

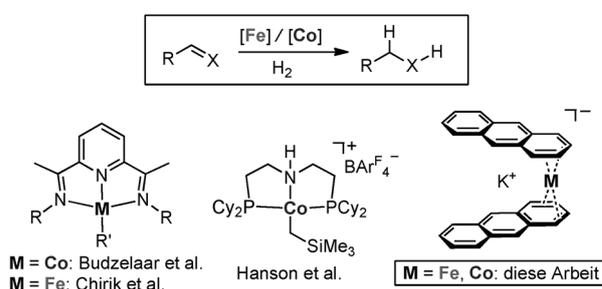
Heteroatom-freie Arencobalt- und Areneisen-Katalysatoren für Hydrierungen

Dominik Gärtner, Alice Welther, Babak Rezaei Rad, Robert Wolf* und Axel Jacobi von Wangelin*

Abstract: 75 Jahre nach der Entdeckung der Hydroformylierung erleben Cobalt-Katalysatoren eine Renaissance in Hydrierungen. Wir haben Arenmetallate untersucht, in denen die niedervalente Metallspezies nicht durch Heteroatom-Liganden, sondern durch einfache π -Kohlenwasserstoffe stabilisiert ist. Kaliumbis(anthracen)cobaltat **1** und -ferrat **2** sind synthetische Vorstufen für quasi-„nackte“ anionische Metallspezies. Eine Aggregation wird durch (labile) Koordination der in Hydrierungen vorhandenen π -Akzeptoren (Olefine, Arene, Carbonylverbindungen) effektiv unterdrückt. Kinetische Studien, NMR-Spektroskopie und Vergiftungsexperimente in Alkenhydrierungen bestätigen die Bildung eines homogenen Katalysators aus **1**, der durch Ligandenaustausch gebildet und durch Koordination an Alkene stabilisiert wird. Das zugrundeliegende Katalysatorkonzept ist komplementär zur Verwendung von Komplexen mit Heteroatom-Donorliganden in reduktiven Prozessen.

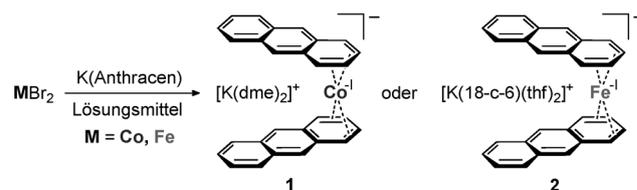
Katalytische Hydrierungen gehören zu den wichtigsten Prozessen der Rohstoffumwandlung und Synthese von Feinchemikalien und Wirkstoffen.^[1] Edelmetall-Katalysatoren zeigen die größte Anwendungsbreite und Toleranz funktioneller Gruppen.^[2] Strikte ökonomische und ökologische Kriterien motivieren zunehmend die Entwicklung moderner nachhaltiger Prozesse wie zum Beispiel effiziente Hydrierungen mit Nicht-Edelmetall-Katalysatoren. Große Fortschritte wurden kürzlich in milden Hydrierungen von Olefinen und Carbonylverbindungen mit Metall-Katalysatoren der ersten Übergangsperiode erzielt.^[3] Eisen-katalysierte Hydrierungen waren bislang nur in großtechnischen Prozessen von Bedeutung (Haber-Bosch, „gas-to-liquid“).^[4] Viele frühe Arbeiten zu Cobalt-katalysierten Hydroformylierungen beinhalteten auch Untersuchungen von Hydrierreaktionen.^[5] Die hohe Aktivität definierter Eisen- und Cobalt-Katalysatoren mit speziellen Liganden wurde jedoch erst in jüngster Zeit dokumentiert.^[6] Budzelaar et al. verwendeten Cobalt-Katalysatoren mit redoxaktiven Bis(imino)pyridin-Liganden für Olefin-Hydrierungen.^[6b,c] Ein PNP-Chelatligand wurde von Hanson et al. zur Stabilisierung eines Cobalt-Katalysators mit 15 Valenzelektronen verwendet, der nach Aktivie-

rung mit Brookharts Säure die Hydrierung von Alkenen, Ketonen und Iminen ermöglichte.^[7] Cobalt-katalysierte Hydrierungen von Styrolen stellten auch Chirik et al. vor.^[8] Dieselbe Gruppe berichtete über die hohe Aktivität von Bis(imino)pyridin- und Bis(arylimidazol-2-yliden)pyridin-Eisen- und Cobalt-Katalysatoren mit zwei labilen N_2 -Liganden (Schema 1).^[9] In unseren Arbeiten wollten wir das Potenzial



