

Ein wohldefinierter Eisenkatalysator für die Reduktion von Bicarbonaten und Kohlendioxid zu Formiaten, Alkylformiaten und Formamiden**

Christopher Federsel, Albert Boddien, Ralf Jackstell, Reiko Jennerjahn, Paul J. Dyson, Rosario Scopelliti, Gabor Laurenczy* und Matthias Beller*

Kohlendioxid ist die primäre Kohlenstoffquelle der Atmosphäre und liefert die Basis aller organischen Materie auf der Erde. CO₂ ist ubiquitär verfügbar, billig und (anders als CO, das vorzugsweise in der chemischen Industrie als C₁-Quelle für viele Großchemikalien verwendet wird) ungiftig. Ein vielversprechender Ansatz zur Umgehung der geringeren Reaktivität von Kohlendioxid^[1] ist dessen Aktivierung mithilfe katalytischer Hydrierung zu Ameisensäure oder deren Derivaten.^[2] Zurzeit werden vor allem Edelmetallkatalysatoren auf Basis von Rhodium,^[3,4] Ruthenium^[5–7] und Iridium^[8–9] für diese Stoffumwandlung eingesetzt. Schon in den frühen 1990er Jahren zeigten Leitner und Graf, dass mit Rhodium-Phosphan-Komplexen signifikante Umsatzzahlen (TONs) von bis zu 3400 erreicht werden können.^[3] Jessop, Ikariya und Noyori konnten mithilfe von Ru^{II}-Komplexen in überkritischem CO₂ (scCO₂) die Katalysatoraktivität deutlich steigern.^[5,6] Vor kurzem erzielten Nozaki und Mitarbeiter mit einem Ir^{III}-Pinzettenkatalysator die bisher höchsten TONs für die Hydrierung von CO₂.^[9]

Deutlich weniger Arbeiten sind auf dem Gebiet der biologisch relevanten Reduktion von Carbonaten und Bicarbonaten erschienen, und die beschriebenen Aktivitäten der Katalysatoren für diese Reaktion sind deutlich geringer als jene bei der CO₂-Hydrierung. Zum Beispiel erzielten Joó und Mitarbeiter eine TON von 108 mit $[\{\text{RuCl}_2(\text{mTPPMS})_2\}]$ (mTPPMS = *meta*-monosulfoniertes Triphenylphosphan) in wässriger Lösung.^[10]

Ein wichtiges und seit langem verfolgtes Ziel in der Chemie ist die Entwicklung einer von der Biologie inspirierten Katalyse und die damit verbundene Substitution von Edelmetallkatalysatoren auf Grundlage von z. B. Ruthenium, Iridium und Rhodium durch biologisch relevante Metallkatalysatoren basierend auf Eisen, Zink, Mangan usw.^[11] Daher ist die Entwicklung eines auf Eisen beruhenden Katalysatorsystems für die Reduktion von Carbonaten und CO₂ ein ebenso anspruchsvolles wie vielversprechendes Ziel.

Ungeachtet der jüngsten Erfolge in der eisenkatalysierten Hydrierung und Transferhydrierung^[12] sind bis dato nur zwei Untersuchungen zur homogen katalysierten Reduktion von CO₂ veröffentlicht worden. Evans und Newell berichteten über ein Katalysatorsystem für die Synthese von Methylformiat, das von $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ abgeleitet wurde.^[13] Allerdings lief die Reaktion nur mit geringen Umsatzfrequenzen (0.006 h⁻¹) und Umsatzzahlen (bis zu 6) ab. Jessop et al. zeigten in einem Hochdurchsatz-Screening, dass durch die Kombination von Fe(OAc)₂ oder FeCl₃ mit zweizähligen Phosphanen aktive Katalysatoren für die Reduktion von Kohlendioxid generiert werden können. Für die Herstellung von Ameisensäure unter optimierten Bedingungen mit einem Katalysatorsystem aus FeCl₃ und 1,2-Bisdicyclohexylphosphanylethan wurde eine Umsatzzahl von 113 gemessen; die Reaktion benötigte jedoch 0.5 Äquivalente der teuren Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und 100 bar Gesamtdruck.^[14] Zusätzlich wurde jeweils ein großer Überschuss an Kohlendioxid verwendet, weshalb keine Ausbeuten auf Basis von CO₂ angegeben wurden.

