** hydrierten Acetophenon (Tabelle 2, Nr. 1) unter relativ milden Bedingungen (80 °C, 20 bar H_2 , 4 h) quantitativ zu **4a**. Die mildesten Katalysebedingungen von Beller und Mitarbeitern für vollständigen Umsatz sind 100 °C, 30 bar Wasserstoffdruck und 24 h Reaktionszeit bei einer Katalysatorbeladung von 1 Mol-%. Unser Katalysator hydriert unter noch milderen Bedingungen in signifikant kürzerer Zeit und mit nur einem Zehntel der Katalysatorbeladung. Der Präkatalysator auf Basis von **2b** ist unter diesen optimierten Bedingungen inaktiv. Da die Bedingungen für **3b** optimiert worden waren, führten wir die Inaktivität von **2b** auch auf die nicht für diesen Präkatalysator optimierten Reaktionsbedingungen zurück. Eine gründliche Untersuchung der Ketonhydrierfähigkeit von **2b** offenbarte keine merkliche Aktivität. Vergleicht man **2b** und **3b**, bemerkt man zwei Unterschiede: die Oxidationsstufe [Mangan(I) gegenüber Mangan(II)] und die Gegenwart von zusätzlichen Carbonylliganden. Um zu prüfen, ob **2b** in der Oxidationsstufe +1 aktiv wird, wurde **2b** mit

Tabelle 2: Hydrierung von Aryl-alkyl- und Diaryl-Carbonylverbindungen sowie von Aldehyden.^[a]

| Nr. | Produkt | Kat. Mol.-% | Ausb. ^[d] [%] |
|-----|---|------------------------------|---------------------------|
| 1 | R = CH ₃ | 4a 0.1 | > 99 |
| 2 | R = CH ₂ CH ₃ | 4b 0.2 | 97 |
| 3 | R = (CH ₂) ₂ CH ₃ | 4c 1 | > 99 |
| 4 | R = (CH ₂) ₃ CH ₃ | 4d 1 | > 99 (98 ^[c]) |
| 5 | R = CH(CH ₃) ₂ | 4e 1 ^[e] | 99 |
| 6 | R = C(CH ₃) ₃ | 4f 1 ^[e] | 82 |
| 7 | R = Cl | 4g 0.1 | 97 (96 ^[c]) |
| 8 | R = Br | 4h 0.1 | 97 (95 ^[c]) |
| 9 | R = OCH ₃ | 4i 0.2 | > 99 (91 ^[c]) |
| 10 | R = CN | 4j 2 | 89 |
| 11 | R = C(O)OMe | 4k 1 | 52 ^[c] |
| 12 | R = CH ₃ | 4l 0.2 | > 99 |
| 13 | R = Cl | 4m 0.2 | 98 |
| 14 | R = F | 4n 1 | > 99 (92 ^[c]) |
| 15 | | 4o 0.5 | > 99 (92 ^[c]) |
| 16 | R ³ = H, R ⁴ = H | 4p 0.5 | > 99 |
| 17 | R ³ = CH ₃ , R ⁴ = H | 4q 0.5 | 75 |
| 18 | R ³ = H, R ⁴ = CH ₃ | 4r 0.5 | > 99 |
| 19 | R ³ = H, R ⁴ = OCH ₃ | 4s 0.5 | > 99 (93 ^[c]) |
| 20 | R = H | 4t 0.1 ^[b] | > 99 |
| 21 | R = NO ₂ | 4u 1 | > 99 |

[a] Reaktionsbedingungen: 3 mmol Substrat, Präkatalysator **3b**, KO^tBu, 1.5 mL Toluol, 20 bar H₂, 80 °C, 4 h. [b] 40 °C. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt. [d] Bestimmt durch GC mit Dodecan als internem Standard. [e] 24 h.

