

Zwitterionische Verwandte kationischer Platinmetallkomplexe: Anwendungen in der stöchiometrischen und katalytischen σ -Bindungsaktivierung

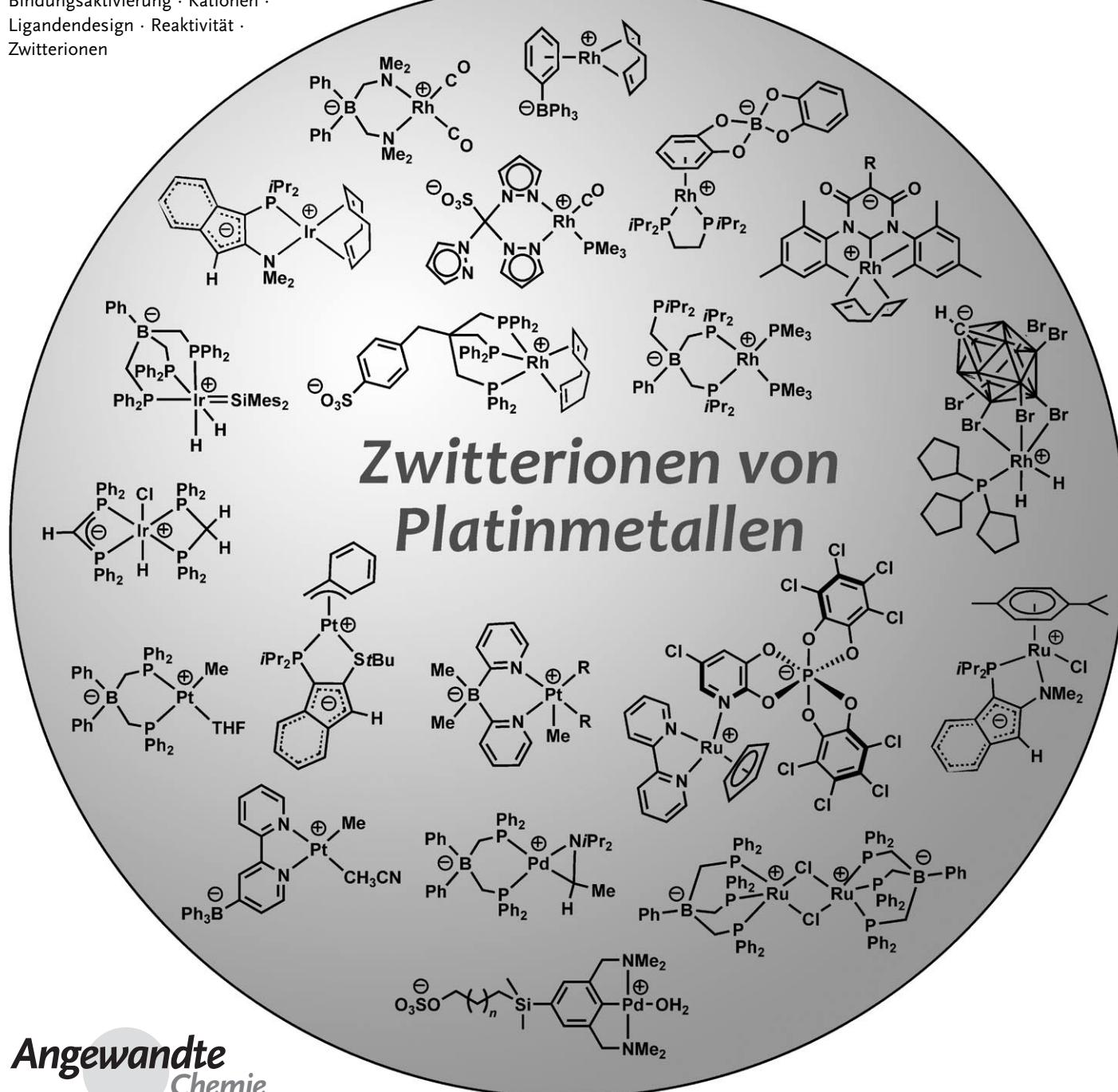
Mark Stradiotto,* Kevin D. Hesp und Rylan J. Lundgren

Stichwörter:

Bindungsaktivierung · Kationen ·

Ligandendesign · Reaktivität ·

Zwitterionen



Zwitterionische Komplexe von Platinmetallen, die sich durch eine formale Ladungstrennung zwischen einem kationischen Metallfragment und einem negativ geladenen Hilfsliganden auszeichnen, vereinigen das wünschenswerte Reaktivitätsprofil verwandter kationischer Komplexe mit der besseren Löslichkeit und Lösungsmitteltoleranz neutraler Spezies. Daher sind zwitterionische Komplexe dieser Art interessante Kandidaten für vielfältige Anwendungen, insbesondere für Reaktionen, in denen E-H- und E-C- σ -Bindungen zu Hauptgruppenelementen E gespalten und/oder gebildet werden. Hier werden Fortschritte bei der Entwicklung von Hilfsliganden vorgestellt, die die Synthese von Zwitterionen der Platinmetalle ermöglichen, und die Ergebnisse stöchiometrischer und katalytischer Untersuchungen werden zusammengefasst, wobei die Reaktivitäten der Zwitterionen und ihrer üblicherweise eingesetzten kationischen Verwandten bei der σ -Bindungsaktivierung verglichen werden.

1. Einleitung

Kationische Komplexe von Platinmetallen (PGM) spielen eine bedeutende Rolle in der frühen Entwicklung der Organometallchemie, und sie rufen auch weiterhin großes Interesse hervor, da sie zahlreiche Substratumbwandlungen unter Spaltung und/oder Bildung von E-H- und E-C- σ -Bindungen vermitteln (E = Hauptgruppenelement), die häufig nicht mit einfachen neutralen PGM-Komplexen erzielt werden können. Beispielsweise ermöglichen PGM-Kationen überhaupt erst katalytische asymmetrische Hydrierungen,^[1] und Untersuchungen mit solchen Komplexen liefern auch weiterhin wichtige Informationen.^[2] Die inhärente Polarität salzartiger Verbindungen schränkt jedoch ihre Anwendungsbedingungen stark ein; kationische PGM-Komplexe sind einerseits häufig in weniger polaren Medien schlecht löslich und andererseits in stark koordinierenden Lösungsmitteln unreaktiv.^[3–5] Zudem wird die systematische Entwicklung von kationischen Spezies dadurch erschwert, dass das Gegenion die äußere Koordinationssphäre durch Ionenpaarbildung^[6] beeinflussen kann, wodurch die Reaktivität des Komplexes nicht leicht vorhersehbar ist.^[7] Hingegen stellen insgesamt neutrale, zwitterionische (oder Betain-artige) PGM-Komplexe, in denen die Ladung des Metallkations von einer negativen Ladung am Hilfsliganden getrennt vorliegt, eine Alternative zu den kationischen Komplexen dar, die auch für Anwendungen in der homogenen Katalyse interessant sein kann.^[8] Solche zwitterionischen Spezies vereinigen die erstrebenswerten Reaktivitäten der kationischen PGM-Komplexe mit der erwünschten Löslichkeit und der Lösungsmitteltoleranz neutraler Verbindungen. Die Ladungen innerhalb solcher zwitterionischer Komplexe sind zwar nur formal verteilt, jedoch sollte die Ladungsverteilung in einem kationischen Komplex nachgeahmt werden können, falls eine Ladungstrennung zwischen dem koordinierten Hilfsliganden und dem kationischen PGM-Fragment gelingt.

Abgesehen von den vorteilhaften Reaktivitäten (z.B. Aktivität, Selektivität) der PGM-Zwitterionen in Lösungsmitteln, die nicht für kationische Komplexe geeignet sind,

Aus dem Inhalt

| | |
|--|-----|
| 1. Einleitung | 505 |
| 2. Komplexe mit Boratliganden | 506 |
| 3. Komplexe mit carbanionischen Liganden | 512 |
| 4. Komplexe mit Sulfonat-, Sulfat- und Phosphatliganden | 516 |
| 5. Zusammenfassung und Ausblick | 520 |

sollte die erhöhte Löslichkeit von Zwitterionen eine Charakterisierung dieser Spezies in Lösung, einschließlich mechanistischer Untersuchungen, erleichtern. Darüber hinaus wird

durch die Lokalisierung der negativen Ladung in einem Bereich des Hilfsliganden, der vom Metallzentrum entfernt ist, eine unerwünschte Ionenpaarbildung (wie sie bei kationischen Komplexen möglich ist) in den PGM-Zwitterionen vermieden, wodurch das Katalysatordesign vereinfacht wird. Vergleichende Studien mit strukturanalogen kationischen und zwitterionischen PGM-Komplexen können zudem den Einfluss veränderter elektronischer Eigenschaften auf die Reaktivität eines formal kationischen PGM-Zentrums aufzeigen, wobei das sterische Profil der Koordinationssphäre um das reaktive Metallzentrum im Wesentlichen unverändert bleibt. Während andere Zwitterionen in unterschiedlichen Anwendungen (insbesondere in Polymerisationen^[9–12]) bereits verbreitet eingesetzt wurden, sind gezielt synthetisierte PGM-Zwitterionen erst seit kurzem bekannt, was teilweise Schwierigkeiten bei der Entwicklung effektiver Ligationsstrategien geschuldet war. Doch haben Fortschritte beim Design von Hilfsliganden neuerdings die Synthese mehrerer Klassen isolierbarer PGM-Zwitterionen ermöglicht, die zur σ -Bindungsaktivierung geeignet sind und damit an verwandte kationische PGM-Spezies erinnern oder diese in einigen Fällen ergänzen.

Dieser Aufsatz konzentriert sich auf die wichtigsten Entwicklungen beim Design einkerniger PGM-Zwitterionen für unterschiedliche Anwendungen, einschließlich der Spaltung und/oder Bildung von E-H- und E-C- σ -Bindungen, und erfasst Veröffentlichungen bis zum 1. Juli 2009. Während 2000 eine Übersicht über zwitterionische Organometallate erschienen ist, die eine formale Ladungstrennung zwischen einem anionischen Metallfragment und einem positiv geladenen Hilfsliganden aufweisen,^[13] liegt kein Bericht über die Entwicklung zwitterionischer Analoga der weitaus häufige-

[*] Prof. Dr. M. Stradiotto, K. D. Hesp, R. J. Lundgren
Department of Chemistry, Dalhousie University
Halifax, Nova Scotia B3H 4J3 (Kanada)
Fax: (+1) 902-494-1310
E-Mail: mark.stradiotto@dal.ca

ren PGM-Kationen vor. Wir gliedern unsere Übersicht zu PGM-Zwitterionen nach der anionischen Einheit im Hilfsliganden und beginnen mit den Boratsystemen, um den Entwicklungsprozess auf dem Gebiet wiederzugeben. Besonderes Augenmerk liegt auf der strukturellen Charakterisierung. Anhand dieser Daten lässt sich bewerten, inwieweit die verschiedenen Strategien neutrale PGM-Spezies mit einem formal zwitterionischen Strukturmotiv im Grundzustand hervorbringen können. Bezüglich der Reaktivität wird Vergleichen zwischen strukturanalogen kationischen und zwitterionischen PGM-Komplexen bei der σ -Bindungsaktivierung besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

2. Komplexe mit Boratliganden

Komplexe, die einen koordinierten BPh_4^- -Liganden enthalten, zählten zu den ersten PGM-Zwitterionen, und Spezies mit Boratliganden sind die am häufigsten studierte Klasse zwitterionischer PGM-Komplexe. Bei der Untersuchung der katalytischen Hydrierung unter Verwendung von $[Rh(nbd)-(PPh_3)_2]^+X^-$ (**1**, Abbildung 1; nbd = η^4 -Norbornadien) beob-

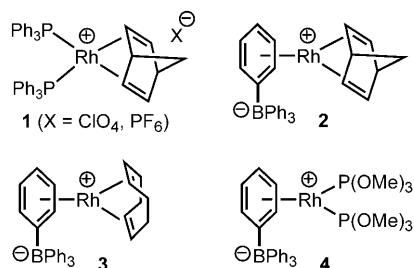


Abbildung 1. Kationische Rh-Komplexe und zwitterionische Rh-Komplexe mit Phenylborat-Liganden.

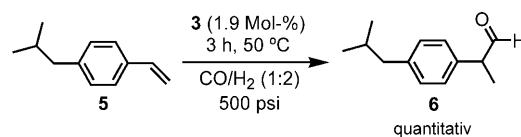
achteten Osborn und Mitarbeiter^[14,15] einen ausgeprägten Effekt des Gegenions; während die Komplexe **1**, mit ClO_4^- oder PF_6^- , effektive Präkatalysatoren waren, war der analoge BPh_4^- -Komplex wesentlich weniger aktiv. Die Ursache für dieses Verhalten ist vermutlich die Neigung von BPh_4^- zur Bildung der η^6 -koordinierten Spezies **2**.^[16] Schrock und Osborn^[16] erkannten, dass **2** formal als zwitterionisch angesehen werden kann, da die Delokalisierung der negativen Ladung vom Bor zum metallkoordinierten Phenylring durch keine Lewis-Resonanzstruktur wiedergegeben werden kann.



Mark Stradiotto promovierte 1999 in Organometallchemie an der McMaster University bei Prof. M. A. Brook und Prof. M. J. McGlinchey und arbeitete dann an der University of California, Berkeley (USA) als NSERC-Postdoktorand bei Prof. T. D. Tilley. 2001 begab er sich als Assistant Professor an das Department of Chemistry der Dalhousie University (Kanada) und ist nun Full Professor.

Die vorgeschlagene Verknüpfung in **2** und ähnlichen Rh- und Ir-Derivaten (einschließlich des η^4 -1,5-Cyclooctadien-Analogs **3**) beruht auf IR- und NMR-spektroskopischen Daten^[16] und wurde durch die kristallographische Charakterisierung von **4** bestätigt.^[17] In den folgenden Jahren wurde über zahlreiche andere ein-, zwei-, drei- und vierkernige Metallkomplexe der 8.^[18–26] und 9. Gruppe^[27–36] mit BPh_4^- und ähnlichen Phenylboratliganden berichtet. Die kristallographisch bestimmten $M \cdots B$ -Abstände ($> 3.7 \text{ \AA}$) in solchen Komplexen schließen erhebliche Kation-Anion-Wechselwirkungen aus und stützen somit das Vorliegen eines zwitterionischen Motivs.

PGM-Zwitterionen fanden als Katalysatoren nur wenig Beachtung, bis Alper et al. in den 1990er Jahren die Wendbarkeit von Varianten der 9. Gruppe für verschiedene Anwendungen in der Synthese aufzeigten. In ihrer wegweisenden Arbeit^[37] wurde die zwitterionische Verbindung **3** als Präkatalysator für die Hydroformylierung von Olefinen eingesetzt. Bei der Hydroformylierung von Vinylarenen und Vinyletheren zu verzweigten Aldehyden führte **3** zu einer außergewöhnlich hohen Regioselektivität; dabei gelang die quantitative Umsetzung von *p*-Isobutylstyrol (**5**) zu 2-(*p*-Isobutylphenyl)propanal (**6**; Schema 1), das eine Zwischenstufe



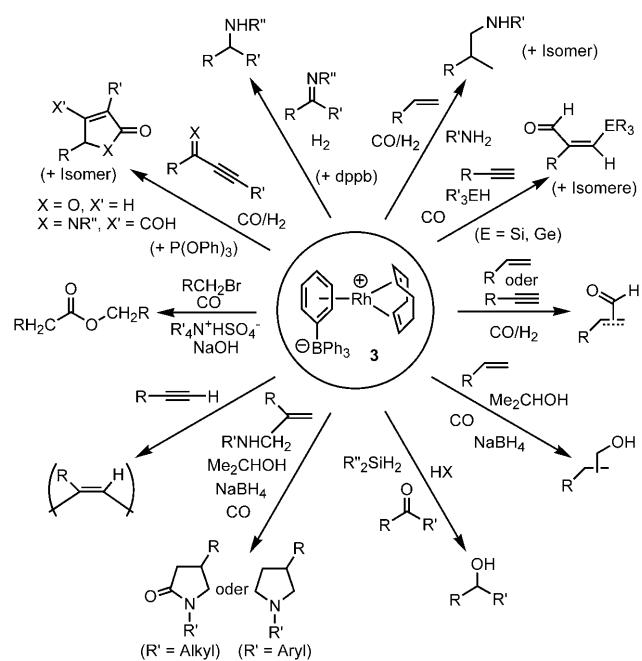
Schema 1. Regioselektive Hydroformylierung von *p*-Isobutylstyrol (**5**).

in der Synthese des nichtsteroidalen Antiphlogistikums Ibuprofen darstellt. In nachfolgenden Arbeiten von Alper et al.^[38–61] sowie von anderen Gruppen^[62–69] wurden **3** und ähnliche Phenylborat-Zwitterionen in verschiedenen Umwandlungen unter Spaltung und/oder Bildung von E-H- und E-C- σ -Bindungen verwendet (Schema 2), einschließlich der Hydroformylierung von Alkenen und Alkinen,^[37,39,42–44,48,54–56,62,63,69] der Germyl- und Silylformylierung (Silylhydroformylierung) von Alkinen,^[46,49,50,53,67,68] der reduktiven Carbonylierung von Alkenen,^[38] der Carbonylierung und/oder Cyclisierung von Allylaminen und -bromiden,^[41,47] Hydrocarbonylierungen und Silylcarbonylierungen,^[57,60,61,64] der Hydroaminomethylierung und Hydroaminoxylierung von Alkenen,^[58,59,65,66] Hydrosilylierung von



Kevin D. Hesp erhielt 2006 seinen BSc in biologischer Chemie von der University of Guelph (Kanada), wo er bei Prof. K. E. Preuss und Prof. R. A. Manderville seine Forschungsarbeit ausführte. 2006 begann er seine Arbeit zur Promotion bei Prof. Stradiotto an der Dalhousie University.