Daher bleibt die Notwendigkeit bestehen, einen effizienten Eisenkatalysator für die Hydrierung von CO₂ und Carbonaten zu entwickeln. Ausgehend von unserer vorigen Arbeit, in der wir rutheniumkatalysierte Carbonat- und Bicarbonat-Hydrierungen entwickelten,^[15] beschreiben wir hier erstmals ein aktives Eisenkatalysatorsystem, dass für die Reduktion sowohl von Bicarbonaten als auch von Kohlendioxid zu Formiaten, Alkylformiaten und Formamiden geeignet ist. Von zentraler Bedeutung für den Erfolg dieses Katalysatorsystems war, dass durch die Kombination der Eisenquelle Fe(BF₄)₂·6H₂O (**1**) mit dem vierzähligen Liganden P(CH₂CH₂PPh₂)₃ (PP₃) unter den gewählten Reaktionsbedingungen die gut definierten Eisenhydridkomplexe $[\text{FeH}(\text{PP}_3)]\text{BF}_4$ (**2**) und $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{PP}_3)]\text{BF}_4$ (**6**) erhalten wurden.

Zu Beginn unserer Untersuchung testeten wir den Einfluss von verschiedenen Katalysatorvorstufen sowie stickstoff- und phosphorhaltigen Liganden auf die Hydrierung von Natriumbicarbonat zu Natriumformiat. Ausgewählte Ergeb-

[*] C. Federsel, A. Boddien, Dr. R. Jackstell, R. Jennerjahn, Prof. Dr. M. Beller
Leibniz-Institut für Katalyse e. V.
an der Universität Rostock
Albert Einstein Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-1281-5000
E-Mail: matthias.beller@catalysis.de
Homepage: <http://www.catalysis.de>

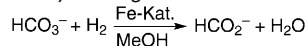
A. Boddien, Prof. Dr. P. J. Dyson, Dr. R. Scopelliti,
Prof. Dr. G. Laurenczy
Institut des Science et Ingénierie Chimiques
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)
Lausanne, 1015 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von dem Land Mecklenburg-Vorpommern, dem BMBF und der DFG (Leibniz-Preis) unterstützt. Wir danken der EPFL und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201004263> zu finden.

nisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Nach unserem Kenntnisstand wurde diese Reaktion bis dato in Gegenwart eines homogenen Eisenkatalysators noch nicht beschrieben. Bei Verwendung von kommerziell erhältlichen ein- bis drei-

Tabelle 1: Katalytische Hydrierung von Bicarbonaten zu Formiaten.



Nr. ^[a]	Katalysator	Ausb. [%] ^[b]	TON ^[c]
1	Fe(BF ₄) ₂ /Triphos 1	0	–
2	Fe(BF ₄) ₂ /Triphos 2	0	–
3	Fe(BF ₄) ₂ /Triphos 3	0	–
4	Fe(BF ₄) ₂ /Me ₆ TREN	0	–
5	Fe(BF ₄) ₂ /TAEA	0	–
6	Fe(BF ₄) ₂ /PP ₃	88	610
7 ^[d]	Fe(BF ₄) ₂ /PP ₃	12	83
8 ^[e]	Fe(BF ₄) ₂ /PP ₃	11	76
9 ^[f]	Fe(BF ₄) ₂ /PP ₃	16	112
10 ^[g]	Fe(BF ₄) ₂ /PP ₃	52	360
11	[(RuCl ₂ (Benzol)) ₂]/PP ₃	90	624
12	[HFe ₃ (CO) ₁₁]/PP ₃	0	–
13	[Fe(acac) ₃] ^[h] /PP ₃	25	173
14	FeCl ₂ /PP ₃	10	69

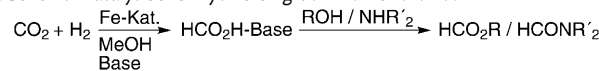
[a] Reaktionsbedingungen: 80 °C, 60 bar H₂ bei Raumtemperatur, 20 h, 0.685 mmol Katalysator pro Liter Lösungsmittel. [b] Ausbeute gemäß ¹H-NMR-Signalen des Natriumformiat mit THF als internem Standard. [c] Umsatzzahl (TON) = Mol Natriumformiat pro Mol Katalysator. [d] 60 °C. [e] 100 °C. [f] 30 bar H₂. [g] 90 bar H₂. [h] acac = Acetylacetonat.

