

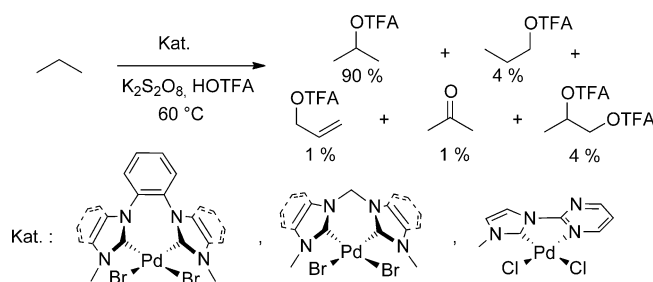
Propanaktivierung durch Palladiumkomplexe mit chelatisierenden Bis(NHC)-Liganden unter aerober Cooxidation**

Dominik Munz und Thomas Strassner*

Abstract: Die Entwicklung effizienter aerober Oxidationsverfahren stellt die große Herausforderung bei der selektiven Funktionalisierung von C-H-Bindungen in Alkanen dar. Hier berichten wir über die C-H-Funktionalisierung von Propan mittels Palladiumkatalysatoren mit chelatisierenden Bis(N-heterocyclischen Carbenliganden) und Vanadium-Cokatalysatoren in Trifluoressigsäure. Wir zeigen, dass Halogenide eine entscheidende Rolle bei der Oxidation spielen. Neben experimentellen Ergebnissen präsentieren wir auch kinetische Daten und einen Isotopeneffekt. Die Verwendung eines Vanadium-Cokatalysators ermöglicht in Kombination mit Halogeniden die Verwendung molekularen Sauerstoffs als Oxidationsmittel. Auf der Basis der experimentellen und quantenchemischen Ergebnisse schlagen wir einen Mechanismus vor, bei dem die C-H-Aktivierung durch einen Palladium(II)-Katalysator und die Oxidation zu Palladium(IV) durch Brom erfolgt.

Trotz jahrzehntelanger Bemühungen stellt die direkte und selektive Veredelung von Kohlenwasserstoffen eine große Herausforderung dar. Sie wurde sogar als der „Heilige Gral der Übergangsmetallkatalyse“ bezeichnet.^[1] Methan und leichte Alkane bilden in Form von Erdgas eine enorme Quelle eines vergleichsweise sauberen fossilen Rohstoffes und könnten deshalb zur Basischemikalie der chemischen Industrie werden. Ökonomisch gesehen versprechen direkte C-H-Funktionalisierungsverfahren von Kohlenwasserstoffen eine Alternative zu konventionellen Gasverflüssigungsprozessen zu werden, da keine energieintensive intermediäre Bildung von Syngas nötig ist.^[2] Es gelang uns, zu zeigen, dass *cis*-chelatisierte Palladium(II)-Bis(NHC)-Komplexe (NHC = N-heterocyclisches Carben) die Derivatisierung von Methan zu flüssigem Methyltrifluoressigester in Trifluoressigsäure (HOTFA) katalysieren.^[3] Hierbei erreicht die katalytische Aktivität eine vergleichbare Größenordnung wie die der Platin(II)-Katalysatoren mit Bispypyrimidinliganden, die von Catalytica publiziert wurden.^[4] In Folgestudien untersuchten

wir den Einfluss des Übergangsmetalls (Pt oder Pd), der Halogenid-Gegenionen, des chelatisierenden Bis(NHC)-Liganden sowie die Reaktivität von Propan (Schema 1).^[5] Es zeigte sich, dass die Regio- und Chemoselektivität (ca. 90 % Isopropyltrifluoressigester) im Gegensatz zur katalytischen Aktivität (TON = 0–30) nur eine geringe Abhängigkeit vom Ligandendesign aufweist.



Schema 1. Trifluoroacetoxylierung von Propan durch chelatisierte Palladium(II)-Bis(NHC)-Katalysatoren.

