

Deoxygenierende Reduktion von Kohlendioxid zu Methan, Toluol und Diphenylmethan mit $[\text{Et}_2\text{Al}]^+$ als Katalysator**

Manish Khandelwal und Rudolf J. Wehmschulte*

Professor Josef Grobe zum 80. Geburtstag gewidmet

Während die Natur CO_2 als ihre hauptsächliche Kohlenstoffquelle nutzt, befindet sich die Anwendung von CO_2 als leicht zugänglicher und billiger Rohstoff für chemische Grundstoffe noch immer in den Anfängen.^[1] Wichtige industrielle Anwendungen sind die Herstellung von Harnstoff, Salicylsäure, cyclischen und polymeren Carbonaten.^[2] Weniger fortgeschritten ist die Reduktion von CO_2 zu Ameisensäure, Methanol und Methan im großtechnischen Maßstab. So gibt es z. B. nur einige wenige Pilotanlagen, die die heterogene CO_2 -Reduktion mit H_2 zu Methanol erforschen und optimieren.^[3] Die homogene Katalyse ist immer noch auf teure und seltene späte Übergangsmetallkomplexe angewiesen.^[2,4] So konnte z. B. gezeigt werden, dass ein homogener Iridium-Komplex ein sehr reaktiver Katalysator für die Reduktion von CO_2 mit H_2 zu Ameisensäure ist.^[5] Hydrosilane sind ebenfalls als Reduktionsmittel eingesetzt worden, weil die etwas polare und schwächere Si-H-Bindung (Bindungsdissoziationsenergie (BDE) 384 kJ mol⁻¹ in SiH_4)^[6] leichter als die starke H-H-Bindung aktiviert werden kann (BDE 436 kJ mol⁻¹).^[7] Ein zusätzliches Plus ist die Tatsache, dass die Reaktionsprodukte der Reduktion mit Hydrosilanen weitgehend inerte Siloxane sind, während Wasserstoff zu Wasser oxidiert wird, das bestimmte Katalysatoren deaktivieren kann. In jüngerer Zeit konnte gezeigt werden, dass Ruthenium-Komplexe die Hydrosilylierung von CO_2 zu Formoxysilanen katalysieren^[8] und dass ein kationischer Zirconium-Phenoxidkomplex die Reduktion von CO_2 zu Methan mit verschiedenen Hydrosilanen bei Raumtemperatur katalysiert.^[9] Außerdem katalysieren metallfreie Organokatalysatoren wie N-heterocyclische Carbene oder Amine die Reduktion von CO_2 zu Methoxysilanen^[10] und Formamiden.^[11] Schließlich gibt es auch mehrere Beispiele, in denen frustrierte Lewis-Paare (FLPs) CO_2 aktivierten,^[12] und die katalytische Reduktion zu Methan wurde mit dem FLP Tetramethylpipiridin und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erreicht.^[13] Überraschenderweise gibt es bislang noch keine Beispiele für die katalytische CO_2 -Reduktion mithilfe von Lewis-Säuren. In ein paar Fällen wurden aromatische und heteroaromatische Carbonsäuren

unter Friedel-Crafts-Bedingungen erhalten, wobei die Lewis-Säure (typischerweise ein Aluminiumhalogenid) als stöchiometrisches Reagens eingesetzt wurde.^[14] Vor kurzem wurde berichtet, dass die stöchiometrische Umsetzung von Silylumionen mit CO_2 zur Bildung von Benzoësäure, Ameisensäuren und Methanol führt.^[15]

In unseren Studien über kationische niedrig-koordinierte Organoaluminium-^[16] und Organozinkverbindungen^[17] fanden wir, dass diese Verbindungen die schnelle und milde Reduktion von Benzophenon zu Diphenylmethan mit Et_3SiH katalysieren. Daher fragten wir uns, ob CO_2 (ein „Diketon“) auch unter diesen Bedingungen reduziert werden könnte. Wir berichten hier, dass die Hydrosilylierung von CO_2 mit verschiedenen Hydrosilanen zu Methan, Toluol und Diphenylmethan durch die Lewis-Säure $[\text{Et}_2\text{Al}][\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{I}_6]$ (**1**)^[18] katalysiert wird.

