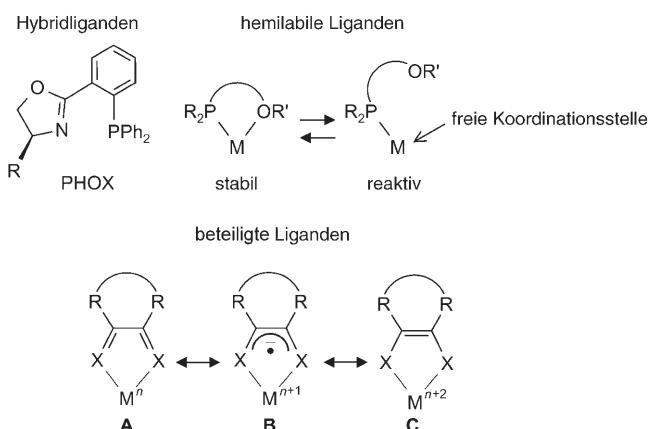


Kooperierende Liganden in der Katalyse

Hansjörg Grützmacher*

Dehydrierungen · Homogene Katalyse ·
Kooperative Effekte · Koordinationschemie

Grundsätzlich ist ein Komplex als eine Einheit zu beschreiben, deren Eigenschaften sich aus dem Zusammenwirken des Metallzentrum mit seinen Liganden ergeben. In manchen Fällen bietet sich eine Klassifizierung der Liganden als „Hybridliganden“, „hemilabile Liganden“ und „unbeteiligte/beteiligte Liganden“ („innocent/non-innocent ligands“) an (Schema 1).



Schema 1. Beispiele für Hybridliganden (P,N-Liganden wie PHOX), hemilabile Liganden (P,O-Liganden wie Phosphanylether oder -ester) und beteiligte Liganden wie 1,4-Heterodiene ($X=NR, O, S$) oder Chinonederivate.

Bekannte Hybridliganden sind die Anfang der 1990er von Pfaltz, Helmchen et al. eingeführten P,N-Oxazoline, kurz PHOX, die über ein weiches (z.B. Phosphor) und ein hartes Donorzentrum (z.B. Stickstoff) an ein Metallzentrum binden.^[1] Der unterschiedliche *trans*-Effekt beider Donorfunktionen kontrolliert elektronisch die Selektivität z.B. in metallkatalysierten Allylierungen. Hemilabile Liganden – eine spezielle Form von Hybridliganden – enthalten eine stark sowie eine schwach, aber reversibel an das Metallzentrum koordinierende Gruppe. Phosphanylether ($R_2P(CR_2)_nOR'$), -ester ($R_2P(CR_2)_nCOOR'$) oder -amine ($R_2P(CR_2)_nNR'_2$) sind etablierte hemilabile Liganden. Sie sind in der Lage, eine Koordinationsstelle zu maskieren, die während einer Reak-

tion zur Verfügung gestellt wird, und stabilisieren so reaktive Zwischenstufen, was von Vorteil für eine Reihe homogener metallkatalysierter Transformationen ist.^[2] Der Begriff „innocent ligand“ wurde 1966 von Jørgensen eingeführt.^[3] Ein solcher unbeteiligter Ligand ermöglicht die eindeutige Bestimmung des Oxidationszustands eines Metallzentrums. Im Umkehrschluss gestattet dieses ein beteiligter („non-innocent“) Ligand nicht. Solche Liganden haben meist ein delokalisiertes π -System, und in ihren Komplexen versagen einfache Elektronenabzählregeln bei der Bestimmung der Oxidationsstufe des Metallzentrums häufig. Moderne theoretische und spektroskopische Methoden können jedoch mittlerweile die intuitive und häufig irreführende Gewichtung der Resonanzformen **A** \leftrightarrow **B** \leftrightarrow **C** (Schema 1) ersetzen und die tatsächliche elektronische Struktur von Metallkomplexen mit beteiligten Liganden liefern.^[4]