Andere Arbeitskreise beschrieben die Reaktivität dieser Katalysatoren mit Alkylestern und evaluierten die industrielle Relevanz eng verwandter katalytischer Verfahren.^[6] Üblicherweise machen C-H-Funktionalisierungen Gebrauch von ökonomisch ungünstigen Oxidationsmitteln wie in unserem Fall $K_2S_2O_8$.^[2c] Deshalb müssen in diesem Gebiet der Katalyseforschung aerobe Oxidationsverfahren entwickelt werden.

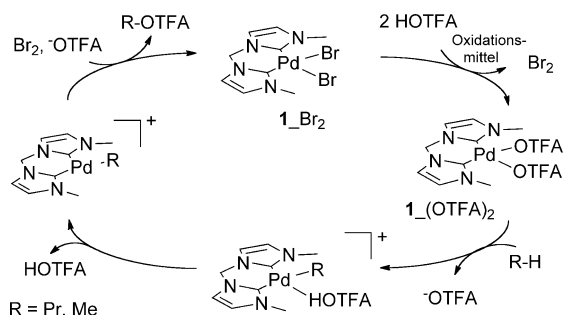
Im vergangenen Jahrzehnt wurde ein beeindruckender Fortschritt im Bereich der homogenen Übergangsmetallkatalysierten Oxidation von sp^2 -hybridisierten C-H-Bindungen^[7] erzielt. Leider konnten die Erkenntnisse hinsichtlich der Verwendung nachhaltiger Oxidationsmittel^[8] selbst 40 Jahre nach den bahnbrechenden Arbeiten von Shilov^[9] nur rudimentär auf die Oxidation von sp^3 -hybridisierten C-H-Bindungen übertragen werden. Auch die palladiumkatalysierte Oxidation aromatischer C-H-Bindungen unter Verwendung dirigierender Gruppen wird klassischerweise mit Peroxiden, F^+ -Reagentien, Halogenen oder hypervalenten Iodverbindungen durchgeführt. Diese aggressiven und oft teuren Oxidationsmittel ermöglichen die Bildung hochoxidiert Palladium(III)- oder Palladium(IV)-Intermediate.^[10] Während aber die Reaktivität von Palladium(0) mit molekularem Sauerstoff vergleichsweise gut untersucht ist,^[8a,11] gibt es nur wenige Beispiele für die Oxidation von Palladium(II)-Verbindungen.^[8b,12] Die Kombination zweier katalytischer Zyklen, bei denen einer die Aktivierung der C-H-Bindung und der andere die Oxidation vermittelt, erschien uns deshalb aussichtsreich.^[2c,9]

[*] Dr. D. Munz, Prof. T. Strassner
Physikalische Organische Chemie, Technische Universität Dresden
01069 Dresden (Deutschland)
E-Mail: thomas.strassner@chemie.tu-dresden.de

[**] Wir danken dem Zentrum für Informationsdienste und Hochleistungsrechnen (ZIH) für Rechenzeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG (STR 526/7-1 und STR 526/7-2) für finanzielle Unterstützung. D.M. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für Unterstützung. Weiterhin bedanken wir uns für großzügige Spenden an Trifluoressigsäure von Solvay Fluor. NHC = N-heterocyclisches Carben.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimentelle Details) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201309568> zu finden.

Dichtefunktionaltheoretische (DFT-) Rechnungen haben sich bei der Untersuchung von C-H-Aktivierungsmechanismen vielfach bewährt.^[13] Insofern beschlossen wir, die Derivatisierung von Methan durch Palladium-Bis(NHC)-Komplexe quantenchemisch zu untersuchen.^[14] In Übereinstimmung mit vorhergehenden experimentellen Arbeiten wie der Beschreibung potenzieller Intermediate^[15] schlagen wir vor, dass die Reaktion über metallorganische Palladiumverbindungen der Oxidationsstufen +II und +IV verläuft und der Oxidationsschritt durch Brom vermittelt wird (Schema 2).



Schema 2. Mechanismusvorschlag.

