

# Neutrale dreizählige PNP-Liganden und deren Hybrid-Analoga: vielseitige Liganden für die kooperative homogene Katalyse

Jarl Ivar van der Vlugt\* und Joost N. H. Reek

C-H-Aktivierung · Dreizählige Liganden · Homogene Katalyse · Kooperative Katalyse · N,P-Liganden

*In der Koordinationschemie sowie in der homogenen Katalyse werden Liganden üblicherweise als „statische“ Molekülteile betrachtet, die nicht aktiv in den Katalysezyklus eingreifen. Derartige klassische Systeme liefern deshalb auch keine zusätzlichen Möglichkeiten, um alternative Reaktionswege zu erleichtern. Aktuelle Fortschritte bei der Verwendung neuartiger Pinzettenliganden haben interessante Möglichkeiten für die kooperative Katalyse eröffnet. Die Chemie von Pyridin abgeleiteter neutraler Liganden mit einem zentralen Stickstoffdonor wird vorgestellt. Dabei liegt ein besonderer Fokus auf Situationen, in denen derartige Liganden am Reaktionsgeschehen teilnehmen und folglich ein Potenzial für metallvermittelte organische Umsetzungen aufweisen. Diese Übersicht soll ein Anreiz sein, solche partizipierenden Liganden und deren Metallkomplexe in alte und neue homogenkatalysierte Umsetzungen aufzunehmen.*

## 1. Einführung

Kooperative Katalysen, also solche Katalysereaktionen, bei denen Ligandfragmente aktiv am Geschehen teilnehmen, sind in biologischen Systemen allgegenwärtig.<sup>[1]</sup> Dieses Prinzip gilt bei vielen anscheinend voneinander unabhängigen Funktionalitäten, wobei das Proteingerüst oder Cofaktoren in der Nähe des aktiven Zentrums die Umsetzung des Substrats erleichtern. So beruhen etwa die Wirkungsweisen des Enzyms Galactose-Oxidase<sup>[2]</sup> und der Hydrogenasen<sup>[3]</sup> wahrscheinlich (mindestens teilweise) auf kooperativen Einflüssen durch die Ligandsphäre in der Nähe des aktiven Metallzentrums.

Anders als bei kooperativen mehrkernigen Systemen für selektive Umsetzungen (nach Vorbildern aus der Natur) steckt das Design von kooperativen Ligandsystemen noch in den Kinderschuhen, besonders mit Blick auf Anwendungen

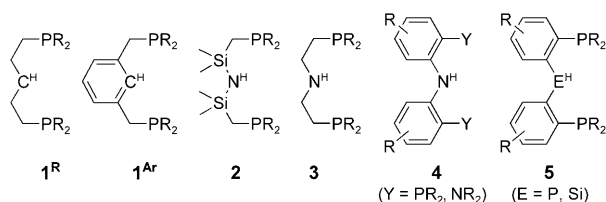
in der (anorganischen) Synthesechemie und in der homogenen Katalyse mit Metallverbindungen. Erst vor kurzem wurde erkannt, dass das gezielte Design anpassungsfähiger, kooperativer Ligandgerüste ein vielversprechender Ansatz für die selektive Umsetzung von Substraten sowie das

Entdecken neuartiger Reaktivitäten und bislang unbekannter Reaktionen sein könnte. Redoxaktiven Liganden, etwa auf der Basis von Chinonen, Dithiolenen und  $\alpha$ -Diimininen,<sup>[4]</sup> wurde beispielsweise viel Aufmerksamkeit gewidmet. Noch neuer, und für Katalyseanwendungen extrem nützlich, sind Kombinationen aus Metallzentren und Liganden mit intramolekularen Säure- oder Basefunktionen als kooperativ wirkenden Gruppen, ähnlich wie beim aktiven Zentrum der Hydrogenase.<sup>[4]</sup> Eine über den Ligand vermittelte Reaktivität ist besonders für Hydrierungen und ähnliche Reaktionen interessant, bei denen heterolytische  $H_2$ -Aktivierungen als Schlüsselschritte auftreten. Bei den meisten dieser kooperativen Katalysatorsysteme sind funktionelle Gruppen vorhanden, die reversibel zwischen Alkohol- und Ketongruppe<sup>[5]</sup> oder zwischen Amin- und Amidgruppe wechseln.<sup>[6]</sup> Beeindruckende Aktivitäten sowie Einblicke in die Mechanismen wurden für einige dieser molekularen Systeme nach biologischem Vorbild sowie für viele Substrattypen erhalten, wobei auch Systeme mit selbstkomplementären Monophosphorliganden untersucht wurden.<sup>[7,8]</sup> Diese Entwicklungen könnten die Möglichkeiten üblicher metallkatalysierter Reaktionen erweitern.

Bei vielen homogenkatalytischen Anwendungen, besonders mit Komplexen später Übergangsmetalle, haben Phos-

[\*] Dr. Ir. J. I. van der Vlugt, Prof. Dr. J. N. H. Reek  
Supramolecular & Homogeneous Catalysis Group  
Van't Hoff Institute for Molecular Sciences  
University of Amsterdam  
Nieuwe Achtergracht 166, 1018 WV Amsterdam (Niederlande)  
Fax: (+31) 20-525-5604  
E-Mail: j.i.vandervlugt@uva.nl  
Homepage: <http://www.science.uva.nl/research/imc/HomKat>

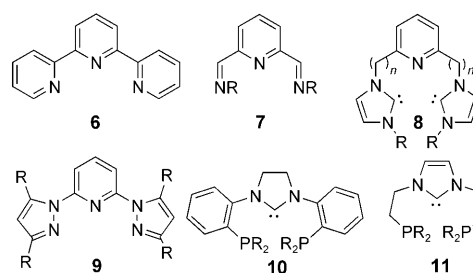
phorliganden große Fortschritte ermöglicht. Neben den gut bekannten zweizähligen Diphosphorgerüsten haben sich dreizählige Gerüste als nützliche Liganden erwiesen, die Metallzentren selektiv koordinieren. Mehrere Hybridsysteme, die verschiedene Heteroatome als Donoren enthalten, sind verfügbar. Viele der sperrigen dreizähligen Pinzettenliganden mit Phosphordonororen, die in der Koordinationschemie und in der metallorganischen Chemie der letzten Jahrzehnte verwendet wurden,<sup>[9]</sup> beruhen auf formal monoanionischen Gerüsten.<sup>[10]</sup> Die Robustheit, Aktivität und Variabilität dieser Pinzettenliganden und ihrer Metallkomplexe hat zu einem zunehmenden Interesse in der Katalyse, bei der Entwicklung von molekularen Funktionseinheiten und bei weichen Materialien geführt.<sup>[11]</sup> Zu den typischen Ligandgerüsten zählen die Verbindungen **1–5** (Abbildung 1).<sup>[12–21]</sup>



**Abbildung 1.** Allgemeine Strukturen repräsentativer monoanionischer Pinzettenligand-Gerüste **1–5** (Deprotonierung an C<sup>H</sup>, N<sup>H</sup> oder E<sup>H</sup>).

Die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet dieser nicht-partizipierenden monoanionischen dreizähligen Ligandsysteme, besonders solcher, die eine zentrale Amidogruppe aufweisen, sind in Übersichten zusammengefasst worden.<sup>[10,22]</sup>

Formal neutrale dreizählige Liganden haben in den letzten Jahrzehnten großes Interesse erfahren. Diese Liganden sind in ihrem Verhalten komplementär zu den monoanionischen Derivaten, wenn man beispielsweise niedervalente Metallzentren (z. B. Rh<sup>I</sup> oder Ir<sup>I</sup>) betrachtet, oder wenn koordinativ ungesättigte dikationische Komplexe (wie Pt<sup>II</sup>-Komplexe) das Synthesziel sind. Diese Ligandklasse reicht vom allgegenwärtigen 2,2',6',2''-Terpyridin<sup>[23]</sup> (tpy, **6** in Abbildung 2) bis zu Bis(imino)pyridinen **7**, die zur Untersuchung von Alkenpolymerisationen mit späten Übergangsmetallen



**Abbildung 2.** Einige bekannte und neuere dreizählige Ligandgerüste **6–11**.

verwendet wurden,<sup>[24]</sup> sowie ähnlichen Pyridinderivaten wie **8**<sup>[25]</sup> und **9**.<sup>[26]</sup> Andere neutrale dreizählige Ligandgerüste, darunter die Strukturen **10**<sup>[27]</sup> und **11**,<sup>[28]</sup> wurden ebenfalls entwickelt, bislang wurde der Anwendung dieser Verbindungen in der Katalyse allerdings nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Mit Ausnahme der signifikant redoxaktiven Systeme **6** und **7** wirkt keiner dieser neutralen Liganden bei katalytischen Umwandlungen nennenswert kooperativ.

Die Einführung von Phosphordonororen liefert schließlich einzigartige Möglichkeiten für die modulare Synthese sowie für die Feineinstellung der elektronischen und sterischen Eigenschaften. Kürzlich wurden neutrale dreizählige Liganden auf Basis des aromatischen 2,6-Lutidins und seiner Analoga entwickelt.<sup>[29,30]</sup> Eine besondere Eigenschaft dieser Systeme ist die Leichtigkeit, mit der die Methylengruppen zwischen Aren und Phosphorzentrum deprotoniert werden, sodass die Liganden eindeutig als „aktiv“ einzustufen sind.<sup>[31]</sup> Das Ziel dieses Kurzaufsatzes ist es, einen Überblick über das interessante Verhalten und das Potenzial dieser Liganden zu geben. Dabei liegt ein besonderer Schwerpunkt auf den kooperativen Einflüssen und den Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse. Die Wirkungsweise und die Reaktionstypen, die mithilfe derartiger Ligand-Metall-Wechselwirkungen zugänglich werden, unterscheiden sich beträchtlich von denjenigen in bekannten Systemen, die zwischen Säure- und Basemodus hin- und herschalten.<sup>[5,6]</sup> Wir werden zunächst die unterschiedlichen Gerüste von neutralen dreizähligen Liganden mit einem zentralen Stickstoffatom vorstellen. Danach werden die wichtigsten Fortschritte geschildert, die mit Übergangsmetallkomplexen der Gruppen 7–10 erzielt wurden.



Jarl Ivar van der Vlugt promovierte 2003 in der Gruppe von Prof. Dieter Vogt an der Technischen Universität Eindhoven (TU/e) und verbrachte dann Postdoktoranden-Aufenthalte bei Prof. Tom Rauchfuss (UIUC) und Prof. Franc Meyer (Göttingen; als Alexander-von-Humboldt-Stipendiat). 2007 erhielt er zum Aufbau einer eigenen Forschungsgruppe an der TU/e ein NWO-CW-VENI-Innovationsstipendium. Seine derzeitige Position als Assistenzprofessor für supramolekulare und homogene Katalyse an der Universität Amsterdam (UvA) nahm er 2008 ein. Er interessiert sich für die Aktivierung kleiner Moleküle, Hydroaminierungen, bioanorganische Modellsysteme, nachhaltige Chemie und kooperative Katalyse.

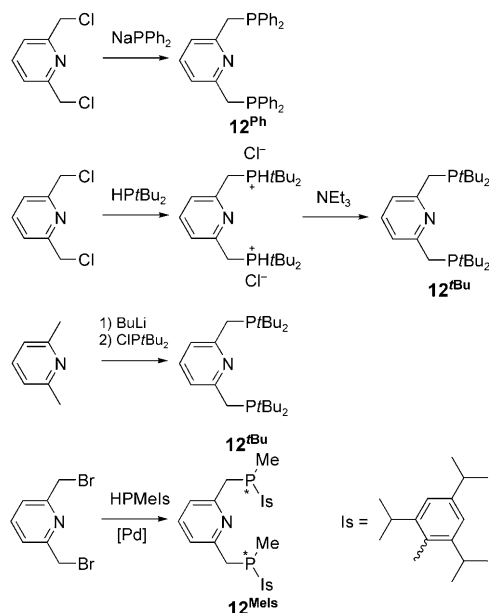


Joost Reek promovierte 1996 an der Universität Nijmegen auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie. Nach einem Postdoktorat an der Universität Sidney ging er 1998 als Lecturer an die Universität Amsterdam in die Gruppe von Prof. van Leeuwen. Seit 2006 hat er den Lehrstuhl für supramolekulare Katalyse an der UvA inne. 2005 wurde er zum Mitglied der Young Academy der Königlich-Niederländischen Akademie der Wissenschaften (KNAW) gewählt. Seine Forschungsinteressen umfassen Übergangsmetallkatalyse, supramolekulare Chemie und Katalyse, biomimetische Katalyse und Anwendungen im Bereich grüne Energie.