CO_2 (ca. 1.3 atm) wurde in eine C_6D_6 -Lösung von **1** und Et_3SiH einkondensiert, und der Reaktionsverlauf wurde mithilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie verfolgt. Da bei Raumtemperatur keine nennenswerte Reaktion stattfand, wurde die Lösung auf 80 °C erwärmt. Nach 14 h waren etwa 50 % des Silans verbraucht, und NMR-Signale von Methan und unerwarteterweise auch von $[\text{D}_5]\text{Toluol}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_3$) und $[\text{D}_{10}]\text{Diphenylmethan}$ ($(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{CH}_2$) wurden beobachtet (Abbildung 1). Die Intensität dieser Signale nahm zu, bis das Hydrosilan verbraucht war (60 h). Das Silan-Hauptprodukt war nicht das erwartete Siloxan ($\text{Et}_3\text{Si}_2\text{O}$, sondern Et_4Si . Schwächere breite Signale weisen auf die Bildung von oligomeren und polymeren Siloxanen wie $(\text{Et}_2\text{SiO})_n$ hin. Verringerung der Katalysatormenge von 10 % auf 1 % resultierte in nur 58 % Verbrauch des Hydrosilans bei 80 °C nach 216 h. Die Produkte waren Methan (90 %), $[\text{D}_5]\text{Toluol}$ (8 %) und $[\text{D}_{10}]\text{Diphenylmethan}$ (2 %). Die Wechselzahl (TON; turn-over number) der Reaktion war 14.

Nach diesen erfolgreichen Ergebnissen wurden zwei Phenylsilane, PhSiH_3 und Ph_2SiH_2 , und das sterisch anspruchsvollere Silan $t\text{BuMe}_2\text{SiH}$ auf ihr Potenzial als Reduktionsmittel in diesem System getestet (Tabelle 1). Die beiden Alkylsilane haben eine deutlich höhere Aktivität als die Phenylsilane. Im Vergleich zu Et_3SiH führte der Einsatz von $t\text{BuMe}_2\text{SiH}$ zu einer höheren Ausbeute an Diphenylmethan und daher zu einer niedrigeren Ausbeute an Methan. Ein möglicher Grund für die niedrige Reaktivität der Phenylsilane könnte ihre Neigung zum Substituentenaustausch bei Einwirkung von Lewis-Säuren sein.^[19] Nach Zugabe der Phenylsilane zu einer Lösung von **1** in C_6D_6 wurden NMR-Signale von Ph_4Si , Ph_3SiH , Ph_2SiH_2 , PhSiH_3 und SiH_4 beobachtet. In einem weiteren Experiment, in dem Ph_2SiH_2 zu

[*] Dr. M. Khandelwal, Prof. Dr. R. J. Wehmschulte

Department of Chemistry, Florida Institute of Technology
150 West University Boulevard, Melbourne, FL 32901 (USA)
E-Mail: rwehmsch@fit.edu
Homepage: <http://cos.fit.edu/chemistry/faculty/wehmschulte/>

[**] Die Autoren danken der National Science Foundation (CHE 0718446) für finanzielle Unterstützung.

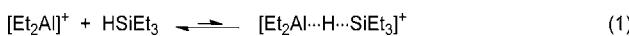
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201201282> zu finden.

einer Lösung einer katalytischen Menge von **1** gegeben wurde, konnte kristallines Ph_4Si nach 24 h bei Raumtemperatur isoliert werden (Hintergrundinformationen, Abbildung S1).