Somit erschien es uns plausibel, einen (Palladium-)katalytischen C-H-Aktivierungszyklus mittels eines Bromid-Brom-Redoxpaares mit einem zweiten Redoxzyklus zur Sauerstoffaktivierung zu verknüpfen.

Im Experiment können wir eindeutig die Entwicklung von Bromdämpfen bei hoher Katalysatorbeladung beobachten. Weiterhin zeigte sich, dass KBr im Fall von Methan zu einer Inhibierung der Reaktion führt.^[5b] Insofern beschlossen wir, den Einfluss der Katalysatorgegenionen auch in der Reaktion von Propan mit dem Oxidationsmittel $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ detailliert zu untersuchen (Abbildung 1).

			TON
1-Br₂	1-Cl₂	1-Br₂	18
		1-Cl₂	17
		1-I₂	6
		1-(OTFA)₂	5
		1-(MeCN)₂(BF₄)₂	1
		Pd(OAc)₂	6
		KBr	1

Abbildung 1. Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von den Gegenliganden. Reaktionsbedingungen: 4.2 μmol Katalysator, 210 μmol $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 1 bar Propan, 2.5 mL HOTFA, 60°C, 17 h.

Bei sämtlichen Katalysatoren wurden vergleichbare Regio- und Chemoselektivitäten, jedoch deutlich unterschiedliche Umsatzzahlen (TONs) festgestellt. Es zeigte sich, dass die Katalysatoren **1-Br₂** (TON = 18) und **1-Cl₂** (TON = 17) zu äquivalenter Reaktivität führen, während **1-I₂** deutlich geringere Ausbeuten ergab (TON = 6). Dies entsprach unserer Erwartung, da **1-Br₂** durch Chlor oder Brom zur entsprechenden Palladium(IV)-Verbindung oxidiert werden

kann, während Iod hierfür kein ausreichend starkes Oxidationsmittel darstellt. Entsprechend wiesen auch **1-(OTFA)₂** und Pd(OAc)_2 (TON = 5 und TON = 6) eine deutlich geringere Aktivität auf. Folgerichtig sollte in diesen katalytischen Systemen genauso wie im Fall von **1-I₂** die Oxidation des Palladiummetalls über einen anderen Reaktionsmechanismus verlaufen. Für den Tetrafluoroboratkomplex **1-MeCN)₂(BF₄)₂** mit koordinierenden Acetonitrilmolekülen (TON = 1) sowie den Platinkomplex **^{Pl}1-Br₂** (TON = 0) konnten wir keine nennenswerte katalytische Aktivität feststellen.

Wie im Fall von Methan^[5b] registrierten wir eine starke Inhibierung bei Zugabe von zwei oder fünf Äquivalenten Kaliumbromid (4.2 μmol Katalysator, 8.4 μmol oder 21 μmol KBr, 210 μmol $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 1 bar Propan, 2.5 mL HOTFA, 60°C, 17 h: TON = 4 und TON = 2) oder auch in Anwesenheit sehr geringer Mengen Wasser. Bemerkenswerterweise führte auch die Beimischung von Trifluoressigsäureanhydrid zu einer leichten Inhibierung der Reaktion (siehe die Hintergrundinformationen für Details). Die Kombination dieser beiden Ergebnisse deutet jedoch darauf hin, dass die Erzeugung freier Koordinationsstellen am Palladiumzentrum notwendig für eine effiziente Katalyse ist. Eine Katalyse durch heterogene Palladiumspezies erscheint unwahrscheinlich in Anbetracht der sehr unterschiedlichen katalytischen Ergebnisse verschiedenster homogener Palladium(II)-NHC-Komplexe.^[5c]

Als Nächstes beschlossen wir, eine Reihe klassischer Oxidationsmittel zu testen, von denen bekannt ist, dass sie Bromid rasch unter sauren Bedingungen oxidieren. Wie vermutet führten sowohl HAuCl_4 , KMnO_4 , H_2O_2 und Pb(OAc)_4 als auch F^+ -Verbindungen zur Bildung der erwarteten Produkte. Selectfluor^[10b] lieferte vergleichbare Ergebnisse wie $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Oxidationsmittel mit einem niedrigeren Redoxpotential als Brom/Bromid, die jedoch Palladium(0) oxidieren können ($\text{Cu(OAc)}_2 + \text{O}_2$, NaVO_3 , Ag(OTFA) , Tetrachlor-1,4-Benzochinon), erwiesen sich hingegen als vollkommen inaktiv!