## 2. Synthese

### 2.1. Diphosphan-Pyridin-Systeme

Bei der Synthese von dreizähligen Liganden mit zentralem Pyridinring wurden drei Routen beschritten. Die direkte nucleophile Substitution von 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin durch Natriumdiphenylphosphid führt zu dem entsprechenden PNP<sup>Ph</sup>-System (**12<sup>Ph</sup>**, Schema 1), das das erste Derivat

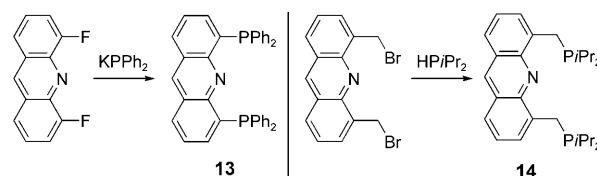


**Schema 1.** Synthese der PNP-Liganden **12<sup>R</sup>** aus einfach verfügbaren Ausgangsmaterialien.

dieser Ligandklasse war.<sup>[29]</sup> Die Umsetzung eines sekundären Phosphans mit 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin, gefolgt von selektiver Deprotonierung durch Triethylamin, wurde erstmals bei der Synthese des *tert*-Butyl-Analogons **12<sup>tBu</sup>** durch Milstein und Mitarbeitern beschrieben; diese Methode umgeht Probleme, die bei Umsetzungen mit instabilen Phosphiden auftreten können.<sup>[32]</sup> Rieger und Mitarbeiter erhielten durch Verwendung derselben Syntheseroute die Phenyl-, Toly- und Mesityl-substituierten PNP<sup>Ar</sup>-Liganden.<sup>[33]</sup> Kawatsure und Hartwig beschrieben die selektive Lithiierung von 2,6-Lutidin (2,6-Dimethylpyridin) und die nachfolgende Reaktion mit Chlorphosphanen, die ebenfalls zum *tert*-Butyl-Analogon **12<sup>tBu</sup>** führte.<sup>[34]</sup> Die Ausbeute dieser Reaktion war etwas geringer als bei der zweistufigen Umsetzung unter Verwendung sekundärer Phosphane, aber die Reagentien sind einfacher verfügbar und billiger. Scriban und Glueck berichteten kürzlich über eine Platin-katalysierte asymmetrische Phosphanierung von 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin mit PHMels (Is = 2,4,6-Triisopropylphenyl) zur Herstellung des P-stereogenen Diphosphans **12<sup>Mels</sup>** mit Enantiomerenüberschüssen bis 72 % *ee*.<sup>[35]</sup> Studien zur Koordinationschemie dieser chiralen PNP-Derivate oder zu ihrer Anwendung in stöchiometrischen oder katalytischen Reaktionen stehen noch aus.

In einer mühsamen vierstufigen Synthese stellten Haenel und Mitarbeiter ausgehend von 2-Amino-3-fluorbenzoesäure

und 2-Fluoriodbenzol den Liganden **13** mit einem starren Acridingerüst her, dessen Komplexe nicht die für Komplexe mit PNP<sup>R</sup>-Liganden sonst üblichen Falt- und Twist-Bewegungen eingehen.<sup>[36]</sup> Gunanathan und Milstein synthetisierten den strukturell ähnlichen, aber flexibleren Liganden **14** (Schema 2) ausgehend von 4,5-Bis(bromomethyl)acridin, das in einem Schritt aus Brommethyl(methyl)ether durch Umsetzung mit dem sekundären Phosphan HPiPr<sub>2</sub> in guten Ausbeuten erhältlich ist.<sup>[37]</sup>

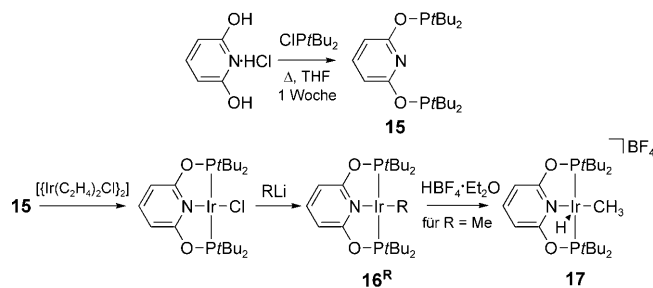


**Schema 2.** Synthese der Liganden **13** (abschließender Schritt) und **14** mit Acridingerüst.

### 2.2. Andere Phosphor-Pyridin-Systeme

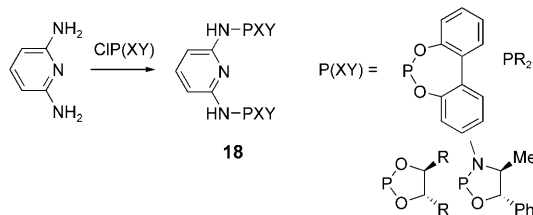
Neben CH<sub>2</sub>-Gruppen können auch andere Gruppen (oder Atome) den Pyridinring mit dem peripheren Donor (z.B. einer Phosphanylgruppe) verbinden. Das Pyridin-Analogon **15** von Brookharts POCOP<sup>R</sup>-Ligand,<sup>[38]</sup> das zwei Phosphinitgruppen aufweist und aus dem Hydrochlorid des Diols hergestellt wurde, konnte kürzlich von derselben Gruppe synthetisiert werden.<sup>[39]</sup> Bislang wurde nur das *tert*-Butyl-Analogon beschrieben. Der entsprechende Iridium(I)-Chlorokomplex konnte einfach zum Methyl- oder Phenylkomplex **16<sup>Me</sup>** umgesetzt werden. Überraschenderweise lässt sich **16<sup>Me</sup>** mit starken Säuren glatt protonieren, wobei die ungewöhnliche fünffach koordinierte kationische Iridium(III)-Alkylhydrid-Spezies **17** entsteht (Schema 3).

Das von Pyridin abgeleitete Bis(dipyrrrolylphosphan)-Analogon von Milsteins PCP<sup>pyrr</sup>-π-Akzeptor-Verbindung<sup>[40]</sup> wurde bislang nicht hergestellt. Dies ist ein unglücklicher Umstand, denn diese Verbindung ist ein außergewöhnlicher Diphosphan-Pinzettenligand, dessen extrem elektronenarme P-Atome zu einer bemerkenswerten Reaktivität führen. Die Einführung von Heteroatomen in das Gerüst des PNP-Systems wurde auch von Kirchner und Mitarbeitern untersucht, die dreizählige Liganden **18** mit einem 2,6-Diaminopyridin-Gerüst herstellten.<sup>[41]</sup> Die NH-Brücken ermöglichen die Verwendung vieler verschiedener Substitutionsmuster am



**Schema 3.** Synthese des PONOP-Liganden **15** und des kationischen Iridium(III)-Alkylhydridokomplexes **17**.

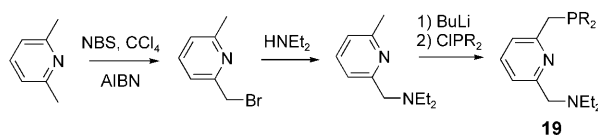
Phosphordonor, darunter Diole und Aminoalkohole, sodass die elektronischen Eigenschaften der dreizähligen Liganden in einem modularen Ansatz variiert werden können (Schema 4).



**Schema 4.** In die neutralen PNP-Liganden **18** mit 2,6-Diaminopyridin-Gerüst lassen sich auf vielseitige Weise (chirale) Phosphorseitengruppen einführen, z. B. in Bis(phosphoramidito)pyridinen.

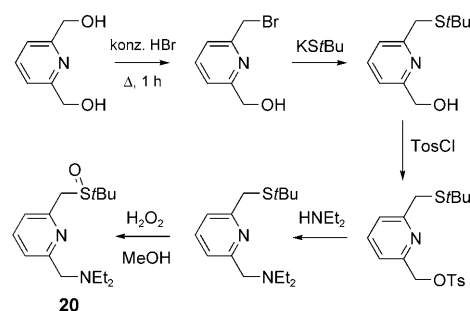
Es gibt Beispiele für Ligandengerüste auf Lutidinbasis mit weniger üblichen Donorgruppen wie Phosphaalkene, Phosphole und Phosphinine, in denen die elektronischen Eigenschaften der PNP-Liganden über einen breiten Bereich variieren. Wir diskutieren diese hier nicht im Detail, sondern verweisen auf die einschlägige Literatur.<sup>[42–45]</sup> Die Oxide, Sulfide und Phosphoranime der Ligandstruktur **12<sup>R</sup>** sind bereits gelegentlich angewendet worden, sie hier zu besprechen ginge aber über den Rahmen eines Kurzaufsatzes hinaus.<sup>[46]</sup> Liganden, die eine direkte Bindung zwischen dem Pyridinring und den Phosphoratomen aufweisen, ähneln den Phosphoranminen; diese Liganden wurden modifiziert und in Form der Oxo-, Sulfido- und Imido-Analoga als dreizählige Chelatliganden verwendet.<sup>[47]</sup>

Einige Hybrid- oder gemischte Systeme mit Lutidingerüst wurden ebenfalls hergestellt. Darunter sind die bemerkenswerten Liganden **19** und **20**, die je eine Diethylamino-Seitengruppe aufweisen. Die Verbindung **19** enthält noch einen PR<sub>2</sub>-Donor als Seitenkette (Schema 5),<sup>[31]</sup> und in **20** wurde diese Gruppe durch eine weniger sauerstoffempfindliche *tert*-Butylsulfoxid-Einheit ersetzt (Schema 6).<sup>[48]</sup>



**Schema 5.** Synthese der partizipierenden Hybridliganden **19**.

Die Synthese dieser gemischten Donorsysteme auf Lutidinbasis ist etwas aufwändiger als für die entsprechenden symmetrischen Diphosphanderivate: So wird **20** aus 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin in einer fünfstufigen Synthese hergestellt, zu der eine Monobromierung mit HBr gefolgt von der Reaktion mit K<sup>t</sup>Bu gehört, wobei die Thioethergruppe entsteht (Schema 6). Die Tosylierung der verbleibenden Hydroxygruppe ermöglicht die Einführung der Diethylamino-Gruppe. Zum Schluss wird der Thioether selektiv mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidiert, um **20** zu erhalten.



**Schema 6.** Synthese des gemischten Liganden **20** mit Lutidingerüst, der *tert*-Butylsulfoxido- und Diethylamino-Seitengruppen enthält.

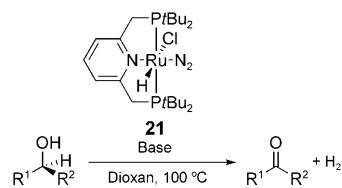
In Komplexen des Liganden **20** wird die Methylengruppe neben der Sulfoxidgruppe einfach und selektiv mit Base deprotoniert, wobei eine stark delokalisierte negative Ladung entsteht, die die Reprotonierung des Liganden schwierig macht. Aus den Ergebnissen erster koordinationschemischer Untersuchungen wurde geschlossen, dass der Ligand ein schwächerer  $\sigma$ -Donor als das PNP-Analogon ist. IR-Spektren und Kristallstrukturuntersuchungen bestätigten, dass die Sulfoxidgruppe lediglich über das Schwefelatom koordiniert.

### 3. Ruthenium

#### 3.1. Kooperative Katalyse

Die einfache Deprotonierung des PNP-Rückgrats an einer der Methylenbrücken unter Desaromatisierung des Pyridinrings ist von Bedeutung für die Herstellung kooperativer Katalysatoren. Derartige Reaktionen sind mit den strukturell ähnlichen PCP-Liganden nicht möglich, da deren aromatischer Ring weniger leicht desaromatisiert wird.<sup>[49]</sup> Die Bedeutung dieses aktiven Hin- und Herschaltens des PNP-Gerüsts zwischen unterschiedlich geladenen Zuständen für die kooperative Katalyse ist lange Zeit unterschätzt worden;<sup>[50]</sup> tatsächlich wurde es erst vor wenigen Jahren als potenziell nützlich und nicht mehr als unbequemer Nebeneffekt beim Einsatz dieser Liganden eingestuft.