Der Befund einer niedrigeren Reaktivität der Phenylsilane im Vergleich zu den Alkylsilanen unterscheidet sich deutlich von den Verläufen Übergangsmetall- und Amin-katalysierter CO_2 -Reduktionen,^[9,10] was sehr wahrscheinlich eine Folge des starken Lewis-sauren Charakters von $[\text{AlEt}_2]^+$ ist.

Um die Rolle von $[\text{AlEt}_2]^+$ als Katalysator oder Katalysatorvorstufe in der CO_2 -Aktivierung besser zu verstehen, wurde die Aktivität der Silyliumionen $[\text{R}_3\text{Si}]^+$ in dieser Reaktion untersucht. Es ist bekannt, dass Silyliumionen wirksame Katalysatoren für die Reduktion von Ketonen sind,^[20] und eine kleine Menge an Sily-

liumionen könnte sich in der Reaktionsmischung in Gegenwart von $[\text{AlEt}_2]^+$ befinden [Gl. (1)]. Der Nachweis eines schwachen Addukts zwischen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und Et_3SiH wurde erbracht,^[20] allerdings geben die NMR-Spektren von Mischungen von $[\text{AlEt}_2]^+$ und Et_3SiH keinen Hinweis auf ein solches Addukt.



Die Silyliumionen wurden durch den Zusatz von 10% $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{I}_6]$ zu den Hydrosilanlösungen *in situ* hergestellt. Die Ergebnisse machen deutlich, dass die Silyliumionen die CO_2 -Reduktion katalysieren, allerdings mit deutlich niedriger Aktivität (Tabelle 2). Interessanterweise wies $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ die niedrigste Aktivität auf hinter den Phenylsilanen und $t\text{BuMe}_2\text{SiH}$. Außerdem unterlagen die Phenylsilane auch hier einem Substuentenaustausch.

Dass kein Methan beobachtet wurde, könnte darauf hinweisen, dass die möglichen Zwischenprodukte R_3SiOCH_3 und $(\text{R}_3\text{SiO})_2\text{CH}_2$ (siehe unten) das Lösungsmittel schneller alkylieren als selbst weiter zu Methan reduziert zu werden. Entgegen der obigen Ergebnisse wurde in einer jüngsten Veröffentlichung gezeigt, dass das Silyliumion $[\text{Et}_3\text{Si}(\text{Aren})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ mit CO_2 in einer stöchiometrischen Umsetzung reagiert.^[15] Eine mögliche Erklärung für die niedrige Aktivität unserer Systemen mit nur katalytischen Mengen könnte sein, dass sich bei Hydrosilan-Überschuss ein weniger reaktives Hydrid-verbrücktes Produkt wie z. B. $[\text{Et}_3\text{Si}\cdots\text{H}\cdots\text{SiEt}_3]^+$ bildet.^[21]

