

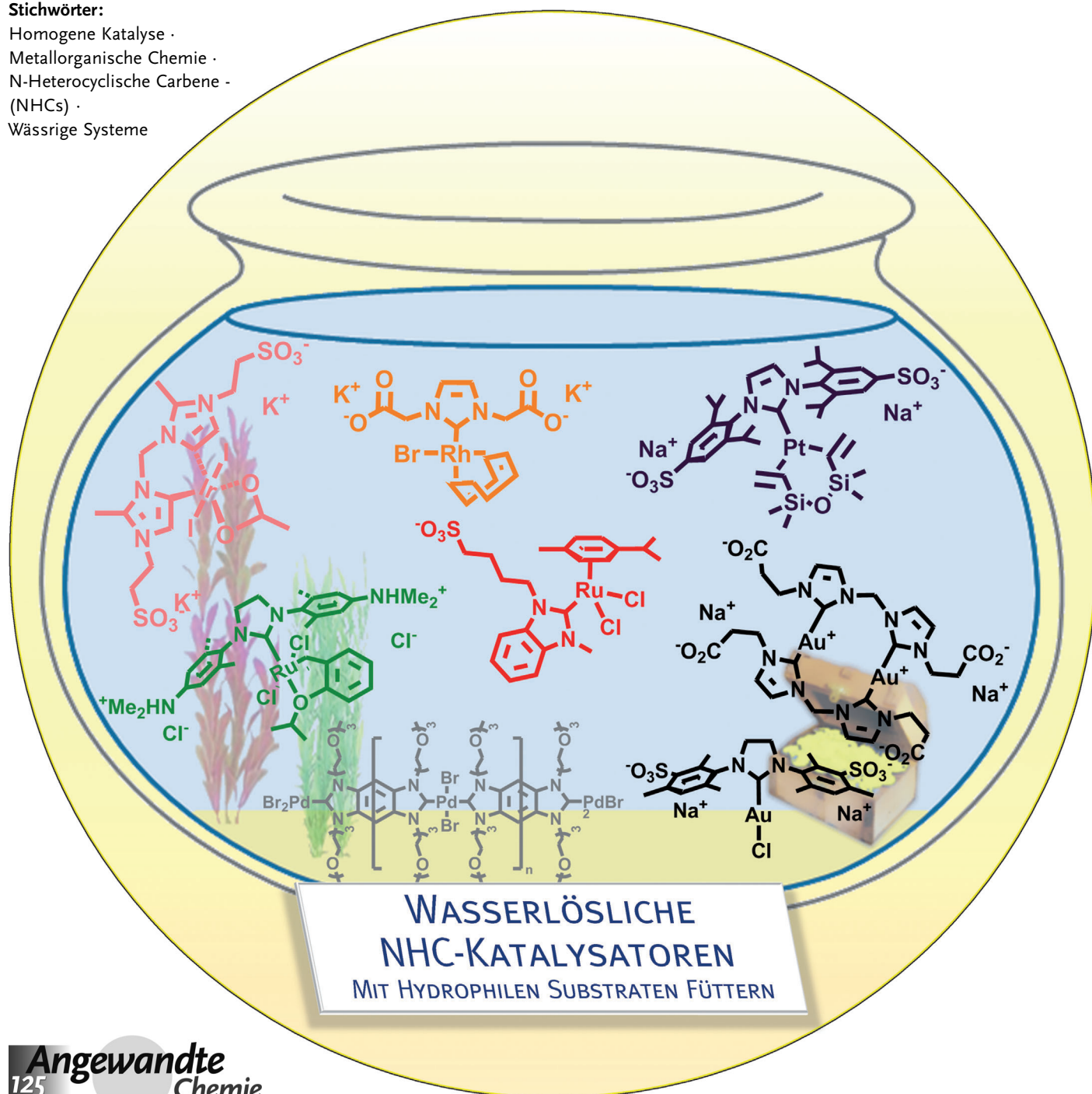


# Synthese und Anwendung wasserlöslicher NHC-Übergangsmetall-Komplexe

Lars-Arne Schaper, Sebastian J. Hock, Wolfgang A. Herrmann\* und  
Fritz E. Kühn\*

## Stichwörter:

Homogene Katalyse ·  
Metallorganische Chemie ·  
N-Heterocyclische Carbene ·  
(NHCs) ·  
Wässrige Systeme



**D**ieser Aufsatz gibt eine Übersicht über Übergangsmetallkomplexe mit wasserlöslichen NHC-Liganden. Bekannte Routen zur Einführung von Wasserlöslichkeit durch gezieltes Ligandendesign werden beleuchtet, und einige allgemeine Eigenschaften wasserlöslicher NHC-Komplexen werden diskutiert. Die erhöhte Hydrophilie wasserlöslicher Katalysatoren bietet zusätzliche Vorteile für Anwendungen in der Synthese. Neben klassischen Umsetzungen, wie z. B. C-C-Kupplungen, umfassen neuere Beispiele von Katalysen mit wasserlöslichen NHC-Komplexen auch Metathesen und Hydrierungen, in denen sich diese Katalysatoren als besonders leistungsfähig erweisen. Insgesamt ist das Gebiet in weiten Teilen noch unerforscht und hat daher ein großes Potenzial für zukünftige Forschung.

## 1. Einführung

Die Verwendung von Wasser, dem am häufigsten vorhandenen Lösungsmittel, als Reaktionsmedium für chemische Reaktionen, ist nicht nur für traditionelle Vertreter einer „grünen“ Chemie,<sup>[1]</sup> sondern auch für die chemische Industrie von größtem Interesse. Der Übergang von den derzeit in der überwiegenden Anzahl von chemischen Prozessen benutzten flüchtigen organischen Verbindungen („volatile organic compounds“ oder VOCs) zu Wasser als Lösungsmittel lässt erhebliche Einsparmöglichkeiten in der chemischen Industrie erkennen. Es wird geschätzt, dass die Kosten für die weltweit eingesetzten VOCs fünf Milliarden Euro pro Jahr betragen.<sup>[2]</sup> Darüber hinaus ist der Einsatz von VOCs mit beträchtlichen Risiken für Sicherheit und Gesundheit und entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen verbunden, da eine Vielzahl organischer Lösungsmittel (potentiell) gesundheitsschädlich bis hin zu giftig, krebserregend, leicht entzündlich oder explosiv sind. Natürlich ist auch der Einsatz von Wasser als Lösungsmittel nicht frei von Nachteilen; zu nennen sind die hohe Destillationsenergie, die hohe spezifische Wärmekapazität (verbunden mit Problemen, Wasser rasch abzukühlen oder zu erwärmen) und die Notwendigkeit der Abwasserreinigung. Dennoch bietet Wasser als Lösungsmittel erhebliche Vorteile, nicht nur aufgrund seiner natürlichen Häufigkeit, sondern auch durch seine außerordentlichen Eigenschaften in Bezug auf Reaktivität und Selektivität sowie der Fähigkeit, Salze und polare Verbindungen zu lösen, und aufgrund seiner hohen Dielektrizitätskonstante.<sup>[3]</sup>

Die homogene Katalyse weist weitere Vorteile auf, die es ermöglichen, den Zielen einer umweltfreundlichen „grünen“ Chemie näherzukommen, wie etwa eine hohe Atomökonomie und hohe E-Faktoren.<sup>[4]</sup> Ein bedeutendes intrinsisches Problem ist allerdings das meist teure Katalysator-Recycling. Die Verwendung von wasserlöslichen Katalysatoren oder Mehrphasensystemen<sup>[5]</sup> – da viele Substrate nur mäßige Wasserlöslichkeit aufweisen – kann allerdings diesen Nachteil ausgleichen und neue und effiziente Wege für chemische Verfahren eröffnen.<sup>[6]</sup> Homogenkatalytische industrielle Prozesse, die Wasser als Reaktionsmedium nutzen, sind daher nicht mehr ungewöhnlich und werden im industriellen Maßstab verwendet, wie etwa das Rh-katalysierte Ruhrchemie/

Rhône-Poulenc-Verfahren für die Propen-Hydroformylierung,<sup>[7]</sup> oder der Shell Higher Olefin Process (SHOP).<sup>[8]</sup> Bei diesen Verfahren wird die Löslichkeit der Übergangsmetallkatalysatoren durch geeignete Ligandenmodifikation gesteigert. Obgleich die Anwendung von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) als Liganden zahlreiche Vorteile wie hohes Elektronendonatorvermögen und erhöhte Komplex-Stabilität bietet,<sup>[9]</sup> und obwohl zahlreiche NHC-basierte Übergangsmetallkatalysatoren schon in industriellem Maßstab hergestellt werden,<sup>[10]</sup> wurde bisher noch keine industrielle Anwendung von Übergangsmetallkomplexen mit wasserlöslichen NHC-Liganden berichtet.

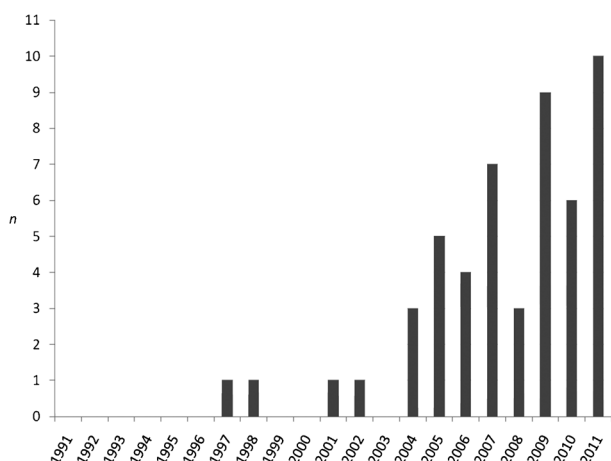
Seit die Bedeutung von NHCs als Steuerliganden für die Katalyse entdeckt wurde und die Forschung auf diesem Gebiet Fahrt aufnahm,<sup>[11]</sup> dienten Substituenten vornehmlich den Zielen der Erzeugung von Stabilität und der Modifizierung von sterischen und elektronischen Eigenschaften. Hauptsächlich wurden die Substituenten benutzt, um Ligandenvolumen<sup>[12]</sup> und Donorstärke<sup>[13]</sup> zu verändern, Chiralität zu erzeugen,<sup>[14]</sup> Stabilität durch Chelateffekte zu verstärken<sup>[15]</sup> oder die Löslichkeit zu vergrößern.<sup>[16]</sup> Die Löslichkeit in wässrigen Systemen war während des ersten Jahrzehnts intensiver Carbenforschung allerdings von untergeordneter Bedeutung und erfuhr erst in der jüngeren Vergangenheit vermehrt Zuwachs (Abbildung 1).

Eine große Anzahl von Übersichtsarbeiten wurde den NHC-Carbenen gewidmet und spiegelt ihre industrielle wie akademische Bedeutung wider.<sup>[17]</sup> In seinem Übersichtsartikel von 2009 erwähnt Shaughnessy einige Beispiele von wasserlöslichen Metallkomplexen mit NHC-Liganden.<sup>[18]</sup> Auch Bierenstiels Übersichtsartikel, der die Schwefelfunktionalisierten NHCs zum Thema hat, und Youngs Artikel

## Aus dem Inhalt

1. Einführung	285
2. Synthese von Metallkomplexen mit potenziell wasserlöslichen NHC-Liganden	286
3. Eigenschaften von Metallkomplexen mit wasserlöslichen NHCs	295
4. Anwendungen von Metallkomplexen mit wasserlöslichen NHCs	297
5. Zusammenfassung	301

[\*] L.-A. Schaper, S. J. Hock, W. A. Herrmann, F. E. Kühn  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie/Fachgebiet Molekulare Katalyse,  
Katalyseforschungszentrum der Technischen Universität München  
Ernst Otto Fischer-Straße 1, 85747 Garching (Deutschland)  
E-Mail: wolfgangherrmann@ch.tum.de  
fritz.kuehn@ch.tum.de



**Abbildung 1.** Überblick über die Veröffentlichungen zum Thema Metallkomplexe mit wasserlöslichen NHC-Liganden zwischen 1991 und 2011.  $n$  = Zahl der Veröffentlichungen.

über Silbercarbene berichten von wasserlöslichen Systemen.<sup>[19]</sup> Dennoch fehlt bis heute ein Gesamtüberblick des sich rasch entwickelnden Feldes der wasserlöslichen Carbenkomplexe.

Seit dem Anfang der Übergangsmetall-NHC-Chemie wurde eine beeindruckende Zahl derartiger Verbindungen charakterisiert.<sup>[20]</sup> Schon bald fand auch die erste Synthese eines wasserlöslichen Carbenkomplexes Eingang in die Literatur.<sup>[21]</sup> In den meisten Fällen, in denen über wasserlösliche NHC-Komplexe berichtet wird, ist diese Wasserlöslichkeit allerdings nicht dem NHC-Liganden geschuldet. Es ist daher hervorzuheben, dass sich dieser Aufsatz ausschließlich NHC-Komplexen widmet, deren Wasserlöslichkeit von den NHC-Liganden herrührt und nicht durch andere Ursachen hervorgerufen wird.

## 2. Synthese von Metallkomplexen mit potenziell wasserlöslichen NHC-Liganden

Übliche Vorstufen für NHC-Komplexe sind meist wasserlösliche Azolium-Salze. In ionischer Form finden sie als Organokatalysatoren,<sup>[22]</sup> als ionische Marker<sup>[23]</sup> oder als ionische Flüssigkeiten Verwendung.<sup>[24]</sup> Im letzteren Fall ist

Nichtmischbarkeit mit unpolaren Lösungsmitteln von größter Wichtigkeit, um eine umweltfreundliche Produktabtrennung zu erreichen. Selbstverständlich wandelt sich das Bild drastisch, wenn die vormaligen Azolium-Salze als neutrale Carbenliganden an Metalle gebunden vorliegen. Gebräuchliche NHCs tragen aliphatische oder aromatische Substituenten, welche eher die hydrophoben Eigenschaften als die Wasserlöslichkeit verstärken. Der Schlüssel zur Hydrophilie ist daher eine ionische – oder zumindest stark polare – Funktionalisierung der NHC-Substituenten. Die folgenden Abschnitte beleuchten die bisher bekannten Möglichkeiten des Liganden-Designs, durch welche die Wasserlöslichkeit bei NHC-Komplexen erreicht werden kann. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass alle Liganden, über die im Rahmen dieser Arbeit berichtet wird, für die Synthese von NHC-Komplexen geeignet sind. Zugänge zu Metallkomplexen dieser Ligandenklasse werden allerdings nicht für alle prinzipiell bekannten Wege beschrieben.<sup>[25]</sup> Beispielsweise wurden freie Carbene dieser Klasse, obgleich wahrscheinlich stabil, bisher nicht isoliert, und Carben-Addukte als mögliche Alternativen zu freien Carbenen wurden bisher ebenfalls nicht hergestellt.<sup>[26]</sup>

### 2.1. Carbonat/Carboxylat- oder Ester-Funktionalisierung

Der erste NHC-Komplex, bei dem Wasserlöslichkeit durch Substituenten-Funktionalisierung erreicht werden konnte, wurde 1997 von Herrmann et al. beschrieben.<sup>[27]</sup> Dabei wies der Carbenligand zwei stickstoffgebundene Methylcarboxylat-Seitenketten auf. Essigsäureethylester-Gruppen wurden durch konventionelle Quaternisierung unter Verwendung von Bromessigsäureethylester eingeführt, unter Bildung des Imidazolium-Salzes **L2**. Die nachfolgende Reaktion mit einer durch eine interne Base verbrückten Rhodium-Vorstufe führte zum wasserstabilen Komplex **C1** (Schema 1). Die Estergruppe der Verbindung ist typischen Reaktionen wie Aminolyse, Esteraustausch oder Esterspaltung zugänglich, wie für den wasserlöslichen Komplex **C2** gezeigt werden konnte.<sup>[27]</sup>

Anstatt den Liganden nach der Metallkomplexierung zu funktionalisieren, wurden andere Strategien entwickelt, um ionische Liganden bereits vor der Metallkomplexierung zu synthetisieren. Shaughnessy und Mitarbeiter führten die di-



Lars-Arne Schaper wurde 1982 in Hamburg geboren. Nach seinem Vordiplom an der Universität Hamburg wechselte er an die TU München, wo er 2009 seine Diplomarbeit in Chemie unter Anleitung von K. Ruhland und W. A. Herrmann abschloss. Zurzeit promoviert in der Arbeitsgruppe von F. E. Kühn und W. A. Herrmann an der TU München, unterstützt durch das Elitenetzwerk Bayern: NanoCat. Sein Forschungsschwerpunkt liegt auf der Synthese neuartiger Ligandsysteme und Substitutionsmuster im Bereich der N-heterocyclischen Carbene.

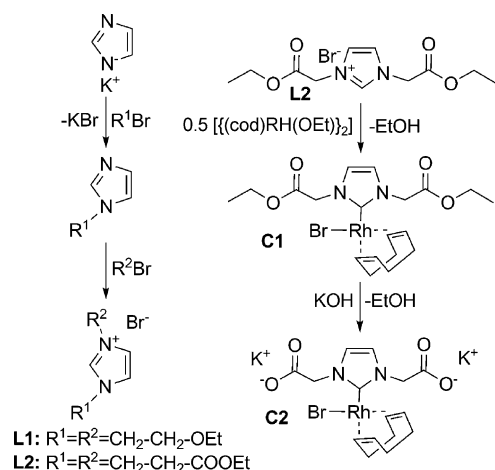
Seine bisherigen Veröffentlichungen behandeln NHCs an frühen Übergangsmetallen und neue Triazolylen-basierte NHC-Liganden.



Sebastian J. Hock wurde 1983 in München geboren. Seinen BSc (2006) und seinen MSc in Chemie (2010) erhielt er an der TU München. Außerdem studierte er Mining, Metals and Materials Engineering an der McGill University Montréal (Kanada) und erhielt dort 2009 den MEng-Abschluss. Seit 2010 ist er Mitglied im Elitenetzwerk Bayern im Internationalen Doktorandenkolleg „NanoCat: Nanodesign von Hochleistungskatalysatoren“. Zurzeit promoviert er am Lehrstuhl I für Anorganische Chemie unter Anleitung von W. A. Herrmann und F. E. Kühn.