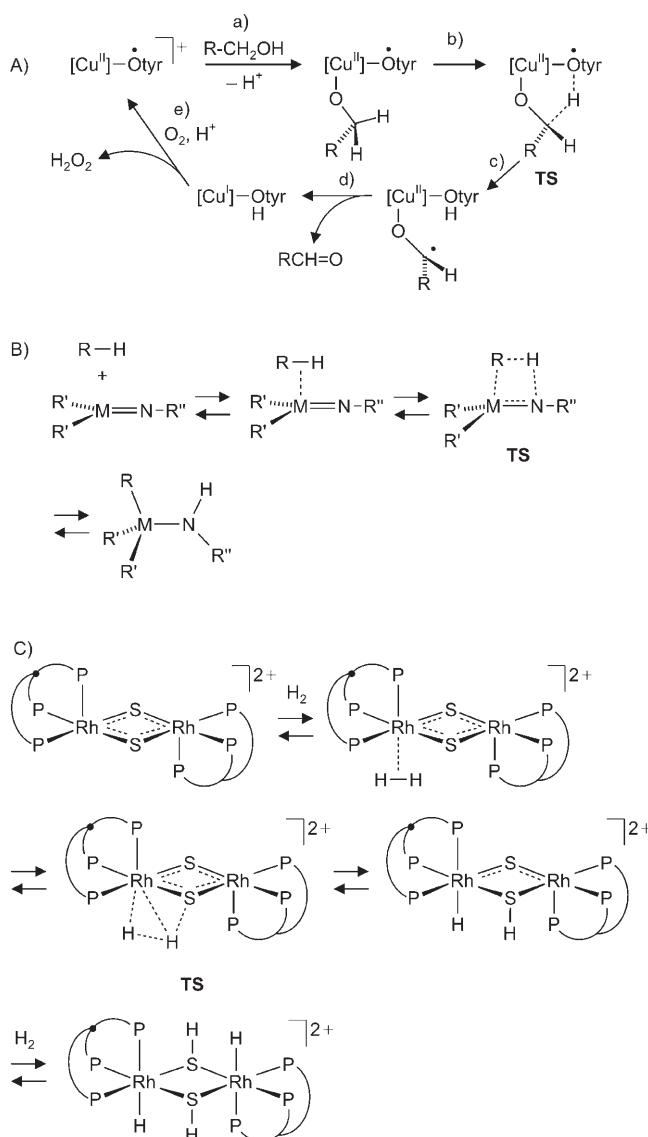
Neue Entdeckungen machen die Einführung einer weiteren Ligandenklasse sinnvoll, die als Richtlinie für zukünftige Entwicklungen nützlich sein kann. Als „kooperierende Liganden“ lassen sich solche Liganden beschreiben, die unmittelbar an einer Bindungsaktivierung beteiligt sind und dabei selbst einer reversiblen chemischen Umwandlung unterliegen. Das Metallzentrum und seine Liganden kooperieren in synergetischer Weise miteinander und erleichtern so einen chemischen Prozess.

Ein treffliches Beispiel für einen beteiligten Liganden, der gleichfalls ein kooperierender Ligand ist, findet sich in der Natur: Das Enzym Galactoseoxidase, GOase, enthält ein Tyrosinylradikal, $tyrO^\bullet$, das an ein Kupfer(II)-Zentrum gebunden ist. Mit hoher Aktivität (Umsatzfrequenzen bis zu 10^6 h^{-1}) setzt dieses Enzym chemoselektiv primäre Alkohole zu Aldehyden um (Schema 2A).^[5] Im Schlüsselschritt (b) des Katalyzyklus abstrahiert das Sauerstoffatom des Tyrosinylradikals ein Wasserstoffatom der α -CH₂-Gruppe des Alkoholmoleküls, das als Substrat an das Lewis-saure Cu^{II}-Zentrum bindet. Das entstehende Tyrosinmolekül (c) wird anschließend über gekoppelte Redox- und Protonentransferschritte wieder zum Tyrosinylradikal umgewandelt (d,e). Zahlreiche Modellverbindungen wurden entwickelt, die die GOase imitieren und eine breite Palette von Substraten (Alkohole, Amine) oxidieren, in manchen Fällen sogar unter aeroben Bedingungen.^[6]