Ketonen^[40] und Hydrierung von Iminen.^[51] Außerdem fanden **3** und verwandte Zwitterionen Anwendung als Präkatalysatoren in der Alkinpolymerisation (Schema 2).^[45, 70–75]

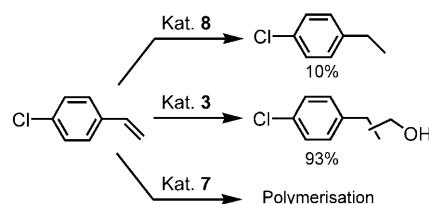


Schema 2. Übersicht über Umwandlungen mit dem Zwitterion **3** als Katalysator.

In etlichen Anwendungen zeigte **3** eine abweichende oder bessere Katalyseaktivität als die üblicheren neutralen und kationischen Komplexe. Während beispielsweise durch reduktive Carbonylierung von Styrol mit **3** (1 Mol-%) als Präkatalysator das verzweigte Produkt selektiv im Verhältnis 95:5 erhalten wurde, erzielten die kationische Spezies $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+ \text{BPh}_4^-$ (**7**) und der neutrale Komplex $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})]$ (**8**) unter ähnlichen Bedingungen geringere Selektivitäten (64:36 bzw. 80:20). Noch größere Unterschiede wurden bei katalytischen Umwandlungen von *p*-Chlorstyrol beobachtet (Schema 3); während mithilfe von **3** eine regioselektive Umsetzung (3:1) von 93% zu den gewünschten Alkoholen gelang, führten die Verwendung der kationischen Verbindung **7** zur Alkenpolymerisation und der Einsatz von **8** nur mit 10% Umsatz zum Hydrierungsprodukt *p*-Chlorethylbenzol.^[38]

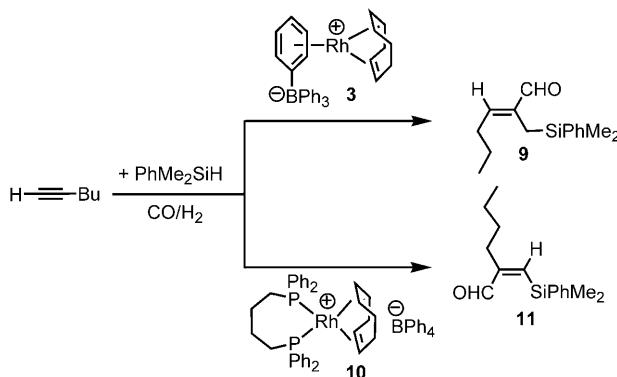


Rylan J. Lundgren erhielt 2006 seinen BSc in Chemie von der University of Manitoba (Kanada), wo er bei Prof. M. Bieringer seine Forschungsarbeit ausführte. Er arbeitete 2005 auch mit Prof. D. Fogg an der University of Ottawa (Kanada). 2006 begann er seine Doktorarbeit bei Prof. Stradiotto an der Dalhousie University.



Schema 3. Unterschiedliches Reaktionsverhalten von *p*-Chlorstyrol bei der reduktiven Carbonylierung (1 Mol-%), 100 °C, 22 h, NaBH_4 , CO (500 psi), *iPrOH* in Gegenwart von neutralen (**8**), kationischen (**7**) oder zwitterionischen (**3**) Rh-Komplexen.

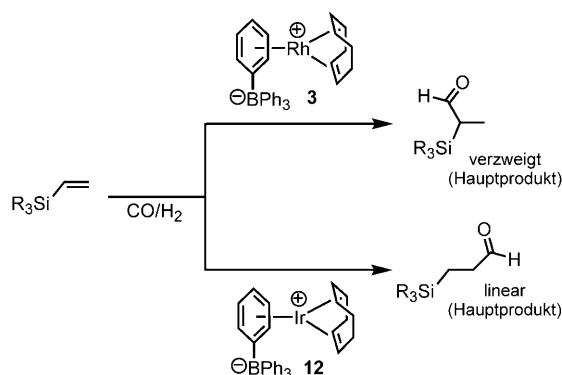
Auch bei der Rh-vermittelten Silylformylierung von terminalen Alkinen wurden mit der zwitterionischen Verbindung **3** und verwandten kationischen Rh-Präkatalysatoren unterschiedliche Produktselektivitäten beobachtet (Schema 4).^[46] Die Behandlung von 1-Hexin mit PhMe_2SiH



Schema 4. Bildung unterschiedlicher Produkte bei der Silylformylierung von terminalen Alkinen unter Verwendung eines kationischen (**10**) und eines zwitterionischen (**3**) Rh-Präkatalysators (jeweils ca. 1 Mol-%).

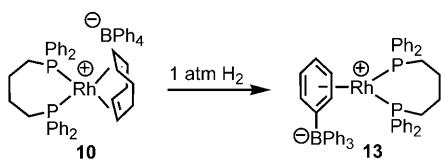
(1.2 Äquiv.) und CO/H_2 (1:1) in Gegenwart einer katalytischen Menge von **3** führte in ausgezeichneter Ausbeute zum Alken **9**. Dagegen wurde in analogen Reaktionen mit dem kationischen Präkatalysator $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dppb})]^+ \text{BPh}_4^-$ (**10**; dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)butan) vorrangig das isomere Alken **11** erhalten.

Die komplementäre Selektivität zwitterionischer Rh- und Ir-Komplexe in Hydroformylierungen wurde auch für Vinylsilane als Substrate bestätigt.^[44] Während die Verwendung des Rh-Zwitterions **3** als Präkatalysator selektiv zum verzweigten Aldehyd führte, wobei erstmals in einer Hydroformylierung ein α -Silylaldehyd als Hauptprodukt erhalten wurde, vermittelte die analoge zwitterionische Ir-Verbindung **12** unter leicht modifizierten Bedingungen die selektive Umwandlung zum linearen Hydroformylierungsprodukt (Schema 5). Bei der Untersuchung der Aktivität von $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+ \text{BF}_4^-$ als Katalysator in diesen Umsetzungen wurde ein starker Einfluss des Lösungsmittels beobachtet: Anders als bei der zwitterionischen Rh-Verbindung **3**, die in verschiedenen Arenen, Ethern und Chlorkohlenstoffen zu guten Ergebnissen führte, waren für Umsetzungen mit $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+ \text{BF}_4^-$ nur aromatische Lösungsmittel geeignet.



Schema 5. Unterschiedliche Regioselektivität bei der Hydroformylierung von Vinylsilanen unter Verwendung von Rh- und Ir-Zwitterionen (**3** bzw. **12**, jeweils ca. 1 Mol-%).

Ungeachtet der Verwendbarkeit von **3** und ähnlichen Phenylborat-Zwitterionen als Präkatalysatoren ist noch unklar, welches die reaktiven Zwischenverbindungen in Umwandlungen mit kationischen oder zwitterionischen Präkatalysatoren dieser Art sind, insbesondere wenn Coliganden wie dppb involviert sind. Erwähnenswerte Beobachtungen sind etwa die Abspaltung von BPh_4^- aus Zwitterionen bei Behandlung mit CO ,^[70] CO_2 ,^[28] und Aceton,^[76] sowie die vollständige Umwandlung der kationischen Verbindung $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dppb})]^+\text{BPh}_4^-$ (**10**) in den zwitterionischen Komplex **13** durch Reaktion mit H_2 (Schema 6).^[52] Tatsächlich zeigten

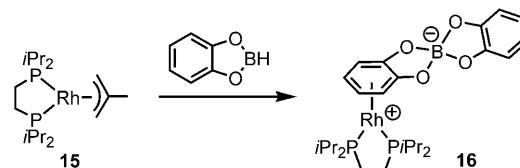


Schema 6. Umwandlung der kationischen Spezies **10** in das Zwitterion **13** durch Reaktion mit H_2 .

NMR-spektroskopische Untersuchungen von **3** in Gegenwart von dppb, dass das Zwitterion $[(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_5\text{BPh}_3)\text{Rh}(\text{Dien})_n-(\text{dppb})_{1-n}]$ und die kationische Spezies $[\text{Rh}(\text{Dien})_n-(\text{dppb})_{2-n}]^+\text{BPh}_4^-$ ($n=0, 1$) in Lösung nebeneinander vorliegen und sich ineinander umwandeln.^[52] Ergebnisse katalytischer Studien bestätigten diese Beobachtungen. Während beispielsweise der kationische Präkatalysator $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+\text{BPh}_4^-$ (**7**) und das Zwitterion **3** in der Hydroformylierung von Allylacetat eine unterschiedliche Regioselektivität für das verzweigte Hauptprodukt zeigten, führten Reaktionen mit **3** oder **7** in Gegenwart von dppb unter ähnlichen Bedingungen nahezu ausschließlich zum linearen Hydroformylierungsprodukt, was ein gemeinsames katalytisches Intermediat in beiden Systemen vermuten lässt.^[42] Gleichermaßen nahm die katalytische Aktivität für die Hydroformylierung von α,β -ungesättigten Estern in der Reihenfolge **3** (zwitterionisch) > $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dppb})]^+\text{BF}_4^-$ (**14**; kationisch) > $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (neutral) zwar ab, doch führte die Zugabe von dppb zu jedem dieser Präkatalysatoren

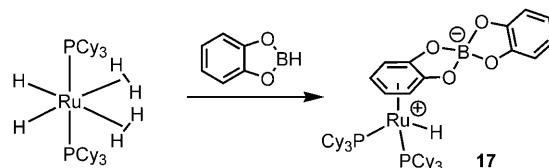
zu wesentlich aktiveren und regioselektiveren Katalysatorsystemen, unabhängig von der Art der Rh-Vorstufe.^[48]

Marder, Baker und Mitarbeiter^[77] entdeckten während ihrer Untersuchung der stöchiometrischen Reaktionen von Catecholboran (HBcat) mit verschiedenen Rh-Komplexen, dass der zwitterionische Komplex **16** als einziges Rh-Produkt bei Behandlung von $[\text{Rh}(\eta^3-2\text{-Methylallyl})(\text{dippe})]$ (**15**; dippe = 1,2-Bis(diisopropylphosphanyl)ethan) mit HBcat gebildet wird (Schema 7). Daraufhin wurde über die einfache



Schema 7. Bildung des Zwitterions **16**.

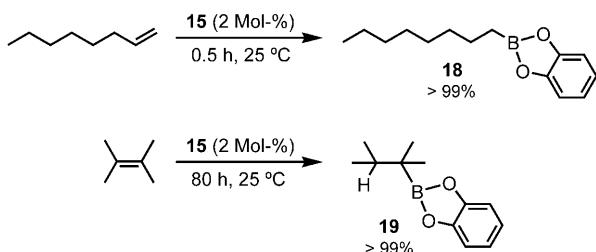
Synthese von **16** und ähnlichen zwitterionischen Rh-Verbindungen^[78–80] sowie die Herstellung und spektroskopische Charakterisierung des zwitterionischen Ru-Komplexes **17** berichtet (Schema 8).^[81] Ähnlich wie der zwitterionische



Schema 8. Bildung des Zwitterions **17**.

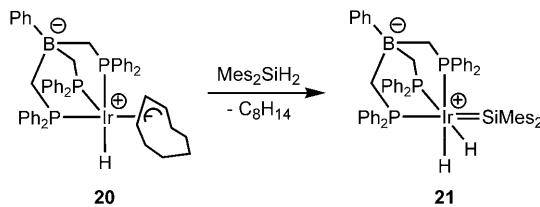
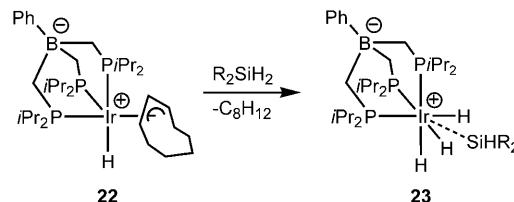
Phenylboratkomplex **3** kann die kristallographisch charakterisierte Verbindung **16** als eine $(\text{dippe})\text{Rh}^+$ -Einheit beschrieben werden, an die ein Bis(catechol)borat-Ion (Bcat_2^-) im η^6 -Modus koordiniert.

In einem Versuch zur Rh-katalysierten Hydroborierung von 4-Vinylanisol unter Verwendung von HBcat erzeugten neutrale (z.B. **15** oder $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$), kationische (z.B. **14**) und zwitterionische Katalysatoren (z.B. **16**) gleichermaßen effektiv das verzweigte Hydroborierungsprodukt mit hoher Regioselektivität (> 99 %); unter ähnlichen Bedingungen wurden bei Verwendung des dippe-Analogons von Phenylborat-Zwitterion **13** Mischungen aus linearen, verzweigten und hydrierten Produkten erhalten.^[78] Jedoch anders als mit $[\text{Rh}(\text{Dien})(\text{PR}_3)_2]^+\text{X}^-$ -Präkatalysatoren wie **14** führte die Hydroborierung von 1-Octen mit HBcat unter Verwendung von **15** vollständig regioselektiv zum terminalen Alkylboronatester **18**; der Komplex **15** war außerdem ein ausgezeichneter Präkatalysator für die Hydroborierung sperriger Alkene, wie bei der Bildung von **19** aus 2,3-Dimethylbut-2-en (Schema 9).^[78] In Anbetracht der leichten Umwandlung von **15** in **16** in Gegenwart von HBcat (Schema 7) scheint der zwitterionische Komplex **16** den Ruhezustand des aktiven Hydroborierungskatalysators darzustellen. Durch ^{31}P -NMR-spektroskopische Beobachtung des Verlaufs katalytischer Hydroborierungen mit dem Präkatalysator **15** wurde festgestellt, dass nur **16** in nachweisbaren Mengen während und

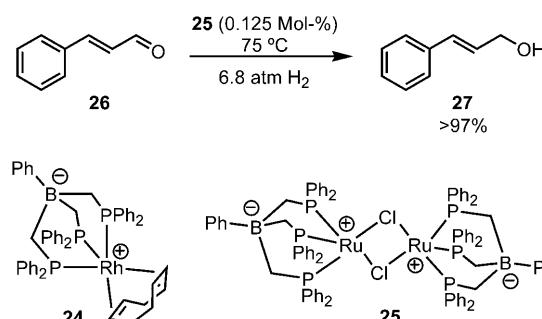
**Schema 9.** Hydroborierung von Alkenen in Gegenwart von **15**.