Sein Forschungsschwerpunkt liegt auf dem Gebiet der Rhenium-NHC-Komplexe und deren Anwendung in der homogenen Katalyse.



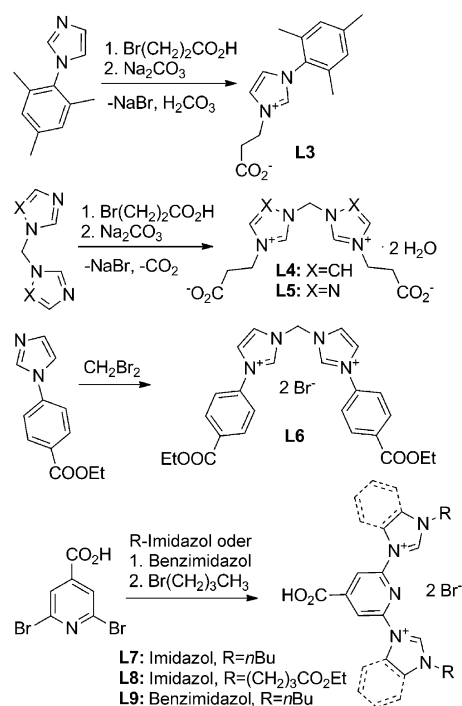


**Schema 1.** Durch Esterspaltung wurde der erste Metallkomplex hergestellt, in welchem die Wasserlöslichkeit durch ionische N-Funktionalisierung des NHC induziert wird.<sup>[27]</sup>

rekte Synthese der zwitterionischen Imidazoliumsalze mit 3-Brompropansäure und Natriumcarbonat ein (**L3**).<sup>[28]</sup> Papini et al.<sup>[29]</sup> und danach Gornitzka, Hemmert et al. folgten diesem Weg<sup>[30]</sup> und wendeten ihn erfolgreich auf die Bis(imidazole) (**L4/L5**) an. Eine andere Art der Funktionalisierung von Carboxylaten wurde von Wang und Mitarbeitern beschrieben: Diese hatten zwei 4-Ethylbenzoatimidazole über eine Methylenbrücke verknüpft (**L6**).<sup>[31]</sup> Die Wasserlöslichkeit wurde jedoch erst nach der Metallkomplexierung erreicht, nach dem zur Esterspaltung beschriebenen Weg in Schema 1.<sup>[27]</sup>

Eine weitere Möglichkeit, Polarität in NHC-Liganden zu induzieren, ist Brückenfunktionalisierung in Bis-NHCs. Die dibromsubstituierte Isonicotinsäure stellt ein wertvolles Ausgangsmaterial für diesen Zweck dar und wurde von Churrua et al. erstmals verwendet, um *n*-Butyl-substituierte Imidazole zu verbrücken (Schema 2, **L7**).<sup>[32]</sup>

Dieses Ligandenmotiv wurde – hinsichtlich der Wasserlöslichkeit – von Inés et al. durch die Verwendung von Imidazolen mit Carboxyethylester (**L8**) weiter modifiziert.<sup>[33]</sup> Tu und Mitarbeiter wendeten ein leicht abgeändertes Verfahren an, um den Bis(benzimidazolium)-Ligand **L9** zu synthetisieren, wie in Schema 2 dargestellt.<sup>[34]</sup>



**Schema 2.** Imidazolium-, Bis(imidazolium)- und Bis(triazolium)-basierte Betaine **L3–L5**; methylenverbrücktes, Benzoessäureethylester-substituiertes Bis(imidazolium)-Salz **L6**; Isonicotinsäure-verbrückte Bis(imidazolium)- und Bis(benzimidazolium)-Salze **L7–L9**.<sup>[28–34]</sup>

Wie beispielhaft an den Verbindungen **C1** und **C2** (Schema 1) gezeigt, erfolgt die Metallkomplexierung von mit Carboxylat funktionalisierten NHCs durch die Verwendung von Imidazoliumsalzen und Metallvorstufen, die mit internen Basen ausgestattet sind, wie  $[\{Rh(cod)OEt\}_2]$  (*cod* = Cyclooctadienyl),  $Ag_2O$  oder  $Pd(OAc)_2$ . Bis heute wurde keine Synthese über freie Carbene dieser Art in der Literatur beschrieben. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, dass durch Anwendung von internen Basen nukleophile Angriffe auf das Carbonyl-Kohlenstoffatom verhindert werden. Basierend auf dem bekannten Protokoll von Wang und Lin<sup>[35]</sup> und dem Bericht von Young über die erste Synthese einer Silbercarben-Verbindung in reinem Wasser,<sup>[36]</sup> synthetisierten Shaughnessy und Mitarbeiter das Silbercarben **C3** in Wasser als Reaktionsmedium.<sup>[28]</sup> NaCl wurde zugegeben, um katio-

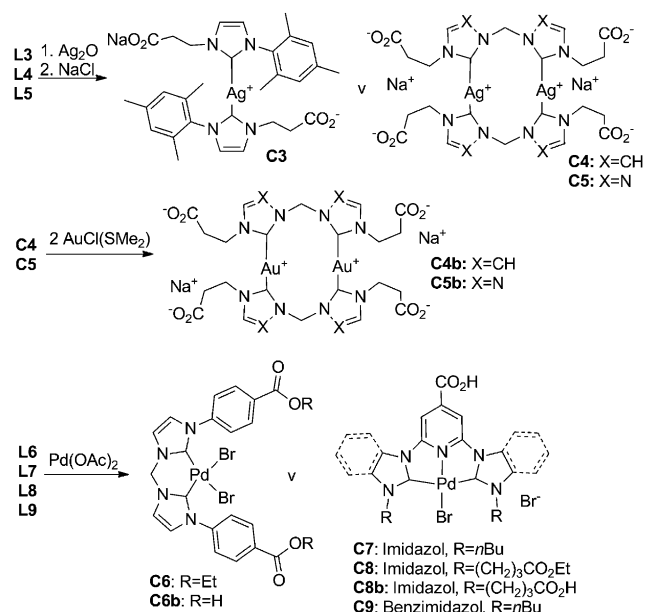


Wolfgang A. Herrmann studierte Chemie an der TU München (TUM) und fertigte seine Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von E. O. Fischer an. Er promovierte 1973 an der Universität Regensburg unter der Anleitung von H. Brunner. Nach einem Postdoktorat bei P. S. Skell (Pennsylvania State University) habilitierte er in Regensburg, wo er 1979 eine Professur erhielt. 1982 nahm er einen Ruf an die Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main an und kehrte 1985 als Nachfolger von E. O. Fischer an die TUM zurück. Er ist seit 1995 Präsident der TU München.



Fritz E. Kühn studierte Chemie an der TU München (TUM) und promovierte dort 1994 bei W. A. Herrmann. Nach einem Postdoktorat bei F. A. Cotton (Texas A&M University, 1995/96) habilitierte er 2000 in München und wurde Privatdozent. Von Juni 2005 bis März 2006 war er stellvertretender Leiter des Instituts für Anorganische Chemie der TUM. Im April 2006 wurde er zum Researcher am Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) in Sacavém, Portugal, ernannt. Im Dezember 2006 kehrte er als Professor im Fachgebiet Molekulare Katalyse an die TUM zurück, und seit Oktober 2007 ist er außerdem wieder kommissarischer Leiter am Lehrstuhl für Anorganische Chemie

nische Koordinierung von Silber zum Carboxylat zu vermeiden und um die Bildung von polymeren Strukturen zu verhindern. Bis(imidazolylden)- und 1,2,4-Triazolylden-Silber-Komplexe wurden mit einem sehr ähnlichen Verfahren von Santini und Mitarbeitern synthetisiert (Schema 3, **C4/C5**).<sup>[29]</sup>



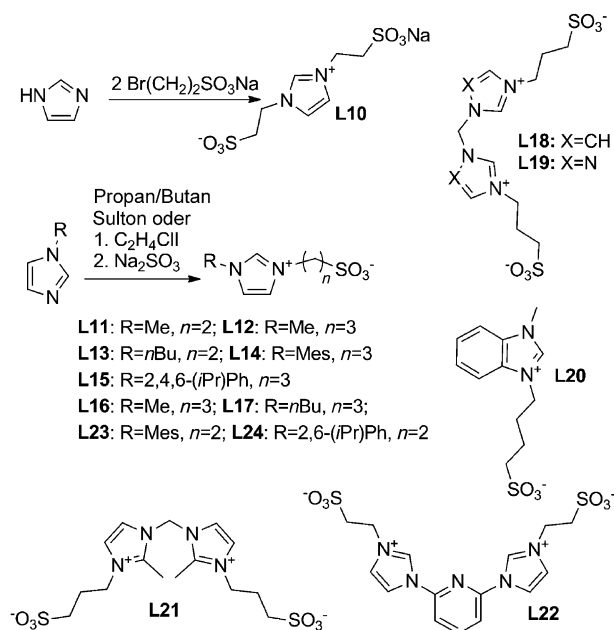
**Schema 3.** Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit Carboxylat-funktionalisierten NHCs. Die Strukturen der entsprechenden Liganden **LX** sind Schema 2 zu entnehmen.<sup>[28–34]</sup>

Cure et al. reproduzierten diese Komplexe später und benutzten sie in Transmetallierungsreaktionen, um die entsprechenden Gold-Verbindungen zu isolieren. Dem Bericht von Young über den Carben-Transfer in Wasser als Reaktionsmedium folgend,<sup>[37]</sup> wurde der Carben-Transfer hier in entgastem Wasser durchgeführt. Obwohl die Bildung von violetten Gold-Nanopartikeln beobachtet wurde, konnte **C4b** mit guter Ausbeute (Schema 3) isoliert werden.<sup>[30]</sup> Für eine Vielzahl von potenziellen Katalysator-Vorstufen wurde Pd(OAc)<sub>2</sub> als ideales Ausgangsmaterial (**C7–C9**) verwendet. Dominguez und Mitarbeiter berichteten über einen von *n*-Butyl-substituierter Isonicotinsäure überbrückten Pd-Komplex **C7**.<sup>[32]</sup> Später wurde die Löslichkeit durch Essigsäureethylester-substituiertes **C8** und anschließende Esterhydrolyse (**C8b**) weiter erhöht, ähnlich der Vorgehensweise von Herrmann et al. von 1997.<sup>[27,33]</sup> Li et al. folgten ebenfalls diesem Weg, um den wasserlöslichen Präkatalysator **C6b** zu erzeugen.<sup>[31]</sup> Typischerweise wird für die NHC-Koordination an Pd Dimethylsulfoxid (DMSO) als Reaktionsmedium verwendet, und hohe Temperaturen sowie lange Reaktionszeiten (> 12 h) sind notwendig, um die Reaktionen durchzuführen. Allerdings entwickelten Tu und Mitarbeiter eine auf dem Einsatz von Mikrowellen basierende Synthese, um den Bis(benzimidazolylden)-Komplex **C9** innerhalb von zwei Stunden Reaktionszeit zu erhalten.<sup>[34]</sup> Diese Syntheseroute sollte bei der Planung zukünftiger Arbeiten in diesem Bereich berücksichtigt werden.

## 2.2. Sulfonat-Funktionalisierung

Die Induktion von Wasserlöslichkeit in das Design von NHC-Liganden durch Sulfonate ist sehr häufig. Seit mehr als 70 Jahren werden Sulfonatgruppen in Waschmitteln und Tensiden<sup>[38]</sup> verwendet, da sie für ausgezeichnete Wasserlöslichkeit aufgrund ihrer hohen Azidität bekannt sind. Wie für Imidazoliumcarbonate beschrieben, liefern Sulfonatsubstituenten an Imidazolium zwitterionische Verbindungen, die oft in ionischen Flüssigkeiten zur Anwendung kommen.<sup>[39]</sup> Fast 40 % aller Berichte, die in Vorbereitung für diesen Aufsatz abgerufen wurden, beschreiben NHC-Liganden, die mit Sulfonatgruppen ausgestattet sind, um die „hydrophilen Eigenschaften“ von Metallkomplexen zu verbessern. Abgesehen von ihrem ionischen Charakter werden Sulfonatgruppen oft aufgrund ihres nicht-koordinierenden Verhaltens bevorzugt.<sup>[28,40]</sup> An NHCs gebundene Alkylsulfonate und Arylsulfonate stellen in diesem Zusammenhang die beiden am häufigsten in der Literatur beschriebenen Stoffklassen dar.

An N-heterocyclische Carbenliganden gebundene Alkylsulfonate wurden erstmals 1995 in einem Patent von Herrmann et al. beschrieben.<sup>[41]</sup> Zwei Möglichkeiten der Erzeugung von Sulfonat-substituierten Imidazoliumsalzen wurden gezeigt: durch Reaktion von Imidazolen mit Natrium-2-bromalkylsulfonat (Schema 4, **L10/L11**) oder durch Spaltung

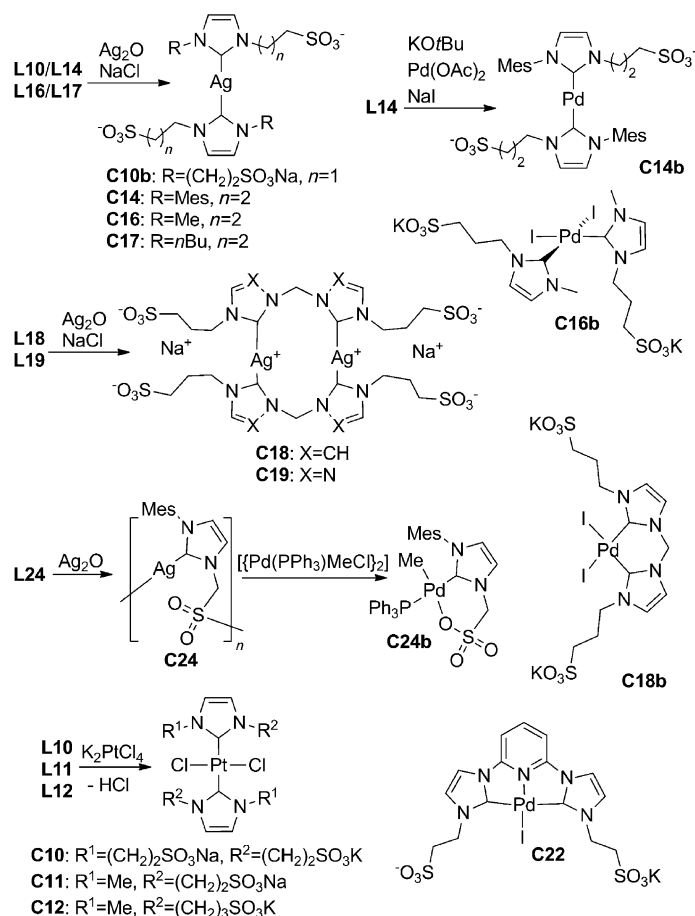


**Schema 4.** Mono- und Bis-NHC-Vorstufen mit Alkylsulfonat-Funktionalisierung.<sup>[28,29,40,41,43,46]</sup>

von Sultonen (**L12**). Dieser Weg wurde bald auch bei der Synthese ionischer Flüssigkeit eingesetzt.<sup>[42]</sup> Mehr als zehn Jahre später nutzte die Gruppe von Shaughnessy erstmals diese Route, um neue Liganden für Übergangsmetall-Koordination zu erzeugen, namentlich durch die Reaktion von verschieden substituierten Imidazolen mit Natrium-2-bromethansulfonat oder Propansulton (**L13–L15**).<sup>[28]</sup> Der letztere Weg konnte sich gleichsam als Standardprozess etablieren:

Sultone wurden bereits verwendet, um Mono- und Bis(imidazolium)-, Bis(triazolium)- oder Benzimidazoliumsalze (**L16–L20**) zu erzeugen.<sup>[29,43]</sup> Darüber hinaus wurde dieser Weg von Azua et al. genutzt, um die erste Imidazolium-Vorstufe für abnormale Bis-NHCs (**L21**) zu synthetisieren.<sup>[44]</sup> Außerdem berichteten Godoy et al. über das erste Beispiel für ein Pyridinyl-überbrücktes dreizähniges Imidazoliumsalz mit Sulfonat-Funktionalisierung (**L22**).<sup>[43d]</sup> Neue Erkenntnisse zeigen jedoch, dass der Zugriff auf solchermaßen substituierte NHC-Vorstufen nicht auf die beiden beschriebenen Wege beschränkt ist. Almasy et al. konnten nachweisen, dass ein herkömmliches Kondensationsverfahren, welches oft bei symmetrisch substituierten NHCs genutzt wird,<sup>[45]</sup> für Dialkylsulfonato-NHCs mit Taurin angewendet werden kann (**L10**).<sup>[43c]</sup> Die Gruppe von Nozaki berichtete über die Ethylsulfonat-Funktionalisierung von Arylimidazol durch die Reaktion mit 1-Chlor-2-iodethan und anschließendem Anionenaustausch durch Zugabe von Natriumsulfit (Schema 4, **L23/L24**).<sup>[40]</sup>

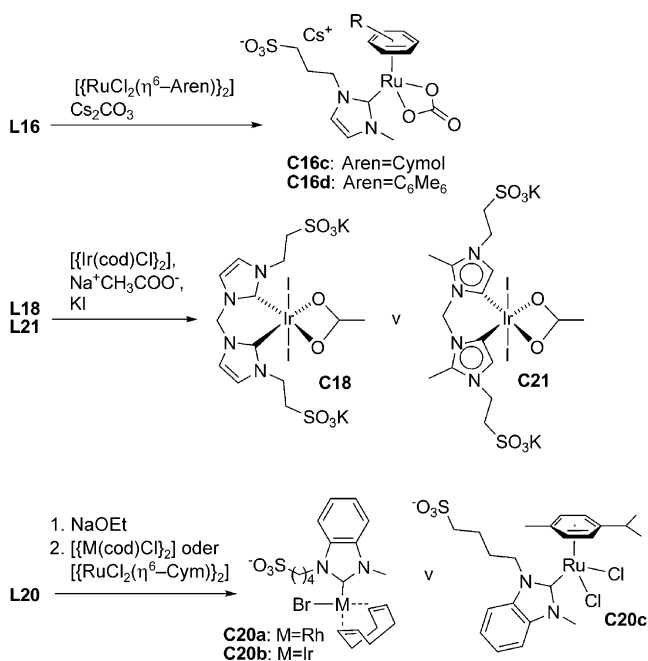
Die wasserlöslichen Platinverbindungen **C10–C12** (Schema 5) sind leicht durch die Reaktion des Betains mit Kaliumtetrachloroplatinat in Wasser erhältlich, unter gleichzeitiger Bildung von HCl. Diese Verbindungen zeigen eine hohe Stabilität, da auch Temperaturen über 190 °C toleriert