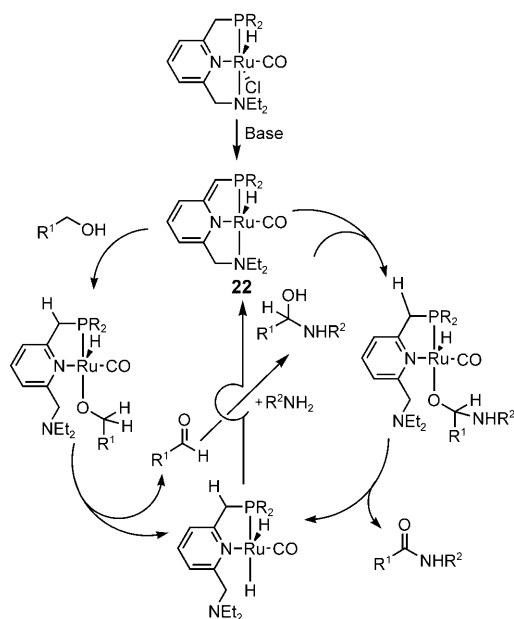
Frühe Anwendungen von Komplexen mit dem partizipierenden Ligand **12<sup>bu</sup>** konzentrierten sich auf die akzeptorfreie Ruthenium-katalysierte Dehydrierung von Alkoholen zu Ketonen mit dem Komplex **21** (Schema 7).<sup>[51]</sup> Zu dieser Zeit wurde nicht klar formuliert, dass eine Form des Komplexes an der Katalyse beteiligt sein könnte, in der das Ligandengerüst **12** in desaromatisierter Form vorliegt. Die Molekülstruktur eines Rutheniumkomplexes mit dem Liganden **12<sup>Pr</sup>** in desaromatisierter Form wurde kürzlich bestimmt.<sup>[52]</sup>



**Schema 7.** Akzeptorfreie Dehydrierung von Alkoholen mit dem nicht desaromatisierten Komplex **21**.



In weiteren Forschungsarbeiten kam hauptsächlich der gemischte PNN-Ligand **19** zum Einsatz. Dieser Ligand wurde für einige beispiellose Reaktionen verwendet, bei denen speziell die Sequenz aus Desaromatisierung und Reprotonierung des Ligandgerüsts genutzt wurde. Die hemilabile<sup>[53]</sup> Koordination der Amingruppe erwies sich ebenfalls als bedeutsam für erfolgreiche Anwendungen. Es wurde postuliert, dass das hemilabile Diethylamino-Fragment als Schalter wirkt, der eine freie Koordinationsstelle erzeugt, die produktive Katalysezyklen am Rutheniumzentrum zulässt. Die erste Anwendung einer Desaromatisierung/Reprotonierung war die hocheffiziente akzeptorfreie Dehydrierung von Alkoholen mit dem Rutheniumkatalysator **22**, bei dem das Metallzentrum und der desaromatisierte Ligand so kooperieren, dass primäre Alkohole zu Estern<sup>[31]</sup> und sekundäre Alkohole zu Ketonen umgesetzt werden, wobei Wasserstoff entsteht.<sup>[54]</sup> Die umgekehrte Reaktion – die katalytische Hydrierung von nichtaktivierten Estern zu Alkoholen – wurde ebenfalls beschrieben.<sup>[52]</sup> Am bemerkenswertesten war die Beobachtung, dass mit dem Rutheniumkomplex **22** auch einfache Alkohole und Amine zu Amiden gekuppelt werden können, wobei ebenfalls Wasserstoff entsteht.<sup>[55]</sup> Der postulierte Katalysezyklus ist in Schema 8 gezeigt.

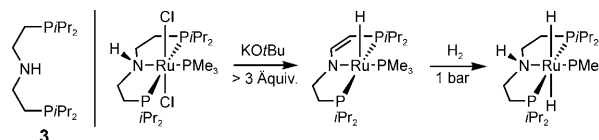


**Schema 8.** Postulierter Katalysezyklus für die direkte dehydrierende Kupplung von Alkoholen und Aminen mit dem Komplex **22** unter Desaromatisierung und Reprotonierung.

Es ist essenziell, dass das entstehende Halbamin am Ruthenium(II)-Zentrum koordiniert bleibt und dehydriert wird, da dieser Mechanismus die unerwünschte Dehydratisierung dieses Intermediats verhindert, die das entsprechende Imin liefert (oder nach anschließender Hydrierung das sekundäre Amin). Die Verwendung des PNP<sup>Bu</sup>-Stammliganden anstelle des hemilabil koordinierenden PNN-Derivats führt zu einer deutlich geringeren Aktivität. Die Alkoholgruppe konnte koordinieren, was durch die Dissoziation einer der

Phosphaneinheiten ermöglicht wurde, aber diese starke Donorgruppe lagert sich zu schnell wieder an, um zu einer effizienten Katalyse zu führen. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits bei der Dehydrierung von Alkoholen zu Estern gemacht.<sup>[31]</sup>

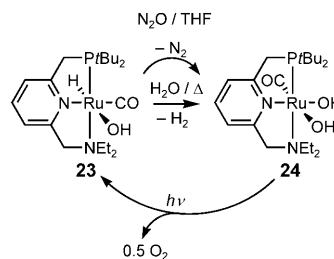
Kürzlich beschrieben Schneider und Mitarbeiter ein ähnliches Verhalten bei dem (unter stark basischen Bedingungen vorliegenden) Monoanion des aliphatischen PNP-Liganden **3**, das bei weiterem Zusatz von Base in ein ungesättigtes Ligandgerüst übergeht (Schema 9).<sup>[56]</sup> Dies führt zu



**Schema 9.** Kooperatives Verhalten des aliphatischen PNP-Rückgrats **3** in einem Rutheniumkomplex.

kooperativem Verhalten bei der Ruthenium-katalysierten Dehydrierung von Ammoniak-Boran, die schon in Gegenwart geringer Katalysatormengen mit hohen Aktivitäten verläuft.

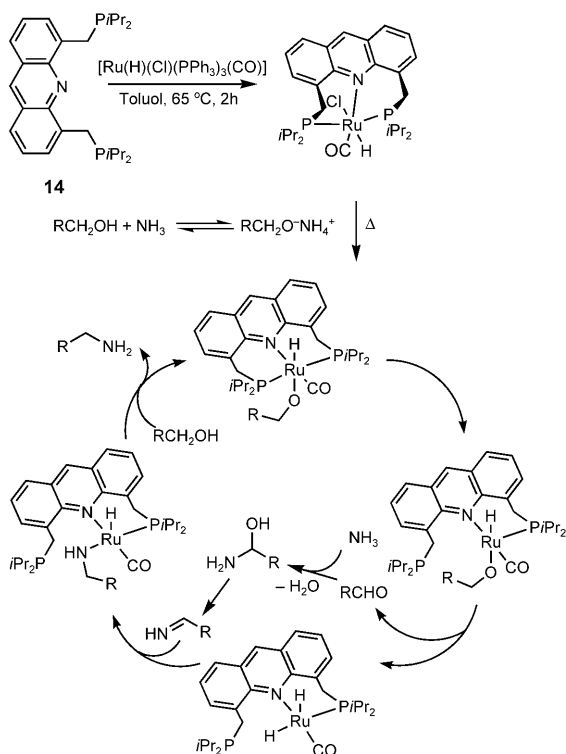
Milstein und Mitarbeiter beschrieben kürzlich, dass auf ähnliche Weise wie aliphatische Alkohole auch Wasser unter Verwendung des Rutheniumkomplexes **22** aktiviert werden kann.<sup>[57]</sup> Die Reaktion von **22** mit Wasser (oder isotonenmarkierten Derivaten) führte zur Reprotonierung des PNP-Rückgrats, wobei der Rutheniumkomplex **23** in guten Ausbeuten entstand (Schema 10). Diese Ergebnisse sowie die



**Schema 10.** Aktivierung von Wasser oder Transfer von Sauerstoffatomen unter Verwendung von **23** und anschließende Photolyse des Bis(hydroxo)ruthenium-Komplexes **24** zur Herstellung von O<sub>2</sub>.

Aktivität des Systems hinsichtlich der Spaltung von Wasser über das Intermediat **24** wurden kürzlich diskutiert und werden hier daher nicht beschrieben.<sup>[58]</sup> Im Unterschied zu anderen Studien, bei denen **22** verwendet wurde, wurde allerdings nicht erwähnt, dass für die Wasserspaltung ein hemilabil koordinierender Ligand nötig ist. Dies wirft die Frage auf, ob auch andere partizipierende, meridional koordinierende Liganden – etwa **12<sup>R</sup>** oder **20** – ähnliche Reaktionen erleichtern könnten.

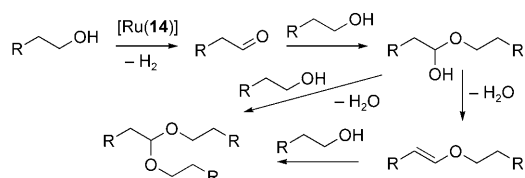
Der Ligand **14** wurde kürzlich für die direkte Umwandlung von Alkoholen in Amine verwendet (Schema 11).<sup>[59]</sup> Nachteile des gegenwärtigen Verfahrens, bei dem NH<sub>3</sub> als Substrat verwendet werden kann, sind die hohen Tempera-



**Schema 11.** Der ursprünglich vorgeschlagene Mechanismus für die rutheniumkatalysierte Bildung primärer Amine aus Alkoholen und Ammoniak unter Verwendung des Acridin-PNP-Liganden **14** geht von einer hemilabilen Koordination der Phosphandonoren aus.<sup>[59]</sup>

turen (bis 135 °C), die langen Reaktionszeiten sowie moderate Selektivitäten für das primäre Amin (bei Umsetzungen mit aliphatischen Alkoholen). Der ursprünglich postulierte Katalysemechanismus (Schema 11) ähnelt dem der dehydrierenden Kupplung von Alkoholen und Aminen, weist aber zwei entscheidende Unterschiede auf. Hier ist keine hemilabile Amingruppe verfügbar, und es ist auch kein Lutidinergüst vorhanden, sodass keine leichte Desaromatisierung wie bei **12<sup>Bu</sup>** auftreten kann. Die beobachtete Selektivität für das primäre Amin resultiert (teilweise) aus der Verwendung des Diphosphanliganden, der vermutlich deutlich weniger hemilabil ist und daher die Dehydratisierung des intermediären Halbaminals zu dem Imin ermöglicht, das anschließend hydriert wird. Zunächst ging man davon aus, dass ein Phosphanarm vom Rutheniumzentrum abdissoziieren muss, um eine Koordinationsstelle freizumachen. Eine überraschende Beteiligung des Acridinrückgrats, das leicht nucleophile Additionen eingeht, kann aber mit dem momentanen Wissensstand nicht ausgeschlossen werden.

Die direkte dehydrierende Kupplung von Alkoholen zu Acetalen (unter neutralen Bedingungen) oder zu Estern (bei pH > 7) wurde anschließend mit dem Katalysator [Ru(**14**)(H)(CO)(Cl)] beschrieben (Schema 12);<sup>[60]</sup> der Komplex **22** war bei derselben Reaktion hingegen inaktiv. Zwar gibt es bis heute keinen eindeutigen Beleg, doch es wurde darüber spekuliert, dass der Ligand **14** – und besonders das Acridingerüst – an der Katalyse teilnehmen könnten. Das Acridin-Stickstoffatom könnte als hemilabiler Donor (län-



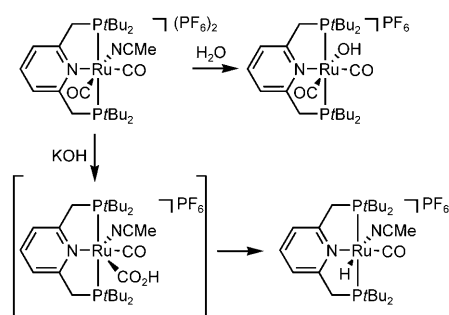
**Schema 12.** Katalytische Bildung von Acetalen durch dehydrierende Kupplung von Alkoholen mit einem [Ru(**14**)]-Komplex.

gere Ru-N-Bindung als im ähnlichen Komplex **21**) wirken und somit auch die intramolekulare nucleophile Addition (oder Übertragung) eines Protons vom Metallzentrum auf die 9-Position des Acridin-Fragments erleichtern. DFT-Studien deuten an, dass diese 9-Position genau über dem Rutheniumzentrum positioniert ist, sodass der Prozess leicht ablaufen könnte. Die Folge wäre eine Desaromatisierung des Acridinsystems,<sup>[36]</sup> die dieses als ein neues partizipierendes Ligandgerüst ausweisen würde. Alternativ könnte das Acridin-Stickstoffatom die Funktion einer internen Base ausüben. Eine derartige günstige Wechselwirkung würde von einem großen Diederwinkel von ca. 168° zwischen der P-Ru-P- und der Ru-N-Acridin-Ebene – und der folglich stark gebogenen Struktur – erleichtert werden. Die Ru-N-Bindung, die im Vergleich zu derjenigen in **22** lang ist, ist ein Hinweis dafür, dass das Acridinfragment schwach gebunden ist. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die desaromatisierte Struktur auch in Lösung vorliegt, allerdings sind noch weitere Experimente nötig, um diesen neuartigen kooperativen Ligandeneffekt zu verifizieren.