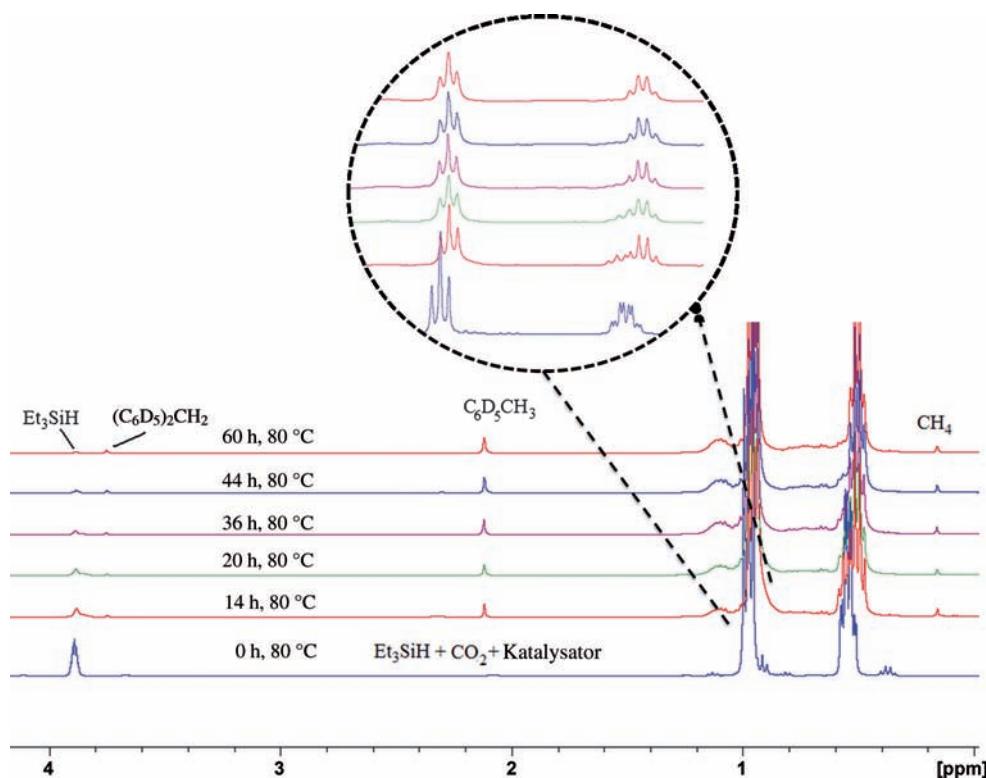


Abbildung 1. CO_2 -Reduktion mit Et_3SiH unter Katalyse von 10% **1** bei 80°C . Die Vergrößerung der aliphatischen Region zeigt die Bildung von Et_4Si .

Tabelle 1: Umsetzung von Hydrosilanen mit CO_2 bei 80°C in Gegenwart von **1** als Katalysator (10%).

Silan	t [h]	Produkte [%] ^[a]		
		$\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_3$	$(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{CH}_2$	CH_4
Et_3SiH	60	26	4	70 ^[b]
$t\text{BuMe}_2\text{SiH}$	60	32	28	40 ^[b]
Ph_2SiH_2	148 ^[c]	19	25	–
PhSiH_3	172 ^[c]	9	12	–

[a] Die Ausbeuten wurden durch Integration der ^1H -NMR-Signale von Ausgangsverbindungen und Produkten gegen einen internen Standard bestimmt und beziehen sich auf die Menge des eingesetzten Hydrosilans. [b] Geschätzt unter der Annahme, dass die Umsetzungen quantitativ waren und der Rest Methan ist. [c] Die Reaktion wurde abgebrochen.

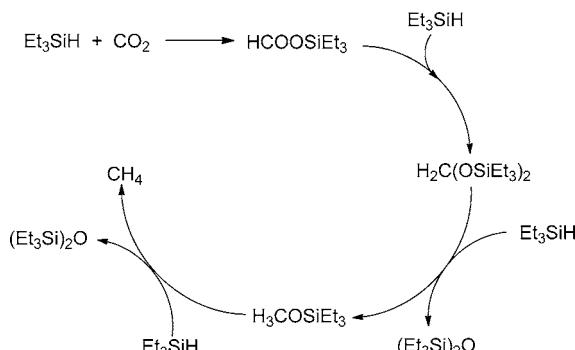
Tabelle 2: Umsetzung von Hydrosilanen mit CO_2 bei 80°C in Gegenwart von Silyliumionen (10%) als Katalysator.

Silan	t [h]	Produkte [%] ^[a]	
		$\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_3$	$(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{CH}_2$
Et_3SiH	187	0.2	0
$t\text{BuMe}_2\text{SiH}$	187	15	66
Ph_2SiH_2	187	9	20
PhSiH_3	187	10	39

[a] Die Ausbeuten wurden durch Integration der ^1H -NMR-Signale von Ausgangsverbindungen und Produkten gegen Ph_3CH als internen Standard bestimmt und beziehen sich auf die Menge des eingesetzten Hydrosilans.