**Schema 5.** Übergangsmetallkomplexe mit Alkylsulfonat-funktionalisierten NHC-Liganden. Die Strukturen der entsprechenden Liganden **LX** sind in Schema 4 gezeigt.<sup>[28,29,40,41,43,46]</sup>

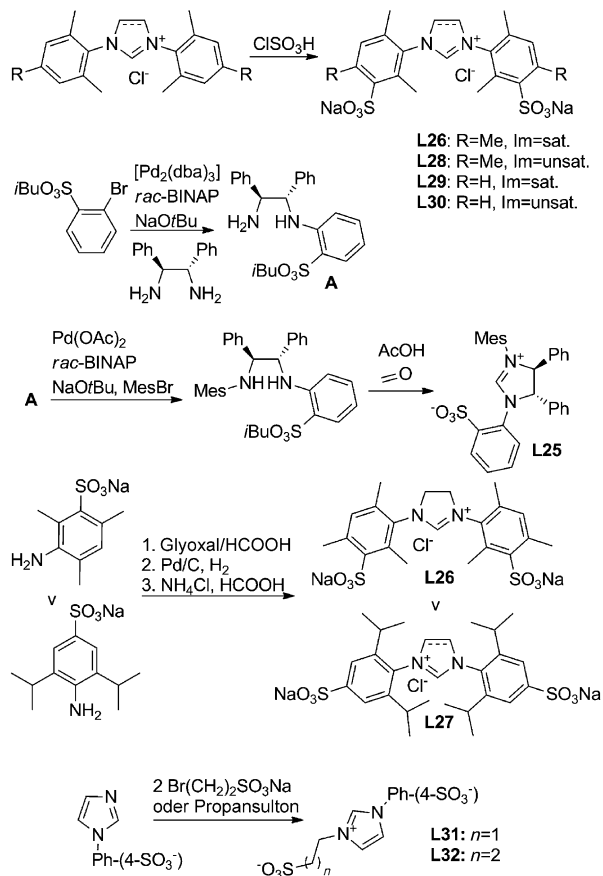
werden und Chromatographie mit Wasser als Eluent möglich ist.<sup>[41]</sup> Wie bei Carboxylat-gebundenen NHCs beobachtet, sind Alkylsulfonat-substituierte Silbercarbene (**C10b/C14/C16–C19**) durch Reaktion von Ligandvorstufen-Salzen mit Silberoxid und darauffolgender NaCl-Zugabe in Wasser erhältlich.<sup>[28,29,43c]</sup> Interessanterweise berichtete die Gruppe von Joó, dass eine anschließende Übertragung auf  $Au^I$  zur Erzeugung der jeweiligen Au-Verbindungen komplexe Gemische der Zielverbindungen sowie in den meisten Fällen von (Mono-NHC)-Goldchloriden ergab, sogar wenn zwei Äquivalente der Au-Vorstufe verwendet wurden.<sup>[43e]</sup> Die Koordination von Alkylsulfonatimidazolylidenen an Pd wurde von Moore et al. beschrieben und ähnlich zu den Routen zu Pd-Carboxylaten (**C14**) durchgeführt. Aufgrund der Zugabe einer äquimolaren Menge an KOtBu waren weniger drastische Reaktionsbedingungen notwendig.<sup>[28]</sup> Für die Synthese von vergleichbaren Pd-Verbindungen mit Sulfonat-NHCs, sahen Godoy et al. von der Anwendung zusätzlicher Basen ab und benötigten dadurch drastischere Bedingungen ( $T > 140^\circ C$ , 12 h, **C16b/C18b/C22**).<sup>[43d]</sup> Eine weitere interessante Pd-Verbindung wurde durch Nagai et al. präsentiert: Sie enthält ein verbrückendes NHC, verankert über eine Sulfonatgruppe (**C24b**).<sup>[40]</sup>

Die Ergebnisse der Gruppe von Shaughnessy verdeutlichen, dass die Basen, welche typischerweise für die Carben-Herstellung verwendet werden auch von Sulfonat-funktionalisierten NHCs toleriert werden. Azua et al. berichteten unlängst über milde Basen wie Caesiumcarbonat oder Natriumacetat, um Ru- und Ir-Verbindungen (Schema 6, **C16c/C16d/C21/C18**) zu synthetisieren.<sup>[44,47]</sup> Darüber hinaus zeigten Herrmann et al., dass sulfonierte Benzimidazol-basierte NHC-Komplexe durch In-situ-Erzeugung von freien wasserlöslichen Carbenen (**C20**) synthetisiert werden können.<sup>[43b]</sup>



**Schema 6.** Sulfonat-funktionalisierte NHCs, durch die Anwendung unterschiedlicher Basen an Metalle gebunden. Entsprechende Liganden **LX** sind in Schema 4 gezeigt.<sup>[43b,44,47]</sup>

Arylsulfonat-substituierte NHCs mit ausgezeichneter Löslichkeit für wässrige Lösungsmittel wurden von vielen Gruppen zusätzlich zu Alkylsulfonat-NHCs vorgestellt. Im Jahr 2007 beschrieb die Gruppe von Hoveyda ein aufwendiges Pd-Kupplungsverfahren, um ein unsymmetrisches Dihydroimidazoliumchlorid mit Sulfonat-Substituenten in *ortho*-Position der Phenylgruppe (Schema 7, **L25**) herzustellen.<sup>[48]</sup>

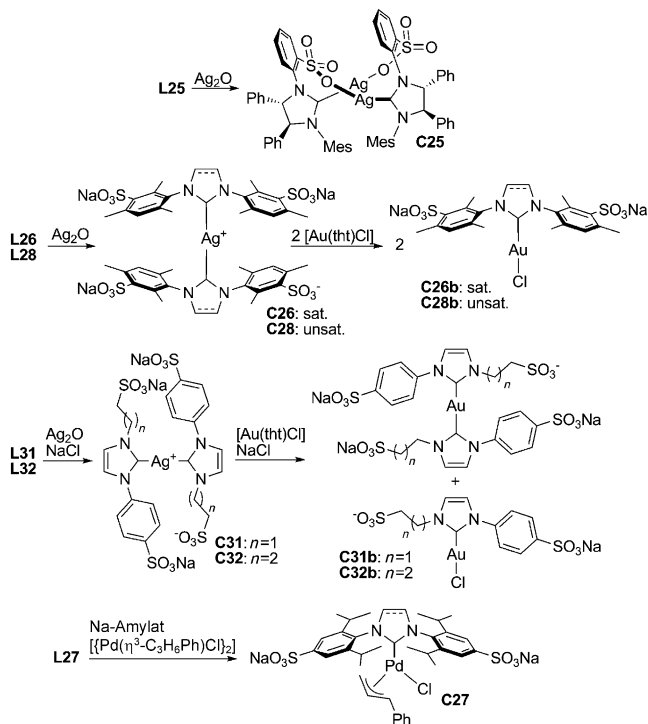


**Schema 7.** Verschiedene Zugänge zu Arylsulfonat-substituierten Imidazoliumsalzen.<sup>[43c, 48–52]</sup> dba = Dibenzylidenacetat; sat. = gesättigt; unsat. = ungesättigt.

Gleichzeitig beschrieben Plenio und Mitarbeiter den Zugang zu Bis(3-sulfonatomesityl)imidazoliumchlorid (**L26**) bzw. Bis(4-sulfo-1,3-diisopropylphenyl)imidazoliumchlorid und zu den jeweiligen Dihydroimidazoliumchloriden (**L27**) über das herkömmliche Kondensationsverfahren mit Glyoxal-3-diol und Triethylorthoformiat.<sup>[49]</sup> Später entwickelte die gleiche Gruppe einen alternativen Reaktionsweg, um diese und verwandte Liganden durch direkte Sulfonierung unter Verwendung von Chlorsulfonsäure (**L26/L28–L30**) zu erzeugen.<sup>[50]</sup> Czégény et al. zeigten, dass auch Oleum in dieser Reaktion eingesetzt werden kann.<sup>[51]</sup> Eine andere Möglichkeit, Arylsulfonat-funktionalisierte NHCs zu synthetisieren, wurde von Almásy et al. vorgestellt, die das zuvor beschriebene 4-Sulfonylphenylhydrazol mit 2-Bromethylsulfonat oder Propansulfonat (**L31/L32**) reagieren ließen.<sup>[43c, 52]</sup>

Die meisten NHC-Komplexe mit Arylsulfonat-Funktionalisierung werden durch Reaktion mit Ag<sub>2</sub>O in Wasser und

anschließende Transmetallierung hergestellt. Trotz der komplexen Gemische, welche die Transmetallierung von **C31** und **C32** lieferte,<sup>[43c]</sup> waren Joó und Mitarbeiter in der Lage, auch ausschließlich Mono-NHC-substituierte Au<sup>I</sup>-Verbindungen zu isolieren, in den Fällen von **C26b** und **C28b** durch Verwendung von zwei Äquivalenten von [Au(tht)Cl] (tht = Tetrahydrothiophen) und die Umstellung auf MeOH/Aceton als Reaktionsmedium (Schema 8).<sup>[51]</sup> Roy et al. zeigten, dass Pd-Verbindungen dieser Ligandenklasse auch durch In-situ-Erzeugung von freien Carbenen zugänglich sind (**C27**).<sup>[50]</sup>



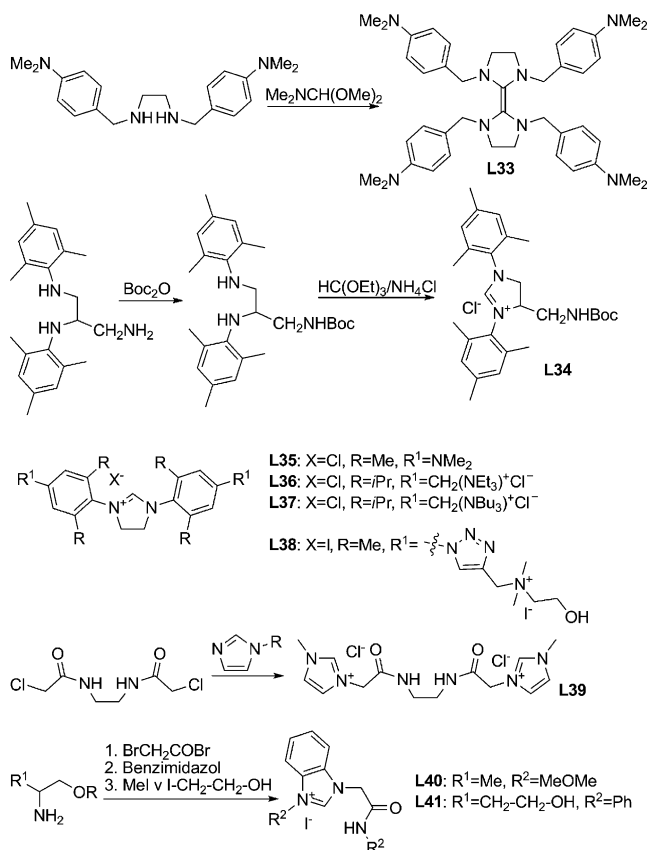
**Schema 8.** Metallkomplexe der Gruppen 10 und 11, aus Arylsulfonat-funktionalisierten NHC-Vorstufen synthetisiert. Strukturen der jeweiligen NHC-Salze sind in Schema 7 dargestellt.<sup>[43c, 48–52]</sup>

### 2.3. Amin/Ammonium-Funktionalisierung

Eine weitere übliche Funktionalisierung von NHCs, um wasserlösliche Metallverbindungen zu erhalten, ist die Substitution mit einem Amin oder mit Ammoniumgruppen. In den meisten Fällen werden Amine in wässriger Umgebung quaternisiert. Die resultierenden Ammonium-Substituenten sollen durch ihre polaren Eigenschaften die Hydrophilie verbessern. Eine weitere interessante Eigenschaft von Ammonium-Funktionalisierungen ist, dass diese Gruppen oft eine pH-abhängige Löslichkeit von Komplexen ermöglichen. Diese Eigenschaft kann von entscheidender Bedeutung für die Katalysator/Produkt-Trennung bei katalytischen Anwendungen sein.

Özdemir et al. waren die ersten, die die Synthese von Amin-substituierten NHC-Liganden mit dem Ziel der Erhöhung der Hydrophilie in den resultierenden Komplexen beschrieben.<sup>[53]</sup> Interessanterweise war die Ligandenvorstufe, welche hier eingesetzt wurde, kein Imidazoliumsalz, sondern

ein Tetraaminoethen (Schema 9, **L33**), wie es erstmals durch Lappert angewendet wurde.<sup>[54]</sup> Jedoch wurde die Wasserlöslichkeit der resultierenden Rh- und Ru-Komplexe erst nach Generierung eines entsprechenden Ammoniumchloridsalzes

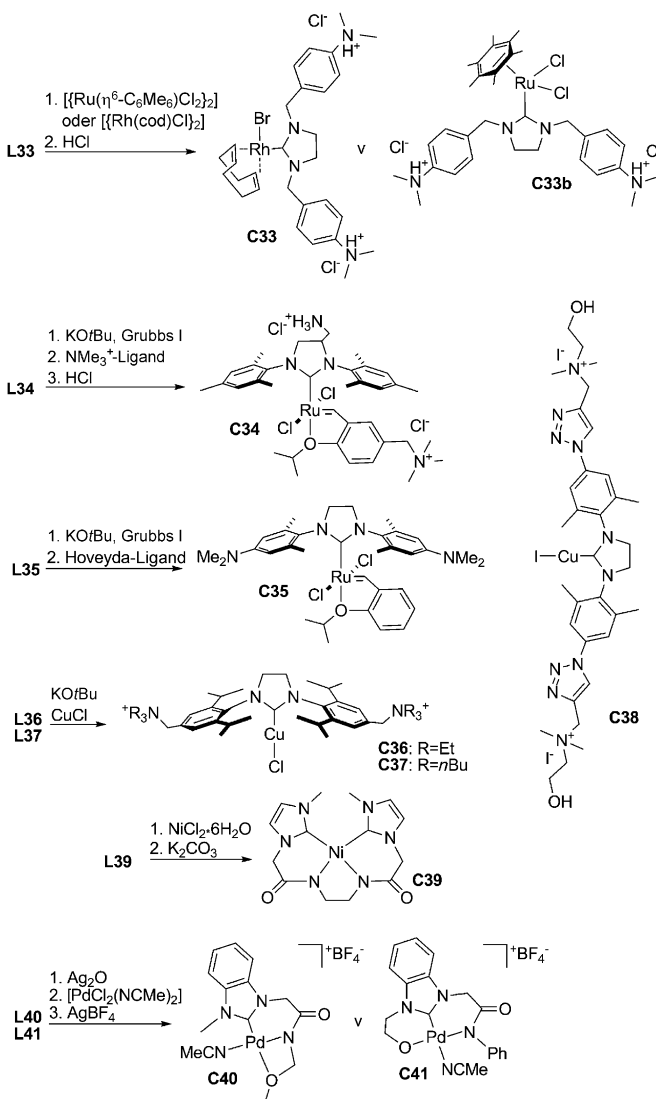


**Schema 9.** Verschiedene Ammonium- und Acetamid-funktionalisierte Imidazolium-Salze.<sup>[53, 55–60]</sup>

bewerkstelligt. Grubbs und Mitarbeiter präsentierten einen neuen Ansatz zur Verstärkung der Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln durch Substitution des Rückgrats der NHCs, anstelle der üblichen Funktionalisierung Stickstoff-gebundener Liganden (**L34**).<sup>[55]</sup> Die Boc-geschützten (*tert*-Butoxycarbonyl) Amine können nach Carben-Koordination an das Metallzentrum quaternisiert werden. Diese einzigartige Methode ermöglicht die elektronische und sterische Feinabstimmung des Metallzentrums mit unveränderten N-Substituenten, während die Verstärkung der Löslichkeit praktisch nur in der äußeren Koordinationssphäre erfolgt. Die direkte Substitution von N-Arylsubstituenten wurde durch Balof et al. nach einem herkömmlichen Kondensationsverfahren durchgeführt, ausgehend von 1,6-Dimethyl-4-(dimethylamino)anilin (**L35**).<sup>[56]</sup> Ein vergleichbarer Weg wurde von Wang et al. beschrieben, der Diisopropylphenyl-Substituenten mit methylenverbrücktem Ammoniumchlorid (**L36/L37**) funktionalisierte.<sup>[57]</sup> Durch eine anspruchsvolle Klick-Reaktionsführung synthetisierten Gaulier et al. triazolverbrückte Ammoniumiodide (**L38**).<sup>[58]</sup> Mit der Synthese von *N,N'*-Bis([2-(1-*R*)-imidazolium]acetyl)ethyldiamin (**L39**) berichteten Ray et al. über eine neue Klasse von Vorstufen für wasserlösliche

Bis-NHCs mit nicht-ionischem, aber hochpolarem Ligandendesign.<sup>[59]</sup> Gleichzeitig präsentierten Lee et al. einen verwandten C,N,O-Chelatliganden auf Basis von Benzimidazol und Bromacetamid (Schema 9, **L40**).<sup>[60]</sup>

Nach Lappert werden Ru- und Rh-Verbindungen leicht durch die Spaltung von Tetraaminoethen synthetisiert. Özdemir et al. erhöhten die Wasserlöslichkeit erst nach Quaternisierung mit HCl und erhielten **C33** und **C33b**



**Schema 10.** Verschiedene Übergangsmetallkomplexe, die aus Ammonium- oder Acetamid-funktionalisierten NHC-Vorstufen synthetisiert wurden.<sup>[53, 55–60]</sup>

(Schema 10).<sup>[53]</sup> Die Metathese-Präkatalysatoren **C34** und **C35** wurden nach In-situ-Erzeugung des entsprechenden freien Carbens aus den jeweiligen Ligandvorstufen **L34** und **L35**, nachfolgender Phosphan-Austauschreaktion an der Grubbs-I-Vorstufe und abschließendem Benzyliden-Ligandenaustausch isoliert.<sup>[55–56]</sup>