Schema 1. Eisen/Cobalt-Hydrierkatalysatoren mit ungerader Elektronenzahl.

labiler Aren-Liganden in Kaliumbis(anthracen)cobaltat **1** und -ferrat **2** zur Freisetzung quasi-„nackter“ anionischer Metallkomplexe untersuchen (Schema 2).^[10,11] Im Unterschied zu vielen Reaktionen, wo dies eine schnelle Katalysatoraggregation und -desaktivierung zur Folge hätte, kann



Schema 2. Synthese der Bis(anthracen)metallate(-I) **1** und **2**.^[14]

der große Überschuss an π -aciden Liganden in Hydrierreaktionen (von ungesättigten Molekülen wie Alkenen, Aenen und Carbonylverbindungen) einen schnellen Ligandenaustausch zwischen π -Liganden ermöglichen und dadurch eine hohe Katalysatoraktivität in homogener Phase garantieren.^[12] Hier testen wir dieses Katalysatorkonzept erstmalig in Hydrierreaktionen.^[13,14]

Zu Beginn untersuchten wir die Hydrierung von Styrolen unter milden Bedingungen (1 bar H_2 , 20°C, Tabelle 1), die in Gegenwart anionischer redoxaktiver Katalysatoren zu konkurrierender Polymerisation neigen.^[15,16] Cobaltat **1** erwies

[*] M. Sc. D. Gärtner, Dr. A. Welther, Dr. B. R. Rad, Prof. Dr. R. Wolf, Prof. Dr. A. Jacobi von Wangelin
Fakultät für Chemie, Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: robert.wolf@ur.de
axel.jacobi@ur.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201308967> zu finden.

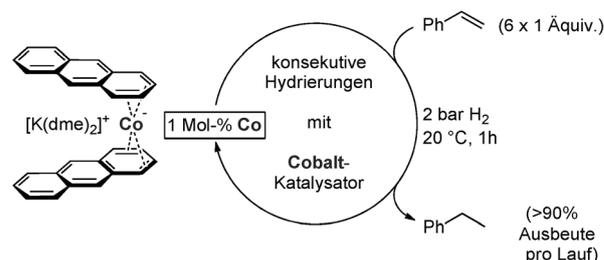
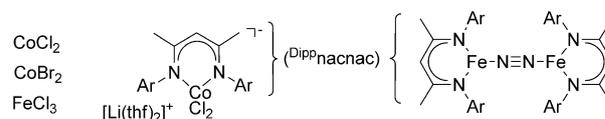
Tabelle 1: Hydrierungen von Alkenen, Alkinen und Aromaten.

Nr.	Olefin	R	Ausbeute [%]	
			Kat. 1	Kat. 2
1		H	95 (89) ^[a]	89
2		4-OMe	98	100 ^[b]
3		4-F	100	100
4		4-NH ₂	27	0
5		4-CO ₂ Me	89	2
6		2-OMe	95	50
7		2-CF ₃	100	75 ^[c]
8		2-Cl (2-Br)	0 (0)	0 (0)
9		3-Me	96	27
10		2-Me	100 ^[d]	–
11		4-Me	100 ^[d]	–
12		H	100 ^[d]	–
13		OMe	97 ^[d]	58
14		OAc	69	–
15		Me	100 ^[b]	–
16		Ph	100 ^[e]	–
17		Me	100 ^[b]	–
18		Ph	100 ^[b]	–
19		CO ₂ Et	76 ^[e]	–
20		Me	99 ^[e]	–
21		CO ₂ Et	86 ^[e]	–
22		n = 4	88 ^[e,f]	73 ^[e,f]
23		n = 8	92 ^[e,f]	72 ^[e,f]
24			92 ^[e]	–
25			89 ^[b]	–
26			100 ^[b]	–
27			60 ^[e,g]	–
28			78 (d.r. 1:1) ^[e]	–
29			63 ^[e,h]	–
30		H	99 ^[e] (2:1) ^[i]	–
31		Cl	0 ^[e]	–
32			79 ^[e]	< 5 ^[e]
33			99 ^[e,j]	< 5 ^[e,k]

[a] Mit 150 Äquiv. Hg/[Co]. [b] 60 °C, 2 bar, 24 h. [c] 2 Mol-% Kat. [d] 2 bar. [e] 5 Mol-% Kat., 60 °C, 10 bar, 24 h. [f] < 8 % 2-Alken. [g] 80 °C. [h] 1-Menthen. [i] 9,10-Dihydro-/1,2,3,4-Tetrahydroanthracen. [j] Bibenzyl. [k] (E)-Stilben.