Die von **1** katalysierte CO_2 -Reduktion wurde in weiteren Studien ausführlich untersucht, beginnend mit der Lösungsmittelabhängigkeit. Dazu wurde CO_2 zu Lösungen von **1** und Et_3SiH in C_6D_6 und $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ kondensiert. Nach 40 h bei Raumtemperatur sind annähernd 10 % des Et_3SiH für die Reaktion in C_6D_6 und 25 % für die Reaktion in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ verbraucht. Außerdem wurden kleinere Mengen an Et_4Si und Spuren des Formiatesters HCOOSiEt_3 nachgewiesen. Nach 24 h Erwärmen auf 80 °C war das Hydrosilan verbraucht, und die Reaktionsprodukte waren $[\text{D}_{10}]\text{Diphenylmethan}$, $[\text{D}_5]\text{Toluol}$ und Methan für die Umsetzung in C_6D_6 sowie hauptsächlich Methan (> 95 %) und eine Spur Bromtoluol (< 1 %) für die Umsetzung in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$. Die deutlich geringere Ausbeute an Alkylierungsprodukten kann durch die deaktivierende Wirkung des Bromsubstituenten in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ erklärt werden. Das bedeutet dann auch, dass das Produktspektrum im Prinzip durch die Auswahl des Lösungsmittel kontrolliert werden kann. Nach Zugabe von weiterem CO_2 und Et_3SiH dauerte es 48 h bei 80 °C, bis das Hydrosilan verbraucht war. Die Aktivität des Katalysators nimmt langsam ab, wie man an der langsameren Umsetzung der dritten Zugabe gut erkennen kann. Nach weiteren 55 h bei 80 °C waren 89 % des Hydrosilans in der Reaktion in C_6D_6 umgesetzt, aber nur 35 % in der Reaktion in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$. Während die Reaktionsmischung in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ homogen blieb, schied sich aus der C_6D_6 -Lösung eine kleine Menge eines farblosen Öls ab. Dieses Öl konnte noch die CO_2 -Reduktion katalysieren, auch wenn die Aktivität mit der Umsetzung von 86 % Et_3SiH nach 104 h bei 80 °C nur etwa ein Drittel der Anfangsaktivität betrug. Die Analyse dieses Öls ist noch nicht abgeschlossen.

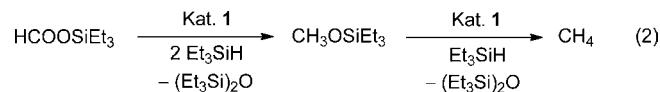
Matsuo^[9] und Piers^[13] haben gezeigt, dass die Reduktion von CO_2 mit Hydrosilanen ein schrittweiser Prozess ist (Schema 1). Da wir bei den Umsetzungen bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C keine Zwischenprodukte feststellen konnten, nehmen wir an, dass diese viel schneller als CO_2 umgesetzt werden.



Schema 1. Möglicher Reaktionsweg der CO_2 -Reduktion.

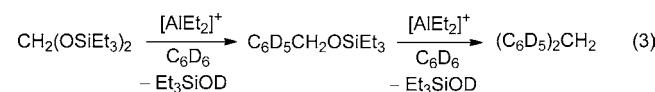
Wir haben den Silylester HCOOSiEt_3 und die Silylether $\text{H}_3\text{COSiEt}_3$ und BnOSiEt_3 ($\text{Bn} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) hergestellt und ihre Reduktion mit Et_3SiH in C_6D_6 in Gegenwart des Katalysators **1** verfolgt. Erwartungsgemäß wurde der Silylester bei 80 °C schnell reduziert, und die Silylether alkylierten das Lösungsmittel auch in Abwesenheit des Hydrosilans. Die Umsetzung von HCOOSiEt_3 mit 5 % Katalysator und drei

Äquivalenten Et_3SiH war nach 1 h bei 80 °C abgeschlossen. Das Zwischenprodukt $\text{CH}_3\text{OSiEt}_3$ wurde während der Reaktion detektiert, während $\text{CH}_2(\text{OSiEt}_3)_2$ nicht nachgewiesen werden konnte. Die Endprodukte waren CH_4 , $\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_3$ und $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$ (Tabelle S1). Eine ähnliche Produktverteilung wurde auch bei der Reduktion von CO_2 mit Et_3SiH erhalten, in der auch nur 4 % Diphenylmethan produziert wurden [Gl. (2)].