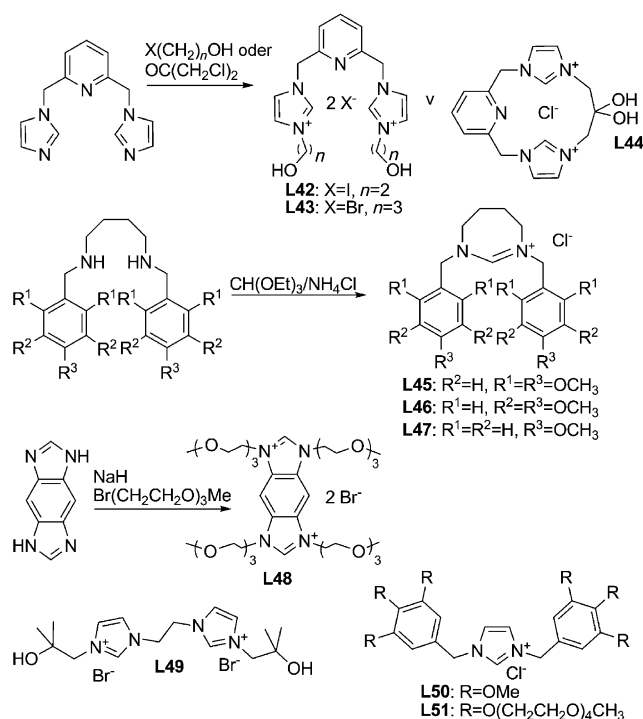
Im Falle von **C34** gaben Grubbs und Mitarbeiter einen Hoveyda-Liganden mit Ammoniumchlorid-Substitution zu, um die Wasserlöslichkeit weiter zu erhöhen. Jedoch wird die



Komplexstabilität in Wasser in diesem Fall als niedrig beschrieben. In den letzteren Fällen ist zu beobachten, dass milde und stärkere Basen zur Erzeugung von freien Carbenen für Amin-substituierte NHCs durchaus üblich sind, wie bei der Synthese von Ni- und Cu-Verbindungen gezeigt (Schema 10, **C36–C39**).<sup>[57–59]</sup> Dennoch wandten Lee et al. für an Pd gebundene dreizählige NHC-Liganden ein allgemeines Ag<sub>2</sub>O-Carben-transferprotokoll an (Schema 10, **C40/C41**).<sup>[60]</sup>

#### 2.4. Alkohol/Ether-Funktionalisierung

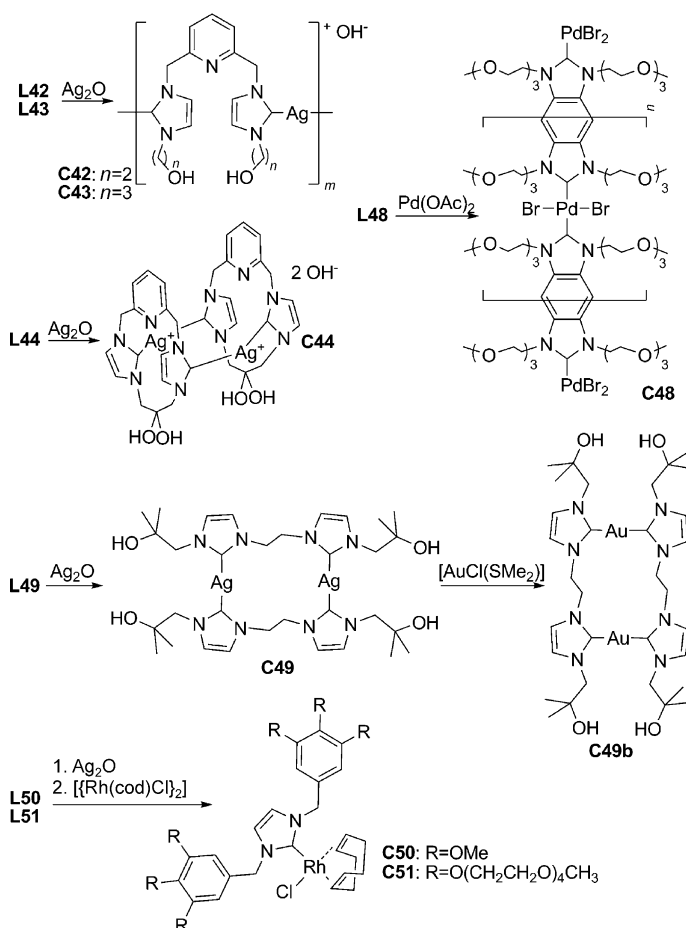
Neben ionischer Funktionalisierung als Möglichkeit zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit, berichten viele Gruppen von NHC-Liganden mit stark polaren Substituenten, um die Hydrophilie ihrer Verbindungen zu verbessern. Selbst Glycol- oder Ether-Substituenten verbessern die Polarität ausreichend stark, sodass eine gute Wasserlöslichkeit der entsprechenden Komplexe erreicht wird. Obwohl weniger häufig als Sulfonat- oder Carboxylat-funktionalisierte Liganden angewendet, wird eine Vielzahl von NHCs mit Alkohol- oder Ether-Substituenten in der Literatur beschrieben. Youngs und Mitarbeiter waren die ersten, die eine Carben-vorstufe mit solchen Eigenschaften vermeldeten. Durch die Reaktion eines Pyridinyl-verbrückten Bis(imidazols) mit 2-Iodethanol oder 3-Brompropanol wurden Alkohol-substituierte Bis(imidazolium)-Salze **L42** und **L43** hergestellt.<sup>[61]</sup> Später beschrieb dieselbe Gruppe eine verwandte cyclische Carben-Vorstufe, die durch die Reaktion von zuvor erwähntem Bis(imidazol) und 1,3-Dichloracetone synthetisiert wurde (Schema 11, **L44**).<sup>[62]</sup> In einer typischen Ringschlussreaktion synthetisierten Özdemir et al. Tetrahydrodiazepinium-Li-



**Schema 11.** Alkohol-, Ether- und Polyether-funktionalisierte Imidazoliumsalze.<sup>[30, 61–64, 65b]</sup>

ganden aus verschiedenen substituierten Dibenzylbutan-1,4-diaminen (**L45–L47**).<sup>[63]</sup> Ein Motiv, das an die letzteren Liganden erinnert, wurde von Tsuji und Mitarbeitern synthetisiert. Abgesehen von einfachen Methoxygruppen an den Benzyl-Liganden, wurden auch Tetraethylenglycolmonomethylethergruppen eingesetzt (**L50/L51**).<sup>[64]</sup> Karimi et al. verwendeten Triethylenglycol, um ihren Janus-Liganden (**L48**) zu funktionalisieren.<sup>[65]</sup>

Angesichts des zu beobachtenden Verhaltens der freien Carbene, Alkoholaddukte zu bilden,<sup>[26a]</sup> ist es nicht verwunderlich, dass bisher noch keine Metallkomplexsynthesen über freie Zwischenprodukte in diesem Bereich beschrieben wurden. In allen bisher veröffentlichten Fällen werden Metallverbindungen durch die Reaktion der Azoliumsalze mit der Metallvorstufe, die mit internen Basen wie Ag<sub>2</sub>O oder Pd(OAc)<sub>2</sub> ausgestattet sind, beschrieben. Über diesen Weg isolierten Youngs und Mitarbeiter polymere Silbercarben-Verbindungen mit Ethoxy- oder Propoxy-Substituenten (Schema 12, **C42/C43**).<sup>[61]</sup> Sobald die eingesetzte Liganden-vorstufe mit einer cyclischen Alternative (**L44**) ersetzt wurde, erhielt man nur ein dimeres Produkt aus der Reaktion mit Silberoxid in Wasser (**C44**).<sup>[62]</sup> Auch Cure et al. synthetisierten dimere Silbercarben-Verbindungen, ohne dabei eine Polymerbildung zu beobachten. Wie durch die gleiche Gruppe

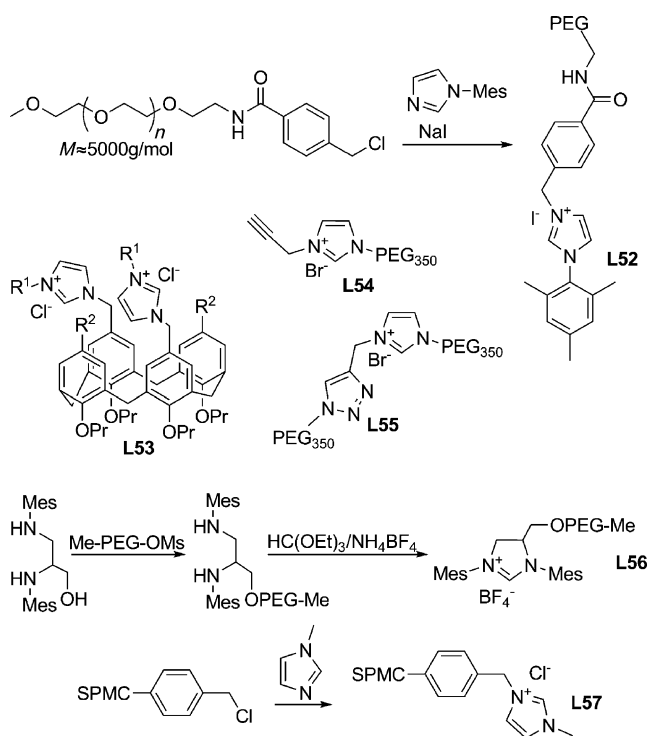


**Schema 12.** Metallkomplexe mit Alkohol- oder Ether-funktionalisierten NHC-Liganden. Entsprechende Ligandenvorstufen sind in Schema 11 dargestellt.<sup>[30, 61–64, 65b]</sup>

für die Carboxylat-NHC-Goldverbindung **C4b** beschrieben wurde, ist Transmetallierung in entgastem Wasser auch im Falle von **C49b** möglich, obwohl die Bildung von Au-Nanopartikeln beobachtet wurde.<sup>[30]</sup> Eine weitere polymere Struktur wurde durch Karimi et al. berichtet, die eine „Tausendfüßler-artige“, wasserlösliche Pd-Verbindung bei der Reaktion des Janus-Liganden **L48** mit Pd(OAc)<sub>2</sub> synthetisierten.<sup>[65b]</sup>

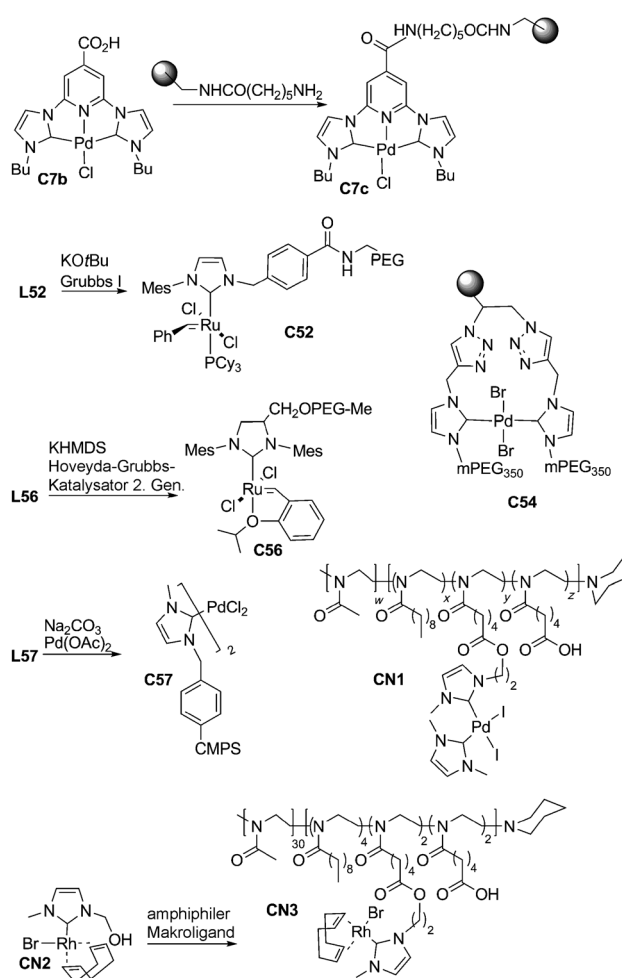
## 2.5. Funktionalisierung mit Makrocyclen/Polymere

Obwohl das Hauptaugenmerk dieses Aufsatzes nicht auf immobilisierten Ligandensystemen liegt, sollen dennoch NHC-Metall-Komplexe, gebunden an wasserlösliche Polymere, diskutiert werden.<sup>[66]</sup> Da diese polymerfunktionalisierten NHC-Komplexe aktive Katalysatoren in homogener Phase sind, müssen sie als Gegensatz zu heterogenen Systemen betrachtet werden, wie z.B. Siliciumdioxid- oder Zeolith-verankerte Katalysatoren.<sup>[67]</sup>



**Schema 13.** Polymer- oder Makrocyclen-gebundene Imidazoliumsalze.<sup>[68]</sup>

Im Hinblick auf die Synthese werden normalerweise zwei Routen verwendet. In einigen Beispielen werden mit einem Polymer versehene NHC-Vorstufen vor der Koordination an ein Übergangsmetall synthetisiert (Schema 13). Andere Gruppen bevorzugen es, funktionalisierte NHC-Komplexe erst zu isolieren und diese dann mit Polymeren über ihre funktionellen Gruppen im nächsten Schritt zu verbinden. Weberskirch und Mitarbeiter folgten dem letzteren Weg und synthetisierten einen Rh-Komplex mit Alkohol-funktionalisiertem NHC (Schema 14, **CN2**; „**CN**“ bezeichnet Komplexe,



**Schema 14.** NHC-Komplexe, die an wasserlöslichen Polymeren verankert sind. Strukturen der entsprechenden Vorstufensalze **LX** sind in Schema 13 zu finden.<sup>[68]</sup>

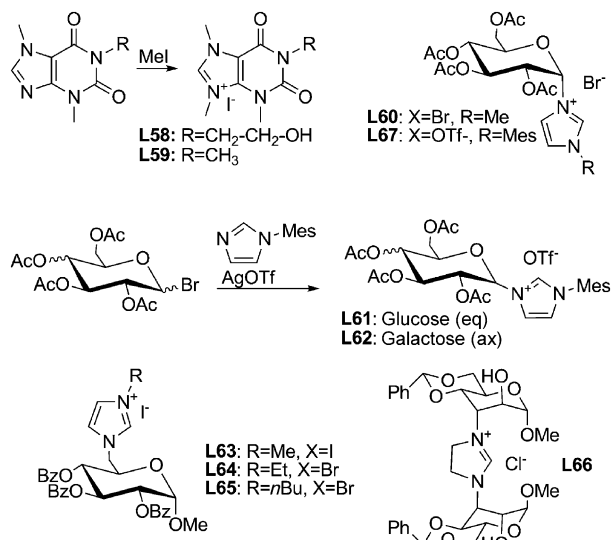
die mit potenziell wasserlöslichen Liganden ausgestattet sind, die aber noch nicht zuvor beschrieben oder abgebildet wurden). Anschließend wird ein Poly(2-oxazolin) mit amphiphilen Eigenschaften über die Ethoxygruppe des NHC an den Metallkomplex gebunden, sodass der polymere Präkatalysator **CN3** erhalten werden kann.<sup>[68a]</sup> Dieselbe Gruppe beschrieb auch den entsprechenden Pd-basierten Polymerkatalysator **CN1**. Jedoch wurde in diesem Fall zunächst die entsprechende Pd-Verbindung mit Oxazolin-funktionalisierter Seitenkette isoliert. Der polymergebundene Komplex wurde nach der Polymerisation von einfachem 2-Methyl-2-oxazolin und dem Oxazolin-NHC-Pd-Komplex gewonnen.<sup>[68e]</sup> Steel und Mitarbeiter verbanden Isonicotinsäurederivat **C7b** mit einem aminoterminierten Polymerharz (**C7c**).<sup>[68j]</sup> Gallivan et al. folgten einer anderen Route, um einen polymergebundenen NHC-Komplex herzustellen. Zunächst wurde die Polyethylenglykol-funktionalisierte Ligandenvorstufe **L52** erhalten. Nach der Deprotonierung mit KOtBu ersetzt die freie Carben-Zwischenstufe das PCy<sub>3</sub> im Grubbs-I-Komplex, sodass **C52** erhalten werden konnte.<sup>[68g]</sup> Die gleiche Gruppe beschrieb einen weiteren Metathese-Präkatalysator, in dem das NHC-Rückgrat mit einem Polyethylenglykol (**C56**)

funktionalisiert wurde, vergleichbar mit Ammonium-funktionalisiertem **C34** (Schema 10).<sup>[68c]</sup> Erneut sei erwähnt, dass diese Art von Liganddesign vorteilhaft ist, da die volle Funktionalität der NHC-Substituenten erhalten bleibt. Brendgen et al. synthetisierten eine Vielzahl makrocyclischer Calix[4]aren-basierter NHC-Liganden (Schema 13, **L53**) für den Einsatz in wässriger Katalyse, jedoch isolierten sie kein metallgebundenes Beispiel.<sup>[68h]</sup> Meise et al. integrierten ebenfalls einen Makrocyclus in ihrem Liganddesign und isolierten Polyethylenglycol-gebundene Pd-Verbindungen **C54**.<sup>[68b]</sup> Schließlich konnten Byun et al. einen polymeregebundenen Pd-Komplex durch die Reaktion von Vorstufe **L57** mit Pd(OAc)<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Wasser/DMF synthetisieren (Schema 14, **C57**).<sup>[69]</sup>

