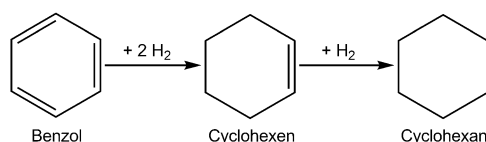


Ruthenium-katalysierte Selektivhydrierung von Benzol zu Cyclohexen in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit**

Frederick Schwab, Martin Lucas und Peter Claus*

Die Hydrierung von Benzol ist eine häufig gewählte Modellreaktion für die Bestimmung der Aktivität von Hydrierkatalysatoren, die in organischer Phase und mit herkömmlichen heterogenen Katalysatorsystemen in der Regel sehr rasch zu Cyclohexan führt (worauf letztlich die industrielle Synthese beruht). Unter diesen Bedingungen werden die prinzipiell möglichen und der Reaktion eine intrinsische Selektivitätsproblematik verleihenden Intermediate einer stufenweisen Hydrierung (1,3-Cyclohexadien, Cyclohexen) selbst bei geringen Umsatzgraden nicht gebildet, was wegen der freien Standard-Reaktionsenthalpien (Benzol \rightarrow Cyclohexen: -23 kJ mol^{-1} , Cyclohexen \rightarrow Cyclohexan: -75 kJ mol^{-1} , Schema 1) und aus kinetischen Gründen (hohe Reaktivität von Cyclohexen) nicht überrascht. Neue Dicht-



Schema 1. Benzolhydrierung als einfache Folgereaktion.

funktionalrechnungen an Ru(0001)-Oberflächen belegen, dass bei hohen Wasserstoff-Bedeckungsgraden die Aktivierungsenergie für den zweiten Hydrierschritt viel kleiner ist als die zu Cyclohexen führende partielle Hydrierung.^[1]

Die selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen ist von beträchtlichem technischem Interesse, da die kostengünstige Synthese dieses Zwischenproduktes Folgesynthesen, z. B. seine Hydratisierung zu Cyclohexanol und weiter zu Adipinsäure und ϵ -Caprolactam interessant macht.^[2] Bisher sind als Zwischenschritte die vollständige Hydrierung des Benzols zu Cyclohexan mit nachgeschalteter Oxidation zu einem Cyclohexanol/Cyclohexanon-Gemisch bei geringen Umsatzgraden von ca. 10% nötig. Gelänge die selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen, könnte dieses einfach zu Cyclohexanol hydratisiert und so der Schritt der Cyclohexan-Oxidation eingespart werden.

Die in der Literatur bekannten Reaktionssysteme für die selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen sind sehr komplexe vierphasige Systeme, bestehend aus einer organischen und einer wässrigen Phase sowie Wasserstoff und dem Feststoffkatalysator. Letzterer basiert häufig auf einem oxidischen Trägermaterial (Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnO), beladen mit Ruthenium und einem Zweitmetall. In der wässrigen Phase sind zudem große Mengen an anorganischen Salzen gelöst, die ebenso wie H_2O die Hydrophilie des Ru-Katalysators erhöhen sollen. Hierfür werden vor allem Zinksalze verwendet, ohne die keine Cyclohexen-Bildung erfolgt. Darüber hinaus wird oft auch noch NaOH zugesetzt. Durch die wässrige Phase bildet sich um den an sich hydrophoben Katalysator eine Hydrathülle, die wegen der geringeren Löslichkeit von Cyclohexen in H_2O gegenüber Benzol (Faktor 6 bei 150°C , 50 bar)^[3] die Readsorption des Cycloalkens erschweren und dieses vor der Folgehydrierung bewahren soll. Die typischen Reaktionsbedingungen liegen bei $140\text{--}150^\circ\text{C}$ und einem Druck von 40–60 bar H_2 . Zur industriellen Reife gelangte ein nicht trägerfixierter Ru-Zn-Katalysator, welcher durch ZrO_2 dispergiert in der wässrigen Phase, die zusätzliches ZnSO_4 enthält, vorliegt. Bei einer Cyclohexen-Selektivität von 80% (maximale Ausbeute: 56%)^[4] ist allerdings die Salzfracht im Reaktor erheblich: Sie beträgt das 50fache der eingesetzten Ru-Menge.

