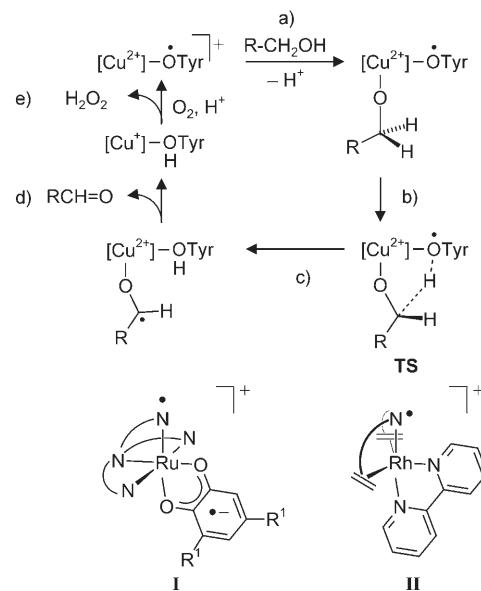


Katalyse nach dem Vorbild von Metalloenzymen: selektive Oxidation von primären Alkoholen mit einem Iridium-Aminylradikal-Komplex**

Martin Königsmann, Nicola Donati, Daniel Stein, Hartmut Schönberg, Jeffrey Harmer, Anandaram Sreekanth und Hansjörg Grützmacher*

Komplexe aus einem redoxaktiven Metallzentrum und einem sauerstoffzentrierten Radikal (Tyrosinyl (TyrO[•]), O^{•-} oder O₂^{•-}) haben hochspezifische Funktionen in biologischen Systemen.^[1-5] Das kupferabhängige Metalloenzym Galactose-Oxidase (GOase)^[6] dehydriert (oxidiert) spezifisch primäre Alkohole zu den entsprechenden Aldehyden mit sehr hohen Umsatzfrequenzen (TOF > 2.5 × 10⁶ h⁻¹). In Schema 1 wird in stark vereinfachter Form die Rolle des Cu^{II}-Zentrums und des koordinierten Tyrosinylradikals hervorgehoben: Der Katalyzyklus beginnt mit der Fixierung des Alkoholsubstrats R-CH₂OH in der Nähe des TyrO[•]-Radikals (Schema 1a). Anschließend verläuft der Transfer des α-H-Atoms über den Übergangszustand TS (b) zum koordinierten Ketylradikal RHC-O (c), das intramolekular durch Cu^{II} zum Aldehyd R-CH=O oxidiert wird (d). Der Cu^I-Tyrosinkomplex wird dann durch Sauerstoff oxidiert, und der Katalyzyklus beginnt von neuem (Schema 1e).

Die Reaktion RCH₂OH + O=X → RCH=O + HO-XH entspricht einer Transferhydrierung, in der ein O₂-Molekül (X=O) als H₂-Akzeptor wirkt. Transferhydrierungen mit Ketonen (X=CR₂) als H₂-Fänger werden hoch effizient durch diamagnetische Komplexe katalysiert. Die vorgeschlagenen Mechanismen enthalten keine Redoxreaktionen.^[7] Zahlreiche Kupfer^[8-13] und eine Vielzahl anderer Übergangsmetallkomplexe katalysieren die Oxidation von Alkoholen zu Carbonylverbindungen, und einige von ihnen können selbst in Kombination mit O₂ oder H₂O₂ als primären Oxidantien eingesetzt werden.^[14] Dennoch sind Steigerungen der Aktivität und Chemospezifität wünschenswert.^[15] Wir berichten hier, dass Iridium-Aminylradikal-Komplexe die Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden mit 1,4-Benzochinon (**BQ**) als H₂-Akzeptor katalysieren, bei der auch



Schema 1. Oben: Vereinfachter Katalyzyklus für die GOase-katalysierte Dehydrierung von primären Alkoholen, der die Rolle des Cu²⁺-Zentrums und des koordinierten TyrO[•]-Radikals hervorhebt. Unten: Aminylradikal-Komplexe **I** (mit Bis(2-pyridylmethyl)-2-aminoethylamin als Ligand und R¹=tBu) und **II** (mit trop₂NH als Ligand; für die Formel von trop siehe Schema 2).

nichtaktivierte Alkohole mit sehr hoher Aktivität und Selektivität umgesetzt werden.