Die Imidogruppe in Imidokomplexen $[\{M\}=NR]$ verhält sich wie ein kooperierender Ligand der frühen Übergangsmetalle ($\{M\}$ =Metallfragment mit Ti, Zr, Ta, W). Selbst nichtaktivierte C-H-Bindungen können reversibel an die M=N-Bindung addiert werden (Schema 2B).^[7] In einer aktuellen

[*] Prof. Dr. H. Grützmacher

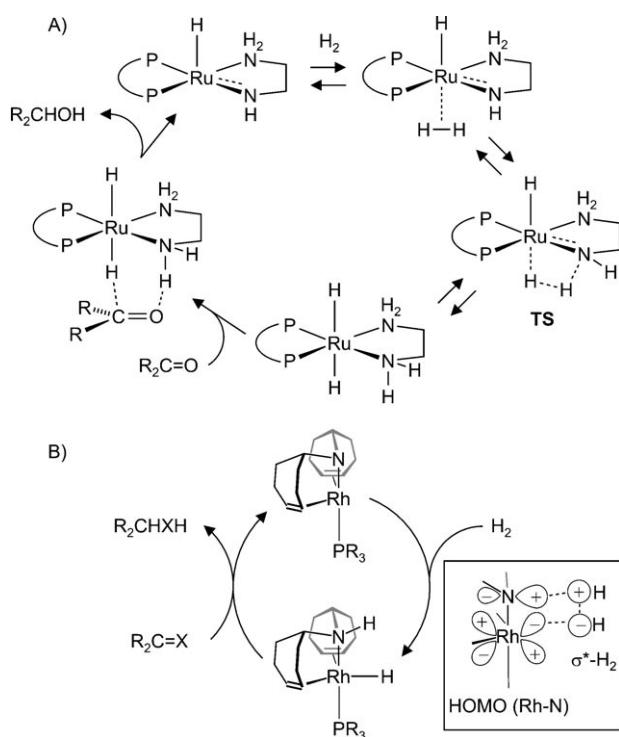
Department of Chemistry and Applied Biology
ETH Hönggerberg, 8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 446-331-418
E-Mail: gruetzmacher@inorg.chem.ethz.ch



Schema 2. A) Vereinfachter Katalysezyklus für die Dehydrierung von Alkoholen durch das kupferhaltige Enzym Galactoseoxidase (GOase) mit einem Tyrosinylradikal als kooperierendem Liganden. B) C-H-Aktivierung durch Imidokomplexe ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$; $R' = \text{Siloxy oder } \text{Cp}, \text{Cp}^*$) mit der Imidogruppe als kooperierendem Liganden. C) Wasserstoffaktivierung durch ein $[(\text{triphos})\text{Rh}^{\text{III}}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}^{\text{III}}(\text{triphos})]^{2+}$ -Komplexkation mit einem Sulfidozentrum als kooperierendem Liganden. **TS** = Übergangszustand (transition state).