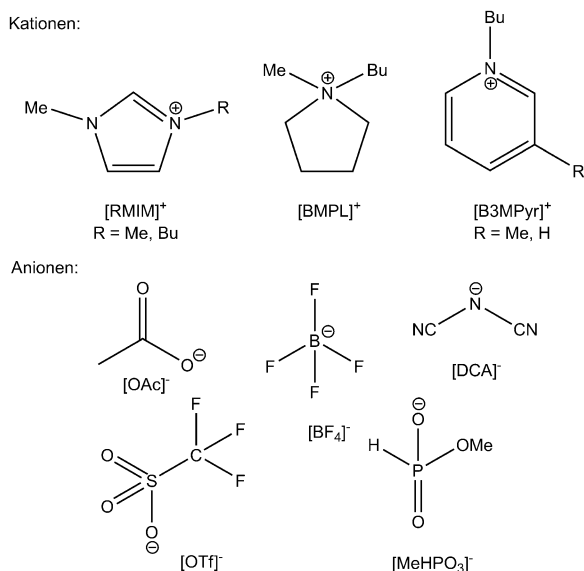
Neuere Untersuchungen umfassen eine Vielzahl von Zweitmetallen (Mn, La) sowie weitere Zusätze in der wässrigen Phase, unter anderem toxisches Cadmiumsulfat.^[5,6] Unter den wässrig-alkalischen Reaktionsbedingungen muss zudem von einem Leaching ausgegangen werden, über welches ZnO und ZrO_2 in die Flüssigphase gelangen und dann als die bereits genannten Additive wirken können.^[7] Aufgrund der Verwendung noch größerer Mengen an Ru-Katalysator und Salzfracht,^[5] verbunden mit erheblichen Korrosionsproblemen der Reaktormaterialien und zusätzlichen Trennaufgaben, ist der Einsatz solcher Katalysatorsysteme problematisch. Hier gibt es also noch weiteren Forschungsbedarf.

Unser hier vorgestelltes, sehr einfaches Katalysatorsystem besteht nur aus trägerfixiertem Ruthenium in Wasser unter Zusatz sehr geringer Mengen (im ppm-Bereich) an ionischen Flüssigkeiten (ILs); auf Salzadditive und Zweitmetalle wird komplett verzichtet. Dennoch erfolgt die Bildung von Cyclohexen mit hoher Selektivität. Die eingesetzten ionischen Flüssigkeiten (Schema 2) müssen wasserlöslich sein, um keine fünfte Phase in der Suspension zu erzeugen, und dürfen sich nicht am Ru-Katalysator in Gegenwart von Wasser oder den Reaktanten zersetzen.^[8]

Die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten sind umfassend beschrieben worden. Bedeutsam sind zahlreiche Anwendungen, unter anderem als Lösungsmittel in der organischen

[*] F. Schwab, M. Lucas, Prof. Dr. P. Claus
Fachbereich Chemie/Lehrstuhl Technische Chemie II
Technische Universität Darmstadt
64287 Darmstadt (Deutschland)
E-Mail: claus@ct.chemie.tu-darmstadt.de

[**] Wir danken Dr. Jörg Radnik (Rostock) für XPS-Analysen.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201104959> zu finden.



Schema 2. Strukturen von Kationen und Anionen der eingesetzten ILs.