Peroxodisulfat und Polyhalogenide^[16] sind bekannt dafür, mit Alkanen und Trifluoressigsäure über radikalische Reaktionsmechanismen zu reagieren.^[16,17] Um auszuschließen, dass Kohlenstoffradikale im Laufe der Reaktion involviert sind, gaben wir die Radikaltransferreagentien CBrCl_3 und CCl_4 in großem Überschuss zu (4.2 μmol Katalysator, 210 μmol CX_4 , 210 μmol $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 1 bar Propan, 2.5 mL HOTFA, 60°C, 17 h). Jedoch konnten wir weder eine nennenswerte Bildung von Chlor- oder Brompropan noch von Chloroform feststellen (CCl_4 : TON = 16; CCl_3Br : TON = 9), wie es in der Literatur für Radikalmechanismen unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen berichtet wurde.^[18] Da auch molekularer Sauerstoff keinen Einfluss auf die Reaktion hat, ist davon auszugehen, dass Radikale keine wichtige Rolle im Laufe der Reaktion spielen.

Somit testeten wir in Anlehnung an Arbeiten von Hirao und Mitarbeitern,^[19] welche zeigten, dass Vanadiumsalze die aerobe Oxidation von Bromid unter sauren Bedingungen katalysieren, die Oxidation von Propan in Anwesenheit von NaVO_3 und molekularem Sauerstoff. Wie erwartet bildete sich Isopropyltrifluoressigester (90°C, 25 mL HOTFA,

84 μmol $\mathbf{1_Br_2}$, 840 μmol NaVO_3 , 17 h, 6 bar Propan, 4 bar O_2 : TON=3). Auch die Verwendung ähnlicher Vanadiumoxoverbindungen wie NH_4VO_3 oder $\text{VO}(\text{OAc})_2$ führte zu einer vergleichbaren katalytischen Aktivität. Die Regio- und Chemo-selektivität entsprach weitestgehend der, welche wir mit den Oxidationsmitteln $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und Selectfluor erhalten hatten (Abbildung 1). Zusätzlich beobachteten wir die Bildung von Spuren an Methyl- und Ethyltrifluoressigester und Isopropylbromid. Im Laufe des Oxidationsprozesses durch Sauerstoff sollte sich formal ein Äquivalent Wasser bilden. Wie bereits beschrieben, führt die Anwesenheit geringer Mengen an Wasser aber zu einer Inhibierung der katalytischen C-H-Aktivierung. Konsequenterweise untersuchten wir deshalb den Effekt der Beimischung von Trifluoressigsäureanhydrid zum Reaktionsmedium (21 mL TFA_2O + 4 mL TFA_2O). Wie erwartet stellten wir eine deutliche Steigerung der Ausbeute an Alkylester fest (90 °C: TON=10, 100 °C: TON=12). Da wir am Ende der Reaktion lediglich Spuren von CO_2 detektierten, können wir davon ausgehen, dass die radikalische Zersetzung von HOTFA keine Rolle spielt. Bei weiteren Versuchen stellten wir fest, dass die Aktivität des katalytischen Systems auch bei niedrigeren Katalysatorbeladungen erhalten bleibt. TONs von über 60 demonstrierten eine hohe Katalysatorlebensdauer (Abbildung 2). Die Reaktion verläuft auch eindeutig katalytisch bezüglich des Co-