Studien wurden die relativen kinetischen und thermodynamischen Parameter untersucht, die die Selektivität dieser 1,2-RH-Additionen bestimmen.^[8] Auch die H-H-Bindung oder die Si-H-Bindung in Silanen kann reversibel an M=X-Mehr-fachbindungen addiert werden.^[9] In diesem Fall verhält sich sogar ein Sulfidoligand, X=S, kooperierend. Zum Beispiel wird H₂ reversibel an die Ti=S-Bindung in [Cp^{*}₂(py)Ti=S] zu [Cp^{*}₂H⁺Ti-SH] addiert (Cp^{*} = Pentamethylcyclopentadienyl, py = Pyridin).^[10] Die Aktivierung von H₂ gelingt auch mit Bindungen zwischen späten Übergangsmetallen und Schwefel. Einer theoretischen Studie dieses Prozesses zufolge wird das H₂-Molekül im zweikernigen Komplexkation $[(\text{triphos})\text{Rh}^{\text{III}}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}^{\text{III}}(\text{triphos})]^{2+}$ (triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphanyl-methyl)ethan), das einen viergliedrigen Rh₂S₂-Ring enthält, heterolytisch an einer partiellen Rh^{III}-S-Mehr-fachbindung (Bindungsordnung 1.5) gespalten (Schema 2C).^[11] Das verwandte Ir^{II}-Sulfid $[\text{Ir}_2(\mu\text{-S})_2(\text{PPh}_3)_4]$ mit einem gefalteten Ir₂S₂-Bicyclutanring im Zentrum reagiert mit zwei Äquivalenten H₂ zu $[\text{Ir}_2\text{H}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})(\text{PPh}_3)_4]$.^[12] Die Autoren vermuten, dass im ersten Schritt H₂ oxidativ an die Ir^{II}-Ir^{II}-Bindung addiert wird und im zweiten Schritt die heterolytische Addition an eine Ir-S-Bindung in ähnlicher Weise erfolgt, wie es für das oben erwähnte $[(\text{triphos})\text{Rh}^{\text{III}}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}^{\text{III}}(\text{triphos})]^{2+}$ formuliert wurde. Eine mögliche Ausweitung des Konzepts kooperierender Liganden auf die heterolytische H₂-Aktivierung wurde kürzlich beschrieben: DFT-Rechnungen lassen darauf schließen, dass Wassermoleküle als Liganden in der zweiten Koordinations-sphäre eines Ru^{II}-Komplexes die heterolytische Spaltung von H₂ erleichtern. Im intermediären Komplexkation $[\text{RuCp}(\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{pta})_2]^{2+}$ (PTA = 1,3,5-Triaza-7-phosphadamantan) bewirkt wahrscheinlich eine über starke Wasserstoffbrücken zusammengehaltene Kette aus drei H₂O-Molekülen zwischen einem aziden Wasserstoffatom des koordinierten H₂-Moleküls und einem distalen basischen Stickstoffzentrum im PTA-Liganden die starke Senkung der Aktivierungsbarriere der Spaltungsreaktion.^[13]

Im Besonderen wurde die Rolle von Amidoliganden als kooperierenden Liganden in der homogen katalysierten Hydrierung von ungesättigten Substraten $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{NR}^3$) untersucht.^[14] Noyoris chirale Ru^{II}-Amido-Komplexe bestechen durch hohe Umsatzfrequenzen (turnover frequency, TOF), Umsatzzahlen (turnover number, TON) und Enantioselektivitäten (TOF > 200000 h⁻¹, TON > 2 × 10⁶, > 98 % ee).^[15] Über einen „difunktionalen Metallzentrum-Ligand-Mechanismus“ (Schema 3 A) wird das H₂-Molekül heterolytisch an der Ru^{II}-Amid-Bindung gespalten, und es entsteht ein Ru^{II}-Aminohydrid-Komplex. An diesen wird das Substrat in der zweiten Koordinationsphäre über die NH^{δ+}- und RuH^{δ-}-Gruppen gebunden und anschließend in einem mehr oder weniger konzertierten Reaktionsschritt hydriert. Meist erfolgt der eigentliche Aktivierungsschritt stufenweise: Die X-H-Bindung wird an eine freie Koordinationsstelle eines elektroneutralen Metallzentrums (d^0-d^6) in Form eines M(X-H)-σ-Komplexes gebunden, bevor die heterolytische Spaltung an der M-X-Bindung stattfindet, die wenigstens partielle Mehrfachbindungscharakter hat. Experimentelle und theoretische Studien weisen darauf hin, dass die heterolytische Spaltung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, für den Aktivierungsbarrieren (E_a^{ber}) in der Größenordnung von 8–10 kcal mol⁻¹ berechnet werden.^[7,11,16] Eine Ausnahme wird bei einem Rhodium(I)-Amido-Komplex beobachtet, der eine „Sägebock“-Struktur hat. Die exotherme heterolytische H₂-Spaltung erfolgt hier an einer Rh^I-Amid-Einfachbindung in einem einzigen Schritt über einen Übergangszustand bei 14.5 kcal mol⁻¹ (Schema 3B).^[17] An diesem Beispiel lässt sich auch die Leistungsfähigkeit der Kooperation von Metall und Ligand demonstrieren: Die klassische oxidative Addition („monofunktionaler Metallzentrum-Mechanismus“) von H₂ an das tetrakoordinierte Rh^I-Zentrum, die zu einem Rh^{III}-Dihydrid führt, hat eine höhere Aktivierungsbarriere und ist