Rechnungen sagen voraus, dass Tyrosinylradikal-Komplexe mit späten Übergangsmetallen effiziente Modelle für GOase sein könnten.^[16] Tanaka et al. schlugen den Ruthenium(II)-Aminylradikal-Komplex **I** als Schlüsselverbindung für die elektrokatalytische Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden vor.^[17] Wir berichteten, dass Rhodium-Aminylradikal-Komplexe wie **II** mit ca. 60 % der Spinpopulation des ungepaarten Elektrons am Aminylstickstoff bereitwillig H-Atome abstrahieren.^[18,19]

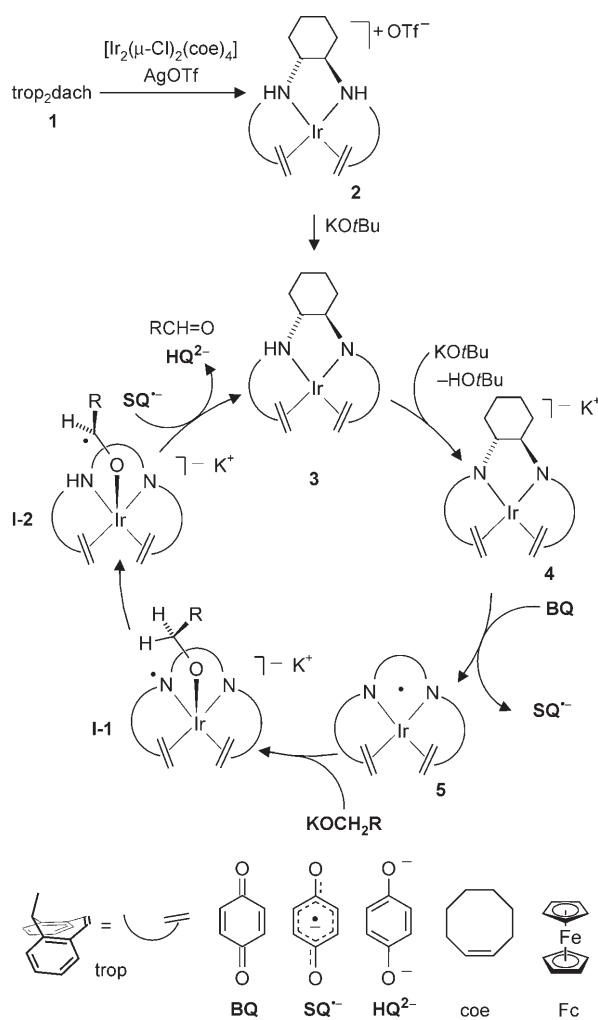
Die Synthese des Iridiumkomplexes, den wir nun in den katalytischen Alkoholdehydrierungen einsetzen, gelingt in wenigen einfachen Schritten (Schema 2): Die Reaktion des vierzähnigen Liganden trop₂dach (**1**)^[20] mit [Ir₂(μ-Cl)₂(coe)₄] (trop₂dach = N,N-Bis(5-H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yl)-1,2-diaminocyclohexan; coe = Cycloocten) in Gegenwart von Ag⁺OTf⁻ (OTf⁻ = CF₃SO₃⁻) ergibt die orange-rote Verbindung [Ir(trop₂dach)]⁺OTf⁻ (**2**), und die Deprotonierung dieses bemerkenswert aziden Komplexes [$pK_S^{1(dms)} = 10.5$, $pK_S^{2(dms)} = 19.6$] mit Kalium-*tert*-butylat in THF oder Chlorbenzol führt zunächst zu dem neutralen Amino(amido)kom-