zähnigen Liganden – z.B. den Triphosderivaten [1,1-Bis(2-diphenylphosphanylethyl)phenylphosphan (Triphos 1), 1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethan (Triphos 2) und 1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan (Triphos 3)], Bisdiphenylphosphanylmethan (dppm), 1,2-Bisdiphenylphosphanylethyl (dppe), Triphenylphosphan, 4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-9,9-dimethylxanthin (Xantphos), Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin (Me₆TREN) und Tris(2-aminoethyl)amin (TAEA)) – konnte keine Aktivität beobachtet werden (Tabelle 1, Nr. 1–5). Auch bei Blindversuchen ohne Katalysator und/oder Ligand ergab sich keine Aktivität (siehe Hintergrundinformationen für eine erweiterte Tabelle 1). Wird jedoch ein In-situ-Katalysator aus Fe(BF₄)₂·6H₂O und dem Tetraphosliganden (PP₃) verwendet, läuft die Reaktion problemlos ab. In Gegenwart von nur 0.14 Mol-% dieses Katalysators wurde bei 80 °C Natriumformiat in sehr guten Ausbeuten von bis zu 88 % mit hohen Umsatzzahlen (610; Tabelle 1, Nr. 6) hergestellt. Eisensalze ohne schwach koordinierende Anionen sowie Eisencarbonylkomplexe führten zu keiner oder signifikant geringerer Aktivität (Tabelle 1, Nr. 12–14). Interessanterweise lieferte der analoge, ausgehend von [(RuCl₂(Benzol))₂] erzeugte Rutheniumkomplex keine besseren Ergebnisse (Tabelle 1, Nr. 11).

Wir waren nun an der Frage interessiert, ob dieser Katalysator auch für die Umsetzung von CO₂ zu Estern und Amiden einsetzbar ist. In der Tat konnte Methylformiat in guter Ausbeute (56 %) und mit hoher TON (585) hergestellt werden. Dabei liegt die erreichte Aktivität um zwei Grö-

ßenordnungen über jener der besten vormalig beschriebenen Eisenkatalysatoren (Tabelle 2, Nr. 1–3).^[13] Zusätzlich zu Methylformiat konnte auch Dimethylformamid in hoher Ausbeute mit einer TON von 727 (Tabelle 2, Nr. 4) hergestellt werden, was vergleichbar mit den Resultaten bei Verwendung bekannter Ru-, Ir- und Rh-Systeme ist.^[16] Des Weiteren wurde N-Formylpiperidin in 41 % Ausbeute und mit einer TON von 373 (Tabelle 2, Nr. 5) gebildet.

Tabelle 2: Katalytische Hydrierung von Kohlendioxid.



Nr. ^[a]	Produkt	P _{H₂/CO₂} ^[b] [bar]	Ausb. ^[c] [%]	TON
1	HCO ₂ Me	60/30	56	292
2 ^[d]	HCO ₂ Me	60/30	14	585
3 ^[e]	HCO ₂ Me	60/30	47	245
4	DMF	60/30	75	727
5	C ₆ H ₁₁ NO	60/30	41	373

[a] Reaktionsbedingungen: 100 °C, 20 h, 2 mL NEt₃ für Alkylformiate, 0.025 mol Amin für Formamide. [b] Druck bei Raumtemperatur. [c] Ausbeute bestimmt mit GC-Analyse (Mol Produkt pro Mol Base) (NEt₃ wurde zur Bildung von Alkylformiaten verwendet, das entsprechende sekundäre Amin zur Bildung von Formamiden). [d] 16 mL NEt₃. [e] [FeH(H₂)(PP₃)]BF₄ (**6**) wurde verwendet.

Erhaltene Ausbeuten der Ameisensäureester von Ethanol und Propanol waren geringer als die des Methyl-esters: 16 % Ausbeute und TON = 167 für Ethanol sowie 9 % Ausbeute und TON = 94 für Propanol. In diesem Zusammenhang konnten Darensbourg et al. beobachten, dass Methanol und H₂ um eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum konkurrieren.^[17] Ein ähnlicher Trend wurde bei den Alkylformiaten festgestellt: Diethylformamid (28 % und TON = 255) wurde in geringeren Ausbeuten als Dimethylformamid (75 % und TON = 727) erhalten. In Übereinstimmung mit bisher veröffentlichten Daten ist die Gegenwart einer Base von entscheidender Bedeutung für das Ablaufen der Reaktion;^[1,6] ohne Base wird kein Produkt gebildet.