nach Abschluss der Katalyse vorlag und dass verschiedene Reaktionen unter Verwendung von **16**, anstelle von **15**, als Prækatalysator zu gleichen Ergebnissen führten. Auch das Bis(diphenylphosphanyl)methan(dppm)-Analogon von **16** erwies sich als ausgezeichneter Katalysator für die 1,2-Diborierung von Vinylarenen mit $B_2\text{cat}_2$, einschließlich der ungespannten inneren Alkene *cis*- und *trans*-Stilben und *trans*- β -Methylstyrol.^[79]

Zwitterionische PGM-Komplexe mit Tris(phosphanyl)borat-Liganden $[\text{RBP}_3]$ wurden zuerst 1999 durch Tilley et al. bekannt.^[82] Anders als bei Komplexen, in denen BPh_4^- oder Bcat_2^- über η^6 -Aren-Wechselwirkungen an ein formal kationisches PGM-Fragment binden, sind die Boratliganden in κ^3 - $[\text{RBP}_3]\text{ML}_n$ -Komplexen über drei M-P-Bindungen am Metallzentrum verankert, sodass stabilere zwitterionische Strukturen resultieren. Die kristallographisch bestimmten M-B-Abstände ($> 3.6 \text{ \AA}$) in zwitterionischen Ru-,^[83,84] Rh- und Ir-^[82,83,85-87] sowie Pt-Verbindungen^[88] mit κ^3 - $[\text{RBP}_3]$ -Liganden lassen vermuten, dass Wechselwirkungen zwischen Metallzentrum und Borat ohne Bedeutung sind. Der erste Nachweis für die Stabilisierung reaktiver PGM-Zwitterionen durch $[\text{RBP}_3]$ -Liganden wurde durch die Reaktion von **20** mit Dimesitylsilan (Mes_2SiH_2) unter Bildung von $[[\text{PhBP}_3](\text{H})_2\text{Ir}=\text{SiMes}_2]$ (**21**) und Abspaltung von Cycloocten erbracht, bei der zum ersten Mal eine metallvermittelte Abspaltung von Silylen aus einem Organosilan unter Aktivierung von zwei geminalen Si-H-Bindungen beobachtet wurde (Schema 10).^[82] Darauf folgende Untersuchungen bestätigten die Eignung von **20** für analoge Aktivierungsprozesse geminaler Si-H- und Ge-H-Bindungen in anderen sekundären Silanen (z.B. R = Me, Et oder Ph), primären Silanen (z.B. R = Mes oder 2,4,6-Triisopropylphenyl) und Mes_2GeH_2 .^[86] Jedoch war der Verlauf einer solchen E-H-Aktivierung von der Art der Substituenten R an den Phosphoratomen des $[\text{RBP}_3]$ -Liganden abhängig; analoge Reaktionen des Isopropylphosphanyl-Komplexes **22** mit Et_2SiH_2 oder Ph_2SiH_2 führten unter Abspaltung von 1,3-Cyclooctadien zu der entsprechenden Trihydrido(silyl)spezies **23** (Schema 11).^[87]

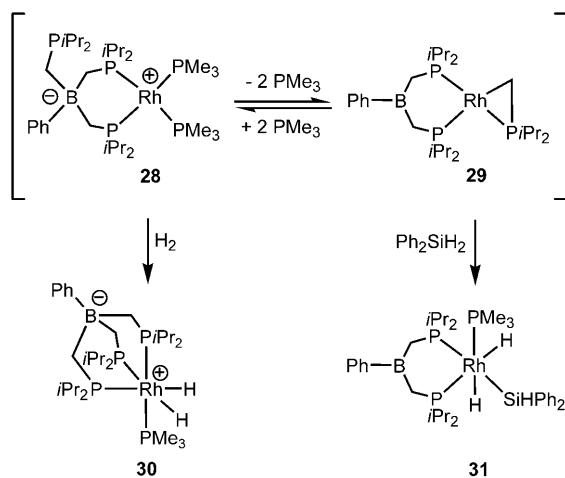
**Schema 10.** Bildung eines Silylens durch das Ir-Zwitterion **20**.**Schema 11.** Reaktion des Ir-Zwitterions **22** mit sekundären Silanen unter Bildung der Trihydrido(silyl)-Spezies **23**. R = Et, Ph.

Über einen Einsatz von PGM-Spezies mit $[\text{RBP}_3]$ -Liganden in der Katalyse wurde 2009 berichtet: Die Ru-Zwitterionen **24** und **25** eignen sich als Präkatalysatoren für die selektive Hydrierung von α,β -ungesättigten Substraten.^[83] Bei der selektiven Hydrierung von Zimtaldehyd (**26**) zum Allylalkohol **27** erwies sich **25** als einer der effizientesten Katalysatoren überhaupt (Schema 12).

**Schema 12.** Chemoselektive Hydrierung von Zimtaldehyd (**26**) in Gegenwart von Zwitterionen.

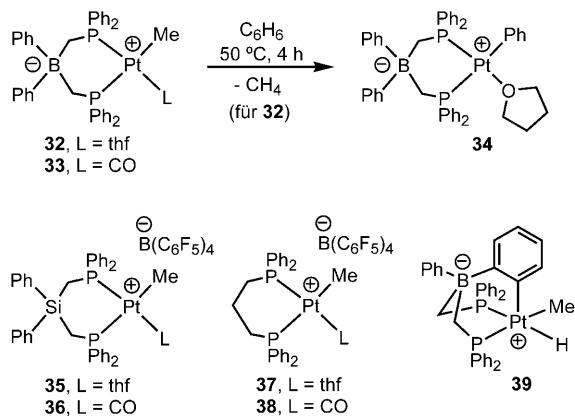
Stöchiometrische und katalytische E-H-Aktivierungen durch PGM-Zwitterionen mit $[\text{RBP}_3]$ -Liganden konnten also nachgewiesen werden (Schema 10–12), es wurden aber auch Abbauwege der Hilfsliganden identifiziert, die zu nicht-zwitterionischen Spezies führen. In temperaturabhängigen NMR-Experimenten konnte eine κ^2 - κ^3 -Umwandlung für den quadratisch-planar koordinierten Komplex **28** nicht beobachtet werden, doch es zeigte sich, dass dieses Zwitterion beim Erwärmen einem ungewöhnlichen dynamischen Gleichgewicht unterliegt, das die Dissoziation der PMe_3 -Liganden und die reversible Wanderung einer CH_2PiPr_2 -Gruppe vom B zu Rh einschließt (Schema 13).^[87] Die Verbindung **29**, das PMe_3 -freie, nicht-zwitterionische Produkt dieser Wanderung, konnte gezielt synthetisiert und kristallographisch charakterisiert werden. Detaillierte Informationen zum Mechanismus fehlen noch, doch Untersuchungen zur Reaktivität deuten an, dass beide Komponenten dieser Gleichgewichtsmischung σ -Bindungen aktivieren können. Beispielsweise entsteht **30** aus **28** durch Addition von H_2 , und **31** wird durch Addition von Ph_2SiH_2 an **29** gebildet (Schema 13).^[87]

Peters und Mitarbeiter synthetisierten zwitterionische PGM-Komplexe, die durch homozweizähnige κ^2 - $[\text{R}_2\text{BL}_2]$ -Liganden (L = P oder N) stabilisiert waren und in verschiedenen stöchiometrischen und katalytischen Umwandlungen



Schema 13. Gegenseitige Umwandlung von **28** und **29** sowie Reaktionen mit H₂ und Ph₂SiH₂ unter Bildung von **30** und **31**.

eingesetzt wurden. Im ersten Bericht über solche Systeme aus dem Jahr 2001 aktivierte der kristallographisch charakterisierte zwitterionische Pt-Me-Komplex **32** (Pt···B > 3.9 Å) die C-H-Bindungen in Benzol (führt zur Pt-Ph-Spezies **34**) und Toluol (Schema 14).^[89] Die strukturell verwandten, kationi-

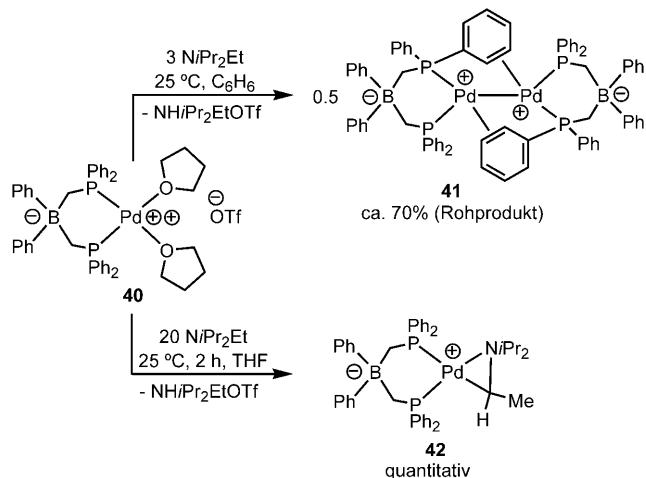


Schema 14. Kationische und zwitterionische Pt-Komplexe, sowie die C-H-Aktivierung von Benzol durch das Pt-Zwitterion **32** unter Bildung von **34**.

schen Komplexe **35** (mit dem neutralen [Ph₂SiP₂]-Ligand) und **37** aktivierte ebenso die C-H-Bindungen von Benzol unter Bildung der entsprechenden Pt-Ph-Komplexe.^[90] IR-spektroskopische Daten von Lösungen der Pt-CO-Komplexe **33**, **36** und **38** ($\tilde{\nu}_{CO} = 2094, 2118$ bzw. 2118 cm^{-1} in CH₂Cl₂) deuten an, dass das Pt-Zentrum im Zwitterion **33** elektronenreicher ist als in den strukturverwandten Kationen **36** und **38**; das erhöhte Donorvermögen des anionischen [Ph₂BP₂]-Liganden könnte dazu beitragen, dass die C-H-Aktivierung mit **32** schneller verläuft als mit **35** und **37**. Weitere Untersuchungen zeigten wesentliche Unterschiede zwischen diesen kationischen und zwitterionischen Systemen bezüglich des Mechanismus der C-H-Aktivierung.^[90] Während CH₄ bei der Thermolyse des Zwitterions **32** in C₆D₆ als vorwiegendes

Methan-Isotopologen entsteht, wird unter ähnlichen Bedingungen mit den Kationen **35** oder **37** vor allem CH₃D freigesetzt; es wurden auch deutlich unterschiedliche primäre kinetische Isotopeneffekte beobachtet ($k(C_6H_6)/k(C_6D_6) = 1.26$ (**32**), 6.52 (**35**) und ca. 6 (**37**)). Während aufgrund kinetischer Daten für die Kationen **35** und **37** für den THF-Selbsttausch ein assoziativer Mechanismus angenommen wird, wird dieser Prozess im Zwitterion **32** durch Liganden unterstützt (oder ist dissoziativ). Ähnliche mechanistische Unterschiede können auch auf den Austausch von THF gegen Benzol in einer Benzollösung bei der C-H-Aktivierung zu treffen. Während außerdem die Metallierung des Hilfsliganden für **35** und **37** bedeutungslos zu sein scheint, spielen Prozesse unter Beteiligung von P-Ph- und B-Ph-Fragmenten in **32** eine wesentliche Rolle bei der C-H-Aktivierung von Benzol: Sie führen zu einem wahrnehmbaren Intermediat **39** oder **39**-THF sowie zur Bildung von CH₄ anstelle von CH₃D während der Thermolyse in C₆D₆.^[90]

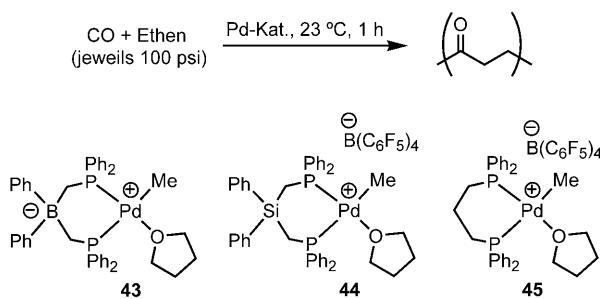
Im Zuge einer Studie zur C-H-Aktivierung von Arenen durch ähnliche zwitterionische Pd-Komplexe untersuchten Peters und Mitarbeiter das Verhalten des Zwitterkations **40** in Benzol bei Raumtemperatur in Gegenwart von NiPr₂Et (3 Äquiv.; Schema 15).^[91] Während unter diesen Bedingungen



Schema 15. Reaktionen des Pd-Zwitterkations **40** mit NiPr₂Et.

der zweikernige Komplex **41** als Hauptprodukt erhalten wurde, führte der Lösungsmittelaustausch von Benzol gegen THF unter Verwendung von 20 Äquivalenten NiPr₂Et zur vollständigen Bildung des Iminiumaddukts **42**, das nach C-H-Bindungsspaltung in NiPr₂Et durch β-Hydrideliminierung entsteht (Schema 15). Auf diese Weise gelang mit **40** die Cyclometallierung einiger Trialkylamine. Dagegen reagierte [[Ph₂SiP₂]Pd(OTf)₂] in THF in Gegenwart von nur 3 Äquivalenten NiPr₂Et zu dem zweikernigen Dikation [[(Ph₂SiP₂)Pd]₂²⁺(OTf)₂⁻] als Hauptprodukt (analog zu **41**).^[91] Da anionisches [Ph₂BP₂] ein stärkerer Elektronendonator ist als neutrales [Ph₂SiP₂], könnte die abweichende Reaktivität einer besseren Stabilisierung des koordinierten Iminiumliganden über π-Rückbindung durch das [Ph₂BP₂]Pd-Fragment in **42** zugeschrieben werden. In einer ähnlichen Untersuchung wurde gezeigt, dass das [Ph₂BP₂]Pd-Zwitterion **43** die Copo-

lymerisation von Kohlenmonoxid und Ethen ähnlich katalysieren kann wie die strukturverwandten kationischen Spezies **44** und **45** (Schema 16).^[92]



Schema 16. Copolymerisation von Ethen und CO in Gegenwart von kationischen und zwitterionischen Pd-Komplexen.

Die Gruppe um Peters berichtete über die Synthese, Charakterisierung und katalytische Einsatzfähigkeit zwitterionischer Rh-Komplexe, die durch anionische $[\text{Ph}_2\text{BP}_2]$ - oder $[\text{Ph}_2\text{BN}_2]$ -Liganden stabilisiert sind (z.B. **46–51**, Abbildung 2). Ähnlich wie bei zuvor analysierten PGM-Zwitt-

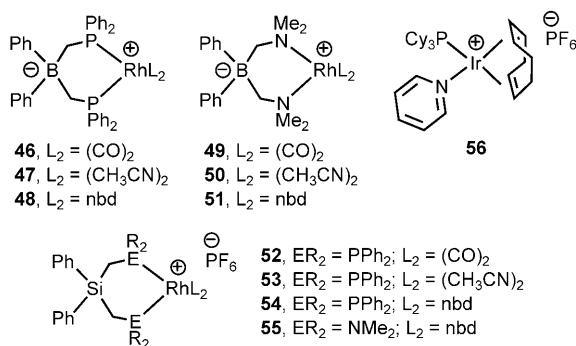
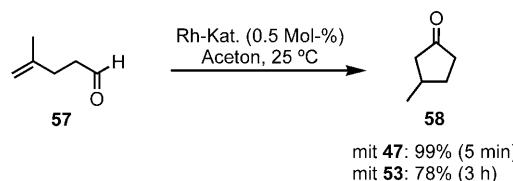


Abbildung 2. Kationische Komplexe der 9. Gruppe und verwandte, durch $[\text{Ph}_2\text{BP}_2]$ - oder $[\text{Ph}_2\text{BN}_2]$ -Liganden stabilisierte Rh-Zwitterionen.

terionen dieser Art konnten anhand der kristallographischen Daten für **46–48** und **51** keine inter- oder intramolekularen Ionenpaar-Wechselwirkungen festgestellt werden; die ermittelten Rh···B-Abstände ($> 3.6 \text{ \AA}$) bestätigten, dass das Borat-Fragment räumlich vom Rh-Zentrum getrennt ist. Die symmetrischen und antisymmetrischen Carbonylschwingungen im IR-Spektrum von **46** (2080 und 2029 cm^{-1} in CH_2Cl_2) treten bei niedrigeren Frequenzen auf als die des strukturverwandten Kations **52**, was auf ein elektronenreicheres Rh-Zentrum im Zwitterion schließen lässt. Ähnlich wie die herkömmlichen elektrophilen $[\text{Rh}(\text{solv})_2(\text{PR}_3)_2]^+$ X^- -Spezies konnten solche Zwitterionen die Addition von E-H-Bindungen (E = H, B, C und Si) an Alkene katalysieren, und in einigen Fällen lieferten sie sogar bessere Resultate.^[3,4] In einer Untersuchung der Rh-katalysierten Styrolhydrierung übertrafen die Zwitterionen **48** und **51** ihre kationischen Entsprechungen (**54** und **55**) in der Aktivität; überraschenderweise war das $[\text{Ph}_2\text{BN}_2]$ -Zwitterion **51** der aktivste der untersuchten Katalysatoren.^[93] Trotz der bekannten Anwen-

dungen von kationischen Rh- und Ir-Komplexen mit P- und N-Liganden, einschließlich des Crabtree-Katalysators **56**,^[5] zur Alkenhydrierung^[2] wurde jedoch noch nicht über PGM-Komplexe mit zweizähnigen P,N-Boratliganden berichtet. Zwitterionische Ir-Derivate mit $[\text{R}_2\text{BP}_2]$ oder $[\text{R}_2\text{BN}_2]$ beschränken sich auf $[[\text{Ph}_2\text{BP}_2]\text{Ir}(\text{tpy})_2]$ (tpy = 2-p-Tolylpyridyl), das bei einer Untersuchung von Ligandeneffekten auf die Eigenschaften von Ir^{III}-Komplexen im angeregten Zustand synthetisiert wurde.^[95]

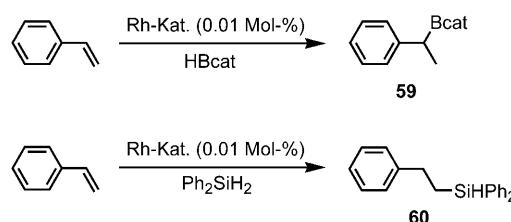
Beim Studium der Rh-vermittelten Hydroacylierung von 4-Methyl-4-pentenal (**57**) zu 3-Methylcyclopentanon (**58**) in Aceton (Schema 17) zeigte sich, dass die zwitterionischen



mit **47**: 99% (5 min)
mit **53**: 78% (3 h)

Schema 17. Rh-vermittelte Hydroacylierung von **57** in Gegenwart des Zwitterions **47** oder des Kations **53**.