Synthese und zur Stabilisierung von Nanopartikeln^[9] sowie als Bestandteil von SILP(Supported Ionic Liquid Phase)-Katalysatoren^[10] und SCILL(Solid Catalyst with an Ionic Liquid Layer)-Systemen.^[11]

Wie in Tabelle 1 dargestellt, beeinflussen die zunächst im Screening verwendeten ionischen Flüssigkeiten sowohl die Aktivität des Katalysators Ru/Al₂O₃-41 (mittlere Ru-Partikelgröße $d_{Ru} = 4.1$ nm) als auch die Selektivität. Im Vergleich zum Referenzversuch ohne ionische Flüssigkeit (Eintrag 1), der im gesamten Umsatzbereich erwartungsgemäß nur Cyclohexan liefert,^[12] ist die Aktivität des Ru-Katalysators stets herabgesetzt. Die Versuchszeiten erhöhen sich teilweise erheblich. Allerdings wird bei Zugabe der ionischen Flüssigkeiten nun die Bildung von Cyclohexen beobachtet (Ausnahme: [BMPL][OTf]); die ILs erhöhen die Selektivität zu Cyclohexen aber in unterschiedlichem Ausmaße. Die [BF₄]- und [OAc]-basierten ionischen Flüssigkeiten erreichen selbst bei kleineren Umsatzgraden nur Cyclohexen-Selektivitäten unterhalb von 10 % (Einträge 2, 5, 6). Der größte Effekt wird bei Zugabe geringer Mengen^[13] der [MeHPO₃]- und [DCA]-

Tabelle 1: Vergleich der ionischen Flüssigkeiten.^[a]

	ionische Flüssigkeit	m (IL) [mg]	t ^[b] [min]	X(Benzol) [%]	S(Cyclohexen) [%] ^[c]
1	–	0	110	100	0
2	[BPyr][BF ₄]	50	60	42	4
3	[BMPL][OTf]	50	240	100	0
4	[MMIM][MeHPO ₃]	50	120	18	13
5	[BMIM][BF ₄]	50	180	39	7
6	[BMIM][OAc]	50	180	32	8
7	[BMIM][DCA]	50	300	12	18
8	[B3MPyr][DCA]	50	120	17	30
9	[BMPL][DCA]	50	180	31	14

[a] Bedingungen: m (Ru/Al₂O₃-41) = 1 g, V (H₂O) = 100 mL, V (Benzol) = 50 mL, p = 20 bar H₂, T = 100 °C. X = Umsatz, S = Selektivität.

[b] Zeitpunkt der höchsten Ausbeute. [c] S (Cyclohexen) = 100 % – S (Cyclohexen).

basierten ionischen Flüssigkeiten beobachtet (Einträge 4, 7–9); speziell mit letzteren werden Selektivitäten zum Cyclohexen von bis zu 30 % erreicht.

Systematische Untersuchungen wurden dann mit [B3MPyr][DCA] unter Variation der IL-Menge und des Ru-Katalysators durchgeführt (zum Einfluss des Benzol/Wasser-Verhältnisses: Abbildung S1 der Hintergrundinformationen). Dabei ist zu beachten, dass die Cyclohexen-Selektivitäten aufgrund des konsekutiven Charakters der Benzol-Hydrierung stets bei konstantem Benzol-Umsatz verglichen werden (Selektivität-Umsatz-Diagramme). Abbildung 1 zeigt die Cyclohexen-Selektivität als Funktion des Umsatzes bei Variation der Menge an eingesetzter ionischer Flüssigkeit. Die Versuchsbedingungen wurden nur durch die Einwaage der IL zwischen 25 und 100 mg verändert.

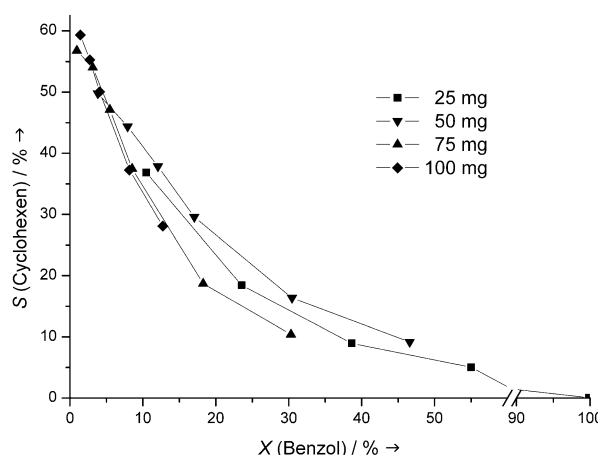


Abbildung 1. Einfluss der Menge an [B3MPyr][DCA] auf den Selektivität-Umsatz-Verlauf. Bedingungen: m (Ru/Al₂O₃-41) = 1 g, V (H₂O) = 100 mL, V (Benzol) = 50 mL, p = 20 bar H₂, T = 100 °C.

