

Deoxygenierende Reduktion von Kohlendioxid zu Methan, Toluol und Diphenylmethan mit [Et₂Al]⁺ als Katalysator**

Manish Khandelwal und Rudolf J. Wehmschulte*

Professor Josef Grobe zum 80. Geburtstag gewidmet

Während die Natur CO₂ als ihre hauptsächliche Kohlenstoffquelle nutzt, befindet sich die Anwendung von CO₂ 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 CO₂ zu Ameisensäure, Methanol und Methan im großtechnischen Maßstab. So gibt es z.B. nur einige wenige Pilotanlagen, die die heterogene CO₂-Reduktion mit H₂ 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 CO₂ mit H₂ 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 SiH₄)^[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 CO₂ zu Formoxysilanen katalysieren^[8] und dass ein kationischer Zirkonium-Phenoxidkomplex die Reduktion von CO₂ zu Methan mit verschiedenen Hydrosilanen bei Raumtemperatur katalysiert.^[9] Außerdem katalysieren metallfreie Organokatalysatoren wie N-heterocyclische Carbene oder Amine die Reduktion von CO₂ zu Methoxysilanen^[10] und Formamiden.^[11] Schließlich gibt es auch mehrere Beispiele, in denen frustrierte Lewis-Paare (FLPs) CO₂ aktivierten,^[12] und die katalytische Reduktion zu Methan wurde mit dem FLP Tetramethylpiperidin und B(C₆F₅)₃ erreicht.^[13] Überraschenderweise gibt es bislang noch keine Beispiele für die katalytische CO₂-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 Silyliumionen mit CO₂ zur Bildung von Benzoessäure, Ameisensäuren und Methanol führt.^[15]

In unseren Studien über kationische niedrig-kordinierte Organoaluminium-^[16] und Organozinkverbindungen^[17] fanden wir, dass diese Verbindungen die schnelle und milde Reduktion von Benzophenon zu Diphenylmethan mit Et₃SiH katalysieren. Daher fragten wir uns, ob CO₂ (ein „Diketon“) auch unter diesen Bedingungen reduziert werden könnte. Wir berichten hier, dass die Hydrosilylierung von CO₂ mit verschiedenen Hydrosilanen zu Methan, Toluol und Diphenylmethan durch die Lewis-Säure [Et₂Al][CH₆B₁₁I₆] (**1**)^[18] katalysiert wird.

CO₂ (ca. 1.3 atm) wurde in eine C₆D₆-Lösung von **1** und Et₃SiH einkondensiert, und der Reaktionsverlauf wurde mithilfe der ¹H- und ¹³C-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 [D₅]Toluol (C₆D₅CH₃) und [D₁₀]Diphenylmethan ((C₆D₅)₂CH₂) 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 (Et₃Si)₂O, sondern Et₄Si. Schwächere breite Signale weisen auf die Bildung von oligomeren und polymeren Siloxanen wie (Et₃SiO)_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 %), [D₅]Toluol (8 %) und [D₁₀]Diphenylmethan (2 %). Die Wechselzahl (TON; turn-over number) der Reaktion war 14.

Nach diesen erfolgreichen Ergebnissen wurden zwei Phenylsilane, PhSiH₃ und Ph₂SiH₂, und das sterisch anspruchsvollere Silan *t*BuMe₂SiH 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 Et₃SiH führte der Einsatz von *t*BuMe₂SiH 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 C₆D₆ wurden NMR-Signale von Ph₄Si, Ph₃SiH, Ph₂SiH₂, PhSiH₃ und SiH₄ beobachtet. In einem weiteren Experiment, in dem Ph₂SiH₂ 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/>

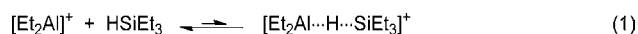
[**] Die Autoren danken der National Science Foundation (CHE 0718446) für finanzielle Unterstützung.

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 Silyliumionen 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 Substituentenaustausch.

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]