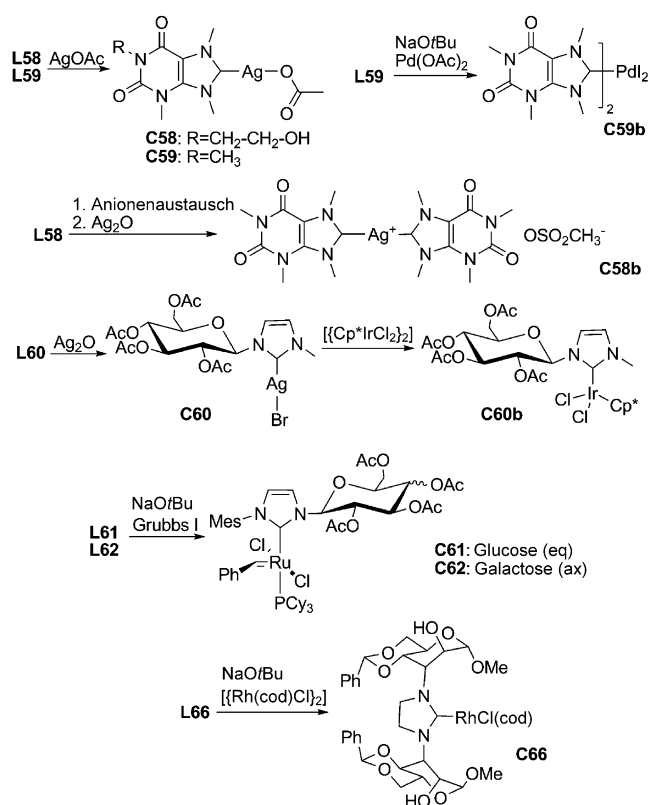
## 2.6. Funktionalisierung mit Naturstoffen

Verständlicherweise zeigen Naturstoffe sehr oft eine ausgezeichnete Wasserlöslichkeit. Beispielsweise weist eine äquilibrierte Mischung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose eine Löslichkeit von 51 Gew.-% bei 25°C auf,<sup>[70]</sup> und auch Koffein ist in siedendem Wasser (66 g/100 mL) gut löslich.<sup>[71]</sup> Der Versuch, die Wasserlöslichkeit von Übergangsmetallkomplexen durch Ligandfunktionalisierung mit Naturstoffen wie Zucker- oder Koffein-Derivaten zu induzieren, erscheint daher folgerichtig. Obwohl eine Vielzahl von Kohlenhydrat-substituierten Metallverbindungen synthetisiert wurde,<sup>[72]</sup> ist die NHC-Funktionalisierung mit Kohlenhydraten relativ selten. Das Gleiche gilt für Koffein-basierte NHCs, obwohl diese Ligandklasse relativ leicht durch eine Methylierung des Purin-Heterocyclus erhältlich ist (Schema 15, **L59**).<sup>[73]</sup>

Auf wasserlöslichem Koffein basierende NHC-Komplexe wurden erstmals von der Gruppe von Youngs beschrieben.<sup>[74a]</sup> Nach N-Methylierung (Schema 15, **L59**) wurden die erhaltenen NHC-Vorstufen mit Ag<sub>2</sub>O in Wasser umgesetzt, um die Ag-Verbindung **C59** (Schema 16) zu erhalten.<sup>[74b]</sup> Später va-



**Schema 15.** Auf Naturstoffen basierende Imidazoliumsalze als Vorstufen für wasserlösliche NHC-Verbindungen.<sup>[26b, 74]</sup>

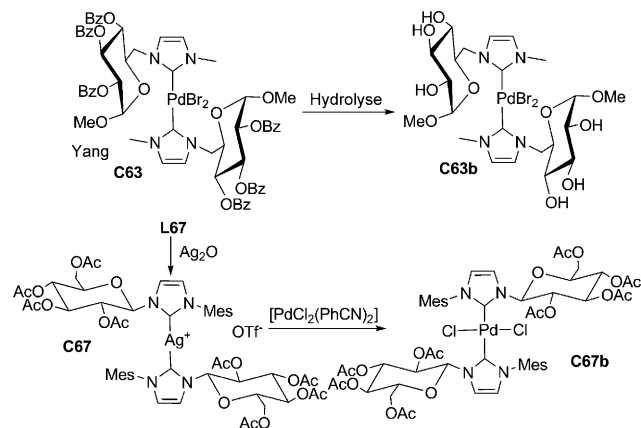


**Schema 16.** Übergangsmetallkomplexe, die aus Naturstoff-basierten Imidazoliumsalzen synthetisiert wurden.<sup>[26b, 74]</sup>

rierte die gleiche Gruppe diese Ligandklasse, um über eine Ethoxy-Substitution von Theobromin den Liganden **L58** zu erhalten. Nach Reaktion mit AgOAc wurde der Metallkomplex **C58** isoliert.<sup>[74c]</sup> Luo et al. dagegen synthetisierten die Pd-Verbindung **C59b** mit Pd(OAc)<sub>2</sub> als Metallvorstufe in Kombination mit NaOrBu.<sup>[74d]</sup>

Frühe Berichte von mit Zucker substituierten und an Übergangsmetallkomplexe gebundenen NHC-Liganden wurden von Nishioka und Kinoshita, Glorius und Shi beschrieben. Nishioka und Mitarbeiter stellten den Liganden **L60** mithilfe von Methylimidazol und 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-(*R*)-D-glucopyranosylbromid als Ausgangsmaterialien her (Schema 15). Der entsprechende Ag-Komplex **C60** wurde aus **L60** und Silberoxid in Aceton hergestellt. Diese Verbindung konnte als Transferreagens verwendet werden, um die entsprechende Iridiumverbindung **C60b** zu erhalten (Schema 16).<sup>[74e]</sup> Shi et al. substituierten beide N-Substituenten eines gesättigten NHC mit Glycopyranosid-Resten in **L66**. Anschließend Deprotonierung in Gegenwart von [(Rh(cod)Cl)<sub>2</sub>] ergab die Rh-Verbindung **C66**.<sup>[74f]</sup> Die Autoren waren in der Lage, neben den Metallkomplexen das zugehörige H<sub>2</sub>O-Addukt von **L66** als Nebenprodukt zu isolieren. Die Ausbeute dieses Nebenprodukts hing stark vom Wassergehalt von **L66** ab. Da auch Addukte von sterisch anspruchsvollen Alkoholen an gesättigten NHCs beobachtet wurden, ist eine Erzeugung von freien gesättigten NHCs in Gegenwart von OH-haltigen Kohlenhydraten wahrscheinlich weniger effektiv, und damit sind herkömmliche Carbenübertragungsprotokolle wohl vorzuziehen.<sup>[26b]</sup> Dennoch tauschten

Grubbs und Mitarbeiter PCy<sub>3</sub> im Grubbs-I-Komplex durch ein Glucose- oder Galactose-funktionalisiertes NHC durch In-situ-Erzeugung von freien Carbenen (**C61/C62**) aus.<sup>[75]</sup> Glorius und Mitarbeiter folgten einem eher konventionellen Ag<sub>2</sub>O-Protokoll, um **C67** in ausgezeichneten Ausbeuten zu erhalten (Schema 17). Durch Carben-Übertragung wurde die



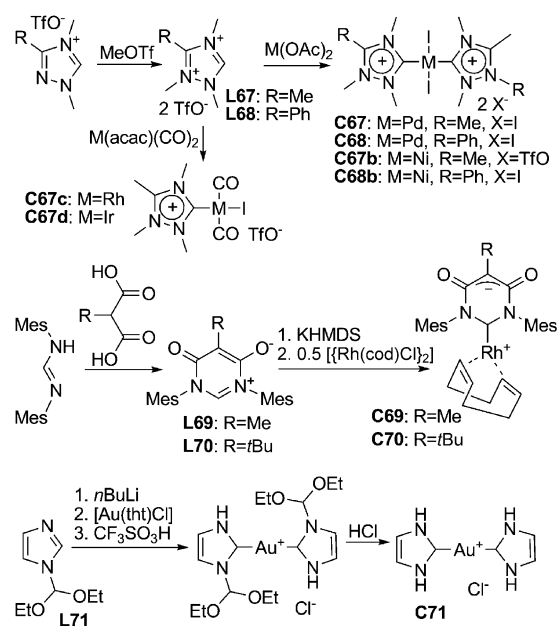
**Schema 17.** Kohlenhydrat-gebundene NHC-Übergangsmetallkomplexe.<sup>[76, 77]</sup>

Bis(NHC)-Pd-Verbindung **C67b** isoliert.<sup>[76]</sup> Interessanterweise erhöhten Yang et al. die Wasserlöslichkeit ihrer Komplexe durch Liganden-Hydrolyse nach der Metallkomplexierung – vergleichbar mit dem Weg, der von unserer Gruppe im Jahr 1997 vorgestellt wurde (Schema 1, **C2**; Schema 17, **C63b**).<sup>[27, 77]</sup> In ihrem Bericht wurde die Benzyl-substituierte Glucopyranosid-Einheit hydrolysiert, um einen wasserlöslichen Präkatalysator für die Suzuki-Kupplung zu erhalten.

### 2.7. Funktionalisierung mit geladenen Liganden und Protonen

In allen zuvor beschriebenen Berichten wurde die Wasserlöslichkeit von NHC-Übergangsmetallkomplexen durch ionische oder hochpolare Substituenten verursacht, die am N-Heterocyclus gebunden sind. Aus diesem Grund sind die folgenden Berichte gewissermaßen exotisch, da sie zwei Beispiele von Wasserlöslichkeit beschreiben, die aus zusätzlichen Ladungen innerhalb des N-Heterocyclus resultiert, und eine Veröffentlichung die hohe Wasserlöslichkeit eines N-protonierten NHC darlegt. Triazolylidene könnten hier auch beschrieben werden, da vor kurzem berichtet wurde, dass diese Liganden scheinbar zwitterionischen Charakter unter wässrigen Bedingungen offenbaren.<sup>[78]</sup> Allerdings beschränken sich die folgenden Absätze auf Komplexe mit geladenen NHC-Liganden, bei denen Wasserlöslichkeit tatsächlich erwähnt wird.

Bertrand und Mitarbeiter präparierten zweifach positiv geladene Liganden durch zusätzliche Methylierung eines tri-substituierten 1,2,4-Triazoliumsalzes (Schema 18, **L67**). Die Reaktion mit Metall-Vorstufen, die interne Basen enthielten, ergab die wasserlöslichen Verbindungen **C67** und **C68**.<sup>[79]</sup> Obwohl die Triazolium-5-yliden-Liganden eine positive Ladung zeigten, wenn sie an das Metall gebunden waren, war



**Schema 18.** Geladene oder protische NHC-Liganden und deren Carbenkomplexe.<sup>[79, 80, 82]</sup>

ihr Verhalten vergleichbar mit dem herkömmlicher NHCs. Kristallstruktur- und NMR-Daten stützen diese Beobachtung zusätzlich. Im Gegensatz zu diesen positiv geladenen NHCs wurden durch César, Lavigne et al. die pyridiniumbasierten Betaine **L69** und **L70** und die entsprechenden Komplexe **C69** und **C70** hergestellt, in denen der N-Heterocyclus negativ geladen ist.<sup>[80]</sup>

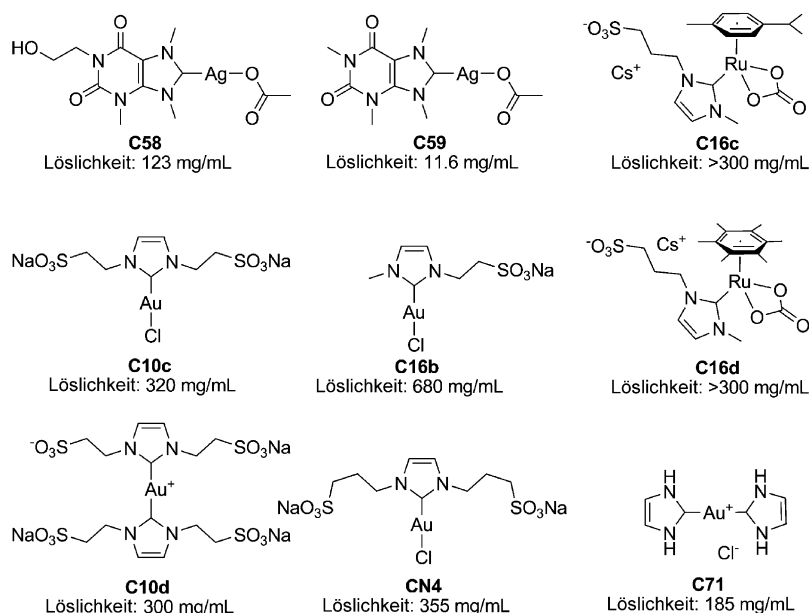
In seinem frühen Bericht über einen wasserlöslichen Komplex mit NHCs sah Sundberg auch ein zweifach protoniertes NHC als Zwischenstufe vor, das einen schnellen D<sub>2</sub>O-Austausch vollzog.<sup>[21]</sup> Obwohl Hahn zuvor „NHNH“-NHC-Metallverbindungen beschrieb, wurde deren Löslichkeit in Wasser nicht erwähnt.<sup>[81]</sup> Kürzlich koordinierten Kunz et al. ein solches NHC-Au-Carben und konnten den hoch wasserlöslichen Komplex **C71** isolieren.<sup>[82]</sup>

## 3. Eigenschaften von Metallkomplexen mit wasserlöslichen NHCs

### 3.1. Wasserlöslichkeit

Sicherlich ist die Wasserlöslichkeit von NHC-Komplexen das vorrangige Ziel aller beschriebenen Funktionalisierungsstrategien. In ihren Berichten beschreiben die meisten Gruppen ihre Verbindungen als „gut löslich“ oder „sehr gut löslich“ in Wasser. Offensichtlich ist diese Information ohne direkte Quantifizierung wenig förderlich. Dennoch berichteten nur wenige Gruppen von präzisen Messungen der Löslichkeitseigenschaften ihrer Metallverbindungen.

Youngs und Mitarbeiter beschrieben die Wasserlöslichkeit des Koffein-basierten Silbercarbans **C59** als beschränkt auf 11.6 mg mL<sup>-1</sup> (Abbildung 2).<sup>[74b]</sup> Auf der Suche nach entsprechender Funktionalisierung zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit beschrieb dieselbe Arbeitsgruppe die Isolation



**Abbildung 2.** Löslichkeit von Übergangsmetallkomplexen mit wasserlöslichem NHC-Liganden in reinem Wasser.<sup>[43c, 47, 74b,c, 82]</sup>

des Theobromin-Derivats **C58**. Mit dem neuen Ethoxy-Substituenten an N1 konnte die Löslichkeit drastisch erhöht werden, nämlich auf 123 mg mL<sup>-1</sup>.<sup>[74c]</sup> Peris und Mitarbeiter gaben keine direkte Quantifizierung der Löslichkeit ihrer Komplexe an, beschrieben jedoch die Löslichkeiten der Ru-Verbindungen **C16c** und **C16d** als oberhalb von 300 mg mL<sup>-1</sup>.<sup>[47]</sup> Die Löslichkeit der von Kunz et al. hergestellten „NHNH“-NHC-Goldverbindung **C71** wurde mit 185 mg mL<sup>-1</sup> angegeben.<sup>[82]</sup> Auch Joó et al. bestimmten die Löslichkeit einer Reihe von Gold-Komplexen (**C10c/C10d/C16b/CN4**; „CN“ steht hier für Komplexe, die einen potentiell wasserlöslichen Liganden tragen, welcher hier bisher noch nicht beschrieben wurde).<sup>[43c]</sup> Es ist bemerkenswert, dass der Komplex mit der mit Abstand höchsten beschriebenen Wasserlöslichkeit lediglich eine Sulfonatgruppe am NHC-Liganden trägt (**C16b**), im Gegensatz zur mehrfachen Substitution am NHC- oder dem Bis-NHC-Komplex der verwandten Verbindungen **C10c**, **C10d** und **CN4**.

Eine generelle Beobachtung ist, dass sich die Löslichkeiten von Übergangsmetallkomplexen, welche an wasserlösliche NHCs gebunden sind, stark unterscheiden. Einige Arbeitsgruppen schildern die Löslichkeiten ihrer Verbindungen als „sehr hoch“, teilweise jedoch nur, weil vorhergehende Komplexe der gleichen Gruppe eher unbefriedigende Ergebnisse lieferten. Deshalb wäre erstrebenswert, dass in zukünftigen Arbeiten auf diesem Gebiet die genaue Angabe der absoluten Löslichkeit in Wasser zur Standardcharakterisierung einer neuen Verbindung gehört. Dies würde für den Leser in einer anschaulicheren Beschreibung der Substanzeigenschaften resultieren. Das erstaunliche Ergebnis von Joó und Mitarbeitern (Abbildung 2, **C10c** im Vergleich zu **C16b**), bei welchem die geringere Sulfonat-Funktionalisierung zu erhöhter Löslichkeit führt, sollte Grund genug sein, Löslichkeitsmessungen stets anzugeben.

### 3.2. Einfluss der Ligandfunktionalisierung auf <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen

NHC-basierte Katalysatorsysteme können auf mindestens drei verschiedene Arten variiert werden. Zuerst dominiert natürlich die Auswahl des Zentralmetallatoms die Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten des Katalysators. Zusätzlich können diese Eigenschaften durch die Wahl von Donorstärke und sterischem Anspruch des NHC-Liganden feiner eingestellt werden. Schließlich birgt die Löslichkeit eine weitere Variationsmöglichkeit des Katalysatorsystems. Eine notwendige Voraussetzung für die Synthese maßgeschneiderter Katalysatoren ist das geschickte Einstellen dieser Faktoren, um dadurch die gewünschten Eigenschaften zu erzeugen. Demzufolge ist ein eingehendes Verständnis der Einflüsse von wasserlöslichen NHCs auf jeden dieser Faktoren Grundvoraussetzung für zukünftige Arbeiten. Es ist offensichtlich, dass auf diesem Gebiet noch weitere grundlegende Forschungsarbeit geleistet werden muss.

Die gängige Methode zur Bestimmung der Donorstärke des NHC-Liganden ist der Vergleich der IR-Streckschwingungen von Ir- oder Rh-Komplexen, wie z. B. [Ir(NHC)(CO)<sub>2</sub>Cl] oder [Rh(NHC)(CO)<sub>2</sub>].<sup>[13a-c]</sup> Auf dem Gebiet der Metallkomplexe mit wasserlöslichen NHC-Liganden wurden bisher jedoch nur wenige Rh- und Ir-Verbindungen beschrieben, geschweige denn die entsprechenden CO-Komplexe hergestellt. Daher ist es bis zum heutigen Zeitpunkt nicht möglich, den Einfluss der Ligandfunktionalisierung zum wasserlöslichen Derivat hin auf die Carben-Donorstärke einzuschätzen.