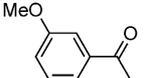
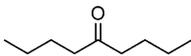
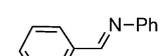
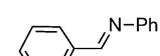
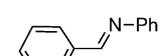
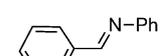
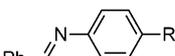
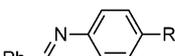
sich als wesentlich reaktiver als das verwandte Ferrat **2**, was wahrscheinlich Folge der größeren Oxidationsneigung von **2** ist, die zur Dissoziation des Anthracenyl-Anions durch Ligandenaustausch führen kann.^[10c] Mit Katalysator **1** wurden

exzellente Ausbeuten in Hydrierungen von Styrolen und Alkenen bei 1–10 bar H₂-Druck erzielt. Polymerisation trat nur sehr geringfügig auf (< 5 %). Arylhalogenide (Br, Cl) oxidierten den Katalysator wie in Kreuzkupplungen.^[13,17] Die Anfangsgeschwindigkeiten der Hydrierung diverser *para*-substituierter Styrole (F, H, Me, OMe) zeigten keinen signifikanten elektronischen Einfluss. Isomerisierung der Alkene wurde weitgehend unterdrückt (Nr. 22, 23, 28);^[18] trisubstituierte Alkene reagierten nur langsam (Nr. 27, 29). Anthracen wurde zu 9,10-Dihydroanthracen und 1,2,3,4-Tetrahydroanthracen hydriert (2:1, Nr. 30). Der Komplex [K(18-Krone-6)][Co(C₁₄H₁₀)₂]^[10] mit anderem Gegenion lieferte identische Ausbeuten mit mehreren Styrolen. Die unterschiedliche Aktivität von **1** und **2** äußerte sich auch in der Hydrierung von 1,2-Diphenylacetylen. Mit Cobaltat **1** wurde quantitativ Bibenzyl gebildet (10 bar H₂, 60 °C), während **2** nur geringe Umsätze zu (Z)-Stilben katalysierte.^[16b] Trotz der Gegenwart anionischer Katalysatorspezies erwiesen sich die Reaktionen als chemoselektiv, die die C-O-Bindung von Estern und aktivierten Ethern tolerierten (Nr. 5, 14, 19, 21, 32). Das hier entwickelte Protokoll erfordert keine Katalysatorbildung, Aktivierung oder Ligandenzugabe.^[6,7,9] Die Standardbedingungen ermöglichen konsekutive Hydrierungen mit **1** durch Zugabe weiterer Äquivalente Styrol nach jedem Lauf (6 × 1 Äquiv., siehe Schema 3). Die höher valenten Komplexe FeCl₃, CoCl₂, CoBr₂, [Li(thf)₂][Co(DiPPnacnac)Cl₂]^[19] und [Fe₂(μ-N₂)(DiPPnacnac)₂]^[20] waren inaktiv bei 2 bar H₂ (Schema 4).


Schema 3. Aufeinanderfolgende Hydrierungen mit dem Präkatalysator **1**.

Schema 4. Inaktive Präkatalysatoren. Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ (Dipp).

Der Einsatz des anionischen Katalysators **1** in Hydrierungen von elektrophilen Carbonylverbindungen kann prinzipiell auch zum Auftreten unerwünschter nukleophiler Additionen oder Oligomerisierungen führen. Erfreulicherweise zeigte **1** exzellente Selektivität in der Hydrierung diverser aliphatischer und aromatischer Ketone und Imine bei 10 bar H₂ und 60 °C (Tabelle 2). Pinakol-Produkte wurden nicht beobachtet. Die hohe Chemoselektivität des Cobalt-Katalysators **1** liegt in der geringen Nukleophilie begründet. Es