### 3.2. Weitere Reaktionen mit Rutheniumkomplexen

Van Koten und Mitarbeiter zeigten, dass die dehydratisierende Kupplung von funktionalisierten Diolen mit Anilinen in Gegenwart von Komplexen von **12<sup>Ph</sup>** die entsprechenden *N*-(ω-Hydroxyalkyl)aniline sowie Arylpiperazine in moderaten Ausbeuten ergibt.<sup>[61]</sup> Dieses Resultat ähnelt den Ergebnissen von Milstein und Mitarbeitern für analoge Rutheniumkomplexe.<sup>[55]</sup>

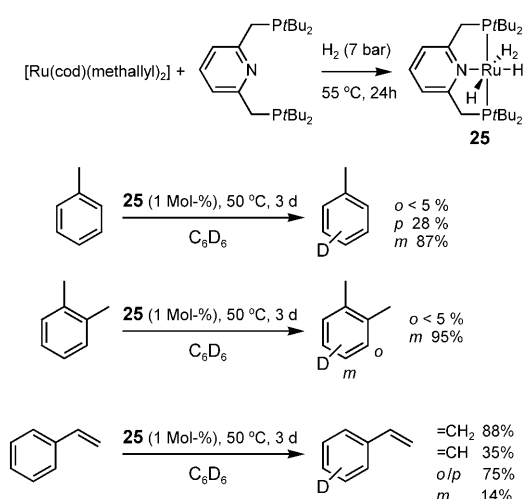
Gibson et al. berichteten im Jahr 2004 davon unabhängig über die Bildung einiger Rutheniumkomplexe mit **12<sup>Bu</sup>** (Schema 13)<sup>[62]</sup> und deren erstmalige Anwendung bei der akzeptorfreien Dehydrierung von Alkoholen, was praktisch



**Schema 13.** Reaktivität eines Rutheniumkomplexes mit dem Ligand **12<sup>Bu</sup>** gegenüber H<sub>2</sub>O und KOH.

zeitgleich auch von Milstein und Mitarbeitern beschrieben wurde.<sup>[51]</sup> In der zuerst genannten Arbeit wurde neben anderen interessanten Verbindungen auch eine Ru-OH-Spezies diskutiert, die durch die Deprotonierung eines schwer fassbaren intermediären Aqua-Komplexes entsteht. Auf eine mögliche Beteiligung des PNP-Rückgrats bei den Reaktionen wurde nicht hingewiesen. In Anbetracht der kürzlich entdeckten Reaktionen verwandter Rutheniumkomplexe mit Wasser könnte sich ein zweiter Blick auf diese Studien lohnen.

Leitner und Mitarbeiter synthetisierten ausgehend von einer Rutheniumvorstufe und dem Ligand **12<sup>bu</sup>** den nichtklassischen Hydridkomplex **25** und beschrieben dessen Potenzial beim H-D-Austausch (Schema 14).<sup>[63]</sup> Ein reversibler



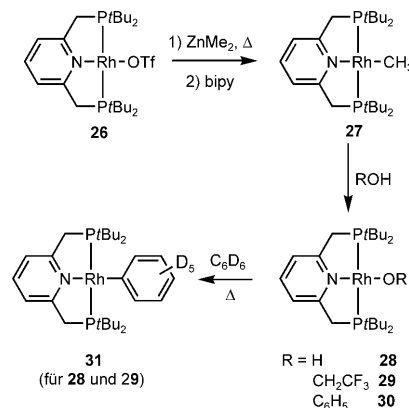
**Schema 14.** Bildung des Rutheniumkomplexes **25** mit einem nichtklassischen Hydrid und dem Ligand **12<sup>bu</sup>** sowie katalytischer H-D-Austausch in Toluol, o-Xylol und Styrol.

Austausch des H<sub>2</sub>-Liganden gegen N<sub>2</sub> wurde festgestellt, und dies wurde als Ausgangspunkt für eine theoretische Untersuchung genutzt, die klären sollte, ob sich **25** als Katalysator zur Reduktion von N<sub>2</sub> eignen könnte.<sup>[64]</sup> Noch bemerkenswerter ist, dass ein schneller H-D-Austausch auftrat, wenn **25** mit [D<sub>8</sub>]Toluol umgesetzt wurde, wobei der Austausch an den sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen stark bevorzugt abläuft. Die Deuterierung trat zuerst an den *para*-CH-Einheiten sowie an den CH<sub>2</sub>-Brücken auf und übertrug sich im Weiteren dann auch auf die Hydridliganden und die *tert*-Butyl-Fragmente. Ähnliche Beobachtungen wurden gemacht, wenn D<sub>2</sub> während der Synthese von **25** anwesend war. Daraus wurde geschlossen, dass die selektive Bildung von [D<sub>4</sub>]-**25** nicht bevorzugt ist, da diese zu repulsiven H-D-Wechselwirkungen mit H-Atomen im Ligandengerüst führen würde.<sup>[65]</sup> Die Ergebnisse von DFT-Rechnungen legen einen Mechanismus nahe, der als Schlüsselschritt eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese aufweist, wobei die Substituenten am Ligand einen großen, sterisch bedingten dirigierenden Einfluss auf das Substitutionsmuster haben.

## 4. Metalle der 9. Gruppe

### 4.1. Rhodium

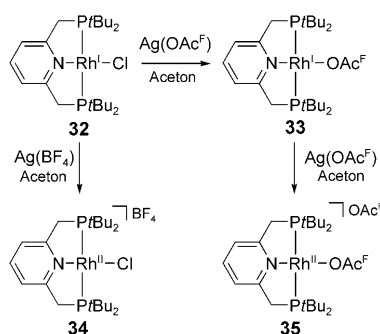
Die Gruppe von Goldberg berichtete kürzlich über die Synthese und Reaktivität der Rh(PNP<sup>bu</sup>)-Hydroxid- und -Alkoxid-Komplexe **28–30**.<sup>[66]</sup> Um die Deprotonierung der Methylengruppe und die Desaromatisierung des PNP-Liganden zu vermeiden, die nach der Zugabe von MeLi zu dem kationischen Distickstoff-Addukt [Rh(PNP<sup>bu</sup>)(N<sub>2</sub>)] OTf beobachtet wurde, wählte man eine aufwändigere Syntheseroute, die von dem Triflatkomplex **26** ausging und über den Methylkomplex **27** verlief (Schema 15).



**Schema 15.** Bildung des Rhodium(I)-Methylkomplexes **27** mit **12<sup>bu</sup>** als Ligand und Umsetzung mit Wasser zu **28**. Die Phenoxoverbindung **30** katalysiert den H-D-Austausch zwischen D<sub>2</sub>O und Benzol.

Die Reaktion von **27** mit wasserhaltigem C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> oder die Reaktionen der isolierten Komplexe **28** und **29** mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> führten zum Phenylkomplex **31** (allerdings nicht in reiner Form). Das Phenoxid-Derivat **30** erwies sich, auch bei Erwärmen über längere Zeit, als stabil gegen den Austausch mit Benzol. Allerdings ist **30** ein effizienter Katalysator für den H-D-Austausch zwischen D<sub>2</sub>O und Benzol. Die Methylenbrücken im Ligandengerüst sind daran in noch ungeklärter Weise beteiligt, da Deuterierungsexperimente ergaben, dass D-Atome in diese Positionen eingebaut werden. Weitere Kinetikuntersuchungen zeigten, dass die C-H-Aktivierung durch die Gegenwart von Phenol beschleunigt wird und dass der Mechanismus sich von den für Ruthenium(II)- und Iridium(III)-Systemen beschriebenen unterscheidet. Demnach verläuft die Reaktion über die Dissoziation des Phenoxidliganden.<sup>[67]</sup> Der ähnliche Acetatkomplex wies dieselbe katalytische Aktivität auf.

Neben den eleganten Arbeiten, die an Rhodium(I)-Verbindungen mit von Lutidin abgeleiteten PNP<sup>R</sup>-Liganden ausgeführt wurden, sind neuere Ergebnisse von Milstein und Mitarbeitern zur Bildung von analogen einkernigen Rhodium(II)-Komplexen von Interesse.<sup>[68]</sup> Während die Oxidation des bekannten Komplexes [RhCl(**12<sup>bu</sup>**)] (**32**) durch AgBF<sub>4</sub> direkt **34** ergibt, verläuft die Reaktion mit Silbertrifluoracetat zunächst unter Bildung von Rhodium(I)-Komplex **33**, bevor die Oxidation zu **35** folgt (Schema 16). Der quadratisch-pla-



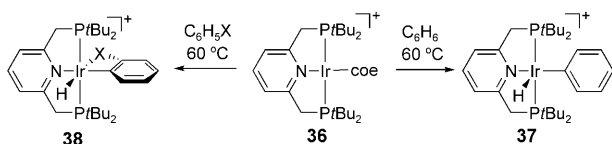
**Scheme 16.** Oxidation des Rhodium(I)-Komplexes **32** mit dem Ligand **12<sup>tu</sup>** zu Rhodium(II)-Derivaten.  $\text{OAc}^F = \text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ .

nare, paramagnetische Rhodium(II)-Einkernkomplex **34** weist im Vergleich zu **33** geringe, gleichwohl signifikante Strukturunterschiede etwa bei den Rh-P- und Rh-Cl-Bindungslängen auf, die sich auf die höhere Oxidationsstufe des Metallzentrums zurückführen lassen. Weiterhin wurde ein deutlicher Einfluss der Phosphanseitengruppen festgestellt, da analoge Rhodium(I)-PNP<sup>Pr</sup>-Verbindungen Mischungen diamagnetischer Verbindungen ergaben, was mit der geringeren sterischen Abschirmung des Rhodiumzentrums erklärt wurde. **34** und **35** reagierten nicht mit  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  und Ethen, aber NO lagerte sich glatt an diese Fragmente an, wobei ein neuer Rhodium(III)-Komplex mit gebogenem NO-Ligand entstand.

Bislang wurde der partizipierende Charakter des Ligandengerüsts **12<sup>R</sup>** in der Rhodiumchemie nicht genutzt. Dies mag teilweise an der relativ starken sterischen Abschirmung des Rhodiumzentrums durch diesen Liganden liegen.

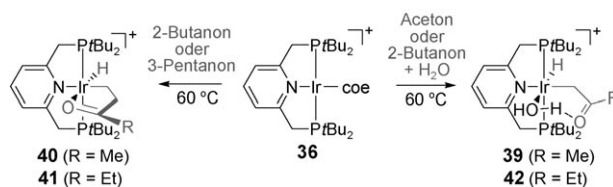
## 4.2. Iridium

Der Iridium(I)-Komplex **36** mit dem Ligand **12<sup>tu</sup>** aktiviert glatt eine C-H-Bindung von Benzol, wobei er zum quadratisch-planaren Iridium(III)-Analogon **37** reagiert.<sup>[69]</sup> Weiterhin wurde die erste selektive *ortho*-C-H-Aktivierung von Halogenarenen unter Verwendung derselben Vorstufe beschrieben (Schema 17). Während die Reaktion mit Fluorbenzol nicht regioselektiv verläuft, konnten *ortho*/*meta*/*para*-Selektivitäten von ca. 4:2:1 für Chlor- und Brombenzol im Halogenbenzol bei 50°C nachgewiesen werden. Nach dem vollständigen Umsatz von **36** und dem Erhöhen der Temperatur auf 60°C entstand **38** ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), was auf eine reversible oxidative Addition der *meta*- und *para*-aktivierten Spezies sowie auf eine dirigierende Rolle des Halogenatoms hinweist.



**Scheme 17.** *ortho*-C-H-Aktivierung von Halogenbenzolen unter Verwendung von Iridium(I)-Komplex **36** mit dem Ligand **12<sup>tu</sup>**.  $\text{coe} = \text{Cyclo-octen}$ .