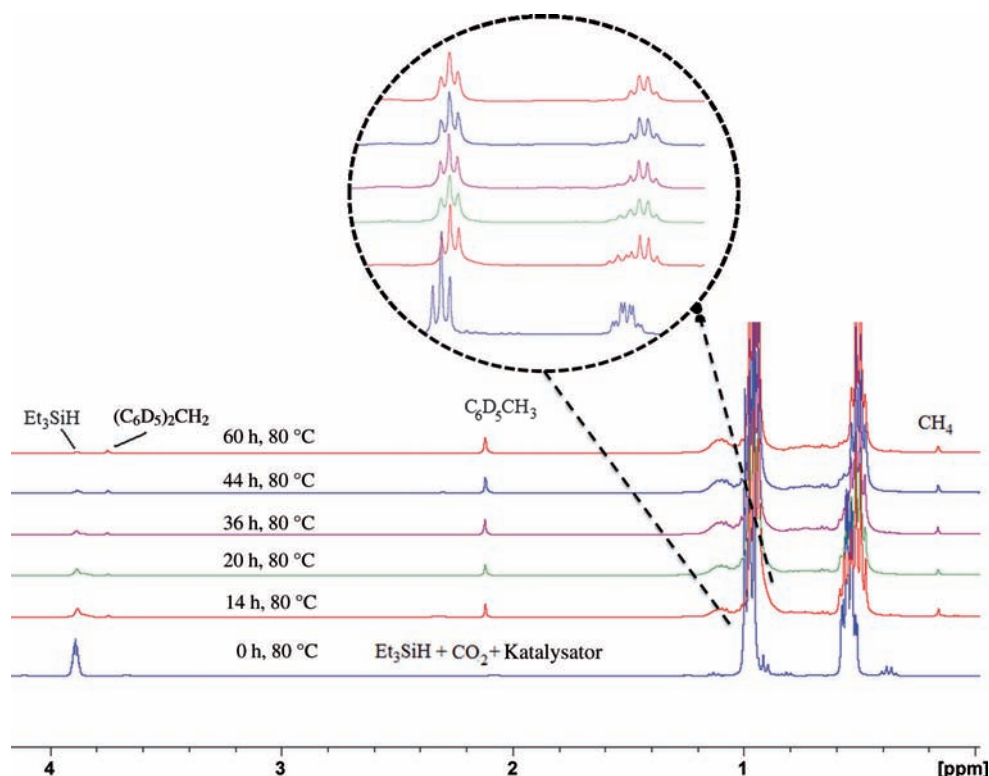


Abbildung 1. CO_2 -Reduktion mit Et_3SiH unter Katalyse von 10% **1** bei 80 °C. Die Vergrößerung der aliphatischen Region zeigt die Bildung von Et_4Si .

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.

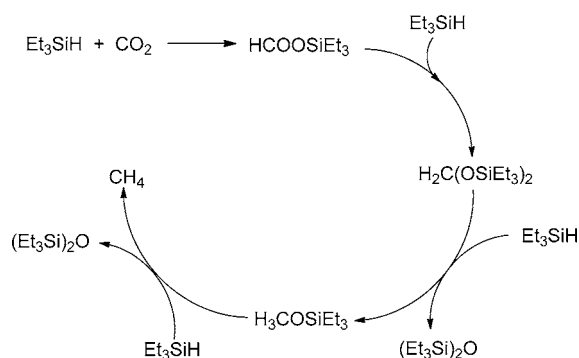
Tabelle 2: Umsetzung von Hydrosilanen mit CO_2 bei 80 °C in Gegenwart von Silyliumionen (10%) als Katalysator.

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 CO₂-Reduktion wurde in weiteren Studien ausführlich untersucht, beginnend mit der Lösungs- mittelabhängigkeit. Dazu wurde CO₂ zu Lösungen von **1** und Et₃SiH in C₆D₆ und C₆D₅Br kondensiert. Nach 40 h bei Raumtemperatur sind annähernd 10 % des Et₃SiH für die Reaktion in C₆D₆ und 25 % für die Reaktion in C₆D₅Br verbraucht. Außerdem wurden kleinere Mengen an Et₃Si und Spuren des Formiatesters HCOOSiEt₃ nachgewiesen. Nach 24 h Erwärmen auf 80 °C war das Hydrosilan verbraucht, und die Reaktionsprodukte waren [D₁₀]Diphenylmethan, [D₅]Toluol und Methan für die Umsetzung in C₆D₆ sowie hauptsächlich Methan (> 95 %) und eine Spur Bromtoluol (< 1 %) für die Umsetzung in C₆D₅Br. Die deutlich geringere Ausbeute an Alkylierungsprodukten kann durch die deaktivierende Wirkung des Bromsubstituenten in C₆D₅Br erklärt werden. Das bedeutet dann auch, dass das Produktspektrum im Prinzip durch die Auswahl des Lösungsmittel kontrolliert werden kann. Nach Zugabe von weiterem CO₂ und Et₃SiH 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 C₆D₆ umgesetzt, aber nur 35 % in der Reaktion in C₆D₅Br. Während die Reaktionsmischung in C₆D₅Br homogen blieb, schied sich aus der C₆D₆-Lösung eine kleine Menge eines farblosen Öls ab. Dieses Öl konnte noch die CO₂-Reduktion katalysieren, auch wenn die Aktivität mit der Umsetzung von 86 % Et₃Si nach 104 h bei 80 °C nur etwa ein Drittel der Anfangsaktivität betrug. Die Analyse dieses Öls ist noch nicht abgeschlossen.