einem Äquivalent Kaliumgraphit reduziert und der zugehörige Komplex in der Hydrierung des Modellsubstrates Acetophenon getestet. Wir konnten keine Aktivität dieses Carbonylligand-freien „Katalysators“ beobachten und schließen daraus, dass die Kombination von Oxidationsstufe und einem zusätzlichen Carbonylliganden vorteilhaft oder sogar Voraussetzung für eine Ketonhydrieraktivität ist. Die katalytisch aktive Spezies kann durch Umsetzen von **3b** mit einem Äquivalent KO^tBu zu einem blauen Dicarbonylkomplex gebildet werden, der wiederum mit H₂ zu einem farblosen Carbonyl-Hydrid-Komplex reagiert.^[10a]

Als nächstes untersuchten wir das Substratspektrum für diesen neuartigen Mangan-Hydrierkatalysator. Ausgehend vom Acetophenonmotiv variierten wir zuerst die Länge (**4a–d**) und die Verzweigung (**4e,f**) der Alkylkette. Mit steigender Kettenlänge musste die Präkatalysatorbeladung stufenweise

von 0.1 auf 1 Mol-% erhöht werden, um quantitativen Umsatz zu erreichen. Der verzweigte Alkohol **4e** konnte nur durch Erhöhung der Reaktionsdauer auf 24 h quantitativ erhalten werden, nach welcher der sterisch noch anspruchsvollere Alkohol **4f** in ebenfalls hoher Ausbeute erhalten wurde (82 %; Tabelle 2, Nr. 6). Eine Reihe von 4'-substituierten Acetophenonderivaten (**4g–l**) wurde im Anschluss der Hydrierung unterzogen und unter sehr niedrigen Katalysatorbeladungen quantitativ hydriert. Die 2'-substituierten Acetophenonderivate (Tabelle 2, Nr. 13 und 14) konnten ebenfalls quantitativ erhalten werden. Gegenüber Acetophenon erfordert das N-heterocyclische 2'-Acetylpyridin eine höhere Katalysatorbeladung, um vollständigen Umsatz zu **4o** zu erreichen, wahrscheinlich infolge der Vergiftung des Manganzentrums durch den Pyridinrest. Die Performanz des Katalysators wurde weiter unter Verwendung einer Reihe von Diarylketonen (**4p–s**) untersucht. Im Allgemeinen waren höhere Katalysatorbeladungen (0.5 Mol-%) erforderlich, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, aber auch das sperrigere 2-Methylbenzhydrol **4q** wurde so in hoher Ausbeute (75 %; Tabelle 2, Nr. 17) erhalten. Diese Substrate können allgemein leicht unter milden Bedingungen zu den Alkoholen reduziert werden, und dementsprechend ließ sich auch Benzaldehyd bei nur 40 °C quantitativ zu Benzylalkohol hydrieren. Um das volle Potenzial des Katalysatorsystems unter Beweis zu stellen, wurde die Synthese von **4h** (Tabelle 2, Nr. 8) im 45-mmol-Maßstab durchgeführt. Dabei konnten ohne weitere Änderungen in der Vorgehensweise (siehe SI) 97 % reines **4h** nach Filtration über Kieselgel erhalten werden. Da auch teils anspruchsvolle Ketone in guten bis sehr guten Ausbeuten reduziert werden konnten, wurde ebenfalls die Hydrierung der generell schwierigeren Klasse der Dialkylketone untersucht (Tabelle 3). Der Alkohol **5a** wurde, vermutlich wegen der Position der C=O-Bindung, mit einer relativ hohen Katalysatorbeladung von 0.5 Mol-% quantitativ erhalten. Ketone mit einer besser zugänglichen C=O-Bindung (**5b–e**) konnten effizienter hydriert werden (**5b**). Ketone mit C=C-Doppelbindung wurden selektiv zu den ungesättigten Alkoholen (**5d,e**) reduziert. Nennenswert ist hierbei die selektive Reduktion eines Ketons mit einer terminalen, unsubstituierten Doppelbindung, was die nahezu quantitative Isolierung von **5d** ermöglichte. Abschließend wurde die Reduktion von Cycloalkylketonen (**5f–h**) unterschiedlicher Ringgrößen untersucht. Cycloalkylketone mit kleineren Ringen wurden dabei deutlich effizienter hydriert als jene mit großen. So konnte **5h** nur zu 58 % erhalten werden, trotz der Verwendung von 1 Mol-% Präkatalysator. Der fünfgliedrige Ring des 1-Indanons erforderte auch eine höhere Präkatalysatorbeladung als üblich, nämlich von 1 Mol-%, aber für **5i** konnte so eine quantitative Ausbeute erzielt werden.