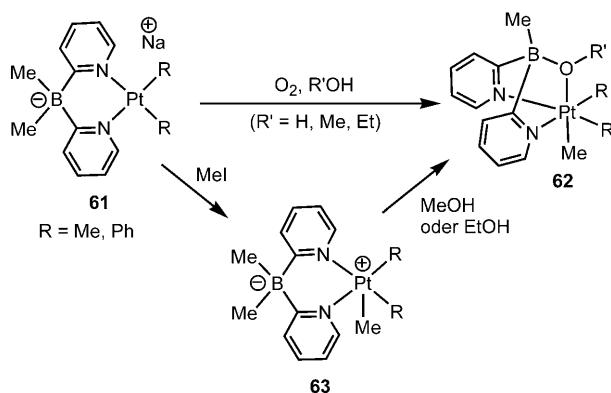
Präkatalysatoren den kationischen überlegen sind, da sie in stark wie schwach polaren Lösungsmitteln über eine ausgezeichnete Aktivität verfügen. Beispielsweise wurde mit dem zwitterionischen Präkatalysator **47** bereits nach 5 min eine Umsetzung zu **58** von 99 % erzielt, während bei Verwendung von **53** nach 3 h nur 78 % Umsatz erreicht wurde; die Umsatzfrequenz von **47** ($\text{TOF} = 2400 \text{ h}^{-1}$) war in dieser Reaktion 40mal höher als bei Verwendung analoger kationischer Präkatalysatoren (einschließlich **53**). Zudem blieb die katalytische Aktivität von **47** in Benzol, THF oder Acetonitril unverändert, während für **53** unter ähnlichen Bedingungen erheblich geringere Aktivitäten beobachtet wurden. Dieser Unterschied könnte durch die schlechte Löslichkeit kationischer Spezies in schwach polaren Medien (z.B. Benzol) sowie die Inhibierung durch polarere Lösungsmittel (z.B. Acetonitril) verursacht werden.^[93] Außerdem wurde die Aktivität kationischer und zwitterionischer Rh-Präkatalysatoren, einschließlich **47**, **50**, **53** und **55**, für die Hydroborierung und Hydrosilylierung von Styrol verglichen (mit HBcat in THF bzw. mit Ph_2SiH_2 in Aceton; Schema 18). Insgesamt konnten mit dem kationischen $[\text{Ph}_2\text{SiN}_2]$ -Komplex **55** aufgrund der Tendenz zur Bildung von Rh^0 nur unbefriedigende Ergebnisse erzielt werden; in allen anderen Reaktionen wurde als Produkt nur **59** oder **60** erhalten. Bei Ausschluss von CH_3CN zeigten die untersuchten kationischen Präkatalysatoren



Schema 18. Rh-vermittelte regioselektive Hydroborierung und Hydrosilylierung von Styrol.

(einschließlich **53**) eine drei- bis viermal höhere Aktivität als die Zwitterionen **47** und **50**. Die Zugabe von größeren Mengen an CH₃CN unterdrückte die katalytische Aktivität der Rh-Kationen vollständig, während bis zu 50 Vol.-% CH₃CN im Reaktionsmedium kein Einfluss auf die Aktivität der Zwitterionen **47** und **50** festzustellen war.^[93]

Vedernikov und Mitarbeiter beobachteten, dass die Behandlung des anionischen Boratkomplexes **61** mit O₂/R'OH (R' = H, Me oder Et) in Benzol oder THF zur entsprechenden Pt^{IV}-Spezies **62** führt (Schema 19).^[96] Es wurde ange-



Schema 19. Umwandlung von **61** in **62** über das zwitterionische Pt^{IV}-Intermediat **63**.

nommen, dass die Methylwanderung das Ergebnis einer elektrophilen Substitution an einer der B-CH₃-Methylgruppen durch ein fünffach koordiniertes Pt^{IV}-Zwitterion und des nucleophilen Angriffs des Lösungsmittels am Boratom ist. Zum Nachweis dieses Reaktionswegs und der Rolle des Oxidationsmittels wurde **61** mit MeI behandelt. Diese Umsetzung führte vollständig zu den zwitterionischen Spezies **63**, die wiederum bei Zugabe von MeOH oder EtOH in **62** umgewandelt wurden. Die Umkehrbarkeit dieser Methylwanderungen und ein reversibler Phenyltransfer zwischen B und Pt^{IV} wurden ebenfalls nachgewiesen.^[97]

Über die Synthese und Charakterisierung zwitterionischer PGM-Komplexe mit Pnictogen-Donorliganden, die freie BPh₃-Gruppen enthalten – einschließlich der Pt-Zwitterionen **64**,^[98] der Ru-Halbsandwichkomplexe **65**^[99] und der Bipyridylborat-Pt-Spezies **66** (Abbildung 3) – wurde berichtet, jedoch wurden zu diesen keine Reaktivitätsstudien durchgeführt.^[100]

3. Komplexe mit carbanionischen Liganden

Die donorsubstituierten Indenide von Stradiotto und Mitarbeitern sind die am weitesten erforschte Klasse von Hilfsliganden ohne Boratgruppe für die Synthese von PGM-Zwitterionen. Während in Indenylmetallverbindungen gewöhnlich eine η^5 -Bindung beobachtet wird, enthalten diese Zwitterionen vermutlich ein formal kationisches PGM-Fragment, dessen Ladung durch eine nichtkoordinierte 10 π -Elektronen-Indenideinheit als Teil eines zweizähnigen Hilfsliganden ausgeglichen wird. Die Möglichkeit einer Synthese

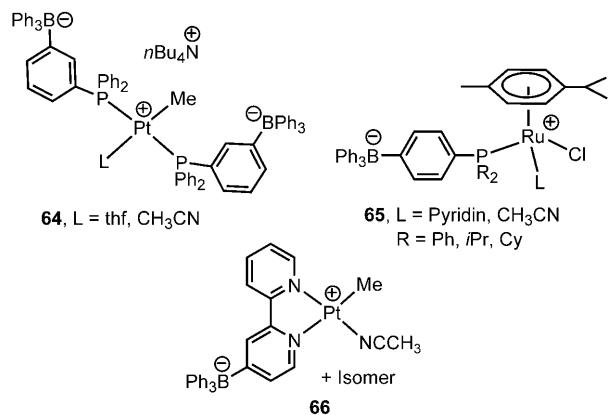


Abbildung 3. Ausgewählte PGM-Zwitterionen mit freien BPh₃-Fragmenten.

von kationischen und zwitterionischen Spezies ausgehend von einer einzigen Indenliganden-Vorstufe hat auch den Vorteil, dass nicht jeweils bestimmte Liganden zur Stabilisierung der kationischen und zwitterionischen Komplexe erforderlich sind.

Die quadratisch-planar koordinierten Rh- und Ir-Komplexe **67** und **68** (Abbildung 4) waren die ersten Zwitterionen dieser Art,^[101,102] die in der Literatur auch die ersten hetero-

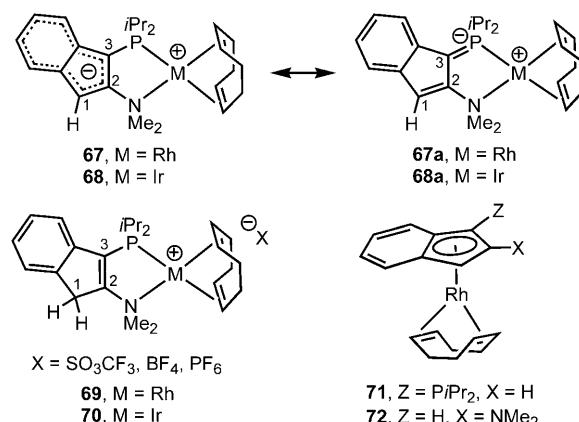


Abbildung 4. Neutrale, kationische und zwitterionische Komplexe der 9. Gruppe mit donorsubstituierten Indenderivaten. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: P-C3: **67** 1.758(2), **68** 1.755(2), **69** 1.809(4), **70** 1.807(2)–1.812(5); C1-C2: **67** 1.386(3), **68** 1.381(3), **69** 1.508(6), **70** 1.491(7)–1.519(7).

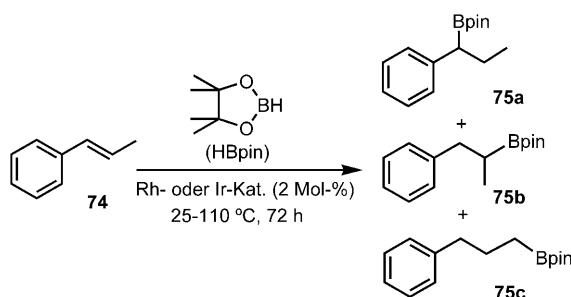
zweizähnigen Zwitterionen der 9. Gruppe darstellen. Eine vergleichende kristallographische Analyse ergab, dass M-P- und M-N-Kontakte in **67** und **68** und den verwandten Kationen **69** und **70** (den konjugierten Säuren von **67** und **68**) nur leicht voneinander abweichen, was die nahezu isostere Beziehung zwischen einer anionischen P,N-Indenid- und einer neutralen P,N-Inden-Einheit bezüglich der Koordinationsphäre des Metallzentrums bestätigt.^[103] Während jedoch in der Indeneinheit des P,N-Liganden für beide Kationen eine deutliche Bindungslängenalternanz beobachtet wird, weist die P,N-Indenid-Einheit in **67** und **68** eine stärker delokali-

sierte Struktur auf, die einem Hückel-Aromaten entspricht. Auf den ersten Blick fehlen in **67** und **68** die üblichen Resonanzstrukturen, bei denen sich die negative Ladung auf einer der Pnictogen-Donorgruppen befindet; trotzdem deuten die recht kleinen P-C3- und C1-C2-Abstände (Abbildung 4) darauf hin, dass in diesen Zwitterionen der 9. Gruppe auch nicht-zwitterionische Resonanzstrukturen (**67a** und **68a**) eine wichtige Rolle spielen könnten.^[103] Solche Strukturmuster wurden auch bei verschiedenen anderen, kristallographisch charakterisierten PGM-Zwitterionen mit PN-Indenid- und ähnlichen Liganden beobachtet.^[104–112] Für **67** wurde außerdem gezeigt, dass beim Vorliegen nur eines der beiden Pnictogen-Donoren die η^5 -Indenylrhodium-Spezies **71** und **72** gebildet werden.^[113]

Trotz der scheinbar ähnlichen Koordinationssphären in diesen Paaren strukturell verwandter Kationen und Zwitterionen der 9. Gruppe wurden bei Studien zur katalytischen (Transfer-)Hydrierung,^[102, 103, 114] Hydrosilylierung^[101, 103] und Hydroborierung^[115] bedeutende Reaktivitätsunterschiede innerhalb und zwischen den Komplexklassen festgestellt. Diese Untersuchungen mit **68** zählen zu den wenigen Anwendungen eines Ir-Zwitterions in katalytischen Umsetzungen.^[44, 116] Während das PF_6^- -Salz von **70** ein besserer Prækatalysator für die Hydrierung von Styrol in CH_2Cl_2 oder THF war als die Zwitterionen **67** und **68**, wurden mit **67** als Prækatalysator in Benzol, in dem die kationischen Komplexe **69** und **70** schlecht löslich sind, ähnlich hohe Umsätze zu Ethylbenzol erzielt.^[102, 103] Der Nutzen von **67** und **68** wurde außerdem für katalytische Hydrosilyierungen und Hydroborierungen gezeigt, in denen diese zwitterionischen Komplexe mit ihren kationischen Verwandten mithalten konnten oder diese sogar überboten. Die Zwitterionen **67** und **68** erzielten als Prækatalysatoren in der Addition von Triethylsilan an Styrol nahezu quantitative Silanumsätze (Schema 20) und zeigten eine bemerkenswert hohe, doch abweichende Selektivität; **67** führte in THF bevorzugt zu dem Dehydrosilylierungsprodukt **73b** mit terminaler Silylgruppe, während **68** als Prækatalysator in 1,2-Dichlorethan (DCE) ausschließlich das Additionsprodukt

73a mit terminaler Silylgruppe ergab.^[101, 103] Unter ähnlichen Bedingungen wurden bei Verwendung des PF_6^- -Salzes von **69** (in THF) oder **70** (in DCE) Umsätze von nur 37% bzw. 66% erreicht. Der Crabtree-Katalysator (**56**, Abbildung 2) führte in dieser Reaktion auch zu hohen Umsätzen, erzielte jedoch nur schlechte Selektivitäten (**73a**/**73b**/**73c** 51:40:7).^[103]

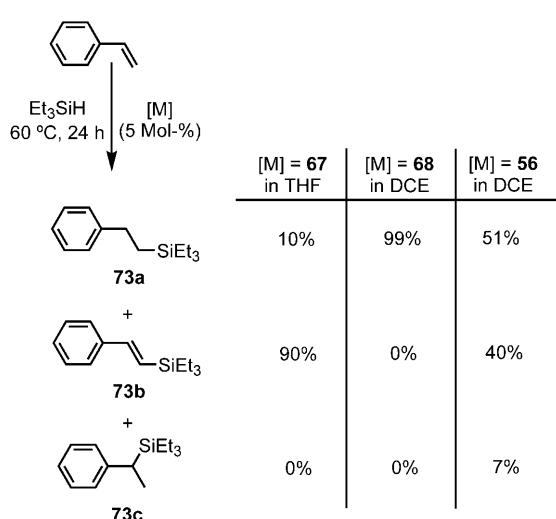
Bei der katalytischen Hydroborierung von 1-Phenylpropen (**74**) mit Pinacolboran (HBpin) unter Verwendung des Rhodium-Zwitterions **67** wurde ausschließlich **75a** erhalten, während sich bei Verwendung des PF_6^- -Salzes des kationischen Komplexes **69** eine Mischung aus **75a** und **75b** im Verhältnis 80:20 bildete (Schema 21). Durch Katalyse mit



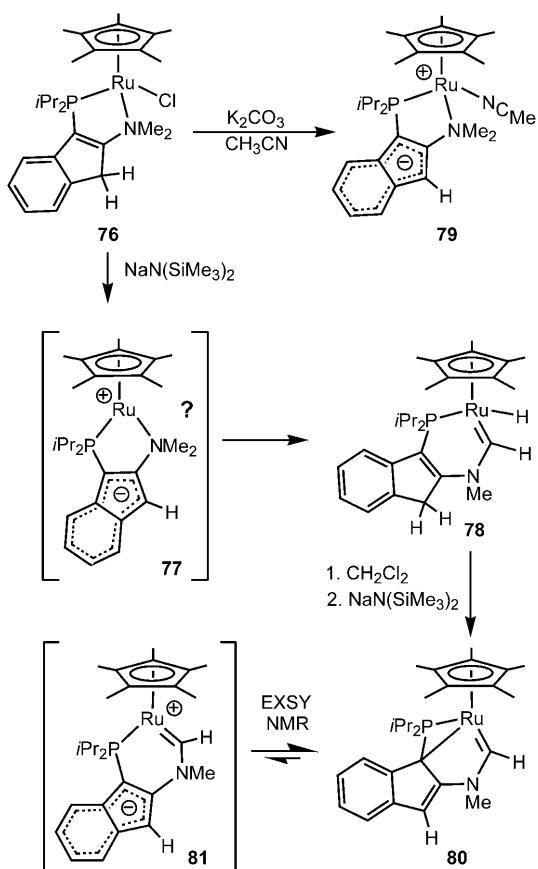
Schema 21. Hydroborierung von 1-Phenylpropen (**74**).

dem Ir-Zwitterion **68** wurde vollständig ein anderes Produkt (**75c**) erhalten, das auf eine Verschiebung der Doppelbindung in **74** und anschließende terminale Boranaddition zurückgeführt werden kann. Die Reaktion verlief mit dem PF_6^- -Salz von **70** gleichermaßen unter ähnlichen Bedingungen.^[115] Insgesamt scheinen die Kationen und Zwitterionen der 9. Gruppe (**67–70**) bezüglich der katalytischen Aktivität, Selektivität und Lösungsmittelverträglichkeit eine sich ergänzende Familie von Prækatalysatoren für die Addition von E-H-Bindungen ($E = H, B, Si$) an ungesättigte Substrate zu bilden.