[*] Dr. M. Königsmann, Dr. N. Donati, Dr. D. Stein, Dr. H. Schönberg, Prof. Dr. H. Grützmacher
Laboratorium für Anorganische Chemie
Departement für Chemie und Angewandte Biowissenschaften
ETH Zürich, 8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 446-331-418
E-Mail: gruetzmacher@inorg.chem.ethz.ch

Dr. J. Harmer, Dr. A. Sreekanth
Laboratorium für Physikalische Chemie
Departement für Chemie und Angewandte Biowissenschaften
ETH Zürich, 8093 Zürich (Schweiz)
E-Mail: harmer@phys.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds und der ETH Zürich gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 2. Herstellung von **4** und vorgeschlagener Katalysezyklus für die Dehydrierung von primären Alkoholen. Als Oxidationsmittel können **BQ** oder Fc^+ eingesetzt werden.

plex $[\text{Ir}(\text{trop}_2\text{dach}-\text{H})]$ (**3**) und anschließend zu dem burgunderroten anionischen Di(amido)iridat $[\text{K}(\text{thf})_x]^+ \cdot [\text{Ir}(\text{trop}_2\text{dach}-2\text{H})]^-$ (**4**) ($\text{trop}_2\text{dach}-\text{H}$ und $\text{trop}_2\text{dach}-2\text{H}$ bezeichnen die einfach bzw. doppelt deprotonierte Form des Liganden).

Die Struktur des Kronenether-Addukts $[\text{K}(\text{thf})([18]\text{Krone}-6)]^+ \cdot [\text{Ir}(\text{trop}_2\text{dach}-2\text{H})]^-$ wurde durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie ermittelt (Abbildung 1 a).^[21] Deutlich sind die Starrheit des trop_2dach -Liganden und die sterische Abschirmung des Ir- und der N-Atome zu erkennen. Die Struktur ähnelt stark derjenigen analoger Rhodiumkomplexe.^[19, 22] So hat auch hier die $[\text{K}(\text{thf})([18]\text{Krone}-6)]^+$ -Einheit einen Kontakt zu einer der Benzogruppen (ca. 3.3 Å), und die Koordinationssphäre um die beiden Stickstoffzentren bleibt leicht pyramidal ($\Sigma(\text{N}1)$ 351.1°, $\Sigma(\text{N}2)$ 355.0°).

Die Zugabe eines Oxidationsmittels (Ferrocenium, Fc^+ , oder 1,4-Benzochinon, **BQ**) zu einer THF- oder Chlorbenzollösung von **4** erzeugt ein kurzlebiges Radikal **5** und das Semichinon-Radikalanion, SQ^{+} , das eindeutig durch sein Fünf-Linien-EPR-Spektrum identifiziert wurde.^[23] Das Radikal **5** ist nicht stabil und alle Versuche, es zu isolieren,