Daraus geht hervor, dass die selektive Hydrierung von Benzol tatsächlich gelingt, d.h., Cyclohexen stellt nun das Hauptprodukt der Reaktion bei kleinen Umsatzgraden dar ($S_{Cyclohexen,max} = 60$ %). Die IL-Menge beeinflusst vor allem die Aktivität des Katalysators. Mit steigender Menge im Bereich von 25–100 mg sinkt der Umsatz von 100 auf 13 % bei gleicher Reaktionszeit ($t = 240$ min). Die anfänglichen Cyclohexen-Selektivitäten liegen alle im Bereich zwischen 50 und 60 %.

Die Bildung des Zwischenproduktes auf Kosten der Katalysatoraktivität, die bereits im unteren Konzentrationsbereich des IL-Zusatzes ($< 7.5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (< 170 ppm)) stark herabgesetzt wird (Abbildung 2), ist typisch für den Eingriff in die Kinetik einer Folgereaktion und wird in der heterogenen Katalyse sonst z.B. durch Ensemble- oder Ligandeneffekte eines Zweitmetalls verursacht.^[14]

Der Rückgang der Aktivität mit der IL-Menge spricht für eine Wechselwirkung der IL mit dem Ru-Katalysator. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurde die Oberfläche des in der Benzol-Hydrierung genutzten Ru/Al₂O₃-Katalysators mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht (Ru3d- und N1s-Spektren: Abbildungen S2–S5 der Hintergrundinformationen). Die N1s-Spektren belegen die Gegenwart von Stickstoff. Dieser kann nur von der ionischen Flüssigkeit

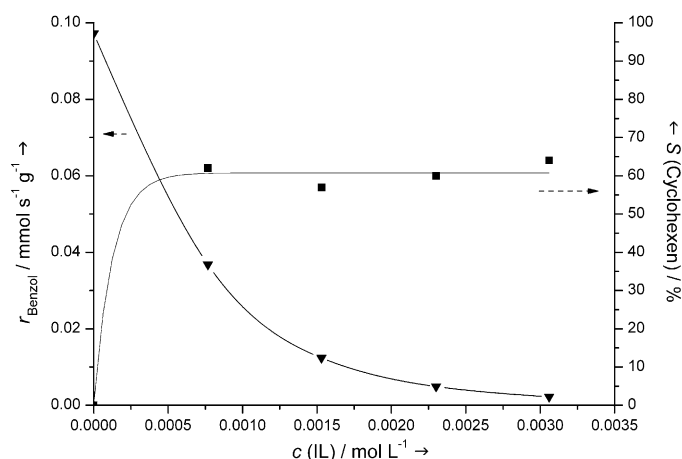


Abbildung 2. Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit des Benzol-Verbrauchs und der Cyclohexen-Selektivität von der Konzentration an [B3MPyr][DCA]. Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 1.