In der metallorganischen Chemie wurden in der Vergangenheit verschiedenste Eisen(II)-hydridophosphan-Komplexe hergestellt und eingehend studiert.^[18] Dennoch sind bis heute nur wenige katalytische Anwendungen bekannt oder untersucht. Daher untersuchten wir mithilfe von In-situ-Hochdruck-NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse den Reaktionsmechanismus. Wird eine Mischung von Fe(BF₄)₂·6H₂O/PP₃ mit Wasserstoff (10 bar) in THF in Gegenwart einer Base gerührt, erhält man umgehend eine Lösung der Spezies [FeH(PP₃)]BF₄ (**2**); entsprechende Kristalle konnten durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildung 1). Sobald **2** mit CO₂ (10 bar) zur Reaktion gebracht wird, bildet sich [FeH(CO₂)(PP₃)] (**3**), und ein breites Fe-CO₂-Signal bei δ = 206.2 ppm (s) kann im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet werden.^[19] Dieses Signal wird auch bei der Reaktion von Fe(BF₄)₂·6H₂O + PP₃ mit ¹³C-angereicherter Ameisensäure erhalten. Nachfolgende Insertion in die Fe-H-Bindung führt zur Bildung des Komplexes [Fe(HCO₂)(PP₃)] (**4**), dem im ¹³C-NMR-Spektrum das Du-

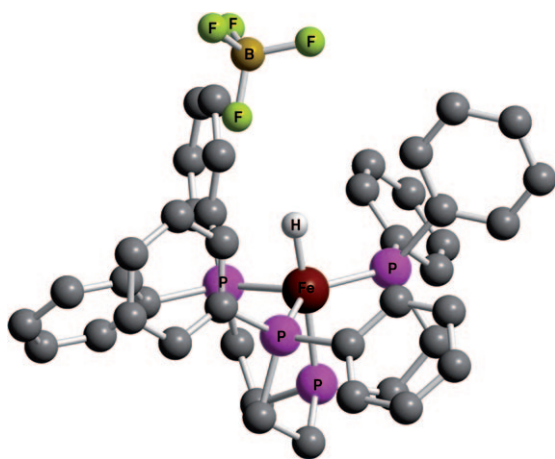
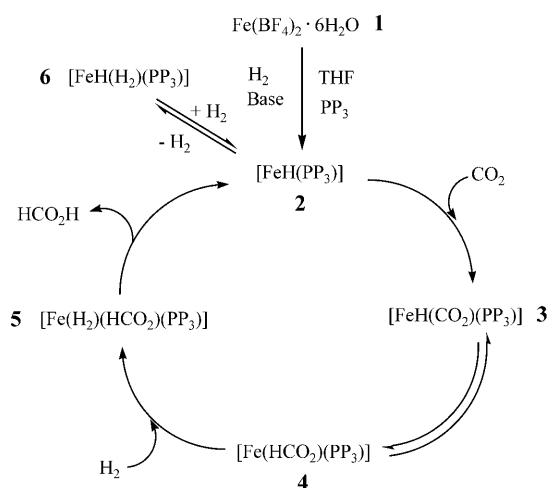


Abbildung 1. Molekülstruktur des Salzes $[\text{FeH}(\text{PP}_3)]\text{BF}_4$ (**2**) mit Beschriftung ausgewählter Atome.

blett eines Quartetts bei $\delta = 164.5$ ppm ($J(\text{H},\text{C}) = 206.9$ Hz und $J(\text{P},\text{C}) = 4.9$ Hz) zugeordnet wurde. Zusätzlich postulieren wir die Bildung der Spezies $[\text{Fe}(\text{H}_2)(\text{HCO}_2)(\text{PP}_3)]$ (**5**) aufgrund eines breiten Dubletts bei $\delta = 173.07$ ppm ($J(\text{H},\text{C}) = 204.7$ Hz). Der Ausgangskomplex **2** wird schließlich durch die Eliminierung der Ameisensäure zurückerhalten. Reagiert der Komplex **2** mit Wasserstoff, kann der von Bianchini et al. beschriebene Komplex $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{PP}_3)]$ (**6**) erhalten werden, der als Reservoir für die aktive Spezies fungieren könnte.^[20] Dieser Komplex wurde ^1H -NMR-spektroskopisch durch Abgleich mit Literaturwerten identifiziert, mit einem Signal für H_2 (s, 2H) bei $\delta = -7.56$ ppm und einem für das Hydrid (m, 1H) bei $\delta = -12.47$ ppm mit einem AM_2Q -Spinsystem der Phosphoratome von PP_3 ($J(\text{HP}_\text{A}) = 45.1$ Hz, $J(\text{HP}_\text{M}) = 58.2$ Hz, $J(\text{HP}_\text{O}) = 15.2$ Hz).^[20] **2** kann über die Abstraktion von H_2 von Komplex **6** bei erhöhten Temperaturen zurückerhalten werden. Tatsächlich konnten wir zeigen, dass Komplex **6** (gelb) bei höheren Temperaturen ($> 60^\circ\text{C}$) H_2 verliert und die Kristalle von $[\text{FeH}(\text{PP}_3)]$ (**2**; orange) gebildet werden. Während der Katalyse zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum nur zwei Signale (jeweils s) bei $\delta = 89.9$ (3P) und $\delta = 173.6$ ppm (1P), was einen vollständig koordinierten PP_3 -Liganden anzeigt. Basierend auf unseren Untersuchungen schlagen wir einen Katalysezyklus gemäß Schema 1 vor.