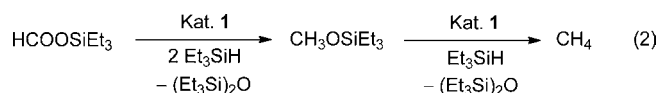
Matsuo^[9] und Piers^[13] haben gezeigt, dass die Reduktion von CO₂ mit Hydrosilanen ein schrittweiser Prozess ist (Schema 1). Da wir bei den Umsetzungen bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C keine Zwischenprodukte feststellen konnten, nehmen wir an, dass diese viel schneller als CO₂ umgesetzt werden.



Schema 1. Möglicher Reaktionsweg der CO₂-Reduktion.

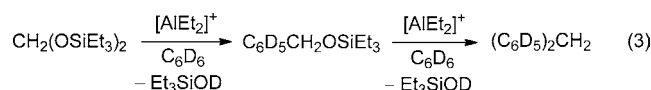
Wir haben den Silylester HCOOSiEt₃ und die Silylether H₃COSiEt₃ und BnOSiEt₃ (Bn = C₆H₅CH₂) hergestellt und ihre Reduktion mit Et₃SiH in C₆D₆ in Gegenwart des Katalysators **1** verfolgt. Erwartungsgemäß wurde der Silylester bei 80 °C schnell reduziert, und die Silylether alkylierten das Lösungsmittel auch in Abwesenheit des Hydrosilans. Die Umsetzung von HCOOSiEt₃ mit 5 % Katalysator und drei

Äquivalenten Et₃SiH war nach 1 h bei 80 °C abgeschlossen. Das Zwischenprodukt CH₃OSiEt₃ wurde während der Reaktion detektiert, während CH₂(OSiEt₃)₂ nicht nachgewiesen werden konnte. Die Endprodukte waren CH₄, C₆D₅CH₃ und (Et₃Si)₂O (Tabelle S1). Eine ähnliche Produktverteilung wurde auch bei der Reduktion von CO₂ mit Et₃SiH erhalten, in der auch nur 4 % Diphenylmethan produziert wurden [Gl. (2)].



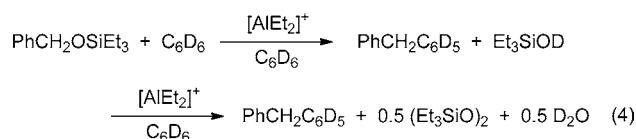
Die Tatsache, dass zwei weitere Zugaben von HCOOSiEt₃ innerhalb von 45 min und 1 h bei 80 °C reduziert wurden, belegt, dass der Katalysator seine Aktivität beibehält.

Danach wurde die katalytische Reduktion der Silylether CH₃OSiEt₃ und BnOSiEt₃ untersucht. Es wird angenommen, dass der Benzylether eine Zwischenstufe für die Bildung von Diphenylmethan aus CH₂(OSiEt₃)₂ über eine elektrophile aromatische Substitution nach Gleichung (3) darstellt.



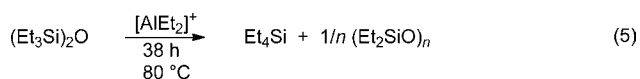
Erwartungsgemäß wird CH₃OSiEt₃ mit Et₃SiH schnell reduziert (1 h bei Raumtemperatur, 15 min bei 80 °C). Die schnelle Reduktion einer weiteren Zugabe an Silylether zeigt, dass das System aktiv bleibt. Die Produkte sind hauptsächlich Methan und etwa 12–14 % [D₅]Toluol. Der Benzylether ist noch reaktiver, und die elektrophile Alkylierung des Lösungsmittels konkurriert mit der Reduktion durch das Hydrosilan. BnOSiEt₃ 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 (C₆D₅)₂CH₂ (96 %), C₆D₅CH₃ (4 %), unverbrauchtes Et₃SiH (73 %) und (Et₃Si)₂O (72 %).

Die Reaktion der Silylether mit Benzol in Gegenwart der Lewis-Säure **1** und in Abwesenheit von Et₃SiH wurde ebenfalls untersucht. Der Benzylether reagierte innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur ab, und es wurden ausnahmslos [D₅]Diphenylmethan Ph(C₆D₅)CH₂ und (Et₃Si)₂O 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]

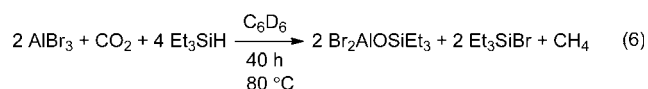
In vielen der obigen Reaktionen, insbesondere denen mit langen Reaktionszeiten und unter Erhitzen, war Et_4Si das Endprodukt und nicht das erwartete Siloxan $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$. Da es bekannt ist, dass Siloxane und Silylether unter Substituentenaustausch in Gegenwart einer Lewis-Säure 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 ^1H -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 ^1H -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 Silylesters und des Silylethers 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. Goepfert, 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. Mömming, 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. Bucs, 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.