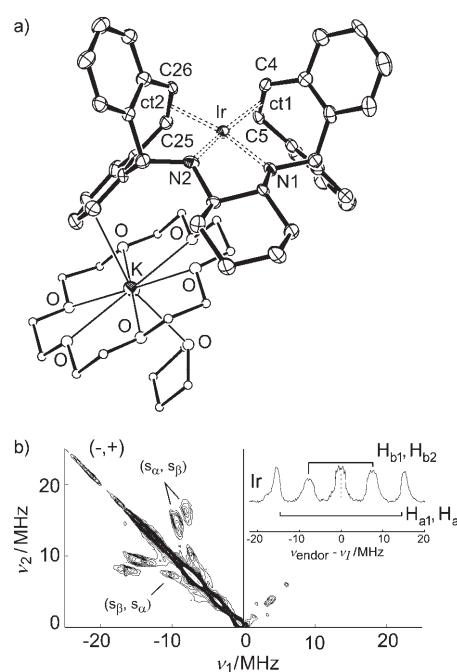


Abbildung 1. a) Struktur von $(\text{R},\text{R})\text{-}[\text{K}(\text{thf})([18]\text{Krone}-6)]\text{[Ir}(\text{trop}_2\text{dach}-2\text{H})]$ im Kristall. Das Kation ist als Kugel-Stab-Modell dargestellt. Die Wasserstoffatome und zwei THF-Moleküle im Kristallgitter sind nicht gezeigt. Nur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle ist abgebildet. Ausgewählte Bindungsängste [Å] und Winkel [°]: Molekül 1: Ir-N1 1.988(3), Ir-N2 1.961(3), Ir-ct1 1.996(4), Ir-ct2 2.002(4), C4-C5 1.445(6), C25-C26 1.444(6); $\Sigma(\text{N}1)$ 348.9, $\Sigma(\text{N}2)$ 356.4. Der Anstellwinkel φ zwischen den Ebenen N1-Ir-ct1 und N2-Ir-ct2 beträgt 6.0°. – Molekül 2: IrA-N1A 1.970(3), IrA-N2A 1.962(3), IrA-ct1A 1.995(4), IrA-ct2A 2.001(4), C4A-C5A 1.440(6), C25A-C26A 1.442(6); $\Sigma(\text{N}1\text{A})$ 352.4, $\Sigma(\text{N}2\text{A})$ 353.2. $\varphi = 10.3^\circ$. b) Q-Band-HYSCORE-Spektrum (35.3 GHz) von **5**, aufgenommen bei $T = 20\text{ K}$ beim Maximum des Echoes des Feldsweep-EPR-Spektrums. Die Kreuzsignale werden den Einzelquantenübergängen in den α/β -Elektronenspin-Mannigfaltigkeiten der Stickstoffatome N1 und N2 zugeordnet. Einschub: Protonenregion des Davies-ENDOR-Spektrums von **5**. Die beiden Signalsätze, die um die Protonen-Larmorfrequenz ν_l zentriert sind, werden jeweils einem Paar von Protonen, $\text{H}_{\alpha 1}/\text{H}_{\alpha 2}$ oder $\text{H}_{\beta 1}/\text{H}_{\beta 2}$, zugeordnet. Das Signal bei ν_l wird von mehreren Protonen in der Nähe des ungepaarten Elektrons verursacht.

führten zu dem Amino(amido)komplex **3**. Bei der Oxidation von **4** mit Ferroceniumtriflat, Fc^+OTf^- , kann **5** jedoch per Puls-EPR-Spektroskopie nachgewiesen werden, was einige Rückschlüsse auf die elektronische Struktur zulässt. HYSCORE(Hyperfine Sublevel Correlation)- und ENDOR(Electron Nuclear Double Resonance)-Spektren (Abbildung 1 b) zeigen Signale von zwei äquivalenten stark gekoppelten Stickstoffkernen N1 und N2 mit Hyperfeinkopplungen $A = (-2, -2, 37)$ MHz und vier Protonen $\text{H}_{\alpha 1}$ und $\text{H}_{\alpha 2}$ mit $A = (29, 31, 38)$ MHz sowie $\text{H}_{\beta 1}$ und $\text{H}_{\beta 2}$ mit $A = (14, 15, 20)$ MHz (siehe Hintergrundinformationen).^[24]

Die elektronische Struktur von **5** ist sehr ähnlich derjenigen der analogen Rhodiumverbindung. Für diesen Komplex schlugen wir eine Struktur vor, die im Wesentlichen der einelektronenoxidierten Form von **4** gleicht.^[19] Da jedoch die Übereinstimmung von experimentell ermittelten und durch DFT-Methoden berechneten EPR-Parametern relativ

schlecht ist, nehmen wir hier von genauen Zuordnungen Abstand. Wir vermuten, dass die Protonenkopplungen entweder von den benzylischen Protonen des trop-Restes und/oder den β - und γ -Protonen des Cyclohexanrings herrühren. Die kleinen Verschiebungen der g -Werte in **5** ($g_1 = 1.974$, $g_2 = 1.993$, $g_3 = 2.028$) im Vergleich zum freien Elektron ($g_e = 2.0023$) zeigen, dass das ungepaarte Elektron hauptsächlich auf dem organischen Liganden und nicht am Metallzentrum lokalisiert ist (siehe Hintergrundinformationen).