Angetrieben durch die vielseitige stöchiometrische und katalytische Reaktivität von koordinativ ungesättigten Cp^*RuL_n -Komplexen versuchte die Gruppe von Stradiotto, eine PN-Indenid-Ligation, wie sie in **67** und **68** vorliegt, auf Cp^*Ru -Systeme zu übertragen ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$; Schema 22).^[104, 105] Die Dehydrohalogenierung von **76** mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ lieferte das Hydridocarben **78**, vermutlich über das Zwitterion **77**, das nicht beobachtet werden konnte. Die Bildung von **78** ist das Ergebnis der Aktivierung zweier geminaler C-H-Bindungen an einer NMe-Gruppe im angenommenen Intermediat **77** mit anschließender Übertragung eines Protons auf die Indenideinheit. Die Existenz von **77** wurde durch die Synthese des isolierbaren Zwitterions **79** (des CH_3CN -Addukts von **77**) bestätigt. Die Behandlung der Ru-H-Spezies **78** mit Dichlormethan und die anschließende Dehydrohalogenierung des intermediären Ru-Cl-Komplexes führten zur kristallographisch charakterisierten Verbindung **80**; durch EXSY-NMR wurde gezeigt, dass aus diesem Komplex über eine reversible Ru-C(sp^3)-Bindungsspaltung das Zwitterion **81** gebildet werden kann.^[109, 110] Durch Behandlung von **80** mit einer CO-Atmosphäre oder einem Äquivalent DMAP (4-Dimethylaminopyridin) gelang die

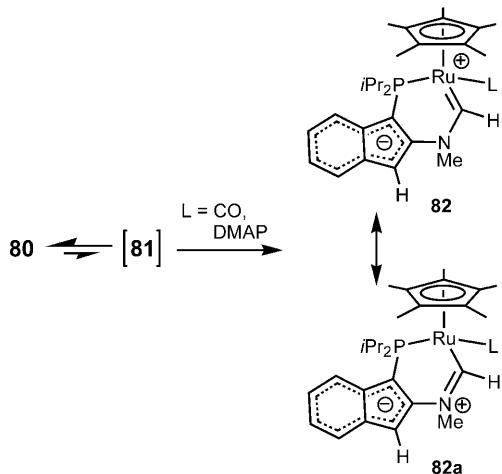


Schema 20. Hydrosilylierung von Styrol unter Verwendung von Rh- und Ir-Zwitterionen (**67** bzw. **68**) sowie des Crabtree-Katalysators (**56**).



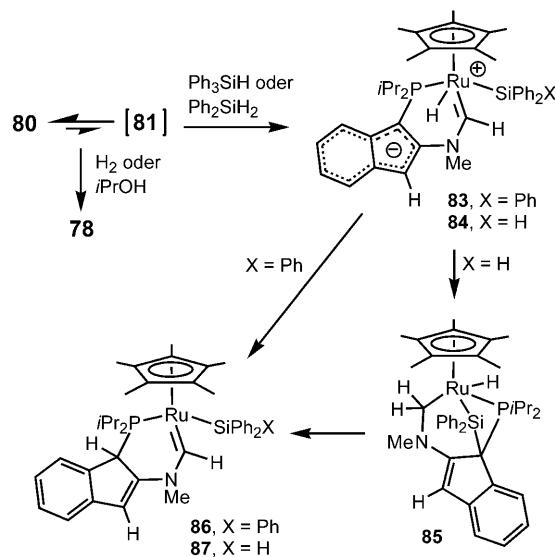
Schema 22. Aktivierung zweier geminaler C-H-Bindungen in **77** unter Bildung von **78** und Spaltung einer Ru-C-Bindung in **80** unter Bildung von **81**.

Bildung der entsprechenden zwitterionischen Addukte **82** (d.h. **81·L**; Schema 23). Aus den kristallographischen Daten für das DMAP-Addukt geht hervor, dass beide Resonanzstrukturen, **82** und **82a**, bei der Beschreibung der elektronischen Struktur dieses Komplexes berücksichtigt werden sollten.^[110]



Schema 23. Afbangen des vermuteten Zwitterions **81** mit CO oder DMAP.

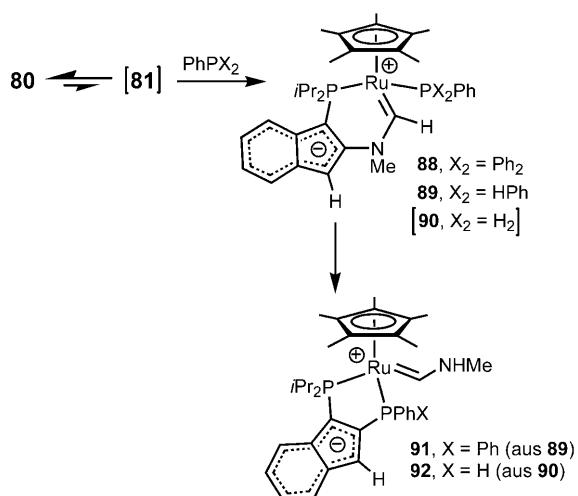
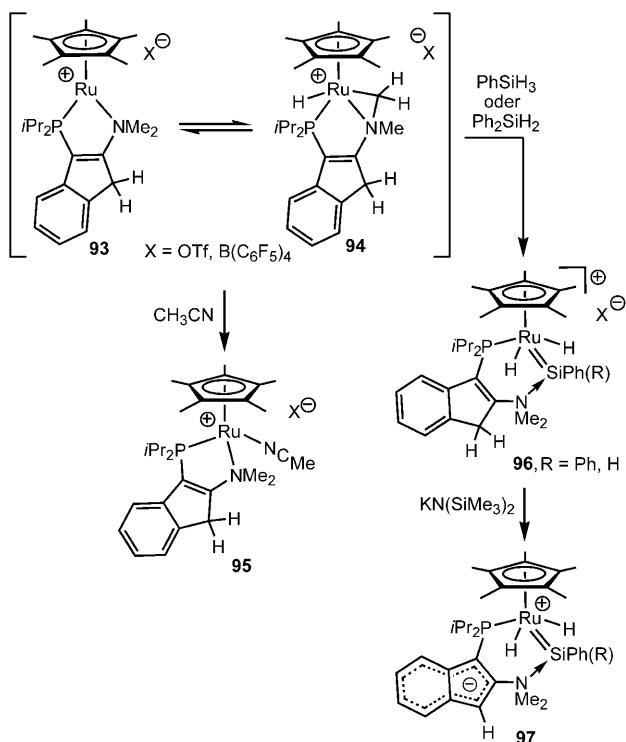
Dass **80** den Zugang zu dem reaktiven Zwitterion **81** in situ ermöglichte, wurde in stöchiometrischen Umsetzungen mit verschiedenen niedermolekularen Substraten gezeigt. Die Behandlung von **80** mit einer H₂-Atmosphäre oder einem Überschuss an *i*PrOH führte zur Bildung des Hydridocarbens **78**. Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass das Lewis-saure Metallzentrum und die Lewis-basische Indenid-Einheit in **81** und ähnlichen Zwitterionen bei der Aktivierung von Substraten kooperieren (Schema 24). Nach Behandlung von **80**



Schema 24. Reaktion des vermuteten Zwitterions **81** mit Silanen.

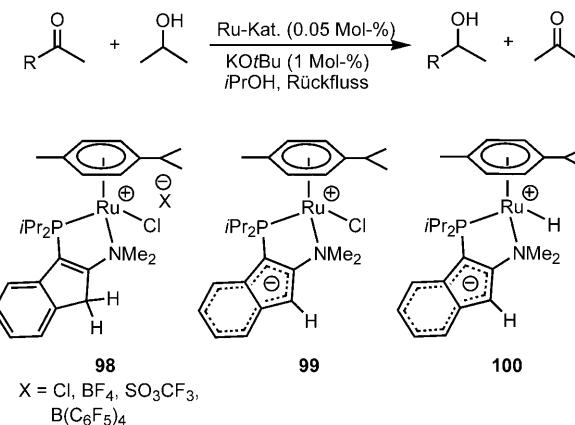
mit Ph₃SiH oder Ph₂SiH₂ konnte das entsprechende zwitterionische Produkt beobachtet werden (**83** bzw. **84**), das durch oxidative Si-H-Addition an das Ru-Zentrum im angenommenen Zwitterion **81** entsteht. Während bei der Umwandlung des Ph₃SiH-Additionsprodukts **83** in **86** mithilfe von ³¹P-NMR-Spektroskopie keine Intermediate zu beobachten waren, verlief die Umlagerung von **84** in **87** über den isolierbaren Komplex **85**.^[110] Ähnlich der Bildung von **82** durch Behandlung von **80** mit CO oder DMAP (Schema 23) führte die Zugabe von PPh₃ oder Ph₂PH zu **80** zu den entsprechenden zwitterionischen Addukten **88** und **89** (Schema 25). Im Fall von **89** konnte die quantitative Umsetzung zum P,P-Innenid-Komplex **91** verfolgt werden. Im Verlauf der Reaktion von PhPH₂ mit **80** zu dem zwitterionischen Komplex **92** mit P,P-koordiniertem Ligand konnte das Addukt **90** nicht beobachtet werden.

Das kationische, koordinativ ungesättigte Rutheniumzentrum in Komplex **93** (die konjugierte Säure von **77**) inseriert reversibel in C-H-Bindungen der NMe-Gruppe, wie durch NMR-Spektroskopie in Lösung und die kristallographische Charakterisierung von **94** nachgewiesen werden konnte (Schema 26). Ein weiterer Nachweis für die Beteiligung von **93** wurde durch die Isolierung des Acetonitril-Addukts **95** erbracht.^[104, 105] Die Umsetzung des kationischen Komplexes **93** mit PhSiH₃ oder Ph₂SiH₂ führte zu den basisnstabilisierten Ru=Si-Komplexen **96**, die sich durch Aktivierung zweier geminaler Si-H-Bindungen des Organosilans

**Schema 25.** Reaktion des vermuteten Zwitterions **81** mit Phosphanen.**Schema 26.** Reaktionen von **93/94** mit Acetonitril und Silanen.

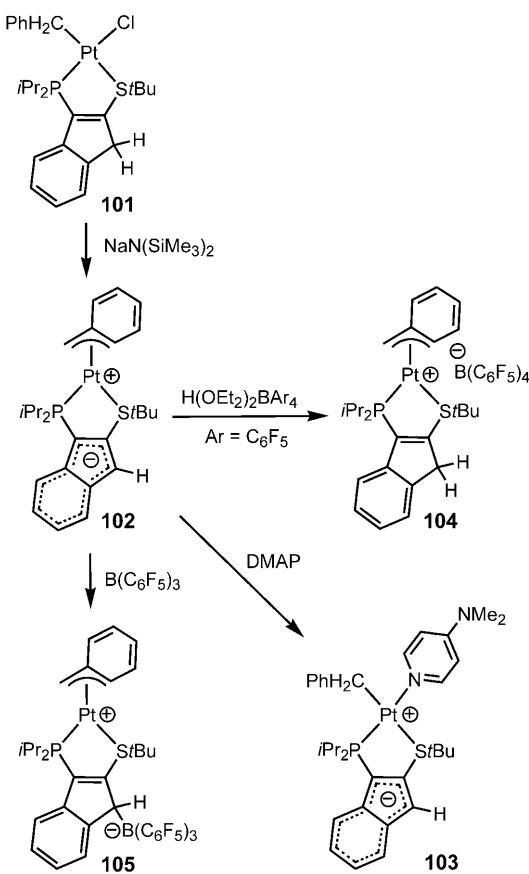
bilden. Die strukturanalogen zwitterionischen $\text{Ru}=\text{Si}$ -Komplexe **97** wurden durch Behandlung von **96** mit $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ synthetisiert.^[108]

Ein Vergleich der strukturanalogen kationischen und zwitterionischen (η^6 -Aren)-Ruthenium-Komplexe **98** und **99** in der katalytischen Transferhydrierung von Ketonen unter basischen Bedingungen mit $i\text{PrOH}$ als Lösungsmittel und H_2 -Donor ergab unterschiedliche Aktivitäten (Schema 27).^[107] In einer Testreaktion mit Acetophenon ($\text{R} = \text{Ph}$ in Schema 27) zeigte der kationische Komplex **98** nur eine mäßige Aktivität mit 4–23% Umsatz zu 1-Phenylethanol. Dagegen war mit dem Zwitterion **99** ein 99%-iger Umsatz zu 1-Phenylethanol

**Schema 27.** Kationische (**98**) und zwitterionische (**99**) Ru-Komplexe für die Transferhydrierung von Ketonen.

nach nur 5 min möglich. Mit geringen Mengen an Präkatalysator **99** gelangen nahezu quantitative Umsetzungen für viele Alkyl- und/oder Arylketone; die dabei erreichten TOF-Werte (bis 220000 h^{-1}) gehören zu den höchsten für Transferhydrierungen von Ketonen. Da die experimentellen Beweise mehrheitlich andeuten, dass Ru-H-Spezies die aktiven Katalysatoren sind, die während der Transferhydrierungen der Ketone in basehaltigem $i\text{PrOH}$ *in situ* aus Ru-Cl-Präkatalysatoren gebildet werden, scheint es überraschend, dass das zuvor synthetisierte Zwitterion **100** (in Konzentrationen von 0.05 oder 0.2 Mol-%) vollständig inaktiv ist. Tatsächlich wurde gezeigt, dass die Bildung von **100** bei der Transferhydrierung von Ketonen mit den Präkatalysatoren **98** oder **99** einer Desaktivierung des Katalysators entspricht.^[107] Dennoch schließt diese Beobachtung nicht die Beteiligung anderer Hydridospezies als aktive Katalysatoren in Reaktionen mit **99** aus, einschließlich solcher, die durch intramolekulare C-H-Aktivierung entstehen (siehe die Umwandlungen von **77** und **93** in Schema 22 bzw. 26). Während in einer zugehörigen Untersuchung nur ein geringer Aktivitätsunterschied zwischen den kationischen und zwitterionischen Ir-Präkatalysatoren **68** und **70** (Abbildung 4) für die Transferhydrierung von Acetophenon festgestellt wurde (2 h; 0.1 Mol-% Ir; 93–98%; 37000 – 47000 h^{-1}), übertrafen beide Komplexe den Crabtree-Katalysator (**56**, Abbildung 2) an Wirkung, der unter ähnlichen Bedingungen nur 29% Umsetzung erreichte.^[114] Die Verwendbarkeit neutraler, kationischer und zwitterionischer Cp^*Ru - und (η^6 -Aren) Ru -Komplexe, einschließlich **76**, **79**, **93/94**, **95**, **98** und **99**, als Präkatalysatoren für die radikalische Atomtransferaddition von Chlorkohlenstoffen an Alkene wurde auch untersucht.^[117]