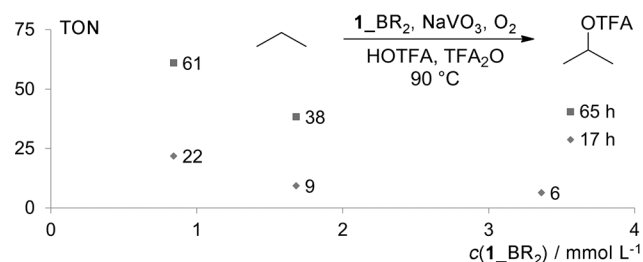


Abbildung 2. Variation der Konzentration des Katalysators $\mathbf{1_Br_2}$ und der Reaktionszeit. 21 mL HOTFA + 4 mL TFA_2O , 168 μmol NaVO_3 , 6 bar Propan, 4 bar Sauerstoff, 90 °C.

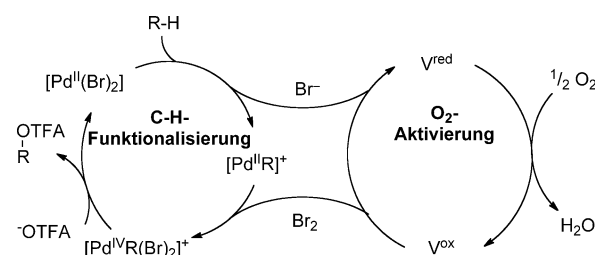
katalysators NaVO_3 (TON=8). Selbst nach 65 h Reaktionsdauer stellten wir eine hohe katalytische Aktivität fest, solange nicht sämtlicher Sauerstoff im Autoklaven aufgebraucht war oder sich zu viel Wasser in der Reaktionsmischung angesammelt hatte.

In Einklang mit Berichten in der Fachliteratur^[19a] beobachteten wir eine blau gefärbte, paramagnetische Reaktionsmischung sobald sämtlicher Sauerstoff aufgebraucht war. Diese blaue Farbe, welche an Luft rasch verschwindet, ist ein Hinweis auf eine reduzierte Vanadium(III)- oder Vanadium(IV)-Verbindung.^[19a]

Um sicherzustellen, dass in Anwesenheit von Vanadium und Sauerstoff der gleiche C-H-Aktivierungsmechanismus wie im Fall der Oxidationsmittel $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder Selectfluor vorliegt, untersuchten wir die Aktivität verschiedener Katalysatoren und von KBr in Anwesenheit von NaVO_3 . Wir fanden weder für den Platinkomplex $\mathbf{P}^{\text{II}}\mathbf{1_Br_2}$, den Palladiumtrifluoroacetat-Komplex $\mathbf{1_}(\text{OTFA})_2$, Palladium(II)-acetat, Palladium(II)-bromid oder auch ohne die Zugabe

eines Palladiumkatalysators eine nennenswerte katalytische Aktivität. In Anwesenheit von KBr (84 μmol KBr: TON=1; 84 μmol $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ + 0.17 mmol KBr: TON=1) stellten wir eine geringfügige Hintergrundreaktion fest, welche wir auf Vanadiumkatalyse und/oder einen radikalischen Reaktionsmechanismus zurückführen. Offensichtlich ist die gleichzeitige Anwesenheit eines Palladiumkatalysators mit einem Bis-(NHC)-Liganden, einer Halogenidquelle und einer Vanadiumverbindung zwingend notwendig für eine effiziente Reaktion.

Deshalb schlagen wir in Anbetracht unserer Ergebnisse vor, dass der Palladiumkatalysator die C-H-Funktionalisierung vermittelt, während der Vanadiumkatalysator die Sauerstoffaktivierung bewirkt (Schema 3). Die beiden Redoxzyklen sind durch das Bromid/Brom-Redoxpaar verbunden, das den Oxidationsschritt der Alkanfunktionalisierung vermittelt.



Schema 3. Vorgeschlagene Redoxzyklen.