Derselbe Iridiumkomplex **36** aktiviert auch selektiv C-( $\text{sp}^3$ )-H-Bindungen in Ketonen.<sup>[70]</sup> Wasser spielt bei dieser Reaktion eine bedeutende Rolle: Unter Wasserausschluss kann eine C $\beta$ -H-Bindung selektiv aktiviert werden, wie sich am Beispiel der Reaktion von 2-Butanon zu dem fünfgliedrigen Iridacyclus **40** zeigen ließ, wobei die C=O-Gruppe ebenfalls an das Iridium(III)-Zentrum koordinierte (Schema 18). Die Verwendung von 3-Pentanone führte zum analo-



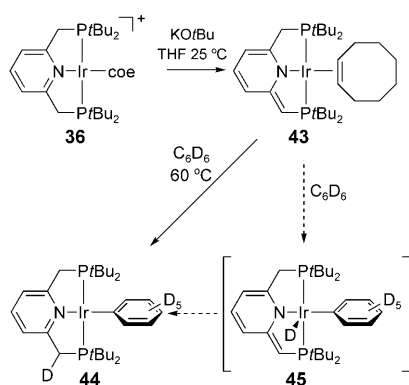
**Scheme 18.** Selektive C $\beta$ -H-Aktivierung von C( $\text{sp}^3$ )-H-Bindungen in aliphatischen Ketonen mit **36**.

gen Komplex **41**. In Gegenwart von Wasser fiel die Regioselektivität allerdings ab, und es kam zur Aktivierung der terminalen C $\alpha$ -H-Bindung mit einer Ausbeute von etwa 40%, wobei **40** als weiteres Produkt gebildet wurde. Dieses Resultat wurde anhand von spektroskopischen Daten und DFT-Rechnungen erklärt, wobei die Existenz einer Wasserstoffbrücke zwischen der Carbonylgruppe und einem Aqua-Ligand im Komplex **42** bestätigt werden konnte, die zur Bildung eines sechsgliedrigen Rings mit einem Iridium(III)-Zentrum führt. Eine ähnliche Aktivierung und Koordination wurde bei Aceton beobachtet (Schema 18). Es konnte gezeigt werden, dass die Bildung von **42** reversibel ist, da das Anlegen von Vakuum an die Mischung aus **40** und **42** und das erneute Auflösen des Produkts in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zur vollständigen Umsetzung in den Komplex **40** führte. Die Bedeutung der leichten Deprotonierung des Ligandengerüsts für diese stöchiometrischen Umsetzungen wurde nicht untersucht.

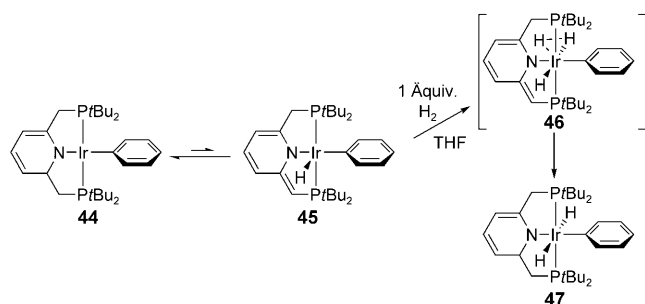
Weitere Untersuchungen mit **36** konzentrierten sich auf Reaktionen unter Beteiligung des koordinierten PNP-Liganden **12<sup>tu</sup>**.<sup>[71]</sup> Die Deprotonierung zum Iridium(I)-Komplex **43** erwies sich als nützlich, um die C-H-Aktivierung von Benzol zu erleichtern, die selektiv zu dem neutralen vierfach koordinierten Iridium(I)-Komplex **44** führt. Das denkbare Iridium(III)-Intermediat **45**, das durch die oxidative Addition von Benzol an das Metallzentrum entstehen könnte, wurde nicht nachgewiesen (Schema 19).

Um diese C-H-Aktivierung weiter zu untersuchen, wurde der Komplex **37**, das kationische Derivat von **45**, bei tiefen Temperaturen mit einem Äquivalent Base umgesetzt. Dabei entstand **45**, das sich binnen 10 Stunden bei  $-50^\circ\text{C}$  in **44** umwandelte. Die Reaktivität des desaromatisierten Rückgrats wurde weiter durch die Aktivierung von  $\text{H}_2$  mit **44** aufgezeigt, wobei ausschließlich das *trans*-Dihydrid **47** gebildet wurde. Dieses Resultat weist stark darauf hin, dass **45** ein Intermediat ist, aus dem sich nachfolgend der Diwasserstoffkomplex **46** bildet, der nicht nachgewiesen wurde. Durch heterolytische Spaltung des Wasserstoffliganden, um das Rückgrat des PNP-Liganden zu rearomatisieren, würde dann der Komplex **47** entstehen (Schema 20).





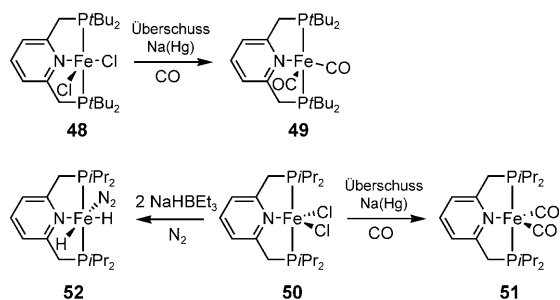
**Scheme 19.** C-H-Aktivierung von Benzol mit dem Komplex **43**. Die gepunkteten Pfeile deuten einen alternativen Reaktionsweg an; allerdings wurde das Intermediat **45** nicht nachgewiesen.



**Scheme 20.** Difunktionelle Aktivierung von Wasserstoff durch den Komplex **45**.

### 5.1. Eisen

Die Gruppen von Milstein<sup>[72]</sup> und Goldman<sup>[73]</sup> charakterisierten unabhängig voneinander die Molekülstruktur des Komplexes **48**, den man aus  $\text{FeCl}_2$  und  $\mathbf{12}^{\text{Bu}}$  erhält, wobei ihre Strukturanalysen geringe Unterschiede aufwiesen (z.B. bezüglich der Raumgruppe). Die Reduktion dieser Eisen(II)-Verbindung in einer CO-Atmosphäre ergab den Eisen(0)-Carbonylkomplex  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\mathbf{12}^{\text{Bu}})]$  (**49**).<sup>[73]</sup> Chirik und Mitarbeiter stellten bei ähnlichen Strukturuntersuchungen am Eisenkomplex **50** mit dem PNP<sup>Pr</sup>-Ligand deutliche Unterschiede in der Umgebung des Eisen(0)-Zentrums fest (Schema 21).<sup>[74]</sup> In Gegenwart des sperrigeren PNP<sup>Bu</sup>-Liganden

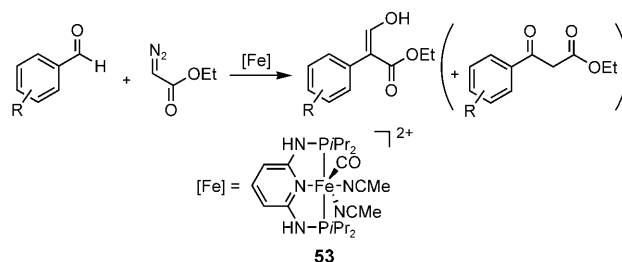


**Scheme 21.** In den Eisenkomplexen **48–52** führen unterschiedlich große Phosphanylgruppen zu feinen Strukturunterschieden.

liegt eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordination vor, wohingegen eine trigonal-bipyramidale Struktur auftritt, wenn in **51** der kleinere PNP<sup>Pr</sup>-Ligand verwendet wird. Die Reaktion von **50** mit  $\text{NaBHET}_3$  in einer Stickstoffatmosphäre führte zu dem entsprechenden Dihydrido-Distickstoff-Komplex **52**.

Bislang gibt es keine Berichte über eine Beteiligung des Ligandgerüsts **12** an Reaktionen von Eisenkomplexen, während die Zahl entsprechender Publikationen für das schwerere Ruthenium wächst (siehe Abschnitt 3).<sup>[75]</sup> Angesichts der rasch zunehmenden Bedeutung der Eisenkatalyse in der organischen Synthese ist allerdings davon auszugehen, dass die Eisenchemie schon bald viel stärker in den Fokus der Forschung rücken wird.<sup>[76]</sup>

Benito-Garagorri und Kirchner beschrieben oktaedrisch koordinierte Eisen(II)-Komplexe mit einem PNP-Liganden des Typs **18**, der ein 2,6-Diaminopyridin-Gerüst enthält. Einige ihrer Komplexe enthielten Bipyridin als Coligand, bei anderen handelte es sich um homoleptische Komplexe.<sup>[77]</sup> Diese vielfältige Koordinationschemie ist normalerweise bei Verwendung sperriger Phosphanderivate nicht zugänglich. Die Deprotonierung einer der NH-Einheiten an basischem Aluminiumoxid führte formal zu einem einfach negativ geladenen Ligandgerüst. Einige dieser Eisen(II)-Komplexe, darunter die Verbindung **53** (Schema 22), wurden zur Kupplung aromatischer Aldehyde mit Ethyldiazoacetat eingesetzt, wobei als Hauptprodukte 3-Hydroxyacrylate erhalten wurden. Die erste Koordinationssphäre um das Eisen(II)-Ion hatte dabei einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften des Katalysators.

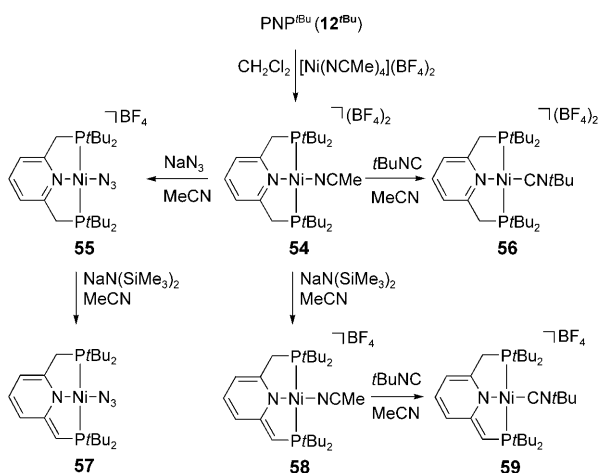


**Scheme 22.** Eisen-katalysierte Kupplung von Benzaldehyden und Ethyldiazoacetat unter Verwendung von Komplex **53**, der einen Ligand der Klasse **18** enthält.

Es bleibt abzuwarten, ob die Aminogruppe, die im Ligand **20** als Brücke vorliegt, wie die  $\text{CH}_2$ -Gruppen in analogen Liganden für die kooperative Katalyse zur Verfügung steht (wie bei Sulfonamido-Phosphoramiditen vom Metamorphos-Typ<sup>[7,8]</sup>). Somit würden sich neue Möglichkeiten für diese vielseitige Klasse dreizähliger PNP-Liganden ergeben.

### 5.2. Nickel

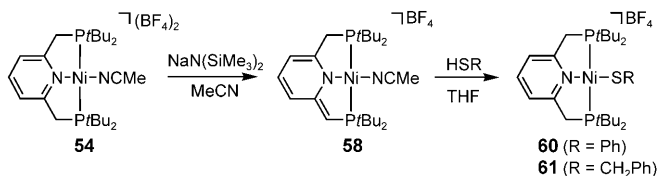
Der Komplex **54**, der einen labilen MeCN-Ligand enthält, diente als Ausgangspunkt zur Untersuchung der Eigenschaften des desaromatisierten Liganden  $\text{PN}^-\text{P}^{\text{Bu}}$  ( $\mathbf{12}^-$ ). Wie in den Komplexen **55–59** (Schema 23) wurden hierfür geeignete



**Scheme 23.** Die Synthese der Komplexe **55–59** mit dem Ligand **12<sup>BU</sup>** nutzt den partizipierenden Charakter des PNP-Ligandrückgrats.

Coliganden verwendet.<sup>[78]</sup> Abgesehen von der NMR-Spektroskopie erwies sich auch die IR-Spektroskopie als nützlich, um zu untersuchen, ob das Stickstoffatom des Heterocyclus eher als Teil eines neutralen Pyridinrings oder als monoanionisches Amid zu beschreiben ist.

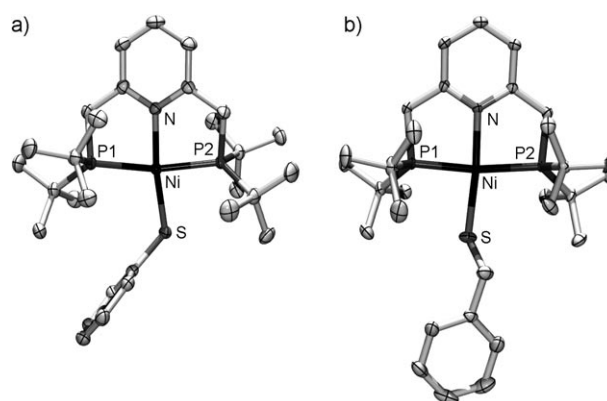
Die Verbindung **54** eröffnete – über das isolierbare, des-aromatisierte monokationische Analogon **58** – auch einen bequemen Zugang zu den monomeren Nickel-Thiolat-Spezies **60** und **61**, in denen das Thiolsubstrat zuerst das PNP-Gerüst reprotoniert, bevor die Acetonitril-Coliganden substituiert werden (Schema 24). Das Interesse an Nickelthiolat-



**Scheme 24.** Synthese der Thiolato-Nickel-Einkernkomplexe **60** und **61** mit dem Ligand **12<sup>BU</sup>**.

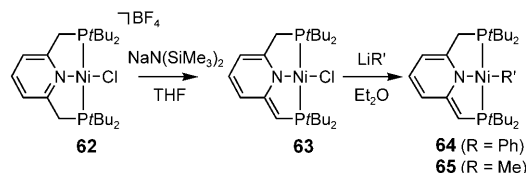
Komplexen wächst beständig, da diese möglicherweise eine wichtige Rolle in Biokatalysatoren wie NiFe-Hydrogenase spielen.<sup>[79]</sup> Bei den Verbindungen **60** und **61** handelt es sich jeweils um vierfach koordinierte Nickel-Einkernkomplexe mit einer Nickel-Thiolat-Bindung (Abbildung 3). Derartige Verbindungen sind bislang selten, und nur eine Handvoll Komplexe sind kürzlich beschrieben worden,<sup>[80]</sup> von denen die meisten – so wie **60** und **61** – quadratisch-planar umgebene Low-spin-Nickelzentren aufweisen.