Wir haben hier einen neuartigen, aktiven Eisenkatalysator vorgestellt, der in der Lage ist, CO_2 zu Formiaten, Alkylformiaten und Formamiden mit guten Ausbeuten und Umsatzzahlen zu hydrieren. Für diese Reaktion sind zwar bereits sehr aktive edelmetallbasierte Katalysatoren bekannt, allerdings ist diese Arbeit durch ihren Bezug zur biologisch inspirierten Katalyse von Interesse. Darüber hinaus konnte zum ersten Mal die Reduktion einfach zugänglicher Bicarbonate zu Formiaten mit Eisenkatalysatoren demonstriert werden. Diese Reaktion kann auch ein wichtiger Schritt für die Nutzung von CO_2 als Material für die Wasserstoffspeicherung sein. Bemerkenswerterweise konnte der Reaktionsmechanismus mithilfe von NMR-spektroskopischen Studien bei mittleren Drücken (typischerweise 10–100 bar) weitgehend aufgeklärt werden. Wir gehen davon aus, dass dies in



Schema 1. Vorgeschlagener Katalysezyklus für die Hydrierung von CO_2 mit $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{PP}_3$.

Zukunft zur Entwicklung von verbesserten Eisenkatalysatoren beitragen wird.

Experimentelles

Bildung von Natriumformiat: 2.74×10^{-5} mol (9.25 mg) $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 1 Äquiv. (18.38 mg) Tétraphos ($\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) werden in 40 mL MeOH gelöst, wodurch sich sofort eine violette Lösung bildet. 0.0190 mol (1.6 g) NaHCO_3 werden zur vorbereiteten Katalysatorlösung in einen 100-mL-Autoklaven gegeben. Der Autoklav wird von Sauerstoff befreit und anschließend mit 60 bar H_2 bei Raumtemperatur befüllt. Das Reaktionsgemisch wird bei 80°C 20 h gerührt (400 min^{-1}). Nach Beendigung der Reaktion wird der Autoklav mit Eis gekühlt und der Druck langsam abgelassen. Die erhaltene Lösung wird anschließend durch einen Rotationsverdampfer vollständig evaporiert. Der Gehalt an Formiat (hellgelb) wird ^1H -NMR-spektroskopisch in D_2O mit THF als internem Standard bei einer Relaxationszeit von 20 s bestimmt. Zur Bestätigung der Reproduzierbarkeit wurde sichergestellt, dass die Ergebnisse in den Tabellen mindestens zweimal erhalten wurden.

Bildung von Alkylformiaten: Die Synthese der Alkylformiate erfolgte mit Ausnahme der Verwendung von 20 mL des jeweiligen Alkohols und 2 mL NEt_3 analog zur Synthese des Natriumformiates. 30 bar CO_2 und 60 bar H_2 werden bei Raumtemperatur zur Lösung zugefügt, und die Reaktionslösung wird bei 100°C 20 h gerührt (400 min^{-1}). Die erhaltenen Produkte werden gaschromatographisch [HP-6890N-Instrument mit einer 30-m-HP5-Säule, Innendurchmesser 0.32 mm, 0.25- μm -Film, N_2 -Trärgas, Eingangstemperatur: 270°C , Injektionsvolumen: 1 μL , Verhältnis 50:1, Fluss (mL min^{-1}): 0.6 (20 min), danach in Schritten von 0.5 mL min^{-1} bis 2.1, T ($^\circ\text{C}$): 35 (20 min), danach in Schritten von $20^\circ\text{C min}^{-1}$ bis 295 (17 min), Detektortemperatur: 300°C , H_2 -Fluss: 30 mL min^{-1} , Luftfluss: 300 mL min^{-1} , Fluss: 25 mL min^{-1}] mit Diglyme als internem Standard analysiert. Die Ausbeuten sind als Verhältnis von Mol Produkt pro Mol verwendetem NEt_3 angegeben.