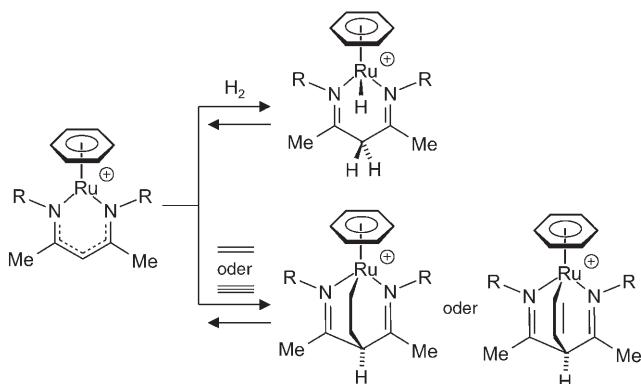


Schema 3. A) Ausgewählte Reaktionsschritte des Katalysezyklus nach dem Noyori-Morris-Mechanismus, die die Rolle des kooperierenden Amidoliganzen bei der heterolytischen Spaltung des H₂-Moleküls durch einen [Ru^{II}(H)(P-P)(HN NH₂)]-Komplex hervorheben (P-P = chelatisierendes Diphosphan; HN NH₂ = Ethyldiaminderivat). B) Wasserstoffaktivierung und vereinfachter Katalysezyklus mit einem Rh-Amido-Komplex.

zudem endotherm. Die Effizienz der heterolytischen Spaltung kann darauf zurückgeführt werden, dass das HOMO des Rh^I-Amids der energiereichen antibindenden Kombination des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit dem gefüllten d_{xy}-Orbital am Rh^I-Zentrum entspricht und eine starke Wechselwirkung mit dem σ*-Orbital des H₂-Moleküls ein geht.

Ungesättigte Metallacyclen können bei der Substratbindung ebenfalls die Merkmale einer Metallzentrum-Ligand-Kooperativität aufweisen. Das in Schema 4 gezeigte Ru^{II}-β-Diketiminat-Komplexkation lagert H₂, Ethylen oder Acetylen an das Ru-Zentrum und das zentrale Kohlenstoffatom des β-Diketiminatliganden an, das nicht direkt an das Metallzentrum gebunden ist.^[18] Bemerkenswerterweise sind diese Anlagerungsreaktionen völlig reversibel, und wenn Lösungen der Adduktkomplexe bei Raumtemperatur aufbewahrt werden, entstehen wieder die Ausgangsmaterialien. Ob diese Gleichgewichte eine Rolle bei der Hydrierung ungesättigter Substratmoleküle spielen, muss noch eingehender untersucht werden; jedenfalls wurde beobachtet, dass in Gegenwart des Ru^{II}-β-Diketiminat-Komplexes Styrol mit moderater Aktivität katalytisch hydriert wird.

Vor einigen Jahren begannen Milstein und Mitarbeiter, die Eignung von Ru^{II}-Komplexen mit dem „Pinzetten“-Liganden Bis(di-*tert*-butylphosphanyl-methyl)pyridin (*t*Bu-PNP) als Katalysatoren für die akzeptor- und säurefreie De-