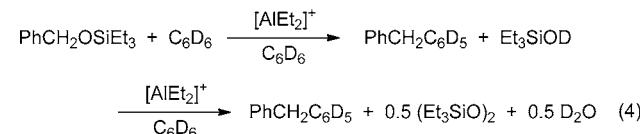
Die Tatsache, dass zwei weitere Zugaben von HCOOSiEt_3 innerhalb von 45 min und 1 h bei 80 °C reduziert wurden, belegt, dass der Katalysator seine Aktivität beibehält.

Danach wurde die katalytische Reduktion der Silylether $\text{CH}_3\text{OSiEt}_3$ und BnOSiEt_3 untersucht. Es wird angenommen, dass der Benzylether eine Zwischenstufe für die Bildung von Diphenylmethan aus $\text{CH}_2(\text{OSiEt}_3)_2$ über eine elektrophile aromatische Substitution nach Gleichung (3) darstellt.



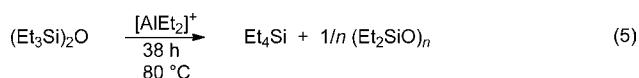
Erwartungsgemäß wird $\text{CH}_3\text{OSiEt}_3$ mit Et_3SiH schnell reduziert (1 h bei Raumtemperatur, 15 min bei 80 °C). Die schnelle Reduktion einer weiteren Zugabe an Silylether zeigt, dass das System aktiv bleibt. Die Produkte sind hauptsächlich Methan und etwa 12–14 % $[\text{D}_5]\text{Toluol}$. Der Benzylether ist noch reaktiver, und die elektrophile Alkylierung des Lösungsmittels konkurriert mit der Reduktion durch das Hydrosilan. BnOSiEt_3 wurde innerhalb von 10–15 min bei Raumtemperatur verbraucht (das ist die Zeit, die man braucht, um die Probe von der Handschuhbox zum NMR-Gerät zu überführen und das Spektrum aufzuzeichnen), und die Reaktionsmischung enthält $(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{CH}_2$ (96 %), $\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_3$ (4 %), unverbrauchtes Et_3SiH (73 %) und $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$ (72 %).

Die Reaktion der Silylether mit Benzol in Gegenwart der Lewis-Säure **1** und in Abwesenheit von Et_3SiH wurde ebenfalls untersucht. Der Benzylether reagierte innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur ab, und es wurden ausnahmslos $[\text{D}_5]\text{Diphenylmethan}$ $\text{Ph}(\text{C}_6\text{D}_5)\text{CH}_2$ und $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$ erhalten. Nach der Zugabe des Benzylethers fiel sofort ein farbloser Feststoff aus. Dieser könnte ein hydratisiertes kationisches Aluminiumoxid/hydroxid gemäß der idealisierten Reaktionsgleichung 4 sein.



Die Reaktion des Methylethers MeOSiEt_3 mit C_6D_6 in Abwesenheit von Et_3SiH unter Katalyse von **1** benötigt 3 Tage bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Umsetzung des Methylethers. Die Reaktionsprodukte sind $\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_3$ und $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$. Zwischenzeitlich wurde Methanol gebildet, das aber weiterreagierte. Eine derartige Lewis-Säure-katalysierte Alkylierung von Aromaten wurde schon früher beobachtet, aber Verbindung **1** ist deutlich reaktiver.^[22]