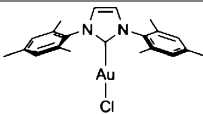
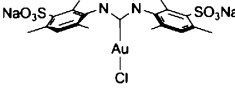
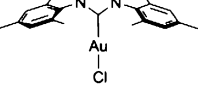
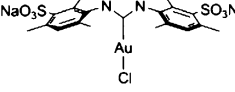
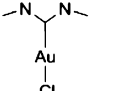
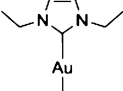
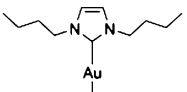
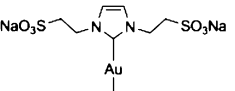
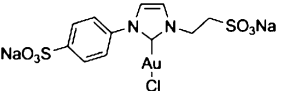
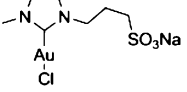
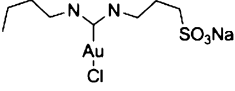
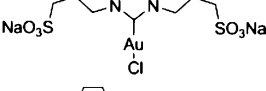
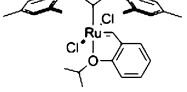
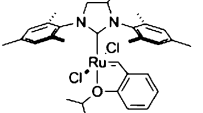
Nichtsdestotrotz ist von einigen wenigen Verbindungen zu berichten, welche isostrukturell zu Komplexen ohne wasserlösliches NHC sind. Dies erlaubt einen Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen des Carben-Kohlenstoffs dieser Verbindungen (siehe dazu Tabelle 1).

Obwohl eine gewisse Variation zu beobachten ist, muss man anmerken, dass Unterschiede in den Verschiebungen der <sup>13</sup>C-NMR-Carbenresonanzen in Au<sup>I</sup>-NHC-Komplexen generell nicht sehr ausgeprägt sind.<sup>[87]</sup> Die <sup>13</sup>C-NMR-Carbensignale der Dimethyl-substituierten (CDCl<sub>3</sub>: 171.8 ppm; DMSO: 169.9 ppm), Diethyl-substituierten (CDCl<sub>3</sub>: 169.5 ppm), Dibutyl-substituierten (CDCl<sub>3</sub>: 169.9 ppm) und verschiedener Alkylsulfonat-substituierter Imidazole (D<sub>2</sub>O: 166.0 ppm–168.1 ppm) sind nahezu identisch. Bemerkenswerterweise hat die Substitution einer Methylgruppe bei **C16b** (Tabelle 1, D<sub>2</sub>O: 166.9 ppm) durch eine Propylsulfonatgruppe (**CN4**; D<sub>2</sub>O: 167.1 ppm) lediglich einen vernachlässigbaren Effekt auf die Verschiebung des <sup>13</sup>C-NMR-Carbensignals.<sup>[43c]</sup>

Zusammenfassend ist davon auszugehen, dass die Substitution der Alkylsulfonat- oder Arylsulfonatgruppe an den NHC-Stickstoffen, genauso wie eine Polymerfunktionalisierung des Rückgrats, keinen starken Einfluss auf das <sup>13</sup>C-NMR-Carbensignal haben. Diese Beobachtung ist natürlich



**Tabelle 1:** Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen von Metallkomplexen, mit und ohne wasserlösliche Gruppierung.

Verbindung	$^{13}\text{C}$ -NMR (NCN)	Lit.
	[Au(1Mes)Cl] 173.4 ( $\text{CDCl}_3$ ) [83]	
	<b>C28b</b> 172.8 ( $\text{MeOH}/\text{D}_2\text{O}$ ) [51]	
	[Au(SIMes)Cl] 195.0 ( $\text{CDCl}_3$ ) [83]	
	<b>C26b</b> 194.9 ( $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ ) [51]	
	[Au( $\text{Me}_2\text{Im}$ )Cl] 171.8 ( $\text{CDCl}_3$ ), 169.9 ( $\text{DMSO}$ ) [84]	
	[Au( $\text{Et}_2\text{Im}$ )Cl] 169.5 ( $\text{CDCl}_3$ ) [85]	
	[Au( $n\text{Bu}_2\text{Im}$ )Cl] 169.9 ( $\text{CDCl}_3$ ) [84a]	
	<b>C10C</b> 168.1 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) [43c]	
	<b>C31b</b> 166.0 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) [43c]	
	<b>C16b</b> 166.9 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) [43c]	
	<b>C17b</b> 166.9 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) [43c]	
	<b>CN4</b> 167.1 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) [43c]	
	<b>CN5</b> Alkyliden: 296.8 NHC: 211.1 ( $\text{CDCl}_3$ ) [86]	
	<b>C56</b> Alkyliden: 296.5 NHC: 213.3 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) [68c]	

nicht unerwartet, da alle polaren Gruppen der untersuchten Liganden vom entsprechenden Carbenkohlenstoff elektronisch isoliert sind.

#### 4. Anwendungen von Metallkomplexen mit wasserlöslichen NHCs

Die katalytischen Fähigkeiten von Komplexen mit NHC-Steuerliganden wurde in den letzten zwei Dekaden eingehend untersucht, wobei in der Hydrosilylierung,<sup>[88]</sup> Olefinmetathese,<sup>[14d, 17e, 89]</sup> Hydroformylierung,<sup>[90]</sup> Hydrierung,<sup>[91]</sup> mannigfaltigen C-C-Kupplungsreaktionen<sup>[92]</sup> und beim Wasserstofftransfer<sup>[93]</sup> großes Potential festgestellt wurde. Deshalb ist es nur folgerichtig, die neu synthetisierten wasserlöslichen NHC-Verbindungen auf ihre katalytischen Eigenschaften hin zu untersuchen.

Tatsächlich beschreiben die meisten in diesem Aufsatz erwähnten Veröffentlichungen katalytische oder medizinische Untersuchungen der hergestellten Übergangsmetall-NHC-Komplexe, da die Vorteile der wasserlöslichen Spezies für diese Anwendungen auf der Hand liegen. Hinsichtlich katalytischer Anwendungen ist die besonders vereinfachte Trennung von Produkt und Katalysator der herausragendste Vorteil der wasserlöslichen Metallkomplexe: Katalyseprodukte können durch einfache Extraktion mit organischen Lösungsmitteln extrahiert werden, während der stark polare Katalysator in der Wasserphase oder einer ionischen Flüssigkeit verbleibt.<sup>[94]</sup> Sicherlich initiiert durch den Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Oxoprozess<sup>[95]</sup> erfuhr dieser Forschungsbereich einen drastischen Aufschwung innerhalb der letzten zehn Jahre.

Da Youngs bereits medizinische Anwendungen in seinem umfassenden Übersichtsartikel beschrieben hat (z. B. antimikrobielle Aktivität oder Cytotoxizität),<sup>[19b]</sup> konzentrieren sich die folgenden Absätze auf die katalytischen Anwendungen von Übergangsmetallkomplexen mit wasserlöslichen NHC-Liganden.

##### 4.1. Suzuki-Kupplungen

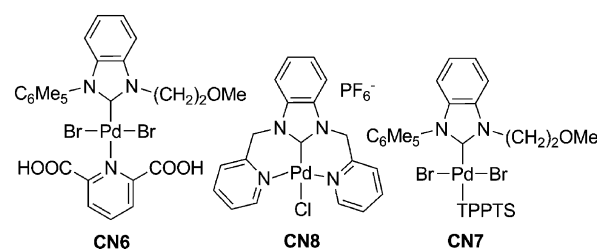
Beinahe ausnahmslos beschreiben alle Veröffentlichungen, in denen neue Pd-Verbindungen mit wasserlöslichen NHCs vorgestellt werden, die Fähigkeiten dieser Verbindungen in der Suzuki-Miyaura-Kupplung zwischen organischen Halogenverbindungen und Organobor-Reagentien. Erstmals entwickelt von Nobelpreisträger Akira Suzuki, ist dieser Reaktionstyp eine der mächtigsten Synthesemethoden zur C-C-Verknüpfung von Arylen.<sup>[96]</sup> Zieht man jedoch in Betracht, dass selbst ligandfreie Pd-Salze die Reaktion zwischen Arylbromiden und Phenylboronsäure in Wasser katalysieren, muss sicher beachtet werden, dass die Untersuchung von Pd-Komplexen in der Suzuki-Reaktion nicht immer als sinnvoller Maßstab zur Beurteilung der katalytischen Fähigkeiten dieser Spezies verwendet werden kann.<sup>[97]</sup> Außerdem wurde berichtet, dass selbst Spuren metallischen Palladiums in der Lage sind, diese Reaktion unter akzeptablen Bedingungen zu katalysieren (150°C, z. B. können 20–50 ppb Pd in

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  des Reinheitsgrades *ultrapure* nachgewiesen werden).<sup>[98]</sup> Aus diesem Grund erlauben die nachstehenden Ergebnisse lediglich eine eingeschränkte Voraussage der katalytischen Aktivität, solange nicht weniger reaktive Substrate wie z. B. Arylchloride verwendet wurden.<sup>[99]</sup> Kürzlich wurde von Nolan und Mitarbeitern ein hochaktives NHC-basiertes Katalysatorsystem beschrieben, das unter wasserfreien Bedingungen operierte. In dieser Kupplungsreaktion von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure, die bei Raumtemperatur stattfindet, gab  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{NHC})_2]$  Ausbeuten von bis zu 99 % innerhalb 0.5 h bei einer Katalysatorbeladung von 1 Mol-%.<sup>[100]</sup>

Eine Pd-katalysierte Reaktion, die in beinahe allen Publikationen zur Untersuchung herangezogen wurde, ist die Substratkombination aus 4-Halidoanisole und Phenylboronsäure. Aus diesem Grund zeigt Tabelle 2 eine Übersicht verschiedener Verbindungen, die diese Reaktion katalysieren, zusammen mit den dazugehörigen Reaktionsbedingungen und Ausbeuten.

Mehr als ein Drittel der untersuchten Katalysatoren waren in der Lage, die Reaktion zwischen den weniger aktiven Arylchloriden und Phenylboronsäure in Wasser oder Lösungsmittelgemischen zu katalysieren. In Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator unterscheiden sich dazu notwendige Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten stark. Ein vollständiger Umsatz wurde jedoch nur durch Fleckenstein et al. nach 12 h bei 100 °C beobachtet. Allerdings wurde in diesem Fall Toluylboronsäure als Kupplungsreagens verwendet (Tabelle 2, Eintrag 4).<sup>[49]</sup> Das wahrscheinlich verblüffendste Ergebnis beschrieben Karimi et al., die für diese Reaktion eine Ausbeute von 74 % nach 30 h bei Raumtemperatur in Wasser erhalten konnten. Lediglich 0.1 Mol-% ihres Triethylglycol-modifizierten, „Tausendfüßler“-ähnlichen Pd-Katalysators **C48** war ausreichend. Noch beeindruckender war, dass der Katalysator 17-mal rezykliert werden

konnte, ohne dass ein nennenswerter Verlust in katalytischer Aktivität zu beobachten war.<sup>[65b]</sup> Türkmen et al. verwendeten Katalysator **CN6** (Abbildung 3) und erreichten in der Reaktion zwischen 4-Chloranisole und Phenylboronsäure eine



**Abbildung 3.** Pd-Katalysatoren für Suzuki-Kupplungen im wässrigem Medium.<sup>[101–103]</sup>

Ausbeute von 89 % (basierend auf Gaschromatographie) nach 4 h bei 100 °C in Wasser (Tabelle 2, Eintrag 2).<sup>[102]</sup> Dieses Ergebnis ist deswegen besonders interessant, weil es einen Vergleich zum Katalysator **CN7** (Abbildung 3) erlaubt, welcher von derselben Gruppe beschrieben wurde und mit Tri(natrium-*meta*-sulfonatophenyl)phosphan (TPPTS) substituiert ist. Obwohl die Wasserlöslichkeit durch den TPPTS-Liganden verbessert werden sollte, konnten keine besseren Ausbeuten beobachtet werden (Tabelle 2, Eintrag 1).<sup>[101]</sup> Wie bereits zuvor erwähnt, sind die Resultate der katalytischen Kupplung von Arylboronsäure mit Arylbromiden weniger aussagekräftig (Tabelle 2, Einträge 8–17). Tatsächlich variieren die Reaktionsbedingungen signifikant: Katalysatorbeladungen zwischen 1.0 Mol-% und 0.005 Mol-% wurden verwendet, bei gleichzeitiger Variation der Temperatur zwischen 25 °C und 110 °C.

**Tabelle 2:** Übersicht über Suzuki-Kupplungen in Wasser mit wasserlöslichen NHC-Komplexen.

$\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X} + (\text{HO})_2\text{B}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R} \xrightarrow[\text{(Lsgm.)}]{[\text{Pd}], \text{Bed.}} \text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$							
Eintrag	Katalysator	X	R	Lsgm.	Bedingungen	Ausb. [%]	Lit.
1	<b>CN7</b>	Cl	H	$\text{H}_2\text{O}$	1 Mol-% [Pd], $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 100 °C, 4 h	88 <sup>[b]</sup>	[101]
2	<b>CN6</b>	Cl	H	$\text{H}_2\text{O}$	1 Mol-% [Pd], KOH, 100 °C, 4 h	89 <sup>[b]</sup>	[102]
3	<b>C48</b>	Cl	H	$\text{H}_2\text{O}$	0.1 Mol-% [Pd], $\text{K}_2\text{CO}_3$ , RT, 30 h	74 <sup>[a]</sup>	[65b]
4	<b>L26</b> + $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$	Cl	Me	$\text{H}_2\text{O}$	1 Mol-% [Pd], KOH, 100 °C, 12 h	99 <sup>[b]</sup>	[49]
5	<b>L45</b> + 0.5 Pd(OAc) <sub>2</sub>	Cl	H	$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 1:1	1 Mol-% [Pd], $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 60 °C, 0.5 h	77 <sup>[a]</sup>	[63]
6	<b>C16b</b>	Cl	H	$\text{H}_2\text{O}/i\text{PrOH}$ 1:1	1 Mol-% [Pd], $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 110 °C, 12 h	35 <sup>[b]</sup>	[43d]
7	<b>C27</b>	Cl	Me	$\text{H}_2\text{O}/n\text{BuOH}$ 1:1	0.1 Mol-% [Pd], KOH, 100 °C, 12 h	80 <sup>[a]</sup>	[50]
8	<b>C6b</b>	Br	H	$\text{H}_2\text{O}$	0.1 Mol-% [Pd], $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 100 °C, 6 h	95 <sup>[a]</sup>	[31]
9	<b>CN1</b>	Br	H	$\text{H}_2\text{O}$	0.1 Mol-% [Pd], KOH, 110 °C, 0.5 h	90 <sup>[b]</sup>	[68f]
10	<b>C8b</b>	Br	H	$\text{H}_2\text{O}$	0.01 Mol-% [Pd], $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 100 °C, 2 h	87 <sup>[c]</sup>	[33]
11	<b>CN8</b>	Br	H	$\text{H}_2\text{O}$	0.1 Mol-% [Pd], $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 100 °C, 2 h	96 <sup>[b]</sup>	[103]
12	<b>C48</b>	Br	H	$\text{H}_2\text{O}$	0.05 Mol-% [Pd], $\text{K}_2\text{CO}_3$ , RT, 18 h	88 <sup>[a]</sup>	[65b]
13	<b>C7</b>	Br	H	$\text{H}_2\text{O}$	0.1 Mol-% [Pd], $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 100 °C, 2 h	99 <sup>[c]</sup>	[32]
14	<b>L51</b> + $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$	Br	H	THF	1 Mol-% [Pd], KO <sup>t</sup> Bu, KF, 65 °C, 15 h	53 <sup>[a]</sup>	[64]
15	<b>C57</b>	Br	H	$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 1:1	0.01 Mol-% [Pd], $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 50 °C, 12 h	69 <sup>[a]</sup>	[69]
16	<b>C16b</b>	Br	H	$\text{H}_2\text{O}/i\text{PrOH}$ 1:1	1 Mol-% [Pd], $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 110 °C, 4 h	86 <sup>[b]</sup>	[43d]
17	<b>C9</b>	Br	H	$\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1	0.005 Mol-% [Pd], $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 100 °C, 3 h	99 <sup>[a]</sup>	[34]

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. [b] GC Ausbeute. [c] NMR-Ausbeute. [d] Katalysator wurde deprotoniert und enthalogeniert in Pyridin mit Tetra-*n*-butylammoniumbromid (TBAB).