Verschiedenste Aspekte des vorgeschlagenen Mechanismus in der Reaktion mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ wurden im Folgenden überprüft. Wir stellten fest, dass die Reaktion innerhalb der ersten 15 h (ca. 50 % Ausbeute bezüglich des Oxidationsmittels) einer pseudo-linearen Kinetik folgt. Hierbei fanden wir weder eine Induktionsperiode noch Anzeichen einer Zersetzung des Katalysators. Bemerkenswerterweise lief die Reaktion mit der ursprünglichen Reaktionsgeschwindigkeit weiter, wenn nach 23 h weiteres Oxidationsmittel zugegeben wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt eine Abhängigkeit erster Ordnung bezüglich der Katalysator- und der Substratkonzentration.^[20] Die Reaktionsbarriere der gesamten Reaktion wurde nach der Methode von Arrhenius abgeschätzt. Gemäß unseren Messungen beträgt die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes $(29.0 \pm 1.6) \text{ kcal mol}^{-1}$. Dieser Betrag ist in sehr guter Übereinstimmung mit Werten für eng verwandte Reaktionen.^[13a] Über die Bestimmung des Isotopeneffektes (IE) der Gesamtreaktion konnten weitere Rückschlüsse auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gezogen werden.^[20] Wir fanden einen primären Isotopeneffekt von 3.4 ± 0.8 . Dieser Wert bestätigt nicht nur, dass der C-H-Bindungsbruch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, sondern ist ebenfalls in sehr gutem Einklang mit Berichten in der Fachliteratur. So wurde für die Carbonylierung von Cyclohexan unter Palladiumkatalyse in Trifluoressigsäure ein IE von 3.2 gemessen.^[21] Auch unsere DFT-Rechnungen liefern einen Wert in der gleichen Größenordnung (IE=3.9).

Zusammenfassend haben wir den Mechanismus der Palladium-Bis(NHC)-katalysierten Propanfunktionalisierung im

Detail untersucht. Vermutlich verläuft der katalytische Zyklus über Palladiumintermediate der Oxidationsstufe + IV. Wir fanden keine Anzeichen dafür, dass radikalische Reaktionsmechanismen oder heterogene Spezies eine Rolle spielen. Wir konnten zeigen, dass die palladiumkatalysierte C-H-Aktivierung mittels eines Bromid/Brom-Redoxpaars mit einem auf NaVO_3 basierenden, aeroben Cooxidationsprotokoll gekoppelt werden kann. Somit präsentieren wir ein vielversprechendes und neuartiges aerobes Cooxidationskonzept für katalytische Reaktionen mit Palladium in höheren Oxidationsstufen (+ III, + IV).

Eingegangen am 4. November 2013,
veränderte Fassung am 2. Dezember 2013
Online veröffentlicht am 31. Januar 2014

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Palladium ·
Reaktionsmechanismen · Sauerstoff · Vanadium