Bildung der Formamide: Die Synthese der Formamide erfolgte mit Ausnahme der Verwendung von 20 mL MeOH und 0.025 mol des jeweiligen Amins (Dimethylamin, Diethylamin, Piperidin) analog zur Synthese des Natriumformiates. 30 bar CO_2 und 60 bar H_2 werden bei Raumtemperatur zur Lösung gegeben und die Reaktionslösung bei 100°C 20 h gerührt (400 min^{-1}). Die erhaltenen Produkte werden gaschromatographisch (Spezifikationen siehe voriger Absatz) mit Diglyme als internem Standard analysiert. Die Ausbeuten sind als

Verhältnis von Mol Produkt pro Mol verwendetem Amin (Dimethylamin, Diethylamin, Piperidin) angegeben.

In-situ-NMR-Experimente wurden in geschlossenen Hochdruck-Saphirglasröhren (ca. 10 mL) mithilfe eines DRX-400-Apparats (Bruker) mit $[D_8]THF$ als Lösungsmittel durchgeführt.

Der definierte Komplex $[FeH(H_2)(PP_3)]BF_4$ (**6**) wurde nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert.^[20a]

Eingegangen am 13. Juli 2010,

veränderte Fassung am 7. September 2010

Online veröffentlicht am 10. November 2010

Stichwörter: Eisen · Formiate · Hydrierungen · Homogene Katalyse · Kohlendioxid

- [1] a) T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387; b) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259–272.
- [2] C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6392–6395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6254–6257.
- [3] E. Graf, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 623–624.
- [4] F. Gassner, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1465–1466.
- [5] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, *368*, 231–233.
- [6] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 344–355.
- [7] a) P. Munshi, A. D. Main, J. C. Linehan, C. C. Tai, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7963–7971; b) F. Joó, G. Laurenczy, L. Nadasdi, J. Elek, *Chem. Commun.* **1999**, 971–972.
- [8] Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, K. Kasuga, *Organometallics* **2007**, *26*, 702–712.
- [9] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168–14169.
- [10] J. Elek, L. Nadasdi, G. Papp, G. Laurenczy, F. Joó, *Appl. Catal. A* **2003**, *255*, 59–67.
- [11] Neuere Übersichtsartikel: a) B. Plietker in *Iron Catalysis in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3363–3367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3317–3321; c) S. Gaillard, J.-L. Renaud, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 505–509; d) A. Correa, O. G. Mancheño, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1108–1117.
- [12] a) A. Boddien, B. Loges, F. Gärtner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8924–8934; b) C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2499–2507; c) A. M. Tondreau, J. M. Darmon, B. M. Wile, S. K. Floyd, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2009**, *28*, 3928–3940; d) C. Sui-Seng, F. Freutel, A. J. Lough, R. H. Morris, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 940; e) A. Mikhailine, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1394–1395; f) C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5816–5817.
- [13] G. O. Evans, C. J. Newell, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *31*, L387.
- [14] C.-C. Tai, T. Chang, B. Roller, P. G. Jessop, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7340–7341.
- [15] C. Federsel, R. Jackstell, A. Boddien, G. Laurenczy, M. Beller, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1048–1050.
- [16] L. Vaska, S. Schreiner, R. A. Felty, J. Y. Yu, *J. Mol. Catal.* **1989**, *52*, L11.
- [17] D. J. Darensbourg, C. Ovalles, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3330–3336.
- [18] a) R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2381–2394; b) P. G. Jessop, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155–284.
- [19] G. Laurenczy, S. Jedner, E. Alessio, P. J. Dyson, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 558–562.
- [20] a) C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanolini, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, C19–C22; b) C. Bianchini, F. Laschi, M. Peruzzini, F. M. Ottaviani, A. Vacca, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3394–3402; c) C. Bianchini, M. Peruzzini, A. Polo, A. Vacca, F. Zanolini, *Gazz. Chim. Ital.* **1991**, *121*, 543; d) C. Bianchini, D. Masi, M. Peruzzini, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1061–1069.