sigkeit stammen, da diese die einzige Stickstoffquelle im Reaktionssystem ist. Damit wurde ein eindeutiger Hinweis gefunden, dass die ionische Flüssigkeit am Katalysator chemisorbiert. Das Verhältnis der Oberflächenatome (s) von Stickstoff zu Ruthenium beträgt dabei $(\text{N/Ru})_s = 0.22$ und ist deutlich geringer als der sich aus dem gewählten Hydrieransatz in der Volumenphase (v) ergebende Quotient $(\text{N/Ru})_v = 3.5$. Aus der einzigen in den N1s-Spektren detektierten Bindungsenergie von 398.0 eV und durch Vergleich mit Katalysatoren, bei denen die ionische Flüssigkeit als dünner Film auf dem trägerfixierten Edelmetall vorliegt (SCILL-Systeme),^[11b] kann auf die bevorzugte Bindung des Dicyanamid-Anions an der Ru-Oberfläche und deren Modifizierung geschlossen werden. Im Unterschied zu Pd-Katalysatoren (SCILL-Typ) ergeben sich bei Ru/Al₂O₃ auch nach der Benzol-Hydrierung in Gegenwart der IL keine Hinweise auf eine signifikante Veränderung des elektronischen Zustands von Ruthenium. Diese Befunde sprechen dafür, dass die Katalysatoraktivität eher über einen Ensembleffekt herabgesetzt wird, d.h., die geometrische Anordnung oder Zahl der die Benzol-Hydrierung katalysierenden Ru-Atome wird durch das Anion der IL herabgesetzt („verdünnt“).

Wenn die ionische Flüssigkeit die Ru-Oberfläche auf diese Weise modifiziert, sollte die selektive Benzol-Hydrierung zu Cyclohexen in Gegenwart der IL auch auf eine Änderung der Ru-Dispersion, d.h. der Ru-Partikelgröße (bestimmt durch H₂-Chemisorption, Tabelle S1 der Hintergrundinformationen) ansprechen. Abbildung 3 zeigt, dass genau dies der Fall ist. Die Cyclohexen-Selektivität ist im Falle von hoch nanodispersen Ru-Partikeln im Katalysator Ru/Al₂O₃-14 ($d_{\text{Ru}} = 1.4 \text{ nm}$) in einem weiten Umsatzbereich signifikant größer als bei dem Katalysator mit einer durchschnittlichen Ru-Partikelgröße von 4.1 nm, sodass höhere Ausbeuten an Cyclohexen ($Y_{\text{Cyclohexen,max}} = 11 \%$) resultieren.

Dies spricht dafür, dass die ionische Flüssigkeit über ihr N(CN)₂-Anion an stark bindende Ru-Zentren in situ adsorbiert und diese Ensembles für eine Folgehydrierung zu Cyclohexan blockiert. Diese „cokatalytische“ Wirkung der ionischen Flüssigkeit haben wir auch für einen ex situ präparier-

ten, dünnen IL-Film auf trägerfixierten Nanopartikeln bei der Citral-Hydrierung beobachtet und dort einem neuartigen Ligandeneffekt zugeschrieben,^[11b] der sich über eine Abnahme der Adsorptionsenthalpie von H₂ äußert.

Da die Adsorptionsenthalpie von H₂O an Ruthenium in Gegenwart von H₂ um etwa die Hälfte gegenüber derjenigen der nur mit Wasser bedeckten Oberfläche vermindert ist,^[3] werden über den nun via IL herabgesetzten Bedeckungsgrad an Wasserstoff a) der hydrophile Charakter des Ru-Katalysators verbessert und b) eine Überhydrierung vermindert.

Allerdings muss zusätzlich noch die unterschiedliche Löslichkeit von Ausgangsverbindung, Intermediat und Produkt in ionischen Flüssigkeiten in Betracht gezogen werden (physikalischer Lösungsmittelfekt): So nehmen die Exzess-Werte der molaren freien Mischungsenthalpien für Mischungen von Benzol, Cyclohexen oder Cyclohexan mit [EMIM][NTf₂] in der genannten Reihenfolge zu^[15] und dementsprechend ihre Löslichkeiten ab. Letzteres wurde auch für eine Reihe weiterer ILs festgestellt.^[16] Demzufolge sollte die Gegenwart einer IL bei der selektiven Benzol-Hydrierung zu einem rascheren Abtransport des gebildeten, aber in der IL geringer löslichen Cyclohexens von der Katalysatoroberfläche führen, sodass die Folgehydrierung zu Cyclohexan vermindert ist. Dies geht einher mit der in Wasser erheblich verminderten Löslichkeit von Cyclohexen gegenüber jener von Benzol. Cyclohexen wird in der Anfangsphase der Reaktion als Hauptprodukt gebildet (Abbildungen 1 und 2), und Wasser und IL erschweren dessen erneute Adsorption. Wenn im Zuge des Reaktionsfortschrittes die Bedeckungsgrade der Ru-Oberfläche mit Benzol und Cyclohexen vergleichbar werden und deren Adsorption mit der von Wasser konkurriert, reicht die Hydrophilie der Katalysatoroberfläche für die rasche Cyclohexen-Desorption nicht mehr aus, und es wird vermehrt Cyclohexan gebildet.