Neben den Nickelthiolaten haben Nickelalkylkomplexe zunehmendes Interesse auf sich gezogen, da diese Verbindungen als Intermediate für eine Reihe von katalytischen Umsetzungen angesehen werden. Dazu zählen etwa die Hydrovinylisierung, die Heck- und die Kumada-Kupplung sowie Polymerisationen. Einblicke in die gezielte Synthese und die Einstellung der Reaktivität derartiger Alkylspezies könnten die Entwicklung aktiverer oder selektiverer Katalysatoren



**Abbildung 3.** Strukturen der Komplexationen von **60** (a) und **61** (b) im Kristall.

erleichtern. Die Deprotonierung von  $[\text{NiCl}(\text{12}^{\text{BU}})]\text{BF}_4$ <sup>[78]</sup> (**62**) führte glatt zum Komplex **63**, der mit Nucleophilen strikt über das Nickel(II)-Zentrum reagiert. Nach Zugabe von PhLi und MeLi entstanden die entsprechenden Nickelalkylspezies **64** bzw. **65** (Schema 25).

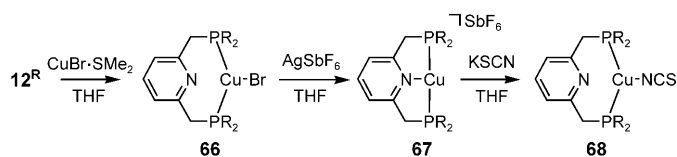


**Scheme 25.** Synthese der Nickelalkylkomplexe **64** und **65**, die den deprotonierten Liganden **12<sup>BU</sup>** enthalten.

Es ist interessant, das Redoxpotenzial des neutralen Nickel(II)-Komplexes **63** zu untersuchen, der den partizipierenden **12<sup>BU</sup>**-Ligand enthält, da angesichts der Ähnlichkeit mit einem Nickel-Einkernkomplex des Liganden **4**, der kürzlich von Mindiola und Mitarbeitern beschrieben wurde,<sup>[81]</sup> eine ungewöhnliche Reaktivität vorhanden sein könnte. Es ließ sich zeigen, dass **4** unter bestimmten Bedingungen als redoxaktiver Ligand an der Reaktion teilnehmen kann.

### 5.3. Kupfer

Der erste Komplex, bei dem das zentrale Stickstoffatom des Liganden **12** unerwartet hemilabil koordiniert – wie auch für den Acridinligand **14** angenommen –, wurde kürzlich beschrieben (**66–68**; Schema 26 und Abbildung 4).<sup>[82]</sup> Auch hier erwies sich die IR-Spektroskopie als wertvolle Analyse-



**Scheme 26.** Hemilabile Koordination des Pyridin-Stickstoffatoms von Ligand **12<sup>R</sup>** an  $\text{Cu}^+$ .

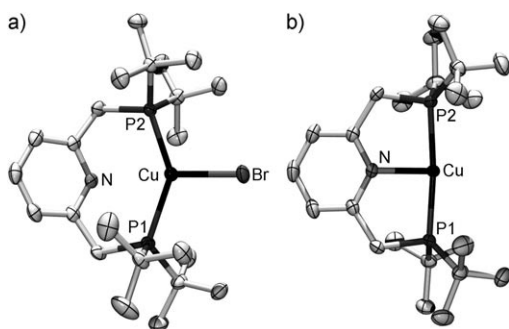
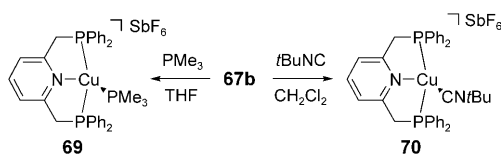


Abbildung 4. Strukturen von **66** (a) und dem Kation von **67** (b).

methode, um die Koordination des Lutidinfragments zu bestimmen. Überraschenderweise reagierte **67** nicht nennenswert mit O<sub>2</sub>.

Die Reaktivität des Kupferzentrums hängt stark von den sterischen Eigenschaften des Ligandrückgrats ab. Die Koordination zusätzlicher Donorliganden wie PMe<sub>3</sub>, CO oder Isocyanid an den Komplex **67a** war nicht erfolgreich, wohingegen das weniger gehinderte Kupferzentrum im Diphenylphosphanyl-Derivat **67b** (hergestellt aus **66b**) derartige Reaktionen umstandslos eingeht, sodass die Komplexe **69** und **70** isoliert werden konnten (Schema 27 und Abbildung 5).

Eine kombinierte theoretische und experimentelle Untersuchung konzentrierte sich auch auf das neutrale T-förmige Analogon **71**. Diese Verbindung, die sich durch Des-



Schema 27. Synthese der Komplexe **69** und **70** durch Koordination zusätzlicher Donorliganden an **67b**.

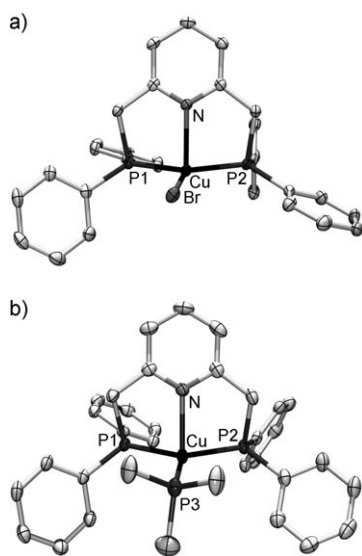
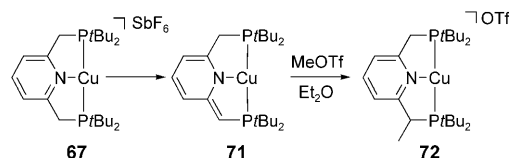


Abbildung 5. Strukturen von **66b** (a) und dem Kation von **69** (b).

aromatisieren von **67** mit starken Basen herstellen ließ, reagiert mit Elektrophilen wie MeOTf, sodass selektiv eine C-C-Bindung am Ligandrückgrat gebildet werden kann (Schema 28).<sup>[83]</sup> Dieses Reaktivitätsmuster könnte neue Möglich-



Schema 28. Die Reaktion von **71**, dem neutralen, desaromatisierten Analogon von **67a**, mit MeOTf führt unter C-C-Bindungsbildung im Rückgrat von Ligand **12<sup>tBu</sup>** zum Komplex **72**, wobei die T-förmige Koordination am Kupfer(I)-Zentrum erhalten bleibt.

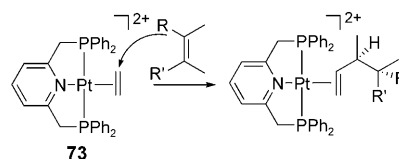
keiten bei der Synthese und Untersuchung modifizierter oder vielleicht sogar chiraler Analoga des Ligandgerüsts **12<sup>tBu</sup>** eröffnen. Im Allgemeinen ist das Potenzial für die kooperative Katalyse mit Metallen der ersten Übergangsreihe wie Kupfer hoch, und vorausgesetzt, dass das Koordinationsverhalten der verschiedenen Zustände des partizipierenden Liganden gezielt eingestellt werden kann, ist dies ein außerordentlich interessantes Forschungsfeld. Es fällt auf, dass die Koordination von Kupfer(II)-Zentren mit diesen dreizähligen Ligandgerüsten bislang nicht möglich war.

## 6. Palladium und Platin

Sacco und Mitarbeiter beschrieben im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Carbonylierung von Palladium- und Platin-Alkoxo-Komplexen erstmals die Beteiligung des von Pyridin abgeleiteten PNP<sup>Ph</sup>-Liganden.<sup>[84]</sup> Sie beobachteten die Deprotonierung des PNP-Rückgrats an einer der Methylengruppen, die mit der Desaromatisierung des Pyridinrings einhergeht, in Abwesenheit von CO.<sup>[85]</sup>

Vitagliano und Mitarbeiter haben gezeigt, dass der dikationische [Pt(**12<sup>Ph</sup>**)]-Komplex **73** für stöchiometrische Reaktionen geeignet ist, bei denen Alkohole oder Amine nucleophil mit koordinierten Alkenen reagieren (z.B. mit Ethen).<sup>[86,87]</sup> In einer ähnlichen Untersuchung wiesen sie nach, dass derselbe Komplex die Hydrovinylierung – die Codimerisierung von Ethen und internen Alkenen – katalysieren kann (Schema 29).<sup>[88]</sup>

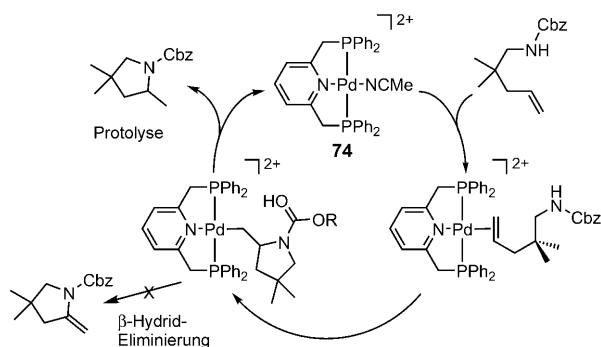
Es ließ sich zeigen, dass das Pd-Analogon die Codimerisierung mit ähnlicher Aktivität katalysiert. Als eine signifikante Nebenreaktion erwies sich dabei allerdings die Cyclopropanierung, die in einigen Fällen sogar den hauptsächli-



Schema 29. Codimerisierung von Ethen und 2,3-disubstituierten Butenen, katalysiert vom dikationischen Komplex **73**.

chen Reaktionspfad darstellte.<sup>[89]</sup> Die katalytische Hydroxylierung von Arenen gelang ebenfalls mit dem Katalysator **73**, und die intermolekulare Kreuzkupplung des  $[\text{Pt}(\eta^1\text{-allyl})]$ - oder  $[\text{Pd}(\eta^1\text{-allyl})]$ -Komplexes mit **73** (oder dessen Pd-Analogon) verlief rasch.<sup>[90]</sup>

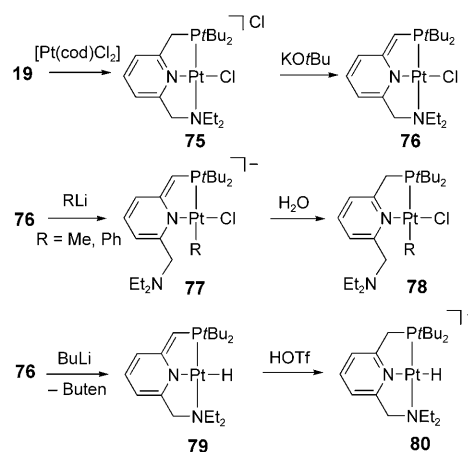
Eine andere Anwendung von induzierter Elektrophilie an Alkensubstraten durch den dikationischen solvatisierten Pd-Komplex  $[\text{Pd}(\mathbf{12}^{\text{Ph}})(\text{NCMe})](\text{BF}_4)_2$  (**74**) wurde kürzlich von Michael und Mitarbeitern beschrieben (Schema 30).<sup>[91]</sup> Die



**Schema 30.** Postulierter Katalysezyklus für die intramolekulare Hydroaminierung nichtaktiver, N-geschützter Aminoalkene unter Verwendung des Palladiumkatalysators **74**, der den Ligand **12<sup>Ph</sup>** enthält. Cbz = Carboxybenzyl.

katalytische intramolekulare Hydroaminierung von nichtaktivierten, N-geschützten Aminopenten führte in guten Ausbeuten zu 2-Methylpyrrolidinen; Sechsringe wie Piperinderivate und 2,6-disubstituierte Piperazine<sup>[92]</sup> waren auf diese Weise auch zugänglich. Es gibt einen deutlichen Einfluss der N-Schutzgruppe auf die Effizienz des Ringschlusses: Die besten Ergebnisse wurden mit Amidgruppen erzielt, während tosylierte Verbindungen nicht reagierten. Bemerkenswert ist, dass andere, recht ähnliche dreizählige Liganden sowie gängige zweizählige Diphosphane zu katalytisch inaktiven Komplexen führten. Auch das Platin-Analogon von **74** erwies sich als inaktiv. Derartige Reaktionen könnten prinzipiell auch aus der kooperativen Wechselwirkung des PNP-Liganden mit dem aktiven Metallzentrum Nutzen ziehen, Beiträge zu diesem Konzept fehlen für Pd und Pt aber noch.