In Gegenwart des Di(amido)iridats **4** und mit Sauerstoff als H_2 -Akzeptor wird Benzylalkohol, $PhCH_2OH$, in einer stöchiometrischen Reaktion quantitativ zu Benzaldehyd, $PhCH=O$, umgesetzt. Dabei könnte ein Iridium(III)-Hydroxidkomplex entstehen, aus dem **4** nicht regeneriert werden kann. Werden jedoch der stabile, lagerbare Komplex **2** und der H_2 -Akzeptor 1,4-Benzochinon, **BQ**, verwendet, so ergibt sich ein hochaktives und selektives Katalysatorsystem für die Dehydrierung (Oxidation) von primären Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden (Tabelle 1).^[25] Mit nur 0.01 Mol-% **2** und 0.01–0.1 Mol-% $KOtBu$ wird Benzylalkohol in Chlorbenzol bei 80–100 °C binnen drei Minuten nahezu vollständig in Benzaldehyd umgewandelt. Daraus errechnet sich eine TOF von über 150000 h^{-1} (Nr. 1). Quantitative Umsetzungen werden mit niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeiten auch bei Raumtemperatur erreicht (Nr. 2, 4, 9). Methylthioether (Nr. 3) oder heterocyclische Substrate (Nr. 4, 8, 9) werden in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten umgesetzt, und Allylalkohole werden ebenfalls oxidiert. Auch nichtaktivierte aliphatische Alkohole wie Methanol, Ethanol und insbesondere Octanol ergeben sehr schnell die entsprechenden Aldehyde (Einträge 5–7). Besonders bemerkenswert ist die hochselektive Dehydrierung von Butan-1,3-diol, bei der ausschließlich 3-Hydroxybutanal erhalten wird. Unseres Wissens ist weder ein anderer Übergangsmetallkomplex noch ein GOase-Modellkomplex beschrieben worden, der Alkohole mit vergleichbarer Aktivität und Selektivität umsetzt. Bei der Dehydrierung der Dihydroxyverbindungen Pentan-1,4-diol (Nr. 11) und 1,2-Di(hydroxymethylen)cyclohexan (Nr. 12) mit

zwei Äquivalenten **BQ** entstehen die entsprechenden Lactone in ausgezeichneten Ausbeuten und mit TOFs über 60000 h^{-1} . Wir nehmen an, dass auch in diesen Reaktionen die primäre Alkoholfunktion selektiv umgesetzt wird und eine nachfolgende intramolekulare Cyclisierung und Dehydrierung des entstandenen Halbacetals durch **BQ** in einer unkatalysierten Reaktion stattfindet. Hydrochinon, 1,4-(H_2O_2) C_6H_4 (**HQ**), das als weiteres Produkt ausfällt, kann nahezu quantitativ zu dem H_2 -Akzeptor **BQ** zurückoxidiert werden.^[25, 26]