Die Analyse der wässrigen Phase nach der Reaktion mit ICP-OES lieferte keinen Ruthenium-Nachweis, sodass Leaching und die Bildung eines homogenen Katalysators während der Reaktion ausgeschlossen werden können.

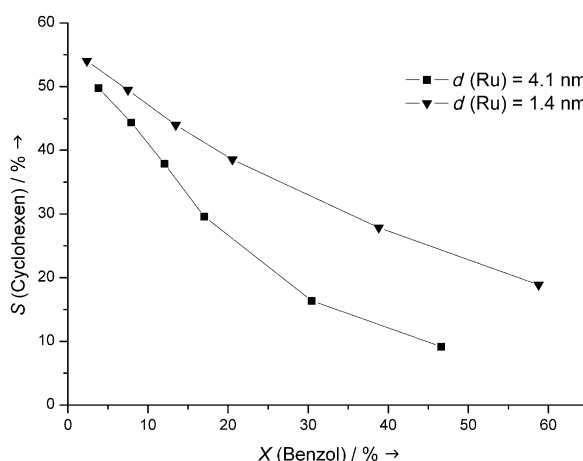


Abbildung 3. Einfluss der Ru-Partikelgröße auf den Selektivität-Umsatz-Verlauf, $n(\text{IL})/n(\text{Ru-41}) = 2.9$, $n(\text{IL})/n(\text{Ru-14}) = 3.5$. Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 1.

Zusammenfassend gelang mit dem hier vorgestellten, einfachen Katalysatorsystem erstmals die überaus schwierige selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen in Wasser als Lösungsmittel in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit: Cyclohexen ist unter moderaten Reaktionsbedingungen mit einer hohen Selektivität von 60 % bei niedrigen Umsatzgraden das Hauptprodukt der Reaktion in Gegenwart von Ruthenium auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/[\text{B3MPyr}][\text{DCA}]$. Durch den Einsatz geringer Mengen (ppm-Bereich) einer DCA-basierten IL konnte auf die Zugabe von anorganischen Salzen und NaOH gänzlich verzichtet, die Reaktion erheblich vereinfacht und dadurch die kostenintensive Aufreinigung der Reaktionsmedien vermieden werden. Diese Vorteile gegenüber den herkömmlichen, komplex zusammengesetzten Reaktionsgemischen und Katalysatoren und die damit verbundene Einsparung kostenintensiver Materialien lassen eine katalysatorseitige Optimierung hin zu SCILL-Systemen für die selektive Benzol-Hydrierung und deren reaktionstechnische Weiterverfolgung, z.B. im kontinuierlich betriebenen Reaktor ähnlich der SILP-Katalyse,^[17] vielversprechend erscheinen.

Experimentelles

Beispielhaftes Hydrierexperiment: Der Katalysator (1 g), die wässrige IL-Lösung (50 mg IL in 100 mL H_2O) und Benzol (50 mL) werden in den Reaktor (300-mL-Autoklav, PARR, Rührgeschwindigkeit: 1000 rpm) gegeben und zweimal mit 10 bar Ar (Linde, 5.0) gespült. Anschließend wird bei 2 bar Ar auf 100 °C aufgeheizt. Die Zugabe von 20 bar H_2 (Linde, 5.0) definiert den Reaktionsstart. In bestimmten Intervallen werden Proben entnommen und mittels Gaschromatographie analysiert (HP 6890, FID, Kapillarsäule Agilent DB-Wax, $l=30$ m, $d_i=0,25$ mm, $t_i=0,25$ µm). Weitere experimentelle Details können den Hintergrundinformationen entnommen werden.