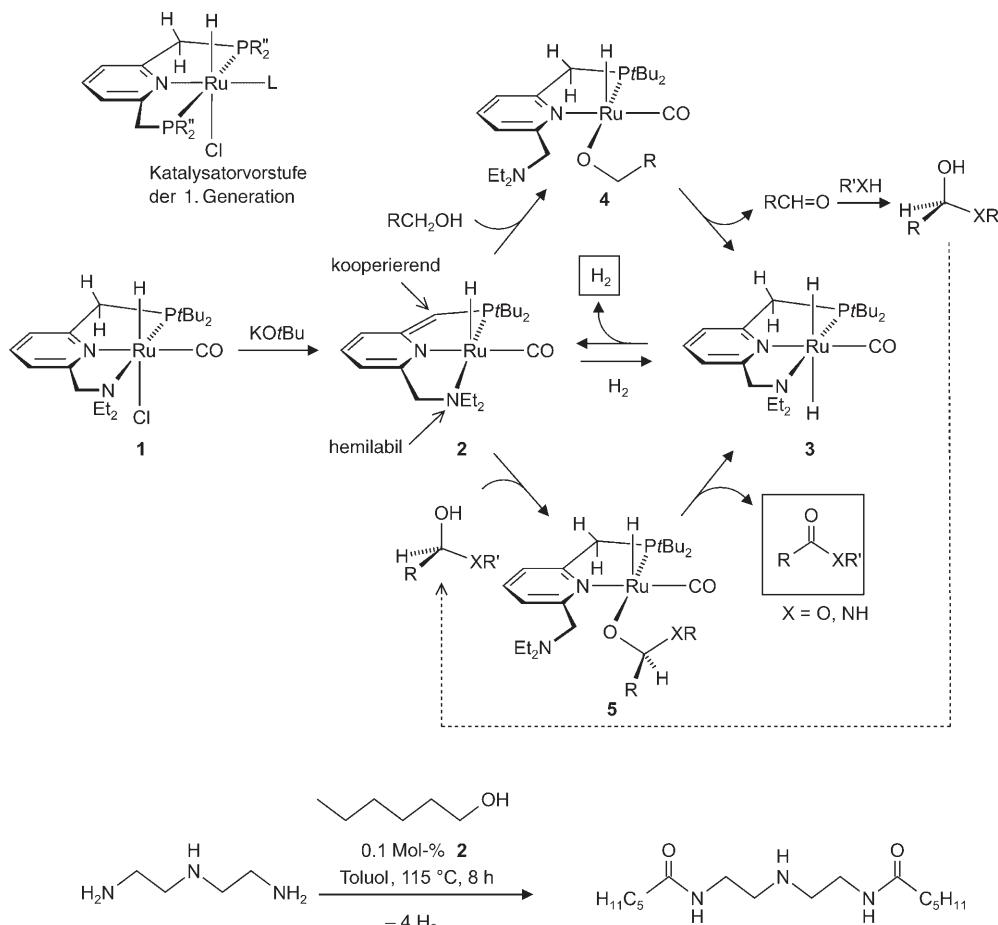


Schema 4. Reversible Bindung von H₂, Ethylen und Acetylen an ein ungesättigtes Ru^{II}-β-Diketiminat-Komplexkation. R = 2,6-(CH₃)₂C₆H₃.

hydrierung von Alkoholen zu Carbonylverbindungen zu untersuchen. Mit [Ru^{II}Cl(H)(N₂)(*i*Bu-PNP)] (Schema 5) als Katalysator der ersten Generation konnten sekundäre Alkohole zu den entsprechenden Ketonen unter Freisetzung von Wasserstoff umgesetzt werden. Die Aktivität war jedoch gering, selbst bei erhöhten Temperaturen (100°C). Für den Katalysezyklus wurden ein Ru^{II}-Dihydrid und eine klassische metallorganische Reaktionssequenz vorgeschlagen.^[19] Primäre Alkohole ließen sich erst dann umsetzen, als die sterisch anspruchsvollen P-gebundenen *tert*-Butylgruppen gegen Isopropylgruppen ausgetauscht wurden. Mit [Ru^{II}(CO)(Cl)(H)-(*i*Pr-PNP)] konnte dann 1-Hexanol in Hexylhexanoat und H₂ umgewandelt werden, wenngleich die Aktivitäten mit diesen Katalysatorvorstufen der ersten Generation noch gering waren (68 % Umsatz bei 157°C in 24 h mit einem Substrat/Katalysator(S/C)-Verhältnis von 1000:1).^[20] Eine deutliche Verbesserung wurde mit einem Liganden erreicht, der sowohl hemilabile als auch kooperierende Eigenschaften aufweist. Der Ersatz eines R''₂PCH₂-„Arms“ im dreizähnigen PNP-Liganden durch eine Aminomethylgruppe führt zu einem PNN-Liganden und erzeugt hemilabiles Verhalten über die weniger stark gebundene Aminogruppe (Schema 5).