Unser Vorschlag für den Katalysezyklus (Schema 2) wird durch folgende Beobachtungen gestützt: 1) Eine Mischung von **BQ**, SQ^{+} und HQ^{2-} allein führt nicht zur Dehydrierung. 2) In Abwesenheit der Base $KOtBu$ wird kein Umsatz beobachtet. Ein Äquivalent in Bezug auf **2** genügt jedoch, um die Katalyse zu starten; mit zwei Äquivalenten werden hervorragende Ergebnisse erzielt. 3) Die Entstehung des tief violetten Radikalions SQ^{+} wird in allen Reaktionen beobachtet. 4) In einer Umsetzung mit Benzylalkohol und 10 Mol-% Katalysator wurde der Amino(amido)komplex **3** neben Benzaldehyd am Ende der Reaktion nachgewiesen. Zweifel bleiben bezüglich der postulierten Intermediate **I-1** und **I-2**, für die wir keine experimentellen Hinweise haben. Der Ketylradikalkomplex **I-2** könnte durch eine intramolekulare Wasserstoffübertragung entstehen, wenn das Substrat an das Iridiumzentrum in unmittelbarer Nähe zum Aminystickstoffatom in **I-1** koordiniert wird. Dies ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in GOase-katalysierten Reaktionen (Isotopeneffekt $k_H/k_D \approx 22$). Mit dem deuterierten Substrat $C_6D_5-CD_2OH$ und $[Ir(trop_2dach-2H)]^-$ als Katalysator finden wir einen wesentlich kleineren Isotopeneffekt ($k_H/k_D \approx 2$). Wir nehmen an, dass das koordinierte Ketylradikal in **I-2** intermolekular durch SQ^{+} ^[27] oxidiert wird, wohingegen dieser Schritt mit Cu^{II} als Oxidans in GOase-katalysierten Reaktionen intramolekular verläuft (Schema 1d).

Wenngleich wir weder die genaue Struktur noch den weiteren Reaktionsweg von Radikal **5** unter den Bedingungen der Katalyse kennen, so deuten die EPR-Daten doch

Tabelle 1: Katalytische Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden.^[a]

	Substrat	Produkt ^[b]	Ausb. [%]	t		Substrat	Produkt ^[b]	Ausb. [%]	t
1			94	3 min	7	$C_7H_{15}CH_2OH$	$C_7H_{15}CH=O$	>98	10 min
2			>98	16 h ^[c]	8			>98	12 h
3			70	1 h	9			>98	2 h ^[c]
4			>98	3 h ^[c]	10			>98	1 h
5	CH_3OH	$CH_2=O$	64	4 h	11			>98	10 min ^[d]
6	$MeCH_2OH$	$MeCH=O$	94	4 h	12			>98	5 min

[a] Mit 1,4-Benzochinon (**BQ**) als H_2 -Akzeptor, 0.01 Mol-% Katalysator **2** und 0.03 Mol-% $KOtBu$ in Chlorbenzol bei 80 °C. [b] Die Authentizität jedes Produkts wurde durch Vergleich mit einer Referenzprobe durch gaschromatographische (GC), massenspektrometrische (MS) und 1H -NMR-spektroskopische Analysen überprüft. [c] 25 °C, C_6H_5Cl . [d] 100 °C, C_6H_5Cl/THF 3:1.

darauf hin, dass ein Iridium-Stickstoffradikal-Komplex in der katalytischen Dehydrierung von Alkoholen eine wesentliche Rolle spielt. Die Effizienz dieser Reaktion ist vergleichbar mit derjenigen von Transferhydrierungen von Carbonylverbindungen, die durch diamagnetische Übergangsmetallkomplexe katalysiert werden. Die hier beschriebenen Reaktionen ergänzen diese Verfahren und sollten von vergleichbar hohem Nutzen sein.