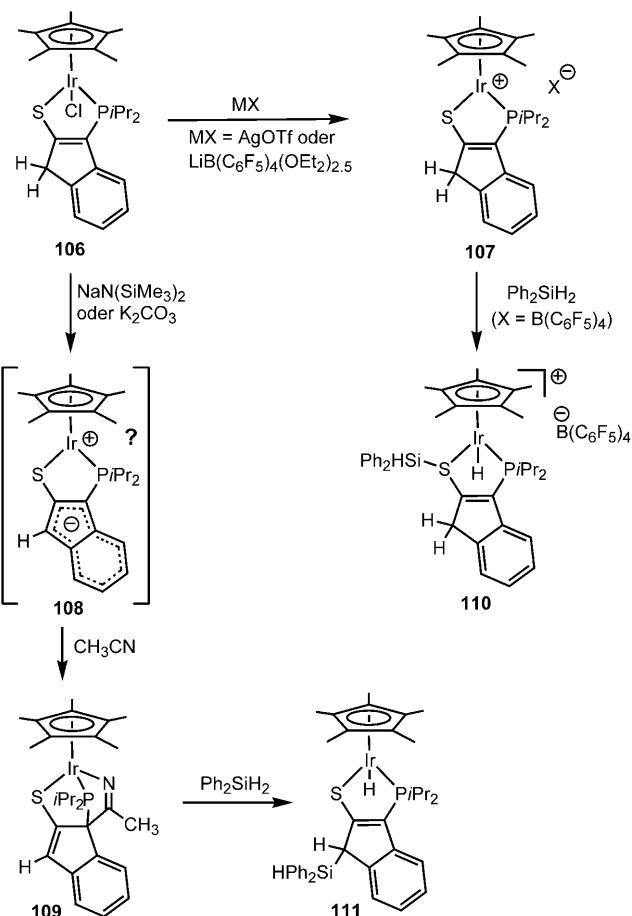
Neben PGM-Zwitterionen mit P,N - und P,P -Indenid-Liganden wurde auch über verwandte P,S -Komplexe berichtet.^[112,118] Die Dehydrohalogenierung von **101** führte zu dem (η^3 -Benzyl)-Platin-Zwitterion **102**, das mit DMAP zum Addukt **103** reagierte (Schema 28). Das strukturverwandte Kation **104** konnte zwar nicht direkt durch Halogenabstraktion aus **101** synthetisiert werden, aber es war durch Zugabe von HX zur zwitterionischen konjugierten Base **102** zugänglich. Die Vielseitigkeit des P,S -Indenid-Liganden in **102** wurde weiter durch die direkte Umwandlung des Carbanion-



Schema 28. Neutrale (**101**), kationische (**104**) und zwitterionische (**102**, **103**, **105**) Pt-Komplexe mit einem P,S-Indenliganden.

Zwitterions **102** in das Borat-Zwitterion **105** durch Behandlung mit B(C₆F₅)₃ gezeigt.

Die Chloridabstraktion aus dem Phosphanthiolat-Komplex **106** führte vollständig zur kationischen Spezies **107** (Schema 29). Beim Versuch der Synthese des entsprechenden Zwitterions **108** über eine Dehydrohalogenierung von **106** wurde ein grüner Feststoff erhalten, der nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Jedoch zeigte diese Substanz in gewisser Hinsicht das für **108** erwartete Reaktionsverhalten, da nach Behandlung mit CH₃CN das ungewöhnliche verbrückte Addukt **109** gebildet wurde. Während die Umsetzung des B(C₆F₅)₄⁻-Salzes von **107** mit Ph₂SiH₂ durch eine Si-H-Addition an die S-Ir-Bindung zu **110** führte, resultierte die Behandlung von **109** mit Ph₂SiH₂ in der Abspaltung von CH₃CN unter Bildung von **111**. Dieser Reaktionsverlauf entspricht einer heterolytischen Si-H-Aktivierung über eine Addition von H⁻- und Ph₂HSi⁺-Fragmenten an Ir-Zentrum bzw. Indenid-System im nicht beobachtbaren Zwitterion **108**. Diese Reaktivitätsstudien zeigen die unterschiedlichen Wege auf, die strukturanaloge kationische und zwitterionische PGM-Spezies mit donorsubstituierten Inden- bzw. Indenid-liganden bei der stöchiometrischen Substrataktivierung einschlagen können. Zudem könnte die ungewöhnliche Reaktion von **108** mit CH₃CN oder Ph₂SiH₂ auf das Zusammenwirken des Lewis-sauren Cp*Ir- mit dem Lewis-basischen Indenidfragment in diesem zwitterionischen Komplex zurückgeführt werden,^[118] wie bei der postulierten Umwandlung



Schema 29. Unterschiedliche kooperative Aktivierung von Ph₂SiH₂ durch einen kationischen (**107**) und einen angenommenen zwitterionischen Cp*Ir-Komplex (**108**).

des angenommenen Zwitterions **81** in **78** mit einem Überschuss an H₂ oder iPrOH (Schema 24). Aufgrund dieser Beobachtungen scheinen PGM-Zwitterionen mit Indenidgruppen interessante Möglichkeiten für die Entwicklung stöchiometrischer und katalytischer Reaktionen zu bieten, bei denen Metall und Ligand zusammenwirken, um ein Substrat zu aktivieren.^[119]

Obwohl hin und wieder über die Synthese und Charakterisierung von zwitterionischen PGM-Komplexen mit anderen Liganden wie donorsubstituierten (Hetero)carboranen (einschließlich **112–117**),^[34,120–123] η⁶-Benzoaten (einschließlich **118**),^[124] deprotonierten Bis(phosphanyl)methanen (einschließlich **119** und **120**)^[125,126] sowie einem anionischen N-heterocyclischen Carben (**121**)^[127] berichtet wurde, ist die stöchiometrische und katalytische Reaktivität solcher Spezies im Wesentlichen unerforscht. Ausgewählte Strukturen sind in Abbildung 5 dargestellt.

4. Komplexe mit Sulfonat-, Sulfat- und Phosphat-liganden

Synthese, Charakterisierung und katalytische Anwendungen der zwitterionischen Rh-Komplexe **122** und **123**, die

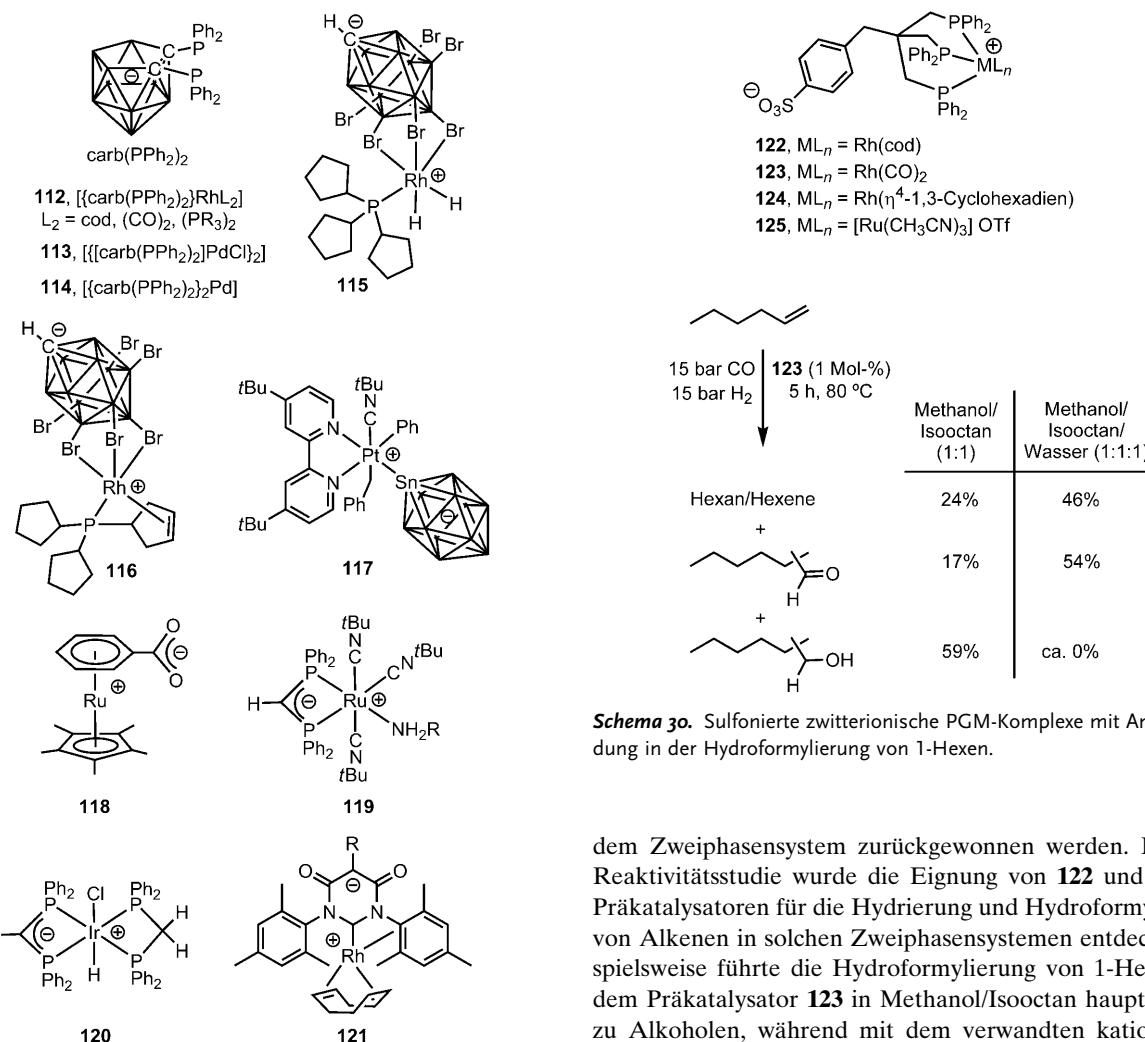


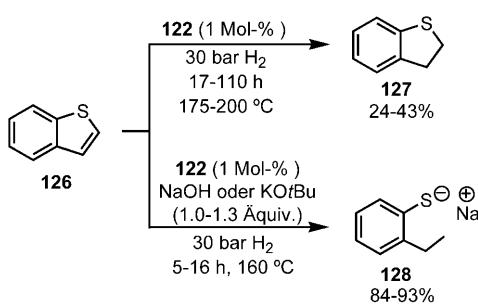
Abbildung 5. Alternative Klassen zwitterionischer PGM-Komplexe mit carbanionischen und ähnlichen Hilfsliganden.

einen anionischen Sulfonatliganden enthalten, wurden zuerst 1995 von Bianchini und Mitarbeitern beschrieben (Schema 30).^[128] Die kristallographische Charakterisierung von **124**,^[129] **125**^[130] und des Ir-Analogons von **122**^[131] führt zu der Annahme, dass die Sulfonatgruppe in dieser Klasse von Zwitterionen räumlich vom formal kationischen PGM-Fragment getrennt ist. Während über sulfonierte Phosphanliganden für wasserlösliche Übergangsmetallkatalysatoren zum Einsatz in wässrigen Zweiphasensystemen schon berichtet worden war,^[132] ermöglichte das Löslichkeitsprofil der zwitterionischen Sulfonatkomplexe die Entwicklung von Reaktionen in nichtwässrigen Alkohol-Kohlenwasserstoff-Zweiphasensystemen; **122** und **123** sind in Wasser, Kohlenwasserstoffen oder Diethylether nicht löslich, doch sie lösen sich in niederen Alkoholen wie Methanol oder Ethanol sowie in 1:1-Mischungen von Alkohol und Wasser. Eine Alkoholphase, die **122** oder **123** enthält, ist bei Raumtemperatur von der Kohlenwasserstoffphase getrennt, während sich beim Erwärmen über 60°C reversibel eine einzige Phase bildet. Somit kann eine homogene Katalyse oberhalb 60°C ausgeführt und der Katalysator nach Abkühlen auf Raumtemperatur aus-

dem Zweiphasensystem zurückgewonnen werden. In einer Reaktivitätsstudie wurde die Eignung von **122** und **123** als Prækatalysatoren für die Hydrierung und Hydroformylierung von Alkenen in solchen Zweiphasensystemen entdeckt. Beispielsweise führte die Hydroformylierung von 1-Hexen mit dem Prækatalysator **123** in Methanol/Isooctan hauptsächlich zu Alkoholen, während mit dem verwandten kationischen Katalysator $[(\text{triphos})\text{Rh}(\text{dmad})]^+\text{BPh}_4^-$ ($\text{triphos} = \kappa^3-\text{CH}_3\text{C}-(\text{CH}_2\text{PPh}_3)_3$; $\text{dmad} = \text{Dimethylacetylendicarboxylat}$) bevorzugt Aldehyde erhalten wurden (Schema 30).^[128,131] Die selektive Synthese von Aldehyden gelingt durch Verwendung von **123** in Methanol/Isooctan/Wasser, obgleich unter diesen Bedingungen ein geringerer Gesamtumsatz beobachtet wird.

Es wurde über die erfolgreiche Verwendung des Zwiterions **122** als Präkatalysator für die Hydrierung/Hydrogenolyse von Benzo[*b*]thiophen (**126**) in Methanol oder unter Zweiphasenbedingungen mit Methanol oder Methanol/Wasser als polare Phase und *n*-Heptan als organische Phase berichtet (Schema 31).^[133] Dabei schienen katalytische Aktivität und Selektivität nicht wesentlich von den unterschiedlichen Phasen abzuhängen. Unter neutralen Bedingungen wurde eine langsame, doch selektive Umsetzung zum Hydrierungsprodukt **127** beobachtet, während in Gegenwart von NaOH oder anderen starken Basen eine schnelle und selektive Hydrogenolyse unter Bildung von **128** auftrat (Schema 31).

Wasserstoffbrücken zu den Sulfonatgruppen der Komplexe wurden bei der Immobilisierung von PGM-Zwitterionen an Siliciumdioxid genutzt (Abbildung 6).^[129–131,134,135] Das immobilisierte Rh-Zwitterion **129** (entsprechend **122/SiO₂**) erwies sich als aktiver Katalysator für die heterogenkatalytische Alkenhydrierung in der Gasphase in Flussreaktoren (für



Schema 31. Hydrierung und Hydrogenolyse von Benzo[b]thiophen (126) durch Katalyse mit dem Rh-Zwitterion **122**.