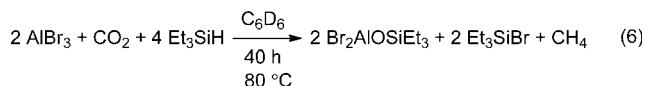
In vielen der obigen Reaktionen, insbesondere denen mit langen Reaktionszeiten und unter Erhitzen, war Et_4Si das Endprodukt und nicht das erwartete Siloxan $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$. Da es bekannt ist, dass Siloxane und Silylether unter Substituentenaustausch in Gegenwart einer Lewis-Säure reagieren,^[23] wurde $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$ mit **1** umgesetzt. Die Bildung von Et_4Si konnte schon nach 30 min bei 80 °C festgestellt werden, und das Siloxan war nach 38 h verbraucht. Die breiten Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung S6) zeigen die Bildung von Oligo- und Polysiloxanen an, ähnlich wie bei den CO_2 -Reduktionen. Die idealisierte Reaktionsgleichung 5 beschreibt diesen Vorgang.



Die massenspektrometrische Analyse der Produkte konnte $(\text{Et}_2\text{SiO})_4$ und verschiedene größere lineare Fragmente identifizieren, die wahrscheinlich von $\text{Et}_3\text{Si}(\text{OSiEt}_2)_n\text{OSiEt}_3$ abstammen.

Es sollte auch nicht unerwähnt bleiben, dass CO_2 nicht mit **1** reagierte, auch nicht nach 30 h bei 80 °C. Dies steht im Gegensatz zur leichten Insertion von CO_2 in die Al-C-Bindung in AlEt_3 ,^[24] passt aber zur bekannten geringeren Reaktivität der Al-C-Bindungen in kationischen Aluminiumverbindungen.^[25]

Zum Vergleich haben wir auch die katalytische Aktivität von AlBr_3 in der CO_2 -Reduktion getestet. Nach 20 h bei Raumtemperatur waren etwa 24 % Et_3SiH verbraucht, und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte Signale um $\delta = 8$ ppm, die auf die Bildung von koordiniertem HCOOSiEt_3 hinweisen. Außerdem wurden kleine Mengen an $\text{Et}_3\text{SiOCH}_3$ gemessen. Zusätzliches Et_3SiH wurde während des Erwärmens auf 80 °C für 2 Tage umgesetzt, aber danach wurde keine weitere Reaktion beobachtet. Die Signale des Silylestes und des Silyl ethers verschwanden, und die Bildung von Methan und Et_3SiBr wurde nachgewiesen. Insgesamt wurden nur 1.7 Mol Et_3SiH pro AlBr_3 verbraucht, sodass höchstens 0.4 Äquivalente Methan gebildet werden konnten. Die idealisierte Gleichung 6 zeigt, dass zwei Äquivalente Et_3SiH pro AlBr_3 in einer stöchiometrischen Umsetzung verbraucht werden könnten, aber die geringere Umsetzung an Et_3SiH weist darauf hin, dass andere Reaktionswege begangen wurden, wie z.B. die Bildung von Aluminiumformiaten.



Die Bildung von Et_3SiBr kann durch die Reaktion von AlBr_3 mit $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$ erklärt werden. Solche Reaktionen sind schon seit langem bekannt^[26] und wurden unter anderem für die Herstellung von Aluminiumoxiden bei höheren Temperaturen eingesetzt.^[27] Eine andere Möglichkeit für die Bildung von Et_3SiBr wurde in einer Kontrollreaktion gefunden, in der AlBr_3 mit HCOOSiEt_3 umgesetzt wurde. Neben Et_3SiBr bildete sich nur ein farbloser, in Benzol unlöslicher Niederschlag.