Milstein und Mitarbeiter beschrieben einige interessante Substitutionsreaktionen mit dem neutralen Platinkomplex **76**, der die desaromatisierte Version des Hybridliganden **19** enthält und einfach über das Intermediat **75** erhältlich ist.<sup>[93]</sup> Beispielsweise ließ sich zeigen, dass diese Verbindung bevorzugt Alkylolithiumverbindungen addiert, wobei anionische Komplexe  $\text{Li}[\text{Pt}(\mathbf{19}^-)(\text{R})\text{Cl}]$  (**77**) entstehen und nicht der Halogenidligand substituiert wird (Schema 31). Die Protonierung des desaromatisierten PN-N-Rückgrats mit Wasser lieferte beispielsweise die neutralen Komplexe  $[\text{Pt}(\mathbf{19})(\text{R})\text{Cl}]$  (**78**), in denen der Dialkylamino-Seitenarm des Liganden nicht koordiniert. Die Pt-H-Verbindung **79** bildete sich durch Reaktion mit Butyllithium, wobei durch  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung zusätzlich Buten entstand. Die anschließende Zugabe einer starken Säure führte zur selektiven Reprotonierung des



**Schema 31.** Synthese des desaromatisierten Platinkomplexes **76**, dessen Substitutionsreaktionen durch die hemilabile Koordination des Dialkylamino-Seitenarms von Ligand **19** erleichtert werden und unter anderem zur Bildung des Platinkomplexes **79** mit monoanionischem Pinzettenliganden führen können.

desaromatisierten Ligandrückgrats unter Bildung der kationischen Platinhydridspezies **80**.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben einen Überblick über aktuelle Entwicklungen auf dem rasch expandierenden Gebiet von neutralen dreizähligen PNP-Liganden mit Pyridingerüst und diesen ähnlichen Liganden gegeben. Pyridin- und Lutidingerüste haben sich als geeignete Baueinheiten für viele verschiedene Liganden mit funktionalisierten Phosphorzentren erwiesen. Bislang lag das Augenmerk im Wesentlichen auf der Untersuchung der Koordinationschemie derartiger Verbindungen, besonders bei den Metallkomplexen der zweiten und dritten Übergangsmetallreihe. Die Vielseitigkeit dieser dreizähligen Liganden ließ sich an zahlreichen Beispielen für (stöchiometrische) Aktivierungsreaktionen zeigen. Einige dieser Gerüste nehmen an den Reaktionen teil, was an der leichten Deprotonierung ihres Rückgrats liegt. Dadurch verändert sich ihre Ladung von neutral zu einfach negativ. Die damit einhergehende Desaromatisierung spielt eine Schlüsselrolle, daher ist die Wahl des Liganderüsts von besonderer Bedeutung. Lutidin-Pinzettenliganden weisen relative geringe Desaromatisierungsenergien auf und sind daher gut für die kooperative Katalyse geeignet. Weiterhin lässt sich der Deprotonierungs-Desaromatisierungs-Prozess gut IR- und NMR-spektroskopisch verfolgen. Dieses Prinzip sollte beim Design neuartiger Gerüste berücksichtigt werden.

Von besonderem Interesse sind die jüngsten Fortschritte bei kooperativen Katalysen mit solchen partizipierenden Liganden. Dieser Ansatz hat zu unerwarteten Umsetzungen wie dehydrierenden Kupplungen von Alkoholen und Aminen geführt. Künftige Studien werden sicherlich versuchen, aus dem Beteiligung dieser vielseitigen Verbindungen weiteren Nutzen zu ziehen, wobei das Augenmerk stark auf hemilabil koordinierenden und Hybrid-Liganderüsten liegen wird. Neben Lutidin- und Dialkylamin-Rückgraten dürften auch



andere partizipierende Strukturen verwendet werden (z.B. Acridinsysteme), wenn ihre spezielle kooperative Wirkungsweise erst einmal verstanden ist. Auch die Entwicklung chiraler kooperativer Liganden für die asymmetrische Katalyse scheint einiges Potenzial zu bergen.

Es ist klar, dass die Kombination von hemilabil koordinierenden Liganden und partizipierenden Ligandgerüsten eine besonders gute Möglichkeit bietet, neuartige Reaktivitäten zu finden, die sich weit über die Rutheniumchemie hinaus erstrecken wird. Auffällig ist das Fehlen von Beispielen zur kooperativen Katalyse mit den biologisch relevanten und ökonomisch interessanten späten Übergangsmetallen der ersten Periode, die Einelektronenredoxschritte eingehen können. Wir vermuten, dass auf diesem Gebiet viel zu gewinnen ist, wenn die Reaktionen der höheren Homologen auf diese Metalle übertragen werden können (z.B. von Ru auf Fe). Auch in der Natur gibt es faszinierende Reaktionen, in denen diese Metalle der ersten Übergangsreihe mit partizipierenden Liganden kombiniert sind. Reaktionskaskaden sind ein weiteres interessantes Gebiet, das von der kooperativen Katalyse profitieren kann, besonders, wenn die selektive Freisetzung reaktiver Verbindungen genutzt wird (z.B. von H<sub>2</sub>, das bei der dehydrierenden Kupplung von Alkoholen entsteht). Die erfolgreiche Anwendung von partizipierenden, kooperativen Liganden in neuartigen Reaktionen ist vermutlich nur eine Frage der Zeit.

*Diese Arbeit wurde von der University of Amsterdam, der National Research School Combination on Catalysis (NRSC-C) und dem Dutch Research Council—Chemical Sciences (NWO-CW) sowie durch ein VENI-Stipendium für J.I.v.d.V. gefördert. Wir danken Prof. Dieter Vogt (TU Eindhoven) für einführende Diskussionen.*

Eingegangen am 12. Juni 2009

Online veröffentlicht am 15. Oktober 2009

Übersetzt von Dr. Markus Hölscher, Aachen

- [1] a) J. Kraut, *Annu. Rev. Biochem.* **1977**, *46*, 331; b) J. Reedijk, *Bioinorganic Catalysis*, Marcel Dekker, New York, **1993**; c) T. E. Creighton, *Proteins: Structures and Molecular Properties*, W. H. Freeman, New York, **1993**, S. 418; d) I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard, J. S. Valentine, *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1994**; e) E. I. Stiefel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3915; f) G. Parkin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 699; g) C. Palomo, M. Oiarbide, J. M. García, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 65; h) J. Weston, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2151; i) J. Yano, J. Kern, K. Sauer, M. J. Latimer, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, J. Messinger, A. Zouni, V. K. Yachandra, *Science* **2006**, *314*, 821; j) D. Voet, J. Voet, *Biochemistry*, Vol. 1, Wiley, New York, **2008**.
- [2] a) N. Ito, S. E. V. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. McPherson, J. N. Keen, K. D. S. Yadav, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, *350*, 87; b) K. J. Humphreys, L. M. Mirica, Y. Wang, J. P. Klinman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4657; c) J. I. van der Vlugt, F. Meyer, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *22*, 191.
- [3] a) F. Gloaguen, T. B. Rauchfuss, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 100; b) C. Tard, C. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245.
- [4] a) K. Ray, T. Petrenko, K. Wieghardt, F. Neese, *Dalton Trans.* **2007**, 1552–1566; b) F. Hartl, P. Rosa, L. Ricard, P. Le Floch, S. Zálai, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 557; c) P. Zanello, M. Cor-sini, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2000; d) K. P. Butin, E. K. Beloglazkina, N. V. Zyk, *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 531; e) E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2957; f) A. M. Allgeier, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 936; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 894.
- [5] a) Y. Blum, D. Czarkie, Y. Rahamim, Y. Shvo, *Organometallics* **1985**, *4*, 1459; b) A. L. E. Larsson, B. A. Persson, J. E. Bäckvall, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1211; c) J. S. M. Samec, A. H. Éll, J. B. Åberg, T. Privalov, L. Eriksson, J. E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14293; d) C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5816; e) C. P. Casey, T. B. Clark, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11821; f) C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2499.
- [6] a) R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 40; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40; b) R. C. Linck, R. J. Pafford, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8856; c) M. Ito, T. Ikariya, *Chem. Commun.* **2005**, 5134; d) P. Maire, T. Büttner, F. Breher, P. Le Floch, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6318; e) D. B. Grotjahn, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7146–7153; f) J. S. M. Samec, J. E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237; g) Z. M. Heiden, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14303; h) M. Ito, A. Sakaguchi, C. Kobayashi, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 291; i) M. R. Ringenberg, S. L. Kokatam, Z. M. Heiden, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 788; j) Y. J. Park, J. W. Park, C. H. Jun, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 222; k) T. Zweifel, J. V. Naubron, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 567–571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 559–563.
- [7] F. W. Patureau, S. de Boer, P. A. R. Breuil, J. Meeuwissen, M. A. Siegler, A. L. Spek, A. J. Sandee, B. de Bruin, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6683.
- [8] F. W. Patureau, M. Kuil, A. J. Sandee, J. N. H. Reek, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3224; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3180.
- [9] Übersichten zu Pinzettenkomplexen: a) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750; b) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759; c) C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1999**, 2443; d) J. T. Singleton, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837; e) A. Vigalok, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 798; f) D. Milstein, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 445.
- [10] D. Morales-Morales, C. M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [11] a) E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239; b) P. A. Chase, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *254*, 2.
- [12] a) C. Crocker, R. J. Errington, W. S. McDonald, K. J. Odell, B. L. Shaw, R. J. Goodfellow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 498; b) M. A. McLoughlin, R. J. Flesher, W. C. Kaska, H. A. Mayer, *Organometallics* **1994**, *13*, 3816; c) F. Gorla, A. Togni, L. M. Venanzi, A. Albinati, F. Lianza, *Organometallics* **1994**, *13*, 1607; d) A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1996**, *15*, 1839; e) M. Gupta, C. Hagen, W. C. Kaska, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 840; f) M. E. van der Boom, S. Y. Liou, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6531; g) E. J. Farrington, E. M. Viviente, B. S. Williams, G. van Koten, J. M. Brown, *Chem. Commun.* **2002**, 308; h) N. Solin, J. Kjellgren, K. J. Szabó, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3784; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3656; i) D. W. Lee, C. M. Jensen, D. Morales-Morales, *Organometallics* **2003**, *22*, 4744; j) J. Zhao, A. S. Goldman, J. F. Hartwig, *Science* **2005**, *307*, 1080; k) R. Johansson, M. Jarenmark, O. F. Wendt, *Organometallics* **2005**, *24*, 4500; l) A. S. Goldman, A. H. Roy, Z. Huang, R. Ahuja, W. Schinski, M. Brookhart, *Science* **2006**, *312*, 257; m) R. A. Baber, R. B. Bedford, M. Betham, M. E. Blake, S. J. Coles, M. F. Haddow, M. B. Hursthouse, A. G. Orpen, L. T.