Die Reaktion des Vorstufenkomplexes **1** mit einem Äquivalent KO*i*Bu bewirkt die Deprotonierung der benzyllisch aktivierten Position im R''₂PCH₂-Arm und führt zu **2**. Dieser rotbraune Komplex enthält einen *exo*-methylensubstituierten Pyridinring mit einer basischen Funktion in β-Stellung zum Metallzentrum. Dieser Komplex **2** reagiert reversibel mit H₂ zum *trans*-Dihydrid **3**. Die Rearomatisierung des Pyridinrings ist höchstwahrscheinlich die Triebkraft für den kooperierenden Effekt des Liganden bei dieser heterolytischen H₂-Spaltung. Komplex **2** ist der aktivste Katalysator für die akzeptorfreie dehydrierende Veresterung von Alkoholen, der bisher beschrieben wurde. Eine Umsatzfrequenz von $\text{TOF}_{50} > 300 \text{ h}^{-1}$ bei 50-proz. Umsatz und Umsatzzahlen von $\text{TON} > 900$ konnten bei relativ kurzen Reaktionszeiten (4–6 h) und Temperaturen von etwas mehr als 100°C erzielt werden.

Nun berichteten Milstein et al. über die dehydrierende Kupplung von primären Aminen mit Alkoholen, die direkt zu Carbonsäureamiden und H₂ führt. Hierbei handelt es sich um eine neue Reaktion.^[21] Mit Katalysatorkonzentrationen von



Schema 5. Dehydrierung von ROH zu Estern RCO(OR) oder ROH und R'NH₂ zu Amiden RCO(NHR') ($R \neq R'$) mit Milsteins Katalysator 2.
 $R'' = i\text{Pr}, t\text{Bu}; L = \text{N}_2, \text{CO}.$

0.1 Mol-% können >95 % Umsatz innerhalb weniger Stunden bei 115°C erreicht werden. Der Katalysator in dieser Reaktion ist wieder **2** mit dem „desaromatisierten“ PNN-Liganden. Die folgenden Merkmale sind für den Erfolg dieser Reaktion wesentlich:

- Der Ligand ist hemilabil und hat eine kooperierende basische Funktion in β -Stellung zum Metallzentrum (das deprotonierte Kohlenstoffatom des $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2$ -Substituenten), die die Bindung des Alkohols und die Entstehung des Zwischenprodukts **4** erleichtert.
- Über eine β -Eliminierung entstehen das Dihydrid **3** und ein Aldehydmolekül. Letzteres reagiert mit einem zweiten Äquivalent Alkohol zu einem Halbacetal oder mit einem Amin zu einem Halbaminal in einer nicht durch den Metallkomplex katalysierten Reaktion.
- Das Dihydrid **3** verliert ein Äquivalent H_2 , und der Katalysator **2** wird regeneriert. Da H_2 bei erhöhter Temperatur in die Gasphase entweicht, wird die insgesamt endotherme Dehydrierung dennoch vollständig auf die Produktseite getrieben. Diese Eliminierung ist auf den kooperierenden Effekt des Liganden zurückzuführen (H_2 entsteht aus dem $\text{H}^{\delta+}$ -Atom der CH_2 -Gruppe im Liganden und dem $\text{RuH}^{\delta-}$ -Zentrum in *cis*-Position). *Trans*-konfigurierte Metalldihydride widerstehen in der Regel einer H_2 -Eliminierung.

- In einem zweiten Katalysezyklus reagiert **2** mit dem Halbacetal oder mit dem Halbaminal $\text{RCH}(\text{OH})(\text{XR}')$ ($X = \text{O}, \text{NH}$) über das Zwischenprodukt **5** zum Produkt $\text{RCO}(\text{XR}')$ und einem zweiten Äquivalent H_2 .

Dieser Prozess ist hochselektiv, und in Substraten mit sekundären und primären Aminfunktionen wird nur letztere in eine Amidfunktion umgewandelt. So wird Diethyltriamin in etwa 90 % Ausbeute mit zwei Äquivalenten 1-Heptanol zum entsprechenden Diamid umgesetzt, ohne dass eine Schutzgruppentechnik angewendet werden müsste (siehe Schema 5, unten).