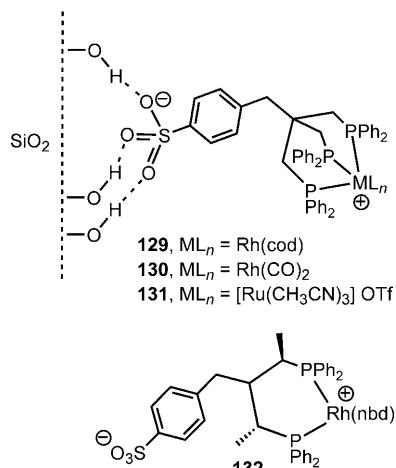


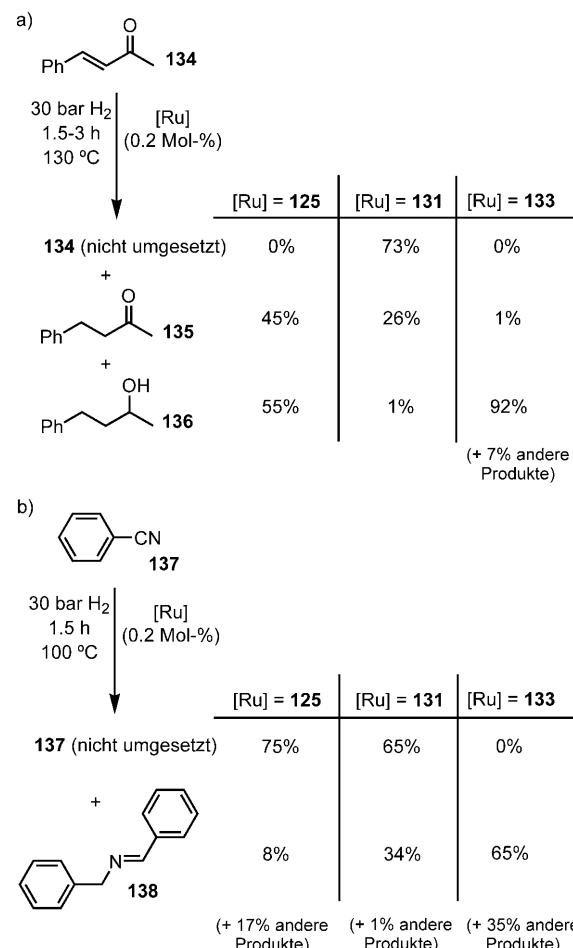
Abbildung 6. PGM-Zwitterionen, die über eine Sulfonatgruppe an Siliciumdioxid immobilisiert sind, und ein chirales PGM-Zwitterion.

Ethen und Propen) oder in der Flüssigphase in Batch-Reaktoren (für Styrol). Die Hydroformylierung von 1-Hexen unter Katalyse mit **129** gelang auch in der Flüssigphase. Nach der Behandlung mit CO/H₂-Mischungen als Gasphase wandelte sich **129** jedoch in die katalytisch inaktive Dicarbonylkomplexe **130** um. Im Vergleich mit den nichtstabilisierten Zwitterionen **122** oder **123** bei katalytischen Hydrierungen und Hydroformylierungen in flüssigen Zweiphasensystemen erwies sich das immobilisierte Analogon **129** als chemoselektiver und leichter rückgewinnbar.^[131] Beispielsweise wurde für die Hydroformylierung von 1-Hexen mit einer Suspension von **129** in einem Kohlenwasserstoff ein Umsatz zu den Aldehyden von 88 % erzielt, der den Wert von 54 % für die Reaktion mit **122** oder **123** in Methanol/Isooctan/Wasser übertraf (Schema 30), und es wurde kein Auslaugen von Rh aus **129** beobachtet. Ein Hybridkatalysator aus **129** und Pd-Nanopartikeln ermöglichte die effektive katalytische Hydrierung von Arenen.^[129,135]

Zwar wurde die katalytische Wirkung des chiralen Rh-Zwitterions **132** (Abbildung 6) für die Hydrierung von prochiralen Alkenen unter homogenen sowie heterogenen Bedingungen (mit der an Siliciumdioxid fixierten Variante **132/SiO₂**) gezeigt, doch dabei wurden nur mäßige Enantioselektivitäten erreicht (4–57 % ee). Dennoch wurde bei drei aufeinanderfolgenden Läufen mit dem Heterogenkatalysator in *n*-Heptan als Reaktionsmedium weder Auslaugen von Rh

(<1 ppm) noch eine verringerte Aktivität beobachtet, was den Nutzen der Immobilisierungsstrategie bestätigt.^[134]

Es wurde auch ein Vergleich zur Aktivität des Rh-Zwitterkations **125** (Schema 30), des entsprechenden Siliciumdioxid-fixierten Komplexes **131** (Abbildung 6) und des dikationischen Komplexes $[(triphos)Ru(CH_3CN)_3]^{2+}(OTf^-)_2$ (**133**) als Präkatalysatoren in der Hydrierung ungesättigter Substrate veröffentlicht (Schema 32).^[130] Obwohl bei der Re-



Schema 32. Reduktion von a) Benzylidenaceton (134) und b) Benzonitril (137) durch Katalyse mit dem Ru-Zwitterkation **125**, dem entsprechenden immobilisierten Komplex **131** und dem dikationischen Ru-Komplex **133**.

duktion von Benzylidenaceton (**134**) mit dem Katalysatorkomplex **125** in einem wässrigen Zweiphasensystem (Wasser/*n*-Octan) höhere Umsätze erreicht wurden als mit demträgerfixierten Katalysator **131** (als Suspension in *n*-Octan), zeigte dieser immobilisierte zwitterkationische Katalysator eine hohe Selektivität für das Ketonprodukt **135** neben dem Alkohol **136**. Eine umgekehrte Selektivität wurde mit dem dikationischen Präkatalysator **133** in THF erzielt; es wurden ein schneller Verbrauch von **134** und die bevorzugte Bildung von **136** beobachtet. Bei der Hydrierung von Benzonitril (**137**) unter ähnlichen Bedingungen war der dikationische Komplex **133** reaktiver als die Zwitterionen **125** und **131**; unter Katalyse mit **133** ergab die Reaktion von **137** eine

Produktmischung aus dem Imin **138** (65 %) und einem Benzylamin (34 %). Die trägerfixierte Spezies **131** zeigte eine bessere Aktivität und Selektivität als das Zwitterkation **125** und ergab fast ausschließlich **138** als Produkt. Bei allen Reaktionen mit **125** oder **131** wurde kaum Auslaugen von Rh wahrgenommen.^[130]

Auch die Synthese und Reaktivität von Rh- und Ir-Komplexen mit Tris(pyrazolyl)methansulfonat (tpms) wurden untersucht (Abbildung 7). Anders als die bekannte-

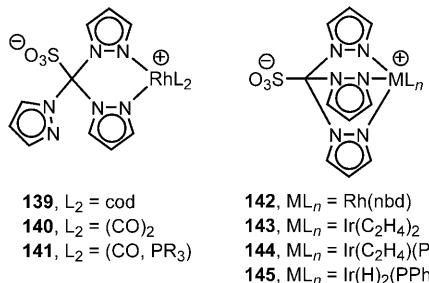
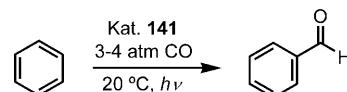
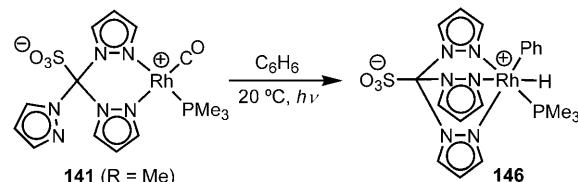


Abbildung 7. Zwitterionische Komplexe der 9. Gruppe mit tpms-Liganden.

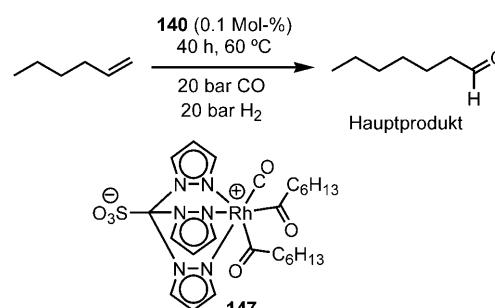
ren $\kappa^{2/3}$ -Tris(pyrazolyl)borat(Tp)-PGM-Spezies, in denen die negative Ladung des Borats vorwiegend zu den Stickstoffdonoren delokalisiert ist, sodass nicht-zwitterionische Komplexe entstehen, können analoge Komplexe mit tpms, die nur M-N-Bindungen aufweisen, formal als zwitterionisch betrachtet werden. Es wurde unter anderem durch kristallographische Analysen bestätigt, dass tpms, ähnlich wie Tp, quadratisch-planar (**139–141**), fünffach (**142–144**) und sechsfach koordinierte PGM-Komplexe (**145**) stabilisieren kann.^[116, 136, 137] Obwohl in einer Kristallstrukturanalyse des κ^2 -N,N-Zwitterions **140** festgestellt wurde, dass sich das Sulfonat-Fragment in der Nähe des Rh-Zentrums befindet, übersteigt der kürzeste Rh···O-Abstand (2.8941(18) Å) die Summe der Van-der-Waals-Radien für diese Elemente.^[136] Neuere Berichte über die Eignung von tpms und ähnlichen Liganden zur Bildung von nicht-zwitterionischen κ^3 -N,N,O-Komplexen mit einer M-O-SO₂R-Verknüpfung (M = Co, Cu und Zn) sprechen aber dafür, dass diese Klasse von Hilfsliganden allgemein ungeeignet ist, ein zwitterionisches Strukturmotiv aufzubauen.^[138–143]

Die Bestrahlung von **141** (R = Me) in Benzol führte zur Bildung von **146**, dem isolierbaren Produkt einer oxidativen C-H-Addition von Kohlenwasserstoffen (Schema 33). Die zwitterionische Verbindung **141** war auch ein geeigneter Prækatalysator für die Carbonylierung von Benzol zu Benzaldehyd (Umsatzfrequenz: 20 pro 24 h).^[144]

Es wurde zudem die Anwendung des Zwitterions **140** (oder **139** als Vorstufe für **140**) als Prækatalysator für die Hydroformylierung von 1-Hexen untersucht.^[145] Für diese Reaktion schien Aceton besser geeignet als Toluol, THF und Acetonitril, und in allen Fällen entstand das lineare Hydroformylierungsprodukt *n*-Heptanal als Hauptprodukt (Schema 34); die Bildung des linearen Produkts mit **140** weicht von dem regiochemischen Verlauf ab, der mit verwandten TpRh-Derivaten erzielt wurde. Eine spektroskopische

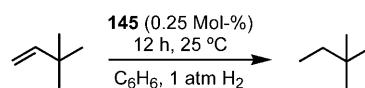


Schema 33. C-H-Aktivierung und Carbonylierung von Benzol durch Katalyse mit dem Rh-Zwitterion **141**.



Schema 34. Hydroformylierung von 1-Hexen in Gegenwart des Rh-Zwitterions **140**.

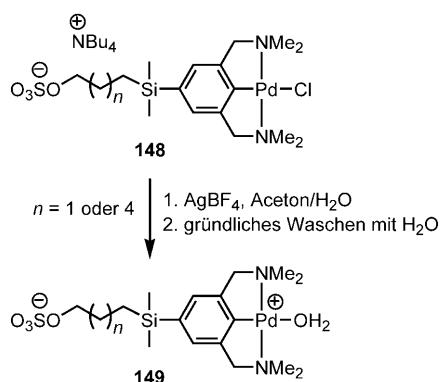
sche Analyse der Reaktionsmischungen zeigte die Bildung des isolierbaren zwitterionischen Bis(acyl)-Komplexes **147**, der die gleiche Aktivität aufwies wie **140**.^[145] Kürzlich wurde gezeigt, dass der zwitterionische Ir-Komplex **145** die Hydrierung von 3,3-Dimethyl-1-butene zu 2,2-Dimethylbutan unter relativ milden Bedingungen katalysiert (Schema 35).^[116]



Schema 35. Hydrierung von 3,3-Dimethyl-1-butene in Gegenwart des Ir-Zwitterions **145**.

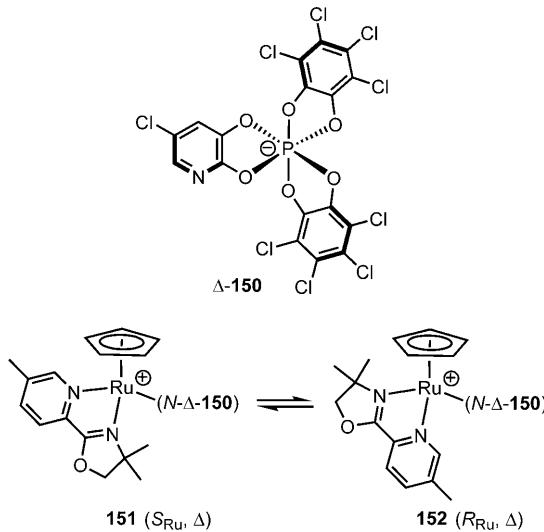
Es wurden zwitterionische Arylpalladium-Pinzettenkomplexe mit angeknüpften Sulfatgruppen beschrieben (Schema 36).^[146] Die Halogenidabstraktion aus dem Ammoniumsalz **148** in Gegenwart von Wasser führte zu dem entsprechenden zwitterionischen Palladium-Aqua-Komplex **149**. Obwohl diese Komplexe hygroskopisch waren, lösten sie sich zwar in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, nicht aber in Wasser. Anhand von IR-spektroskopischen Daten wird **149** eine dimere Struktur zugeschrieben, in der eine schwach koordinierte Sulfatgruppe eines benachbarten Moleküls **149** über Wasserstoffbrücken mit den koordinierten Wasserliganden verbunden ist.^[146] Diese Fähigkeit der Sulfatgruppen in **148** und **149** zur Bildung von Wasserstoffbrücken wurde in der Synthese von Metalloendrimeren genutzt.^[147]

Die Einführung eines Pyridylfragments in das Gerüst von enantiomerenreinem Tris(tetrachlorbenzoldiolato)phosphat



Schema 36. Synthese des zwitterionischen Pd-Pinzenkomplexes **149**.

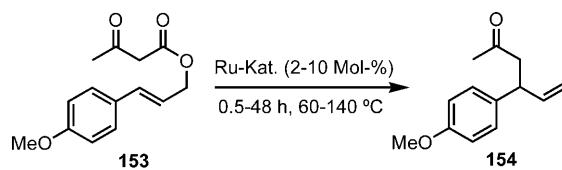
ermöglichte den Zugang zu einer besonderen Klasse chiraler zwitterionischer Metallkomplexe (Schema 37).^[148,149] Die Koordination der enantiomerenreinen Verbindung **Δ-150** an CpRu-Spezies mit einem unsymmetrischen N,N-Coliganden



Schema 37. Gegenseitige Umwandlung der diastereomeren Ru-Zwitterionen **151** und **152**, die den enantiomerenreinen Liganden **Δ-150** enthalten.

bestimmt die Konfiguration des Ru-Stereozentrums. Für das System **151/152** wurde ein Diastereomerenverhältnis (d.r.) von 72:27 in CD_2Cl_2 beobachtet, während in CD_3NO_2 ein Verhältnis von 80:20 erhalten wurde; durch Veränderung des N,N-Liganden konnten Diastereomerenverhältnisse bis 96:4 erzielt werden. Das Anion **Δ-150** eignete sich auch als chirales Auxiliar für die effektive Einstellung der Konformation von *tropos*-Coliganden in der Koordinationssphäre von CpRu-Zwitterionen.^[148]

Eine Studie über die regioselektive Carroll-Umlagerung von **153** in **154** in Gegenwart des Zwitterions **155** oder des verwandten kationischen Komplexes **156** bescheinigte dem zwitterionischen Prækatalysator mehrere Vorteile (Schema 38).^[149] In THF bei 60 °C (mit 10 Mol-% Ru) führte die Reaktion mit **156** nach nur 4 h vollständig zum Produkt



Schema 38. Regioselektive Carroll-Umlagerung von **153** in **154** unter Katalyse mit dem Ru-Zwitterion **155** oder dem verwandten kationischen Komplex **156**.