Wir haben hier einen hochaktiven und leicht herzustellenden Mangankatalysator zur Hydrierung von C=O-Bindungen vorgestellt. Die einfache Modifizierbarkeit der verwendeten mehrzähligen Liganden macht die Katalysatorfamilie vielversprechend für eine schnelle Katalysatoridentifizierung. Mangan ist das dritthäufigste Übergangsmetall in der Erdkruste, und der von uns entwickelte Mangankatalysator ist in der Lage, unterschiedlichste Ketone quantitativ, in vier

Tabelle 3: Hydrierung von Dialkyl- und Cycloalkyl-Carbonylverbindungen.^[a]

5a-i

| Nr. | Produkt | Kat. Mol-[%] | Ausb. ^[b] [%] |
|-----|-----------|--------------|---------------------------|
| 1 | 5a | 0.5 | > 99 |
| 2 | 5b | 0.2 | 95 |
| 3 | 5c | 1 | 88 |
| 4 | 5d | 0.1 | > 99 (95 ^[c]) |
| 5 | 5e | 0.2 | 98 (86 ^[c]) |
| 6 | 5f | 0.1 | 98 |
| 7 | 5g | 0.2 | 96 |
| 8 | 5h | 1 | 58 |
| 9 | 5i | 1 | 97 |

[a] Reaktionsbedingungen: 3 mmol Substrat, Präkatalysator **3b**, KO^tBu, 1.5 mL Toluol, 20 bar H₂, 80°C, 4 h. [b] Bestimmt durch GC mit Dodecan als internem Standard. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt.

Stunden Reaktionszeit und mit Katalysatorbeladungen von nur 0.1 Mol-% zu hydrieren. Das Substratspektrum ist breit, und Aryl-alkyl-, Diaryl-, Dialkyl- sowie Cycloalkylketone können problemlos hydriert werden. Des Weiteren beobachten wir eine beeindruckende Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen. Die Hydrierung von C=O-Bindungen verläuft selektiv in Gegenwart eines nicht abgeschirmten Olefins, eines Nitrils oder einer Nitrogruppe.

Wir nehmen an, dass in der Mn-Hydrierkatalyse die Kombination aus mehrzähligem Liganden, Oxidationszustand des Metalls und Wahl des richtigen Hilfsliganden über eine hohe Aktivität entscheidet. Diese Beobachtung unterstreicht den Vorteil der homogenen Katalyse bei der Anwendung von unedlen Metallen. Für Koordinationsverbindungen lässt sich eine Feinabstimmung einer komplexen Koordinationsumgebung leichter erreichen als für Enzyme und/oder Heterogenkatalysatoren.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (KE 756/23-2 28-1).