- [1] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 154–162.
- [2] a) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 987–1007; b) J. R. Webb, T. Bolaño, T. B. Gunnoe, *ChemSusChem* **2011**, 4, 37–49; c) E. G. Chepaikin, *Russ. Chem. Rev.* **2011**, 80, 363–396; d) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, 417, 507–514; e) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10276–10297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10096–10115.
- [3] M. Muehlhofer, T. Strassner, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1817–1819; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1745–1747.
- [4] B. G. Hashiguchi, S. M. Bischof, M. M. Konnick, R. A. Periana, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 885–898.
- [5] a) S. Ahrens, A. Zeller, M. Taige, T. Strassner, *Organometallics* **2006**, 25, 5409–5415; b) T. Strassner, M. Muehlhofer, A. Zeller, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1418–1424; c) D. Munz, A. Poethig, A. Tronnier, T. Strassner, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 7297–7304; d) D. Meyer, M. A. Taige, A. Zeller, K. Hohlfeld, S. Ahrens, T. Strassner, *Organometallics* **2009**, 28, 2142–2149; e) S. Ahrens, T. Strassner, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4789–4796.
- [6] a) X.-F. Hou, Y.-N. Wang, I. Göttker-Schnetmann, *Organometallics* **2011**, 30, 6053–6056; b) M. Golombok, T. Nijbacker, M. Raimondi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 6001–6005.
- [7] a) C. S. Yeung, V. M. Dong, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1215–1292; b) L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1315–1345; c) F. Glorius, J. Wencel-Delord, T. Droge, F. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4740–4761; d) T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1147–1169; e) J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1761–1779.
- [8] a) A. N. Campbell, S. S. Stahl, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 851–863; b) L. Boisvert, K. I. Goldberg, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 899–910.
- [9] A. E. Shilov, G. B. Shulpin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2879–2932.
- [10] a) L. M. Xu, B. J. Li, Z. Yang, Z. J. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 712–733; b) K. M. Engle, T. S. Mei, X. Wang, J. Q. Yu, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1514–1528; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1478–1491; c) D. C. Powers, T. Ritter, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 840–850.
- [11] a) Z. Z. Shi, C. Zhang, C. H. Tang, N. Jiao, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3381–3430; b) B. V. Popp, S. S. Stahl, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, 22, 149–189; c) M. Zhou, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1875–1884; d) K. J. Stowers, A. Kubota, M. S. Sanford, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 3192–3195.
- [12] a) A. N. Vedernikov, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 803–813; b) J. R. Khusnutdinova, N. P. Rath, L. M. Mirica, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7303–7305; c) F. Z. Tang, Y. Zhang, N. P. Rath, L. M. Mirica, *Organometallics* **2012**, 31, 6690–6696; d) J. R. Khusnutdinova, F. R. Qu, Y. Zhang, N. P. Rath, L. M. Mirica, *Organometallics* **2012**, 31, 4627–4630; e) J. R. Khusnutdinova, N. P. Rath, L. M. Mirica, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2414–2422; f) G. J. Chuang, W. K. Wang, E. Lee, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1760–1762; g) P. L. Alsters, H. T. Teunissen, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1993**, 12, 4691–4696.
- [13] a) D. Balcells, E. Clot, O. Eisenstein, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 749–823; b) Y. Boutadla, D. L. Davies, S. A. Macgregor, A. I. Poblador-Bahamonde, *Dalton Trans.* **2009**, 5820–5831.
- [14] D. Munz, D. Meyer, T. Strassner, *Organometallics* **2013**, 32, 3469–3480.
- [15] a) D. Meyer, Dissertation, TU Dresden, **2011**; b) D. Meyer, S. Ahrens, T. Strassner, *Organometallics* **2010**, 29, 3392–3396; c) A. S. McCall, H. Wang, J. M. Desper, S. Kraft, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1832–1848; d) S. S. Subramaniam, L. M. Slaughter, *Dalton Trans.* **2009**, 6930–6933; e) S. N. Sluijter, S. Warsink, M. Lutz, C. J. Elsevier, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 7365–7372.
- [16] I. Akhrem, A. Orlinikov, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2037–2079.
- [17] a) M. V. Kirillova, A. M. Kirillov, A. J. L. Pombeiro, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9485–9493; b) M. Zerella, S. Mukhopadhyay, A. T. Bell, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3193–3196; c) A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1551–1594.
- [18] M. V. Kirillova, M. L. Kuznetsov, P. M. Reis, J. A. da Silva, J. J. da Silva, A. J. Pombeiro, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10531–10545.
- [19] a) K. Kikushima, T. Moriuchi, T. Hirao, *Tetrahedron* **2010**, 66, 6906–6911; b) K. Kikushima, T. Moriuchi, T. Hirao, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 340–342; c) T. Moriuchi, K. Kikushima, T. Kajikawa, T. Hirao, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 7385–7387; d) K. Kikushima, T. Moriuchi, T. Hirao, *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 1213–1216.
- [20] Aufgrund der hohen Löslichkeit des gasförmigen Propan in HOTFA wurden die Experimente zur Bestimmung der Reaktionsordnung statt mit Propan mit dem Modellsubstrat Cyclohexan durchgeführt.
- [21] K. Nakata, T. Miyata, T. Jintoku, A. Kitani, Y. Taniguchi, K. Takaki, Y. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 3755–3759.