Experimentelles

2: $[\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{coe})_4]$ (300 mg, 0.34 mmol) wurde in THF (25 mL) gelöst, und trop₂dach (**1**; 331 mg, 0.68 mmol) und einige Tropfen CH₃CN wurden zugegeben. Anschließend wurde Silbertriflat (172 mg, 0.68 mmol) zugefügt. Nach 1 h Röhren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung filtriert und im Vakuum aufkonztruiert. Rote Kristalle von **2** wurden aus einer THF/Hexan-Mischung (1:1) erhalten. Ausbeute: 259 mg (309 mmol, 91%). Schmp. (Zers.): 208–212 °C; ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₈]THF): δ = 4.02 (d, ³J_{H,H} = 12.0 Hz, 2H, CH^{olefin}), 4.75 (d, ³J_{H,H} = 11.7 Hz, 2H, CH^{olefin}), 5.53 (s, 2H, CH^{benzyl}), 5.92 (s br, 2H, NH), 7.41–7.72 ppm (m, 16H; CH^{ar}). ¹³C-NMR (62.9 MHz, [D₈]THF): δ = 53.0 (s, 2C, CH^{benzyl}), 60.4 (s, 2C, CH^{olefin}), 67.5 ppm (s, 2C, CH^{olefin}); UV/Vis (THF): λ_{\max} : 486 nm.

3: Die Zugabe von einem Äquivalent KOtBu zu **2** in [D₈]THF ergab eine tiefrote Lösung (λ_{\max} = 504 nm) des neutralen Amino(amido)komplexes **3**, der NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde: Signale für vier inäquivalente Olefinprotonen im ¹H-NMR-Spektrum (300.1 MHz): δ = 2.66 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz), 3.34 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz), 3.46 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz), 4.09 ppm (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz) sowie eine ¹HN-Resonanz bei δ = 5.74 ppm (d, ³J_{H,H} = 12.5 Hz). Resonanzen für olefinische Kohlenstoffatome: ¹³C-NMR (62.9 MHz): δ = 47.8, 51.4, 54.8, 62.9 ppm.

4: Zu einer Lösung von **2** (100 mg, 0.12 mmol) in THF wurden KOtBu (29 mg, 0.26 mmol) und [18]Krone-6 (32 mg, 0.12 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung nahm eine tiefrote Farbe an. Nach dem Überschichten mit n-Hexan wuchsen über Nacht rote Kristalle von **4**. Ausbeute: 101 mg (0.11 mmol, 94%). Schmp. (Zers.): 186–189 °C; ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₈]THF): δ = 2.63 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 2H, CH^{olefin}), 2.91 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H, CH^{olefin}), 5.32 ppm (s, 2H; CH^{benzyl}). ¹³C-NMR (62.9 MHz, [D₈]THF): δ = 49.8 (s, 2C, CH^{olefin}), 52.5 (s, 2C, CH^{olefin}), 65.8 ppm (s, 2C, CH^{benzyl}); UV/Vis (THF): λ_{\max} : 524 nm.

Katalysen: Die Katalysatorvorstufe **2** (6 µmol) wurde in Chlorbenzol (25 mL) bei der in Tabelle 1 angegebenen Temperatur gelöst. Anschließend wurden KOtBu (6–18 µmol) und, nach fünfminütigem Röhren, das Substrat (60 mmol) hinzugefügt. Nach weiteren fünf Minuten wurde frisch sublimiertes **BQ** (8.6 g, 80 mmol) zugesetzt. Das Fortschreiten der Reaktion wurde durch GC und ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Für weitere Einzelheiten siehe die Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 21. Dezember 2006

Online veröffentlicht am 30. März 2007

Stichwörter: Alkohole · Homogene Katalyse · Iridium · Oxidationen · Radikale

- [1] M. Fontecave, J.-L. Pierre, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIc* **2001**, *4*, 531.
- [2] M. Fontecave, J.-L. Pierre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 653.
- [3] J. Stubbe, W. A. van der Donk, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 705.
- [4] F. Himo, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2421.
- [5] P. R. Ortiz de Montellano, *Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry*, 3. Aufl., Kluwer, New York, **2005**.