Diese Ergebnisse zeigen, dass starke Lewis-Säuren wie $[\text{Et}_2\text{Al}]^+$ oder auch $[\text{R}_3\text{Si}]^+$ die CO_2 -Reduktion durch Hydrosilane katalysieren. Aufgrund der schnellen Reduktion der Zwischenstufen HCOOSiEt_3 und MeOSiEt_3 kann man sagen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sehr wahrscheinlich die Reduktion von CO_2 zu HCOOSiEt_3 ist. Die hohe Lewis-Säurestärke von $[\text{Et}_2\text{Al}]^+$ manifestiert sich in den Lösungsmittelalkylierungen und der Umwandlung des primären Siloxan-Endprodukts in Et_4Si und Polysiloxane $(\text{Et}_2\text{SiO})_n$. Der beobachtete Aktivitätsrückgang nach drei Reaktionszyklen könnte durch diese Nebenreaktionen teilweise erklärt werden. Unsere jetzigen Forschungsanstrengungen konzentrieren sich auf die Entwicklung von aktiveren Katalysatoren, die auf dem potenziell robusteren $[(\text{RO})_2\text{Al}]^+$ -System beruhen. Letztendlich sollte noch erwähnt werden, dass $[\text{EtZn}][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ auch die CO_2 -Reduktion mit Et_3SiH katalysiert, wenn auch ein wenig langsamer als $[\text{Et}_2\text{Al}][\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{I}_6]$.

Eingegangen am 15. Februar 2012,
veränderte Fassung am 22. März 2012
Online veröffentlicht am 13. Juni 2012

Stichwörter: CO_2 -Reduktion · Diethylaluminium · Homogene Katalyse · Hydrosilane · Lewis-Säuren

- [1] a) M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975–2992; b) *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock* (Hrsg.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; c) S. N. Riduan, Y. Zhang, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3347–3357; d) M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8662–8690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8510–8537.
- [2] C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6392–6395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6254–6257.
- [3] G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 487–498.
- [4] T. Schaub, R. A. Paciello, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7416–7420; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7278–7282.
- [5] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14168–14169.
- [6] D. J. Grant, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 3656–3661.
- [7] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [8] P. Deglmann, E. Ember, P. Hofmann, S. Pitter, O. Walter, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2864–2879.
- [9] T. Matsuo, H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12362–12363.
- [10] S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3372–3375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3322–3325.
- [11] C. Das Neves Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuery, M. Ephritikhine, T. Cantat, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 191–194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 187–190.

- [12] a) C. M. Mömeling, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6770–6773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643–6646; b) A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10023–10027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9839–9843; c) G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1796–1797; d) J. Boudreau, M.-A. Courtemanche, F.-G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11131–11133.
- [13] A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660–10661.
- [14] a) G. A. Olah, B. Török, J. P. Joschek, I. Bucsi, P. M. Esteves, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11379–11391; b) K. Nemoto, S. Onozawa, N. Egusa, N. Morohashi, T. Hattori, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4512–4514; c) K. Nemoto, H. Yoshida, N. Egusa, N. Morohashi, T. Hattori, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7855–7862.
- [15] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3035–3038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2981–2984.
- [16] a) T. Klis, D. R. Powell, L. Wojtas, R. J. Wehmschulte, *Organometallics* **2011**, *30*, 2563–2570; b) M. Khandelwal, R. J. Wehmschulte, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *696*, 4179–4183.
- [17] R. J. Wehmschulte, L. Wojtas, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11300–11302.
- [18] K.-C. Kim, C. A. Reed, G. S. Long, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7662–7663.
- [19] J. L. Speier, Jr., R. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6395–6396.
- [20] D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098.
- [21] M. Nava, C. A. Reed, *Organometallics* **2011**, *30*, 4798–4800.
- [22] I. Shiina, M. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6391–6394.
- [23] M. G. Voronkov, G. Zosimo-Landolfo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 143–155.
- [24] K. Ziegler, F. Krupp, K. Weyer, W. Larbig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *629*, 251–256.
- [25] S. Dagorne, F. Le Bideau, R. Welter, S. Bellemin-Lapponnaz, A. Maisse-Francois, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3202–3217.
- [26] A. H. Cowley, F. Fairbrother, N. Scott, *J. Chem. Soc.* **1959**, 717–718.
- [27] P. A. Vioux, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2292–2299.