154, während der zwitterionische Prækatalysator **155** hierfür 48 h erforderte. Anders als die ionische Verbindung **156** konnte das lipophile Zwitterion **155** durch Säulenchromatographie effizient aus der Reaktionsmischung zurückgewonnen und in fünf aufeinander folgenden Reaktionen ohne Verlust an Effizienz oder Regioselektivität wiederverwendet werden. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 140 °C durch Einsatz von Mikrowellenstrahlung beeinträchtigte bei Verwendung von **156** die Regioselektivität, hingegen wurde unter ähnlichen Bedingungen mit dem Zwitterion **155** eine vollständige Umsetzung zu **154** erzielt. Zudem lieferten asymmetrische Varianten dieser Umlagerung mit zweikernigen Verwandten von **155** und **156** (THF, 60 °C), die durch chirale vierzählige Stickstoffliganden stabilisiert waren, das Produkt **154** mit höherer Enantioselektivität, wenn der zweikernige zwitterionische Prækatalysator (85 % ee) anstelle des analogen kationischen Prækatalysators (57 % ee) verwendet wurde.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Fortschritte beim Design von Hilfsliganden haben verschiedene Klassen zwitterionischer PGM-Komplexe hervorgebracht, in denen eine formale Ladungstrennung zwischen kationischem Metallfragment und anionischer Einheit eines koordinierten Hilfsliganden forciert wird. Solche Zwitterionen sind für eine Reihe stöchiometrischer und katalytischer σ -Bindungsaktivierungen besonders geeignet. Obgleich der Umfang vergleichbarer Reaktivitätsstudien von strukturell verwandten kationischen und zwitterionischen PGM-Spezies noch begrenzt ist, zeichnet sich ab, dass die Zwitterionen, in Abhängigkeit vom System, ähnliche oder abweichende Reaktivitäten zeigen können wie die üblicheren kationischen PGM-Spezies. Insbesondere bei der Betrachtung der katalytischen Aktivität und Selektivität sowie der Lösungsmittelverträglichkeit bieten PGM-Zwitterionen Alternativen und Ergänzungen zu neutralen und kationischen Komplexen. In mehreren der untersuchten zwitterionischen Systemen wurde eine Beteiligung der anionischen Einheit des Hilfsliganden an der Reaktion beobachtet („non-innocence“^[119]). Richtig genutzt, könnte dieses Verhalten zur Grundlage einer neuartigen chemischen Strategie werden.

gen kooperativen Substrataktivierung durch Metall und Ligand werden. Für zukünftige Fortschritte beim Design zwitterionischer PGM-Spezies sind experimentelle Analysen und Berechnungen der Ladungsdichte unerlässlich, um die elektronische Struktur gewöhnlicher kationischer PGM-Spezies besser zu verstehen und das Ausmaß der Ladungstrennung in zwitterionischen Systemen bestimmen zu können. Anzunehmen ist, dass solche Untersuchungen zu weiteren Klassen zwitterionischer PGM-Komplexe mit neuem Reaktivitätsmuster führen werden.

Eingegangen am 23. Juli 2009

Online veröffentlicht am 8. Dezember 2009

Übersetzt von Dr. Ines Sprung, Edinburgh

- [1] W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096–2107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998.
- [2] S. Bell, B. Wüstenberg, S. Kaiser, F. Menges, T. Netscher, A. Pfaltz, *Science* **2006**, *311*, 642.
- [3] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134.
- [4] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2143.
- [5] R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331.
- [6] A. Macchioni, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2039.
- [7] S. P. Smidt, N. Zimmermann, M. Studer, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4685.
- [8] In diesem Aufsatz werden „zwitterionische“ Komplexe als solche Spezies definiert, für die formal keine Lewis-Resonanzstrukturen aufgestellt werden können, in denen sich eine negative Ladung an einem der Donoratome des Hilfsliganden befindet. Entsprechend dieser Definition werden Komplexe vieler häufiger Liganden, einschließlich (Pyrazolyl)boraten, Acetylacetonaten und β -Diketiminaten, für die eine Resonanzdelokalisierung der negativen Ladung an den Donoratomen wahrscheinlich ist, nicht als Zwwitterionen klassifiziert. Zweikernige Komplexe, die formal kationische und anionische PGM-Zentren enthalten, bleiben in diesem Aufsatz unberücksichtigt.
- [9] T. M. J. Anselment, S. I. Vagin, B. Rieger, *Dalton Trans.* **2008**, 4537.
- [10] G. Erker, *Chem. Commun.* **2003**, 1469.
- [11] G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 309.
- [12] W. E. Piers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 13.
- [13] R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 577.
- [14] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 567.
- [15] J. R. Shapley, R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2816.
- [16] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2339.
- [17] M. J. Nolte, G. Gafner, L. M. Haines, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1406.
- [18] J. J. Hough, E. Singleton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 371.
- [19] G. J. Kruger, A. L. du Preez, R. J. Haines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1302.
- [20] R. J. Haines, A. L. du Preez, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *84*, 357.
- [21] T. V. Ashworth, M. J. Nolte, R. H. Reimann, E. Singleton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 937.
- [22] T. Wilczewski, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 331.
- [23] M. O. Albers, D. J. Robinson, A. Shaver, E. Singleton, *Organometallics* **1986**, *5*, 2199.
- [24] P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698.
- [25] R. F. Winter, F. M. Hornung, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6197.
- [26] V. K. Dioumaev, K. Plossl, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Organometallics* **2000**, *19*, 3374.
- [27] L. A. Oro, E. Pinilla, M. L. Tenjas, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 81.
- [28] P. Albano, M. Aresta, M. Manassero, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1069.
- [29] M. A. Garralda, L. Ibarlucea, *Polyhedron* **1982**, *1*, 339.
- [30] E. G. Thaler, K. G. Caulton, *Organometallics* **1990**, *9*, 1871.
- [31] B. Longato, G. Pilloni, R. Graziani, U. Casellato, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 369.
- [32] M. Aresta, E. Quaranta, A. Albinati, *Organometallics* **1993**, *12*, 2032.
- [33] F. Torres, E. Sola, M. Martin, C. Ochs, G. Picazo, J. A. Lopez, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **2001**, *20*, 2716.
- [34] T. M. Douglas, E. Molinos, S. K. Brayshaw, A. S. Weller, *Organometallics* **2007**, *26*, 463.
- [35] E. P. Shestakova, Y. S. Varshavsky, V. N. Khrustalev, I. S. Podkorytov, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4297.
- [36] M. Aresta, E. Quaranta, I. Tommasi, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 595.
- [37] I. Amer, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3674.
- [38] J. Q. Zhou, H. Alper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 233.
- [39] H. Alper, J. Q. Zhou, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3729.
- [40] Y. Goldberg, H. Alper, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 1055.
- [41] J. Q. Zhou, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3328.
- [42] H. Alper, J. Q. Zhou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 316.
- [43] K. Totland, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3326.
- [44] C. M. Crudden, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3091.
- [45] Y. Goldberg, H. Alper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1209.
- [46] J. Q. Zhou, H. Alper, *Organometallics* **1994**, *13*, 1586.
- [47] S. Amaralunga, H. Alper, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 25.
- [48] C. W. Lee, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 499.
- [49] F. Monteil, H. Alper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1601.
- [50] F. Monteil, I. Matsuda, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4419.
- [51] Z. X. Zhou, B. R. James, H. Alper, *Organometallics* **1995**, *14*, 4209.
- [52] Z. X. Zhou, G. Facey, B. R. James, H. Alper, *Organometallics* **1996**, *15*, 2496.
- [53] L. A. Aronica, A. M. Caporusso, P. Salvadori, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9711.
- [54] H. S. Park, E. Alberico, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11697.
- [55] B. G. Van den Hoven, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3964.
- [56] B. G. Van den Hoven, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9640.
- [57] B. G. Van den Hoven, B. ElAli, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4131.
- [58] Y. S. Lin, B. ElAli, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7719.
- [59] Y. S. Lin, B. ElAli, H. Alper, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2423.
- [60] B. G. Van den Hoven, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10214.
- [61] B. G. Van den Hoven, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1017.
- [62] C. Botteghi, S. Paganelli, L. Bigini, M. Marchetti, *J. Mol. Catal.* **1994**, *93*, 279.
- [63] C. Botteghi, G. Chelucci, G. Delponte, M. Marchetti, S. Paganelli, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7125.
- [64] L. Barfacker, C. Hollmann, P. Eilbracht, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4493.
- [65] P. Eilbracht, C. L. Kranemann, L. Barfacker, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1907.
- [66] T. Rische, L. Barfacker, P. Eilbracht, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 653.
- [67] P. Eilbracht, C. Hollmann, A. M. Schmidt, L. Barfacker, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1131.
- [68] H. Okazaki, Y. Kawanami, K. Yamamoto, *Chem. Lett.* **2001**, *650*.

- [69] E. Cesarotti, I. Rimoldi, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 3841.
- [70] P. Albano, M. Aresta, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 243.
- [71] W. Z. Yuan, J. W. Y. Lam, X. Y. Shen, J. Z. Sun, F. Mahtab, Q. Zheng, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2523.
- [72] Y. Suzuki, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 2075.
- [73] K. Tamura, T. Fujii, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Polymer* **2008**, *49*, 4494.
- [74] H. P. Xu, J. K. Jin, Y. Mao, J. Z. Sun, F. Yang, W. Z. Yuan, Y. Q. Dong, M. Wang, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3874.
- [75] Y. Kishimoto, M. Itou, T. Miyatake, T. Ikariya, R. Noyori, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6662.
- [76] L. M. Haines, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1685.
- [77] S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, R. T. Baker, N. J. Jones, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 304.
- [78] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8863.
- [79] C. Y. Dai, E. G. Robins, A. J. Scott, W. Clegg, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **1998**, 1983.
- [80] D. A. Kanas, S. J. Geier, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8727.
- [81] A. Rodriguez, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Anal. Quim. Int. Ed.* **1996**, 131.
- [82] J. C. Peters, J. D. Feldman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9871.
- [83] S. Jimenez, J. A. Lopez, M. A. Ciriano, C. Tejel, A. Martinez, R. A. Sanchez-Delgado, *Organometallics* **2009**, *28*, 3193.
- [84] T. A. Betley, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5074.
- [85] J. D. Feldman, J. C. Peters, T. D. Tilley, *Organometallics* **2002**, *21*, 4050.
- [86] J. D. Feldman, J. C. Peters, T. D. Tilley, *Organometallics* **2002**, *21*, 4065.
- [87] L. Turculet, J. D. Feldman, T. D. Tilley, *Organometallics* **2004**, *23*, 2488.
- [88] J. C. Thomas, J. C. Peters, *Polyhedron* **2004**, *23*, 489.
- [89] J. C. Thomas, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5100.
- [90] J. C. Thomas, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8870.
- [91] C. C. Lu, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15818.
- [92] C. C. Lu, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5272.
- [93] T. A. Betley, J. C. Peters, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2385.
- [94] T. A. Betley, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6541.
- [95] J. Li, P. I. Djurovich, B. D. Alleyne, M. Yousufuddin, N. N. Ho, J. C. Thomas, J. C. Peters, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1713.
- [96] E. Khaskin, P. Y. Zavalij, A. N. Vedernikov, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6309.
- [97] E. Khaskin, P. Y. Zavalij, A. N. Vedernikov, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10088.
- [98] J. C. Thomas, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8.
- [99] M. T. Beach, J. M. Walker, T. G. Larocque, J. L. Deagle, R. Wang, G. J. Spivak, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2921.
- [100] J. C. Thomas, J. C. Peters, *Organometallics* **2005**, *24*, 5858.
- [101] M. Stradiotto, J. Cipot, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5618.
- [102] J. Cipot, R. McDonald, M. Stradiotto, *Chem. Commun.* **2005**, 4932.
- [103] J. Cipot, R. McDonald, M. J. Ferguson, G. Schatte, M. Stradiotto, *Organometallics* **2007**, *26*, 594.
- [104] M. A. Rankin, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *Organometallics* **2005**, *24*, 4981.
- [105] M. A. Rankin, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3669; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3603.
- [106] B. M. Wile, R. J. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *Organometallics* **2006**, *25*, 1028.
- [107] R. J. Lundgren, M. A. Rankin, R. McDonald, G. Schatte, M. Stradiotto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4816; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4732.
- [108] M. A. Rankin, D. F. MacLean, R. Schatte, R. McDonald, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15855.
- [109] M. A. Rankin, G. Schatte, R. McDonald, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6390.
- [110] M. A. Rankin, G. Schatte, R. McDonald, M. Stradiotto, *Organometallics* **2008**, *27*, 6286.
- [111] M. A. Rankin, D. F. MacLean, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. D. Lumsden, M. Stradiotto, *Organometallics* **2009**, *28*, 74.
- [112] K. D. Hesp, R. McDonald, M. J. Ferguson, G. Schatte, M. Stradiotto, *Chem. Commun.* **2008**, 5645.
- [113] J. Cipot, D. Wechsler, M. Stradiotto, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Organometallics* **2003**, *22*, 5185.
- [114] R. J. Lundgren, M. Stradiotto, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10388.
- [115] J. Cipot, C. M. Vogels, R. McDonald, S. A. Westcott, M. Stradiotto, *Organometallics* **2006**, *25*, 5965.
- [116] C. M. Nagaraja, M. Nethaji, B. R. Jagirdar, *Organometallics* **2007**, *26*, 6307.
- [117] R. J. Lundgren, M. A. Rankin, R. McDonald, M. Stradiotto, *Organometallics* **2008**, *27*, 254.
- [118] K. D. Hesp, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16394.
- [119] H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1838; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814.
- [120] F. Teixidor, C. Vinas, M. M. Abad, C. Whitaker, J. Rius, *Organometallics* **1996**, *15*, 3154.
- [121] E. Molinos, S. K. Brayshaw, G. Kociok-Kohn, A. S. Weller, *Dalton Trans.* **2007**, 4829.
- [122] T. Marx, L. Wesemann, S. Dehnen, *Organometallics* **2000**, *19*, 4653.
- [123] T. Gadt, K. Eichele, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2006**, 2706.
- [124] X. D. He, B. Chaudret, F. Dahan, Y.-S. Huang, *Organometallics* **1991**, *10*, 970.
- [125] C. Tejel, M. A. Ciriano, S. Jimenez, L. A. Oro, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2005**, *24*, 1105.
- [126] M. E. G. Mosquera, J. Ruiz, V. Riera, S. Garcia-Granda, M. A. Salvado, *Organometallics* **2000**, *19*, 5533.
- [127] V. Cesar, N. Lugar, G. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11286.
- [128] C. Bianchini, P. Frediani, V. Sernau, *Organometallics* **1995**, *14*, 5458.
- [129] C. Bianchini, V. Dal Santo, A. Meli, S. Moneti, M. Moreno, W. Oberhauser, R. Psaro, L. Sordelli, F. Vizza, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2636.
- [130] C. Bianchini, V. Dal Santo, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, F. Vizza, *Organometallics* **2000**, *19*, 2433.
- [131] C. Bianchini, D. G. Burnaby, J. Evans, P. Frediani, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, L. Sordelli, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5961.
- [132] N. Pinault, D. W. Bruce, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *241*, 1.
- [133] C. Bianchini, A. Meli, V. Patinec, V. Sernau, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4945.
- [134] C. Bianchini, P. Barbaro, V. Dal Santo, R. Gobetto, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, F. Vizza, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 41.
- [135] P. Barbaro, C. Bianchini, V. Dal Santo, A. Meli, S. Moneti, R. Psaro, A. Scaffidi, L. Sordelli, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7065.
- [136] W. Kläui, D. Schramm, W. Peters, G. Rheinwald, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1415.
- [137] P. Smolenski, C. Dinoi, M. da Silva, A. J. L. Pombeiro, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2338.
- [138] C. Santini, M. Pellei, G. G. Lobbia, A. Cingolani, R. Spagna, M. Camalli, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 430.
- [139] W. Kläui, M. Berghahn, W. Frank, G. J. Reiss, T. Schönherr, G. Rheinwald, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2059.

- [140] A. N. Vedernikov, J. C. Fettinger, F. Mohr, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11160.
- [141] A. N. Vedernikov, S. A. Binfield, P. Y. Zavalij, J. R. Khusnutdinova, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 82.
- [142] J. R. Khusnutdinova, P. Y. Zavalij, A. N. Vedernikov, *Organometallics* **2007**, *26*, 3466.
- [143] J. R. Khusnutdinova, P. Y. Zavalij, A. N. Vedernikov, *Organometallics* **2007**, *26*, 2402.
- [144] W. Kläui, D. Schramm, W. Peters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *3113*.
- [145] W. Kläui, D. Schramm, M. Schramm, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1642.
- [146] R. van de Coevering, M. Kuil, A. P. Alfers, T. Visser, M. Lutz, A. L. Spek, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, *Organometallics* **2005**, *24*, 6147.
- [147] R. van de Coevering, M. Kuil, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, *Chem. Commun.* **2002**, *1636*.
- [148] S. Constant, R. Frantz, J. Müller, G. Bernardinelli, J. Lacour, *Organometallics* **2007**, *26*, 2141.
- [149] S. Constant, S. Tortoisioli, J. Müller, D. Linder, F. Buron, J. Lacour, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9137; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8979.