Stichwörter: 3d-Metalle · Alkohole · Hydrierungen · Mangan · PNP-Liganden

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11806–11809
Angew. Chem. **2016**, 128, 11984–11988

- [1] a) S. Werkmeister, J. Neumann, K. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 12226–12250; b) T. Zell, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1979–1994.
- [2] P. J. Chirik, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1687–1695.
- [3] a) R. H. Morris, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1494–1502; b) R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2282–2291; c) C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2499–2507; d) C. P. Casey, S. E. Beetner, J. B. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2285–2295; e) C. A. Sandoval, T. Ohkuma, N. Utsumi, K. Tsutsumi, K. Murata, R. Noyori, *Chem. Asian J.* **2006**, 1, 102–110; f) S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2201–2237; g) R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2008–2022; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2108–2123; h) K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 285–288; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 297–300.
- [4] S. Rösler, J. Obenauf, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 7998–8001.
- [5] Diese Katalysatorklasse vermittelt auch die Alkylierung von aromatischen Aminen durch Alkohole: S. Rösler, M. Ertl, T. Irrgang, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15046–15050; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 15260–15264.
- [6] Andere Beispiele für effiziente Cobalt-Hydrierkatalysatoren von C=O-Bindungen: a) D. Gaertner, A. Welther, B. R. Rad, R. Wolf, A. J. von Wangelin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3722–3726; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3796–3800; b) G. Zhang, K. V. Vasudevan, B. L. Scott, S. K. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8668–8681; c) G. Zhang, S. K. Hanson, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10151–10153; d) G. Zhang, B. L. Scott, S. K. Hanson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12102–12106; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 12268–12272.
- [7] a) N. Deibl, K. Ament, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 12804–12807; b) T. Hille, T. Irrgang, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5569–5572; c) S. Michlik, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 140–144; d) S. Michlik, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6326–6329; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 6450–6454.
- [8] H. Li, B. Zheng, K.-W. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 293, 116–138.
- [9] W. Schirmer, U. Flörke, H. J. Haupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 545, 83–97.
- [10] Ausgewählte Beispiele kürzlich publizierter Manuskripte: a) parallel zu unserer Revision erschienen: M. Mastalir, M. Glatz, N. Gorgas, B. Stöger, E. Pittenauer, G. Allmaier, L. F. Veiros, K. Kirchner, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 12316–12320; b) M. Mastalir, B. Stöger, E. Pittenauer, G. Allmaier, K. Kirchner, *Org. Lett.* **2016**, 18, 3186–3189; c) F. Bertini, N. Gorgas, B. Stöger, M. Peruzzini, L. F. Veiros, K. Kirchner, L. Gonsalvi, *ACS Catal.* **2016**, 6, 2889–2893; d) N. Gorgas, B. Stöger, L. F. Veiros, K. Kirchner, *ACS Catal.* **2016**, 6, 2664–2672; e) M. Mastalir, S. R. M. M. de Aguiar, M. Glatz, B. Stöger, K. Kirchner, *Organometallics* **2016**, 35, 229–232; f) N. Gorgas, B. Stöger, L. F. Veiros, E. Pittenauer, G. Allmaier, K. Kirchner, *Organometallics* **2014**, 33, 6905–6914; g) B. Bichler, C. Holzhaacker, B. Stöger, M. Puchberger, L. F. Veiros, K. Kirchner, *Organometallics* **2013**, 32, 4114–4121.
- [11] A. Mukherjee, A. Nerush, G. Leituss, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, N. A. E. Jalapa, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 4298–4301.
- [12] A. Nerush, M. Vogt, U. Gellrich, G. Leituss, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6985–6997.
- [13] S. Elangovan, C. Topf, S. Fischer, H. Jiao, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Ludwig, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8809–8814.

- [14] D. A. Valyaev, G. Lavigne, N. Lugan, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 308, 191–235.
- [15] a) A. M. Tondreau, J. M. Boncella, *Polyhedron* **2016**, DOI: 10.1016/j.poly.2016.04.007; b) M. Mastalir, M. Glatz, B. Stöger, M. Weil, E. Pittenauer, G. Allmaier, K. Kirchner, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, DOI: 10.1016/j.ica.2016.02.064.
- [16] CCDC 1499551 (**2a**) und 1499552 (**3b**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die

Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Eingegangen am 27. Juni 2016
Online veröffentlicht am 30. August 2016