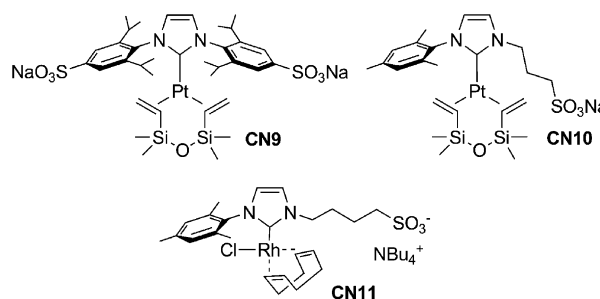
#### 4.2. Andere C-C-Kupplungsreaktionen

Außer in der Suzuki-Miyaura-Reaktion wurden wasserlösliche NHC-Komplexe in anderen gängigen Pd-katalysierten C-C-Kupplungsreaktionen untersucht, z. B. in der Heck-<sup>[104]</sup> und der Sonogashira-Reaktion.<sup>[105]</sup> Schönfelder et al. benutzten für die Heck-Reaktion ein Pd-NHC-basiertes Polymer **CN1** (Schema 14). Als Substrate wurden Iodobenzol und Styrol eingesetzt. *trans*-Stilben konnte in Ausbeuten von über 93 % innerhalb 1.5 h bei 90 °C erhalten werden, was TOFs von 570 h<sup>-1</sup> entspricht. Ebenfalls wurde Rezyklisierungsexperimente durchgeführt, in denen lediglich ein geringer Verlust an Aktivität beobachtet wurde.<sup>[68c]</sup> Später beschrieb dieselbe Gruppe die Anwendung von **CN1** und verwandter Verbindungen in der Heck-Reaktion mit einer höheren Substratvielfalt. Katalysatorbeladungen von 0.7 Mol-% ermöglichten bereits Ausbeuten über 93 % nach 1.5 h bei 90 °C.<sup>[68f]</sup> Luo et al. berichteten, dass durch den Einsatz des wasserlöslichen, Koffein-derivatisierten Katalysators **C58c** in der Reaktion von 4-Bromacetophenon und Methylacrylat in reinem Wasser bei einer Beladung von 2 Mol-% Ausbeuten von über 92 % nach 12 h bei 90 °C erhalten wurden.<sup>[74d]</sup> Unter nicht-wässrigen homogenkatalytischen Bedingungen konnten durch die Verwendung anderer bekannter Katalysatorsysteme hohe Aktivitäten selbst bei der Verwendung von Arylchloriden als Substrat beobachtet werden. Eines der aktivsten NHC-basierten Katalysatorsysteme wurde kürzlich von Lee et al. beschrieben. Ihr Amido-funktionalisierter Komplex lieferte in der Reaktion von 4-Chloracetophenon mit Styrol bei 120 °C Ausbeuten von bis zu 40 % in Dimethylacetamid (DMA) und 99 % in einer ionischen Flüssigkeit innerhalb von 2 h.<sup>[106]</sup> Allerdings ist die Verwendung von Arylchloriden als Substrate in der Heck-Reaktion bei Raumtemperatur bis zum heutigen Zeitpunkt auf phosphanbasierte Systeme beschränkt.<sup>[107]</sup>

Luo et al. beschrieben außerdem die Anwendung von Katalysator **C58b** in der Sonogashira-Kupplung. Auch hier reichten 2 Mol-% Beladung aus, um die Reaktion von 4-Bromnitrobenzol und Phenylacetylen effektiv zu katalysieren. Mit Kaliumhydroxid als Base konnten Ausbeuten von über 96 % erhalten werden.<sup>[74d]</sup> Außerdem beschrieben Plenio et al. die Anwendung des Arylsulfonat-funktionalisierten Liganden **L27** in Kombination mit Natriumtetrachloropalladat in der Sonogashira-Kupplung. Eine Vielzahl von Substraten wurde untersucht.<sup>[50]</sup> Bei einer Katalysatorbeladung von nur 0.25 % konnten beachtliche Ergebnisse für die Reaktion zwischen 2-Chlorpyridin und verschiedenen Alkinen erreicht werden, welche den in früheren Berichten erwähnten Systemen überlegen waren.<sup>[108]</sup> So konnten z. B. Yang et al. lediglich eine Ausbeute von 29 % bei der Reaktion von 2-Chlorpyridin und Phenylacetylen innerhalb von 24 h bei 80 °C unter Einsatz von 1 Mol-% Pd-Katalysator in DMA erreichen, während Plenio et al. in der gleichen Reaktion eine Ausbeute von 94 % nach 12 h bei 90 °C in einem Lösungsmittelgemisch aus H<sub>2</sub>O/*i*PrOH 1:1 erhielten.<sup>[50]</sup>

#### 4.3. Hydrosilylierungen

Einige wenige Gruppen berichteten auch vom Einsatz wasserlöslicher Pt- und Rh-basierter NHC-Katalysatorsysteme in der Hydrosilylierung.<sup>[109]</sup> Ohta et al. verwendeten **C51** als Katalysator, in welchem Triethylenglycol-funktionalisiertes NHC an Rh gebunden ist. In unterschiedlichen Lösungsmitteln konnten unter Verwendung von Diphenylsilan Ausbeuten von bis zu 61 % bei Raumtemperatur nach 3 h erhalten werden, wobei eine Katalysatorbeladung von 0.5 Mol-% verwendet wurde.<sup>[64]</sup> Unter vergleichbaren Bedingungen erzielten Virboul et al. eine Ausbeute von 72 % nach 3 h, wobei Dichlormethan als Lösungsmittel und der Katalysator **CN11** benutzt wurden.<sup>[110]</sup> Jedoch beinhalteten die Berichte beider Arbeitsgruppen nicht die Untersuchung einer Hydrosilylierungsreaktion in Wasser. Im Gegensatz dazu berichteten Flores und Jesús vom Einsatz zweier Karstedt-basierter Katalysatorsysteme mit Sulfonat-funktionalisierten NHCs (Abbildung 4, **CN9/CN10**). Die Hydrosilylierungsreaktion wurde



**Abbildung 4.** Katalysatoren für Hydrosilylierungen nach Silbestri et al. und Virboul et al.<sup>[46,110]</sup>

bei 30 °C in reinem Wasser durchgeführt, wobei 1-Octin und eine Reihe von Silanen bei Katalysatorbeladungen zwischen 0.5 Mol-% und 0.1 Mol-% verwendet wurden. Hier wurden Ausbeuten von bis zu 94 % innerhalb von 6 h bei 30 °C erreicht. Im Vergleich zu anderen, homogenen NHC-basierten Systemen, die unter wasserfreien Bedingungen arbeiten, sind diese Ergebnisse bemerkenswert. Zum Beispiel berichtete die Arbeitsgruppe von Markó von Ausbeuten um 93 % für ihre verwandten, NHC-basierten Platinkatalysatoren: Diese katalysieren die Reaktion von 1-Octin und Dimethylphenylsilan innerhalb von 0.1 h bei 60 °C und einer Beladung von 0.1 Mol-%.<sup>[111]</sup> Noch beachtenswerter in der Arbeit von Flores und Jesús ist jedoch die von ihnen beobachtete Katalysatorstabilität. Wie auch der ursprüngliche Karstedt-Katalysator, wurden **CN9** und **CN10** in Rezyklisierungsexperimenten getestet. Während der Karstedt-Katalysator einen beachtlichen Reaktivitätsverlust aufwies, legten die beiden NHC-Pt-Spezies eine weitaus höhere Stabilität an den Tag.<sup>[46]</sup>

#### 4.4. Hydrierungen

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit für wasserlösliche NHC-Ru-Komplexe ist die Hydrierung im wässrigen Medium.<sup>[112]</sup> Kürzlich berichtete unser Arbeitskreis von der Hydrierung von Acetophenon in Wasser, katalysiert durch

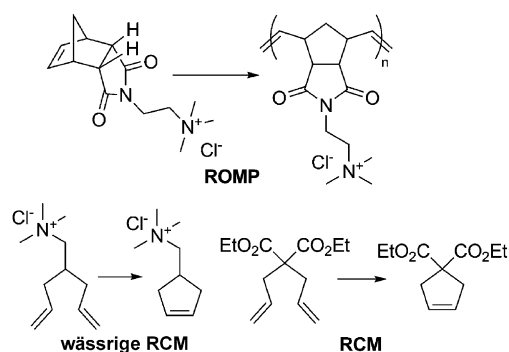
die Ru-Verbindung **C20c** (Schema 6). Bei Raumtemperatur, einem Wasserstoffdruck von 40 bar und einer Katalysatorbeladung von 2.5 Mol-% konnten Ausbeuten von bis zu 87 % nach 21 h erhalten werden.<sup>[43b]</sup> Csabai et al. beschrieben ebenfalls die Hydrierung von Acetophenon in Wasser mithilfe eines wasserlöslichen NHC-Katalysators, der nicht mit wasserlöslicher NHC-Funktionalisierung ausgestattet war. Mit einer Katalysatorbeladung von nur 0.7 Mol-% konnte ein Umsatz von bis zu 46 % erhalten werden. Dem hinzuzufügen ist, dass hierbei der Wasserstoffdruck lediglich 10 bar betrug.<sup>[113]</sup>

Vor kurzem berichteten Peris et al. über die Reduktion von CO<sub>2</sub> zu Kaliumformiat in reinem Wasser, katalysiert durch die Sulfonat-funktionalisierten NHC-Ir-Katalysatoren **C18** und **C21** (Schema 6). Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurde zusätzlich dazu der *n*Bu-substituierte Verwandte von **C18** und **C21** getestet. Bei einem Druck von 60 bar (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, 1:1) und einer Reaktionstemperatur von 80 °C, zeigte die *n*Bu-substituierte Verbindung eine TON von 243, während **C18** (TON: 1247) und der mit abnormalem NHC substituierte Komplex **C21** (TON: 1663) deutlich höhere Werte erreichten. Aus den Beobachtungen lässt sich schlussfolgern, dass unter diesen Reaktionsbedingungen Wasserlöslichkeit unabdingbar ist, um eine Deaktivierung des Katalysators zu verhindern.<sup>[44]</sup> Unter weitaus drastischeren Bedingungen konnten gewaltige TONs von bis zu 190000 erreicht werden, welche innerhalb der besten je berichteten Ergebnissen rangieren (Katalyse bei 200 °C, 75 h, eine Hintergrundkonzentration von Formiat, das unter diesen Bedingungen bereits in Abwesenheit eines Katalysators entsteht, wurde von den erhaltenen Werten abgezogen).<sup>[114]</sup>

#### 4.5. Olefinmetathesen

Die Olefinmetathese ist eine der interessantesten Reaktionen für NHC-Übergangsmetall-Katalysatoren. Aufgrund ihrer höheren Wasserstabilität werden bevorzugt Ru-basierte Katalysatorsysteme für Anwendungen im wässrigen Medium eingesetzt.<sup>[115]</sup> Zum Einen sind wasserlösliche Katalysatorsysteme zweckmäßig für die Metathese polarer Substrate. Andererseits sind hydrophile Systeme vorteilhaft in Bezug auf eine einfache Katalysatorextraktion aus unpolaren Reaktionslösungen. Verschiedene Arbeitsgruppen, die sich auf diesen Forschungsbereich spezialisiert haben, entwickelten bereits eine große Palette von NHC-basierten, wasserlöslichen Katalysatoren, die von beiden Vorteilen profitieren können.

Gallivan et al. untersuchten den Polyethylenglycol-verankerten Katalysator **C52** (Schema 14) für die Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP) in D<sub>2</sub>O, wobei sie als Substrat ein sterisch anspruchsvolles *endo*-Norbornen mit ionischem Substituenten einsetzten (Schema 19, ROMP). Die beobachtete Aktivität war im Vergleich zum wasserlöslichen Bis(phosphan)-Derivat sehr viel höher. Unter sauren Bedingungen (notwendig um eine Reassoziierung des Phosphanliganden zu unterbinden) konnten 95 % Umsatz innerhalb von 24 h bei 45 °C beobachtet werden.<sup>[68g]</sup> Demgegenüber beschrieben Hong et al. eine erheblich höhere Aktivität in der gleichen Reaktion, die hier durch Komplex **C56**



**Schema 19.** Unterschiedliche Metathesereaktionen, die mit wasserlöslichen Katalysatoren getestet wurden.

(Schema 14) katalysiert wurde, der im Ligandrückgrat mit Polyethylenglycol funktionalisiert ist. Aufgrund des phosphanfreien Katalysatordesigns war die Zugabe von HCl nicht notwendig, um die Aktivität zu erhöhen; und so konnte bei 45 °C und einer Katalysatorbeladung von 5 Mol-% eine vollständige Umsetzung innerhalb der ersten drei Minuten beobachtet werden.<sup>[68c]</sup> Weiterhin untersuchten Jordan et al. die ROMP mit dem gleichen Substrat unter Verwendung des Ammonium-funktionalisierten Katalysators **C34** (Schema 10). Zum besseren Vergleich wurden **C52** und **C56** ebenfalls getestet, und zwar mit einer Katalysatorbeladung von 3.3 Mol-%. Die beobachtete Aktivität aller drei Katalysatoren unterschied sich lediglich geringfügig, und ein vollständiger Umsatz konnte stets innerhalb von drei Minuten erreicht werden.<sup>[55]</sup> Obige Ergebnisse zeigen, dass auf kleinen Molekülen basierte Ru-Katalysatoren genauso effektiv sind wie polymerbasierte Systeme.

Eine weitere Reaktion, die unter Anwendung dieser Systeme untersucht wurde, ist die Ringschlussmetathese (RCM). Gallivan et al. untersuchten die RCM von Diethylallylmalonat bei 45 °C in Methanol und verglichen die beobachteten Aktivitäten mit wasserlöslichen, phosphanbasierten Grubbs-I-Derivaten. Obwohl bei einer Katalysatorbeladung von 5 Mol-% lediglich Umsätze von 40 % erreicht wurden, zeigte **C52** eine deutlich höhere Aktivität als die Phosphan-Verbindungen.<sup>[68g]</sup> Hong et al. konnten zeigen, dass der am NHC-Rückgrat funktionalisierte Katalysator **C56** in dieser Reaktion, allerdings mit Dichlormethan als Lösungsmittel, eine ähnliche Aktivität wie die klassischen Grubbs-II- oder Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren aufweist (1 Mol-% Ru-Katalysator, 30 °C, 99 % Umsatz nach 35 min). Verglichen mit seinen hydrophoben Vorgängern konnte Katalysator **C56** deutlich besser aus der Reaktionslösung entfernt werden.<sup>[68d]</sup> Außerdem testeten Balof et al. den Aminsubstituierten Komplex **C35** (Schema 10) in der gleichen RCM in Benzol und verglichen die Ergebnisse mit den klassischen Grubbs-II- oder Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren. Die Aktivitäten beider Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren waren höher als die der entsprechenden Phosphan-basierten Komplexe (bei einer Katalysatorbeladung von 0.5 Mol-% konnte ein Umsatz von beinahe 70 % für den Grubbs-Hoveyda-II-Katalysator innerhalb von 1 h bei Raumtemperatur beobachtet werden, während unter denselben Bedingungen ein Umsatz von ca. 60 % für den wasserlöslichen Katalysator **C35**



und lediglich 45 % Umsatz für den Grubbs-II-Katalysator beobachtet werden konnte). Zusätzlich wurde eine äußerst effiziente Methode zur Abtrennung des Katalysators vorgestellt: Nach dem Beenden der Reaktion wurde HCl hinzugefügt (ungefähr 10 Äquiv. der Katalysatormenge), um die Ausfällung des dikationischen Analogons zu **C35** bewirken. Nach der Abtrennung konnten Filtrate mit deutlich verringertem Ru-Anteil erhalten werden.<sup>[56]</sup> Die zuckersubstituierten Katalysatoren **C61/C62** (Schema 16) wurden, ebenfalls in Dichlormethan, in der gleichen Reaktion getestet. Die erzielten Umsätze kamen nicht an jene des Grubbs-II-Katalysators heran. Interessanterweise war der glucosesubstituierte Komplex **C61** weniger reaktiv als der galactosefunktionalisierte Komplex **C62**.<sup>[75]</sup>

Schließlich wurden auch **C56** und **C34** (5 Mol-% Katalysatorbeladung) in der RCM im wässrigen Medium untersucht, wobei ein wasserlösliches Dien als Substrat verwendet wurde (Schema 19). Bei Verwendung von Katalysator **C56** konnte innerhalb von 12 h bei Raumtemperatur 95 % Umsatz erzielt werden. Demgegenüber wurde dieser Wert mit **C34** bereits nach 30 min bei 30 °C erreicht.<sup>[55,68c]</sup> Es ist zu beachten, dass im Unterschied zur RCM von Diethyldiallylmalonat unter wasserfreien Bedingungen diese Reaktion in reinem Wasser nicht mithilfe der klassischen Ru-Metathesekatalysatorsysteme durchgeführt werden konnte, weil letztere unter diesen Bedingungen nicht stabil sind.

## 5. Zusammenfassung

Die vorangegangenen Abschnitte geben eine Übersicht über die Synthesen und Anwendungen der wichtigsten bis zum heutigen Zeitpunkt hergestellten Übergangsmetallkomplexe mit wasserlöslichen NHC-Liganden. Die bekannten Zugänge zur Einführung von Wasserlöslichkeit – soweit sie auf Ligandendesign basieren – wurden aufgezeigt. Während mittlerweile einige Routen relativ ungewohnt erscheinen, haben sich andere als Standard etabliert, wobei hier besonders die Sulfonat-Funktionalisierung zu erwähnen ist. Da eine erhöhte Hydrophilie der Katalysatoren eine Vielzahl von Vorteilen bei industriellen Anwendungen in sich bringt, erscheint es konsequent, dass die Mehrheit der Publikationen in diesem Forschungsbereich auch katalytische Untersuchungen der neuen Übergangsmetallverbindungen mit wasserlöslichen Carbenen anstellen. Bis heute dominieren dieses Feld Studien zu C-C-Kupplungsreaktionen in wässrigem Medium, jedoch zeigen jüngere Berichte eine Vielzahl von anderen Anwendungen auf. Besonders bei Metathese- und Hydrierungsreaktionen zeigen wasserlösliche Katalysatoren äußerst hohe Aktivitäten im Vergleich zu ihren nicht-wasserlöslichen Analoga. Nichtsdestotrotz verbleiben weite Bereiche katalytischer Anwendung bisher unerforscht. Beispielsweise erscheint die Oxidationskatalyse in wässrigem Medium oder in ionischen Flüssigkeiten bestens geeignet für diese Art von Liganden.

Offensichtlich ist auf diesem Gebiet noch ein hoher Forschungsbedarf gegeben, was natürlich ein Anreiz für viele Arbeitsgruppen sein sollte, auf diesem Gebiet tätig zu werden. Zum Beispiel beschreiben nur wenige Gruppen die

Stabilität ihrer Verbindungen in Wasser. Ebenso fehlen bisher umfassende und vor allem einheitliche Studien zum Einfluss der wasserlöslichen Substitution auf Donorstärke und sterischen Anspruch dieser Ligandklasse. Außerdem ist die Anzahl der bisher verwendeten Übergangsmetalle begrenzt. Häufig fehlen quantitative Beschreibungen der Wasserlöslichkeit ebenso wie Aussagen über die Toxizität der neuen Verbindungen, was besonders wichtig in Bezug auf deren industrielle Verwendung in größerem Maßstab ist.

Es besteht kein Zweifel, dass dieser Forschungsbereich in naher Zukunft signifikanten Zuwachs erleben wird, was sicher einen großen Schritt hin zu umweltfreundlicheren und rohstoffschonenderen chemischen Prozessen erlauben wird.