Die genannten Beispiele weisen Wege für die Planung und Synthese neuer Liganden auf. Katalysatoren, in denen das Metallzentrum und die Liganden im oben definierten Sinn kooperieren, sollten weiterentwickelt werden, um aktivierte Übergangsmetallkatalysatoren zu erhalten als solche, die nach klassischen, monofunktionalen Mechanismen operieren. Wie die Arbeiten von Milstein und Mitarbeitern demonstrieren, kann auch eine neue Reaktion entdeckt und die Zukunft der homogenen Katalyse so noch „grüner“ werden.^[22]

-
- [1] a) P. Von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566; b) G. Helmchen, A. Dahnz, P. Dübon, M. Schelwies, R. Weihofen, *Chem. Commun.* **2007**, 675, zit. Lit.; c) H. Rieck, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2687. Die Anwendungen von P,N-Liganden in Hydrierungen wurden zusammengefasst von: A. Pfaltz, J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hörmann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schönleber, S. P. Smidt, B. Wüstenberg, N. Zimmermann, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 33.
- [2] a) P. Braunstein, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3953; b) P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 702; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 680.
- [3] a) C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164; b) eine neuere Übersicht: K. P. Butin, E. K. Beloglazkina, N. V. Zytk, *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 531, zit. Lit.
- [4] Eine Übersicht zu diesem Thema: K. Ray, T. Petrenko, K. L. Wieghardt, F. Neese, *Dalton Trans.* **2007**, 1552.
- [5] J. W. Whittaker, *Arch. Biochem. Biophys.* **2005**, *433*, 227.
- [6] Dieses Thema ist in mehreren Übersichtsartikeln eingehend behandelt worden: a) P. Chaudhuri, K. Wieghardt, T. Weyhermüller, T. K. Paine, S. Mukherjee, C. Mukherjee, *Biol. Chem.* **2005**, *386*, 1023; b) J.-L. Pierre, F. Thomas, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 65; c) R. C. Pratt, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2367; d) P. Gamez, I. A. Koval, J. Reedijk, *Dalton Trans.* **2004**, 4079; e) B. A. Jazdewski, W. B. Tolman, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*–202, 633.
- [7] T. R. Cundari, T. R. Klinckman, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1481, zit. Lit.
- [8] H. M. Hoyt, R. G. Bergman, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5580.
- [9] M. Hidai, Y. Nishibayashi in *Hydride Chemistry* (Hrsg.: M. Perruzzini, R. Poli), Elsevier, Amsterdam, **2001**, Kap. 5, S. 117.
- [10] Z. K. Sweeney, J. L. Polse, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *Organometallics* **1999**, *18*, 5502.
- [11] A. Ienco, M. J. Calhora, J. Rienhold, F. Reineri, C. Bianchini, M. Perruzzini, F. Vizza, C. Mealli, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11954.
- [12] R. C. Linck, R. J. Pafford, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8856.
- [13] A. Rossin, L. Gonsalvi, A. D. Philipps, O. Mresca, A. Lledós, M. Perruzzini, *Organometallics* **2007**, *26*, 3289. Hier ist auch die neuere Literatur zu H₂-Aktivierungen aufgeführt.
- [14] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201.
- [15] a) R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 40; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40; b) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931. Highlight-Artikel: K. Muñiz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6622.
- [16] Zum Beispiel beträgt $E_a^{\text{ber}} = 9.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die heterolytische H₂-Spaltung an einer Ru^{II}-N-Bindung: K. Abdur-Rashid, S. E. Clapham, A. Hadzovic, J. N. Harvey, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15104.
- [17] P. Maire, T. Büttner, F. Breher, P. Le Floch, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6318.
- [18] A. D. Phillips, G. Laurenczy, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Organometallics* **2007**, *26*, 1120.
- [19] J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, D. Milstein, *Organometallics* **2004**, *23*, 4026.
- [20] J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840.
- [21] C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science* **2007**, *317*, 790.
- [22] Eine Diskussion der Begriffe Atomeffizienz und Atomökonomie: a) R. A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1233; b) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 695; c) D. Lenoir, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3280; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3206.