- Pilarski, P. G. Pringle, R. L. Wingad, *Chem. Commun.* **2006**, 3880; n) V. Pandarus, D. Zargarian, *Chem. Commun.* **2007**, 978; o) K. W. Huang, J. H. Han, C. B. Musgrave, E. Fujita, *Organometallics* **2007**, 26, 508.
- [13] a) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, A. S. Secco, J. Trotter, *Organometallics* **1982**, 1, 918; b) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3592.
- [14] A. Y. Verat, H. Fan, M. Pink, Y. S. Chen, K. G. Caulton, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7680.
- [15] B. C. Fullmer, H. Fan, M. Pink, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1865.
- [16] A. A. Danopoulos, A. R. Wills, P. G. Edwards, *Polyhedron* **1990**, 9, 2413.
- [17] a) L. C. Liang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1152; b) A. M. Winter, K. Eichele, H. G. Mack, S. Potuznik, H. A. Mayer, W. C. Kaska, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 682, 149; c) L. C. Liang, J. M. Ling, C. H. Hung, *Organometallics* **2003**, 22, 3007.
- [18] a) L. Fan, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2004**, 23, 326; b) C. M. Fafard, D. Adhikari, B. M. Foxman, D. J. Mindiola, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10318.
- [19] a) M. T. Whited, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2009**, 28, 161; b) M. T. Whited, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16476; c) M. T. Whited, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2008**, 27, 5737; d) P. E. Romero, M. T. Whited, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2008**, 27, 3422.
- [20] Ähnliche NNN-Liganden: a) Z. Csok, O. Vechorkin, S. B. Harkins, R. Scopelliti, X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8156–8157; b) T. A. Betley, B. A. Qian, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1157. Auch Peters et al. haben über asymmetrische NNN-Derivate berichtet: J. C. Peters, S. B. Harkins, S. D. Brown, M. W. Day, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5083.
- [21] E = P: a) M. Mazzeo, M. Lamberti, A. Massa, A. Scettri, C. Pellicchia, J. C. Peters, *Organometallics* **2008**, 27, 5741; b) N. P. Mankad, E. Rivard, S. B. Harkins, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16032. E = Si: E. E. Korshin, G. Leitus, L. J. W. Shimon, L. Konstantinovski, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7177. Kürzlich wurde auch ein PBP-Boryl-Pinzettenligand vorgestellt, der allerdings keine Arylseitengruppen trägt: Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9201. Highlight: J. I. van der Vlugt, *Angew. Chem.* **2009**, 121, DOI: 10.1002/ange.200904795; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, DOI: 10.1002/anie.200904795.
- [22] Siehe Lit. [17] und W. A. Chomitz, J. Arnold, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2020.
- [23] a) I. Eryazici, C. N. Moorefield, G. R. Newcome, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 1834; b) E. C. Constable, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 842; c) E. C. Constable, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 246.
- [24] a) V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1745; b) A. C. Bowman, S. C. Bart, F. W. Heinemann, K. Meyer, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5587; c) S. K. Russell, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 36; d) R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, M. W. Bouwkamp, P. J. Chirik, *Organometallics* **2008**, 27, 6264; e) R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11631; f) M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2; g) G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, P. J. Maddox, M. van Meurs, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 507; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 489; h) T. M. Kooistra, Q. Knijnenburg, J. M. M. Smits, A. D. Horton, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4719; i) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849; j) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049.
- [25] D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 610.
- [26] M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2880.
- [27] T. Steinke, B. K. Shaw, H. Jong, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2009**, 28, 2830.
- [28] a) H. M. Lee, J. Y. Zeng, C.-H. Hu, M.-T. Lee, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6822; b) P. L. Chiu, H. M. Lee, *Organometallics* **2005**, 24, 1692; c) J. Y. Zeng, M. H. Hsieh, H. M. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5662.
- [29] a) W. V. Dahlhoff, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2184; b) G. Vasapollo, P. Giannoccaro, C. F. Nobile, A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 48, 125; c) A. Sacco, G. Vasapollo, C. F. Nobile, A. Piergiovanni, M. A. Pellinghelli, M. Lanfranchi, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 356, 397.
- [30] a) C. Hahn, M. Spiegler, E. Herdtweck, R. Taube, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1425; b) J. H. Koh, M. R. Gagne, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3459; c) F. E. Michael, B. M. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4246; d) M. E. Cucciolito, A. D'Amora, A. Tuzi, A. Vitagliano, *Organometallics* **2007**, 26, 5216.
- [31] J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10840.
- [32] D. Hermann, M. Gandelman, H. Rozenberg, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2002**, 21, 812.
- [33] G. Müller, M. Klinga, M. Leskelä, B. Rieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2839.
- [34] M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2001**, 20, 1960.
- [35] C. Scriban, D. S. Glueck, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2788.
- [36] S. Hillebrand, B. Bartkowska, J. Bruckmann, C. Krüger, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 813. Zum PCP-Analogon: a) M. W. Haenel, S. Oevers, J. Bruckmann, J. Kuhnigk, C. Krüger, *Synlett* **1996**, 301; b) M. W. Haenel, S. Oevers, K. Angermund, W. C. Kaska, H. J. Fan, M. B. Hall, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3596.
- [37] C. Gunanathan, D. M. Milstein, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8789; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8661. 4,5-Bis(brommethyl)acridin wurde hergestellt nach: J. Chiron, J.-P. Galy, *Synlett* **2003**, 2349.
- [38] a) R. B. Bedford, S. M. Draper, P. N. Scull, S. L. Welch, *New J. Chem.* **2000**, 24, 745; b) D. Morales-Morales, C. Grause, K. Kasaoka, R. Redón, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300–302, 958; c) W. J. Hunks, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2699; d) I. Göttker-Schnetmann, P. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1804.
- [39] W. H. Bernskoetter, S. Klock Hanson, S. K. Buzak, Z. Davis, P. S. White, R. Swartz, K. I. Goldberg, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8603.
- [40] E. Kossoy, M. A. Iron, B. Rybtchinski, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, L. Konstantinovski, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2319.
- [41] D. Benito-Garagorri, E. Becker, J. Wiedermann, W. Lackner, M. Pollak, K. Mereiter, J. Kisala, K. Kirchner, *Organometallics* **2006**, 25, 1900. Das Diphenylphosphanyl-Derivat dieser Ligandklasse und Aspekte der Koordinationschemie wurden bereits beschrieben: W. Schirmer, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 545, 83.
- [42] A. Hayashi, M. Okazaki, F. Ozawa, R. Tanaka, *Organometallics* **2007**, 26, 5246.
- [43] S. Ekici, M. Nieger, R. Glaum, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 451; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 435.
- [44] M. Melaimi, C. Thoumazet, L. Ricard, P. Le Floch, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2988.
- [45] C. Müller, E. A. Pidko, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8803.
- [46] a) X. M. Gan, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4420; b) X. M. Gan, E. N. Duesler, S. Parveen, R. T. Paine, *Dalton Trans.* **2003**, 4704; c) R. K. Haynes, T. L. Au-Yeung, W. K. Chan, W.-L. Lam, Z. Y. Li, L. L. Yeung, A. S. C. Chan, P. Li, M. Koen, C. R. Mitchell, S. C. Vonwiller, *Eur. J. Org. Chem.*

- 2000, 3205; d) W. W. L. Lam, R. K. Haynes, L. L. Yeung, E. W. K. Chan, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4733; e) W.-P. Leung, Q. W. Y. Ip, S. Y. Wong, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2003**, 22, 4604.
- [47] a) R. Sevcik, M. Necas, J. Novosad, *Polyhedron* **2003**, 22, 1585; b) G. R. Newkome, D. C. Hager, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 947; c) H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, A. S. Muir, *Polyhedron* **1990**, 9, 1757; d) S. E. Cremer, R. J. Chorrat, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 4066; e) A. L. Balch, L. A. Fossett, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4526, zit. Lit.; f) S. Al-Benna, M. J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, D. L. Ormsby, P. J. Maddox, P. Brès, M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4247; g) K. Kreischer, J. Kipke, M. Bauerfeind, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1023.
- [48] T. Schaub, U. Radius, Y. Diskin-Posner, G. Leituss, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2008**, 27, 1892–1901.
- [49] Die Resonanzenergie des aromatischen Systems ist für Benzol um etwa 16 kJ mol<sup>-1</sup> höher als für Pyridin; *The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reactions, Syntheses, and Applications*, 2. Aufl. (Hrsg: T. Eicher, S. Hauptmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [50] Neuere Übersichten über kooperative Katalysatorsysteme: a) H. Grützmaier, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1838; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1814; b) D. G. H. Hetterscheid, B. de Bruin, *J. Mol. Catal. A* **2006**, 251, 291; c) K. P. Butin, E. K. Beloglazkina, N. V. Zyk, *Russ. Chem. Rev.* **2005**, 74, 531.
- [51] J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, D. Milstein, *Organometallics* **2004**, 23, 4026.
- [52] J. Zhang, G. Leituss, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1131; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1113.
- [53] a) J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2658; b) P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 702; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 680.
- [54] J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Dalton Trans.* **2007**, 107.
- [55] C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science* **2007**, 317, 790.
- [56] a) M. Käß, A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 905; b) A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 10339.
- [57] S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartzburd, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science* **2009**, 324, 74.
- [58] D. H. G. Hetterscheid, J. I. van der Vlugt, B. de Bruin, J. N. H. Reek, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8178.
- [59] C. Gunanathan, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8789; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8661.
- [60] C. Gunanathan, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3146. Kommentar: A. Friedrich, S. Schneider, *ChemCatChem* **2009**, 1, 72.
- [61] R. A. T. M. Abbenhuis, J. Boersma, G. van Koten, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4282. Die entsprechenden NNN-Derivate ergaben bei dieser Reaktion deutlich bessere Ergebnisse.
- [62] D. H. Gibson, C. Pariya, M. S. Mashuta, *Organometallics* **2004**, 23, 2510.
- [63] a) M. H. G. Precht, M. Hölscher, Y. Ben-David, N. Theyssen, R. Loschen, D. Milstein, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2319; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2269; b) M. H. G. Precht, M. Hölscher, Y. Ben-David, N. Theyssen, D. Milstein, W. Leitner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3493.
- [64] M. Hölscher, M. H. G. Precht, W. Leitner, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6636.
- [65] M. H. G. Precht, Y. Ben-David, D. Giunta, S. Busch, Y. Taniguchi, W. Wisniewski, H. Görls, R. J. Mynott, N. Theyssen, D. Milstein, W. Leitner, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 1539.
- [66] S. M. Klok, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4820; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4736.
- [67] S. M. Klok, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2008**, 27, 1454.
- [68] M. Feller, E. Ben-Ari, T. Gupta, L. J. W. Shimon, G. Leituss, Y. Diskin-Posner, L. Weiner, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10479.
- [69] E. Ben-Ari, M. Gandelman, H. Rozenberg, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4714.
- [70] M. Feller, A. Karton, G. Leituss, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12400.
- [71] E. Ben-Ari, G. Leituss, L. J. M. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15390.
- [72] J. Zhang, M. Gandelman, D. Herrman, G. Leituss, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1955.
- [73] E. M. Pelczar, T. J. Emge, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Organometallics* **2008**, 27, 5759.
- [74] R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7252.
- [75] Über Eisenkomplexe mit einem dreizähligen Pyridin-Dicarben-Liganden wurde kürzlich berichtet: A. A. Danopoulos, D. Pugh, H. Smith, J. Saßmannshausen, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5491–5502.
- [76] a) B. D. Sherry, A. Fürstner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1500–1511; b) A. A. O. Sarhan, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 2730; c) B. Plietker, *Iron Catalysis in Organic Synthesis: Reactions and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [77] D. Benito-Garagorri, K. Kirchner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 201.
- [78] a) J. I. van der Vlugt, M. Lutz, E. A. Pidko, D. Vogt, A. L. Spek, *Dalton Trans.* **2009**, 1016; b) M. Lutz, J. I. van der Vlugt, D. Vogt, A. L. Spek, *Polyhedron* **2009**, 28, 2341.
- [79] J. I. van der Vlugt, F. Meyer, *Met. Ions Life Sci.* **2007**, 2, 181, zit. Lit.
- [80] Siehe Lit. [98] und a) H. J. Krüger, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1148; b) M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 168, 101; c) G. C. Tucci, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6489; d) A. Berkessel, M. Bolte, T. Neumann, L. Seidel, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1183; e) G. Sánchez, F. Ruiz, J. L. Serrano, M. C. Ramírez de Arellano, G. López, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2185; f) W. Clegg, R. A. Henderson, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1128; g) V. Autissier, P. M. Zarza, A. Petrou, R. A. Henderson, R. W. Harrington, W. C. Clegg, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3106.
- [81] D. Adhikari, S. Mossin, F. Basuli, J. C. Huffman, R. K. Szilagy, K. Meyer, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3676.
- [82] J. I. van der Vlugt, E. A. Pidko, D. Vogt, M. Lutz, A. L. Spek, A. Meetsma, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4442.
- [83] J. I. van der Vlugt, E. A. Pidko, D. Vogt, M. Lutz, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7513.
- [84] A. Sacco, G. Vasapollo, C. F. Nobile, A. Piergiovanni, M. A. Pellinghelli, M. Lanfranchi, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 356, 397.
- [85] G. Vasapollo, C. F. Nobile, A. Sacco, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296, 435.
- [86] C. Hahn, P. Morvillo, A. Vitagliano, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 419.
- [87] C. Hahn, P. Morvillo, E. Herdtweck, A. Vitagliano, *Organometallics* **2002**, 21, 1807.
- [88] C. Hahn, M. E. Cucciolito, A. Vitagliano, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9038.
- [89] M. E. Cucciolito, A. D'Amora, A. Vitagliano, *Organometallics* **2005**, 24, 3359.
- [90] M. E. Cucciolito, A. Vitagliano, *Organometallics* **2008**, 27, 6360.
- [91] F. E. Michael, B. M. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4246.
- [92] B. M. Cochran, F. E. Michael, *Org. Lett.* **2008**, 10, 329.
- [93] D. Vuzman, E. Poverenov, L. J. W. Shimon, Y. Diskin-Posner, D. Milstein, *Organometallics* **2008**, 27, 2627.