Eingegangen am 29. Juni 2012

Online veröffentlicht am 9. November 2012

- [1] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 301–312.
- [2] M. Lancaster in *Green Chemistry: An Introductory Text* (Hrsg.: M. Lancaster), The Royal Society of Chemistry, London, **2002**, S. 130–165.
- [3] B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horváth, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt, *Multiphase Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 2–23.
- [4] a) B. Trost, *Science* **1991**, 254, 1471–1477; b) R. A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1233–1246.
- [5] B. Auch-Schwelk, C. Kohlpaintner, *Chem. Unserer Zeit* **2001**, 35, 306–312.
- [6] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 44–56.
- [7] a) C. W. Kohlpaintner, R. W. Fischer, B. Cornils, *Appl. Catal. A* **2001**, 221, 219–225; b) P. Maitlis, A. Haynes, *Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes*, The Royal Society of Chemistry, London, **2006**, S. 114–162.
- [8] D. Vogt, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 637–654.
- [9] F. Glorius in *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis, Vol. 21* (Hrsg.: F. Glorius), Springer, Berlin, **2007**, S. 1–20.
- [10] O. Briel, C. S. J. Cazin in *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis* (Hrsg.: C. S. J. Cazin), Springer, Dordrecht, **2011**, S. 315–324.
- [11] a) K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 177–184; b) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2602–2605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2371–2374.
- [12] a) A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759–1766; b) S. Gaillard, A. M. Z. Slawin, A. T. Bonura, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2010**, 29, 394–402.
- [13] a) A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, 23, 2461–2468; b) W. A. Herrmann, J. Schütz, G. D. Frey, E. Herdtweck, *Organometallics* **2006**, 25, 2437–2448; c) R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, 27, 202–210; d) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5851–5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5705–5709; e) H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibasu, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, 28, 5395–5404.
- [14] a) W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2980–2982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2805–2807; b) W. A. Herrmann, L. J. Gooßen,



- M. Spiegler, *Organometallics* **1998**, *17*, 2162–2168; c) D. S. Clyne, J. Jin, E. Genest, J. C. Gallucci, T. V. RajanBabu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1125–1128; d) T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225–3228; e) J. J. Van Veldhuizen, J. E. Campbell, R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6877–6882; f) W. A. Herrmann, D. Baskakov, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, T. Bunlaksananusorn, F. Rampf, L. Rodefeld, *Organometallics* **2006**, *25*, 2449–2456; g) M. C. Perry, K. Burgess, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 951–961.
- [15] a) P. L. Arnold, A. C. Scarisbrick, A. J. Blake, C. Wilson, *Chem. Commun.* **2001**, 2340–2341; b) P. L. Arnold, A. C. Scarisbrick, *Organometallics* **2004**, *23*, 2519–2521; c) P. L. Arnold, S. Zlatogorsky, N. A. Jones, C. D. Carmichael, S. T. Liddle, A. J. Blake, C. Wilson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9042–9049; d) A. El-Batta, A. W. Waltman, R. H. Grubbs, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2477–2481; e) W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772–780; f) A. T. Normand, K. J. Cavell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2781–2800.
- [16] a) C. Hongfa, H.-L. Su, H. S. Bazzi, D. E. Bergbreiter, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 665–667; b) D. E. Bergbreiter, H.-L. Su, H. Koizumi, J. Tian, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1272–1279.
- [17] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309; b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; c) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676; d) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445–3478; e) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1746–1787; f) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094–7107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952; g) L. Mercs, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903–1912.
- [18] K. H. Shaughnessy, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 643–710.
- [19] a) M. Bierenstiel, E. D. Cross, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 574–590; b) A. Kascatan-Nebioglu, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 884–895.
- [20] a) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42–P43; b) H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141–142.
- [21] R. J. Sundberg, R. F. Bryan, I. F. Taylor, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 381–392.
- [22] a) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655; b) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046–3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988–3000.
- [23] L. Graser, D. Betz, M. Cokoja, F. E. Kühn, *Curr. Inorg. Chem.* **2011**, *2*, 166–181.
- [24] a) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084; b) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789; c) T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459–2477; d) J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576; e) D. Betz, P. Altmann, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1518–1540.
- [25] E. Peris in *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Vol. 21 (Hrsg.: F. Glorius), Springer, Berlin, **2007**, S. 83–116.
- [26] a) D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021–1023; b) T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546–2558; c) G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4073–4079; d) A. P. Blum, T. Ritter, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2007**, *26*, 2122–2124; e) A. Bittermann, P. Härter, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2079–2090; f) A. Bittermann, D. Baskakov, W. A. Herrmann, *Organometallics* **2009**, *28*, 5107–5111; g) L.-A. Schaper, K. Öfele, R. Kadyrov, B. Bechlers, M. Drees, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3857–3859.
- [27] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 357–366.
- [28] L. R. Moore, S. M. Cooks, M. S. Anderson, H.-J. Schanz, S. T. Griffin, R. D. Rogers, M. C. Kirk, K. H. Shaughnessy, *Organometallics* **2006**, *25*, 5151–5158.
- [29] G. Papini, M. Pellei, G. Gioia Lobbia, A. Burini, C. Santini, *Dalton Trans.* **2009**, 6985–6990.
- [30] J. Cure, R. Poteau, I. C. Gerber, H. Gornitzka, C. Hemmert, *Organometallics* **2012**, *31*, 619–626.
- [31] L. Li, J. Wang, C. Zhou, R. Wang, M. Hong, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2071–2077.
- [32] F. Churrua, R. SanMartin, B. Inés, I. Tellitu, E. Domínguez, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1836–1840.
- [33] B. Inés, R. SanMartin, M. J. Moure, E. Domínguez, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2124–2132.
- [34] T. Tu, X. Feng, Z. Wang, X. Liu, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10598–10600.
- [35] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972–975.
- [36] J. C. Garrison, R. S. Simons, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *673*, 1–4.
- [37] C. A. Quezada, J. C. Garrison, M. J. Panzner, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **2004**, *23*, 4846–4848.
- [38] E. Smulders, W. von Rybinski, A. Nordskog, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [39] a) M. Yoshizawa, M. Hirao, K. Ito-Akita, H. Ohno, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1057–1062; b) A. C. Cole, J. L. Jensen, I. Ntai, K. L. T. Tran, K. J. Weaver, D. C. Forbes, J. H. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5962–5963; c) M. Yoshizawa, H. Ohno, *Chem. Commun.* **2004**, 1828–1829.
- [40] Y. Nagai, T. Kochi, K. Nozaki, *Organometallics* **2009**, *28*, 6131–6134.
- [41] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, K. Öfele, U.S. Patent 5,728,839, **1998**.
- [42] a) M. Yoshizawa, H. Ohno, *Ionics* **2002**, *8*, 267–271; b) D.-Q. Xu, J. Wu, S.-P. Luo, J.-X. Zhang, J.-Y. Wu, X.-H. Du, Z.-Y. Xu, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1239–1246.
- [43] a) J. Mesnager, P. Lammell, E. Jeanneau, C. Pinel, *Appl. Catal. A* **2009**, *368*, 22–28; b) H. Syska, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *703*, 56–62; c) A. Almássy, C. E. Nagy, A. C. Bényei, F. Joó, *Organometallics* **2010**, *29*, 2484–2490; d) F. Godoy, C. Segarra, M. Poyatos, E. Peris, *Organometallics* **2011**, *30*, 684–688.
- [44] A. Azua, S. Sanz, E. Peris, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3963–3967.
- [45] a) W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, M. Grosche, C.-P. Reisinger, T. Weskamp, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*–*618*, 616–628; b) L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49–54; c) A. J. Arduengo III, U.S. Patent 5077414, **1991**.
- [46] G. F. Silbestri, J. C. Flores, E. de Jesús, *Organometallics* **2012**, *31*, 3355–3360.
- [47] A. Azua, S. Sanz, E. Peris, *Organometallics* **2010**, *29*, 3661–3664.
- [48] M. K. Brown, T. L. May, C. A. Baxter, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1115–1118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1097–1100.
- [49] C. Fleckenstein, S. Roy, S. Leuthäuser, H. Plenio, *Chem. Commun.* **2007**, 2870–2872.
- [50] S. Roy, H. Plenio, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1014–1022.

- [51] C. E. Czigéni, G. Papp, Á. Kathó, F. Joó, *J. Mol. Catal. A* **2011**, *340*, 1–8.
- [52] J. Liu, J. Chen, J. Zhao, Y. Zhao, L. Li, H. Zhang, *Synthesis* **2003**, 2661–2666.
- [53] İ. Özdemir, B. Yiğit, B. Çetinkaya, D. Ülkü, M. N. Tahir, C. Arici, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *633*, 27–32.
- [54] a) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 400–401; b) B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1827–1833; c) B. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D. B. Shaw, K. Spyropoulos, N. J. W. Warhurst, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 311–317; d) E. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, H. Küçükbay, M. F. Lappert, S. Al-Juaied, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *481*, 89–95.
- [55] J. P. Jordan, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5244–5247; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5152–5155.
- [56] S. L. Balof, S. J. P'Pool, N. J. Berger, E. J. Valente, A. M. Shiller, H.-J. Schanz, *Dalton Trans.* **2008**, 5791–5799.
- [57] W. Wang, J. Wu, C. Xia, F. Li, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3440–3445.
- [58] C. Gaulier, A. Hospital, B. Legeret, A. F. Delmas, V. Aucagne, F. Cisnetti, A. Gautier, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4005–4007.
- [59] S. Ray, J. Asthana, J. M. Tanski, M. M. Shaikh, D. Panda, P. Ghosh, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2328–2335.
- [60] J. H. Lee, K. S. Yoo, C. P. Park, J. M. Olsen, S. Sakaguchi, G. K. S. Prakash, T. Mathew, K. W. Jung, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 563–568.
- [61] A. Melaiye, R. S. Simons, A. Milsted, F. Pingitore, C. Wesdemiotis, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 973–977.
- [62] A. Melaiye, Z. Sun, K. Hindi, A. Milsted, D. Ely, D. H. Reneker, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2285–2291.
- [63] I. Özdemir, N. Gürbüz, Y. Gök, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Synlett* **2005**, 2394–2396.
- [64] H. Ohta, T. Fujihara, Y. Tsuji, *Dalton Trans.* **2008**, 379–385.
- [65] a) D. M. Khranov, A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6332–6335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6186–6189; b) B. Karimi, P. Fadavi Akhavan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7686–7688.
- [66] D. E. Bergbreiter, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3345–3384.
- [67] a) V. Polshettiwar, C. Len, A. Fihri, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2599–2626; b) A. Zamboulis, N. Moitra, J. J. E. Moreau, X. Cattoen, M. Wong Chi Man, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9322–9338; c) Á. Molnár, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2251–2320.
- [68] a) M. T. Zarka, M. Bortenschlager, K. Wurst, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Organometallics* **2004**, *23*, 4817–4820; b) M. Meise, R. Haag, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 637–642; c) S. H. Hong, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3508–3509; d) S. H. Hong, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1955–1957; e) D. Schönfelder, K. Fischer, M. Schmidt, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Macromolecules* **2005**, *38*, 254–262; f) D. Schönfelder, O. Nuyken, R. Weberskirch, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4648–4655; g) J. P. Gallivan, J. P. Jordan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2577–2580; h) T. Brendgen, M. Frank, J. Schatz, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2378–2383; i) D. B. Bagal, Z. S. Qureshi, K. P. Dhake, S. R. Khan, B. M. Bhanage, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1490–1494; j) P. G. Steel, C. W. T. Teasdale, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8977–8980.
- [69] J.-W. Byun, Y.-S. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1837–1840.
- [70] F. W. Schenck, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [71] S. Budavari, *The Merck Index*, 12th ed., Merck, Whitehouse Station, NJ, **1996**.
- [72] a) B. Gyurcsik, L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 81–149; b) S. Woodward, M. Diéguez, O. Pàmies, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2007–2030; c) S. Castillón, C. Claver, Y. Diaz, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 702–713.
- [73] J. Schütz, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2995–2999.
- [74] a) A. Kascatan-Nebioglu, M. J. Panzner, J. C. Garrison, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **2004**, *23*, 1928–1931; b) A. Kascatan-Nebioglu, A. Melaiye, K. Hindi, S. Durmus, M. J. Panzner, L. A. Hogue, R. J. Mallett, C. E. Hovis, M. Coughenour, S. D. Crosby, A. Milsted, D. L. Ely, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 6811–6818; c) M. J. Panzner, K. M. Hindi, B. D. Wright, J. B. Taylor, D. S. Han, W. J. Youngs, C. L. Cannon, *Dalton Trans.* **2009**, 7308–7313; d) F.-T. Luo, H.-K. Lo, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1262–1265; e) T. Nishioka, T. Shibata, I. Kinoshita, *Organometallics* **2007**, *26*, 1126–1128; f) J.-c. Shi, N. Lei, Q. Tong, Y. Peng, J. Wei, L. Jia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2221–2224.
- [75] B. K. Keitz, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2010**, *29*, 403–408.
- [76] F. Tewes, A. Schlecker, K. Harms, F. Glorius, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4593–4602.
- [77] C.-C. Yang, P.-S. Lin, F.-C. Liu, I. J. B. Lin, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Organometallics* **2010**, *29*, 5959–5971.
- [78] R. Lalrempuia, N. D. McDaniel, H. Müller-Bunz, S. Bernhard, M. Albrecht, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9959–9962; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9765–9768.
- [79] C. Buron, L. Stelzig, O. Guerret, H. Gornitzka, V. Romanenko, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 70–76.
- [80] V. César, N. L. Lugan, G. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11286–11287.
- [81] a) F. E. Hahn, V. Langenhahn, N. Meier, T. Lügger, W. P. Fehlhammer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 704–712; b) N. Meier, F. E. Hahn, T. Pape, C. Siering, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1210–1214; c) A. Flores-Figueroa, T. Pape, K.-O. Feldmann, F. E. Hahn, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 324–326.
- [82] P. C. Kunz, C. Wetzel, S. Kogel, M. U. Kassack, B. Spingler, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 35–37.
- [83] L. Canovese, F. Visentin, C. Levi, V. Bertolasi, *Organometallics* **2011**, *30*, 875–883.
- [84] a) M. V. Baker, P. J. Barnard, S. J. Berners-Price, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5625–5635; b) H. M. J. Wang, C. S. Vasam, T. Y. R. Tsai, S.-H. Chen, A. H. H. Chang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **2005**, *24*, 486–493.
- [85] S.-T. Liu, C.-I. Lee, C.-F. Fu, C.-H. Chen, Y.-H. Liu, C. J. Elsevier, S.-M. Peng, J.-T. Chen, *Organometallics* **2009**, *28*, 6957–6962.
- [86] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168–8179.
- [87] P. de Frémont, R. Singh, E. D. Stevens, J. L. Petersen, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, *26*, 1376–1385.
- [88] a) B. Marciniec in *Hydrosilylation of Alkenes and Their Derivatives, Vol. 1* (Hrsg.: B. Marciniec), Springer, Dordrecht, **2009**, S. 3–51; b) P. Gigler, B. Bechlers, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1589–1596.
- [89] a) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631–2633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490–2493; b) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140–3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012–3043.
- [90] a) H. van Rensburg, R. P. Tooze, D. F. Foster, A. M. Z. Slawin, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2468–2470; b) M. Bortenschlager, J. Schütz, D. von Preysing, O. Nuyken, W. A. Herrmann, R. Weberskirch, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6233–6237.
- [91] a) E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239–2246; b) J. W. Sprengers, J. Wassenaar, N. D. Clement, K. J. Cavell, C. J. Elsevier, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2062–2065; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2026–2029; c) H. M. Lee, T.

- Jiang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2001**, *20*, 1255–1258.
- [92] a) L. Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 133–173; b) J.-P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651–2710.
- [93] a) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3146–3150; b) A. C. Hillier, H. M. Lee, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2001**, *20*, 4246–4252.
- [94] R. N. Butler, A. G. Coyne, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6302–6337.
- [95] B. Cornils, *Org. Process Res. Dev.* **1998**, *2*, 121–127.
- [96] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359–1470.
- [97] N. E. Leadbeater, M. Marco, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2973–2976.
- [98] a) R. K. Arvela, N. E. Leadbeater, M. S. Sangi, V. A. Williams, P. Granados, R. D. Singer, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 161–168; b) N. E. Leadbeater, M. Marco, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5660–5667.
- [99] K. W. Anderson, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6329–6333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6173–6177.
- [100] O. Diebolt, P. Braunstein, S. P. Nolan, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.* **2008**, 3190–3192.
- [101] H. Türkmen, L. Pelit, B. Çetinkaya, *J. Mol. Catal. A* **2011**, *348*, 88–93.
- [102] H. Türkmen, R. Can, B. Cetinkaya, *Dalton Trans.* **2009**, 7039–7044.
- [103] C. Chen, H. Qiu, W. Chen, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *696*, 4166–4172.
- [104] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009–3066.
- [105] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.
- [106] J.-Y. Lee, P.-Y. Cheng, Y.-H. Tsai, G.-R. Lin, S.-P. Liu, M.-H. Sie, H. M. Lee, *Organometallics* **2010**, *29*, 3901–3911.
- [107] A. F. Littke, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6989–7000.
- [108] a) A. Komáromi, Z. Novak, *Chem. Commun.* **2008**, 4968–4970; b) F. Yang, X. Cui, Y.-n. Li, J. Zhang, G.-r. Ren, Y. Wu, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1963–1969; c) H. Huang, H. Liu, H. Jiang, K. Chen, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6037–6040.
- [109] a) K. Riener, M. P. Högerl, P. Gigler, F. E. Kühn, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 613–621; b) S. Aubin, F. Le Floch, D. Carrié, J. P. Guegan, M. Vaultier, *Ionic Liquids, Vol. 818*, American Chemical Society, New York, **2002**, S. 334–346; c) N. Lewis Larry, *Silicones and Silicone-Modified Materials, Vol. 729*, American Chemical Society, New York, **2000**, S. 11–19.
- [110] M. A. N. Virboul, M. Lutz, M. A. Siegler, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9981–9986.
- [111] G. Berthon-Gelloz, J.-M. Schumers, G. De Bo, I. E. Markó, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4190–4197.
- [112] a) T. Dwars, G. Oehme, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 239–260; b) T. V. Rajanbabu, S. Shin, *Organic Reactions in Water*, Blackwell, Oxford, **2007**, S. 185–214.
- [113] P. Csabai, F. Joó, *Organometallics* **2004**, *23*, 5640–5643.
- [114] a) Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, K. Kasuga, *Organometallics* **2007**, *26*, 702–712; b) R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168–14169.
- [115] a) J. B. Binder, J. J. Blank, R. T. Raines, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4885–4888; b) D. Bartscher, K. Grela, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 450–462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 442–454.