- [6] J. W. Whittaker, *Arch. Biochem. Biophys.* **2005**, *433*, 227.
- [7] a) J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237; b) S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 226.
- [8] P. Chaudhuri, K. Wieghardt, T. Weyhermüller, T. K. Paine, S. Mukherjee, C. Mukherjee, *Biol. Chem.* **2005**, *386*, 1023.
- [9] J.-L. Pierre, F. Thomas, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 65.
- [10] R. C. Pratt, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2367.
- [11] P. Gamez, I. A. Koval, J. Reedijk, *Dalton Trans.* **2004**, 4079.
- [12] B. A. Jazdewski, W. B. Tolman, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*–202, 633.
- [13] I. E. Markó, P. R. Giles, M. Tsukazaki, S. M. Brown, C. J. Urch, *Science* **1996**, *274*, 2044.
- [14] Überblicken: a) S. V. Ley, J. Norman, W. P. Griffith, S. P. Marsden, *Synthesis* **1994**, *639*; b) R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, A. Dijksman, *Catal. Today* **2000**, *57*, 157; c) R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, G.-J. ten Brink, A. Dijksman, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 774; d) R. Irie, T. Katsuki, *Chem. Rec.* **2004**, *4*, 96; e) S. S. Stahl, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3480; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3400.
- [15] Als der bisher aktivste Homogenkatalysator in einer Oppenauer-Oxidation wurde der Komplex $[\text{IrCp}^*(\text{NHC})(\text{MeCN})_2]^+$ ($\text{NHC} = \text{N-heterocyclisches Carben}$) beschrieben, der Umsatzzahlen (TON) um 7000 erreichte: F. Hanasaki, K. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics* **2005**, *24*, 3422.
- [16] L. Guidoni, K. Spiegel, M. Zumstein, U. Röthlisberger, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3348; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3286.
- [17] Y. Mityazato, T. Wada, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 745.
- [18] T. Büttner, J. Geier, G. Frison, J. Harmer, C. Calle, A. Schweiger, H. Grützmacher, *Science* **2005**, *307*, 235.
- [19] P. Maire, M. Königsmann, A. Sreekanth, J. Harmer, A. Schweiger, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6578.
- [20] P. Maire, F. Breher, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Organometallics* **2005**, *24*, 3207.
- [21] Strukturanalyse von **4**: $\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{IrKN}_2\text{O}_7\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$; Kristallgröße $0.31 \times 0.23 \times 0.21 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 11.7856(7)$, $b = 24.750(1)$, $c = 17.254(1) \text{ Å}$, $\beta = 95.342(1)^\circ$, $V = 5010.89 \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\mu = 2.80 \text{ mm}^{-1}$; $T = 200 \text{ K}$, 69595 Reflexe, 24616 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0304$); 1225 verfeinerte Parameter und 14 Restraints, $R1 = 0.0302$ für 22911 Reflexe mit $I > 2\sigma$, $wR2 = 0.0685$ für alle Daten, GooF bezogen auf $F^2 = 1.032$, max./min. Restelektronendichte 1.611 – 0.502 e Å^{-3} . CCDC-622200 (**4**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [22] P. Maire, F. Breher, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6483; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6325.
- [23] Spektroskopische Daten: X-Band, 298 K: $g = 2.005$, $a(^1\text{H}) = 6.7 \text{ MHz}$. J. C. Chippendale, E. Warhurst, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1968**, *64*, 2332.
- [24] A. Schweiger, G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [25] Zur Verwendung von Chinonen als Elektronentransfer-Mediatoren in der rutheniumkatalysierten Luftoxidation von sekundären Alkoholen: G. Csjernyik, A. H. Éll, L. Fadini, B. Pugin, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1657.
- [26] B. F. Mirjalili, M. A. Zolfogil, A. Bamoniri, A. Zarie, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, *24*, 400.
- [27] Reduktionspotentiale: PhCH=O/PhCH-O⁻: -1.67 V ; **BQ**/SQ⁻: -0.54 V , SQ⁻/HQ²⁻: -1.4 V (gegen SCE, aprotisches Lösungsmittel): a) V. P. Vanýsek in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87. Aufl., CRC, Boca Raton, **2006**, S. 8–32, <http://www.hbcpnetbase.com>; b) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, **1980**, S. 701–702.