Eingegangen am 15. Juli 2011

Online veröffentlicht am 16. September 2011

Stichwörter: Benzol · Cyclohexen · Hydrierungen · Ionische Flüssigkeiten · Ruthenium

[1] C. Fan, Y.-A. Zhu, X.-G. Zhou, Z.-P. Liu, *Catal. Today* **2011**, *160*, 234–241.

- [2] H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 264–279.
- [3] J. Struijk, M. d'Angremond, W. J. M. Lucas-de Regt, J. J. F. Scholten, *Appl. Catal. A* **1992**, *83*, 263–295.
- [4] a) H. Nagahara, M. Konishi (Asahi), US 4 734 536, **1988**; b) H. Nagahara, M. Ono, M. Konishi, Y. Fukuoka, *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *121/122*, 448–451.
- [5] J.-L. Liu, Y. Zhu, J. Liu, Y. Pei, Z. Hua Li, H. Li, H.-X. Li, M.-H. Qiao, K.-N. Fan, *J. Catal.* **2009**, *268*, 100–105.
- [6] X. Zhou, H. Sun, W. Guo, Z. Liu, S. Liu, *J. Nat. Gas Chem.* **2011**, *20*, 53–59.
- [7] H. Liu, T. Jiang, B. Han, S. Liang, W. Wang, T. Wu, G. Yang, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1106–1109.
- [8] a) M. Steffan, Dissertation, TU Darmstadt, **2008**; b) E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. P. Fichtner, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3734–3740.
- [9] a) P. Wasserscheid, T. Welton in *Ionic Liquids in Synthesis* (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. van Hal, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 826–830; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 815–819.
- [10] A. Riisager, R. Fehrmann, P. Wasserscheid in *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 631–644.
- [11] a) J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus, *Chem. Commun.* **2008**, 4058–4060; b) J. Arras, E. Paki, C. Roth, J. Radnik, M. Lucas, P. Claus, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10520–10526.
- [12] Herkömmliche Ru-Katalysatoren und interkalierte Ru-Nanopartikel sind für die Benzol-Hydrierung zwar hochreaktiv (z.B. in H_2O : Turnover-Frequenz (TOF) = 3670 h^{-1} , in EtOH: TOF = 7000 h^{-1} , $p=50$ bar H_2 , $T=50$ °C), doch katalysieren sie stets die Überhydrierung zu Cyclohexan; a) G. Süß-Fink, B. Mollwitz, B. Therrien, M. Dadras, G. Laurenczy, A. Meister, G. Meister, *J. Cluster Sci.* **2007**, *18*, 87–95; b) G. Süß-Fink, F.-A. Khan, J. Boudon, V. Spassov, *J. Cluster Sci.* **2009**, *20*, 341–353.
- [13] Beispielhaft für $[\text{B3MPyr}][\text{DCA}]$: $c_{\text{IL}}/c_{\text{H}_2\text{O}}=4.1 \times 10^{-5}$, $c_{\text{IL}}/c_{\text{B}}=4.1 \times 10^{-4}$.
- [14] „Catalysis by Metals and Alloys“: V. Ponec, G. C. Bond, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *95*, 393–435.
- [15] P. S. Campbell, A. Podgoršek, T. Gutel, C. C. Santini, A. A. H. Pádua, M. F. Costa Comes, F. Bayard, B. Fenet, Y. Chauvin, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 8156–8165.
- [16] A. R. Katritzky, M. Kuanar, I. B. Stoyanova-Slavova, S. H. Slavov, D. A. Dobchev, M. Karelson, W. E. Acree, Jr., *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1085–1092.
- [17] M. Jakuttis, A. Schoenweiz, S. Werner, R. Franke, K.-D. Wiese, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4584–4588; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4492–4495.