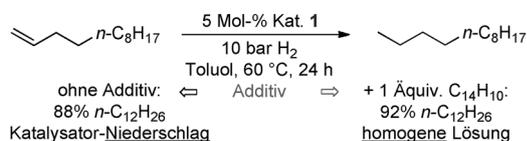
Tabelle 2: Hydrierungen von Ketonen und Iminen mit Cobaltat **1**.^[a]

Nr.	Carbonylverbindung	Ausbeute [%]	
1		88	
2		71	
3		R = Me	99
4		R = Bn	96 (36, ^[b] 14 ^[c])
5			100
6		R = H	96
7		R = 2-Me	98
8		R = 3-Me	100
9		R = 4-OMe	100
10		R = CO ₂ Et	79 ^[d]
11		R = Br	0

[a] Standardbedingungen: 0.5 mmol Substrat in 2 mL Toluol; Ausbeuten bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. [b] RT. [c] 2 bar H₂. [d] 7.5 Mol-% **1**, 70 °C.

findet keine direkte Reaktion mit Styrolen und elektrophileren Zimtethern, Ketonen und Iminen statt. Aldehyde gehen allerdings Oligomerisierungs- und Kondensationsreaktionen ein.

Bei visueller Verfolgung der Olefinhydrierungen wurde keine Abscheidung des Katalysators oder Farbänderung beobachtet. Der Verlust der π -Akzeptor-Funktion nach vollständiger Hydrierung von 1-Dodecen (und 2% Anthracen aus dem Präkatalysator) führten jedoch zu Katalysatorniederschlag. Unter gleichen Bedingungen blieb die Reaktion bei vorheriger Zugabe von stöchiometrischen Mengen Anthracen jedoch homogen, da Anthracen nur langsam umgesetzt wurde (Schema 5). Diese Beobachtung stützt die An-

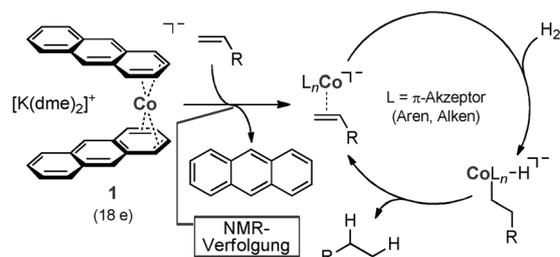


Schema 5. Hydrierung in Gegenwart von Anthracen.

nahme, dass auch andere π -Akzeptoren als Anthracen die reaktive niedervalente homogene Metallspezies stabilisieren.^[10–12]

Eine eindeutige Unterscheidung zwischen homogener und heterogener Katalysatorspezies ist kompliziert,^[21] doch scheinen unsere Beobachtungen einen homogenen Mechanismus zu befürworten. Experimente zur Quecksilber-Vergiftung (Zugabe von 150 Äquiv. Hg pro [Co] zu Reaktions-

beginn bzw. bei 25% Umsatz) zeigten keine Aktivitätseinbußen (Tabelle 1, Nr. 1, und Abbildung S4). Die Homogenität des Katalysators wurde auch durch Reaktionen in Gegenwart von Dibenzo[*a,e*]cyclooctatetraen (dct) unterstrichen.^[22] Dct bindet selektiv homogene Metallspezies aufgrund seiner starren Wannenform und guten π -Akzeptoreigenschaften und wird nicht hydriert. Vollständige Inhibition von **1** wurde nach Zugabe von 2 Äquiv. dct pro [Co] bei 20% Umsatz in Styrolhydrierungen beobachtet (Abbildung S1). Wir postulieren einen Mechanismus, der mit der Substitution des Anthracens durch ein π -Akzeptor-Substrat beginnt (Schema 6). Ähnliche stöchiometrische Reaktionen



Schema 6. Mechanismsvorschlag für **1**-katalysierte Olefinhydrierungen. Der aktive Katalysator wird durch Ligandenaustausch gebildet und durch π -Koordination mit dem Substrat stabilisiert.

wurden bereits für Cyclooctadien und Butadien berichtet.^[10] Umsatzkurven (GC-FID) dokumentieren, dass das anfänglich verdrängte Anthracen erst nach vollständigem Verschwinden des reaktiven Substrats (Styrol) hydriert wird (Abbildung 1). Quantitative Analyse der frühen Reaktions-

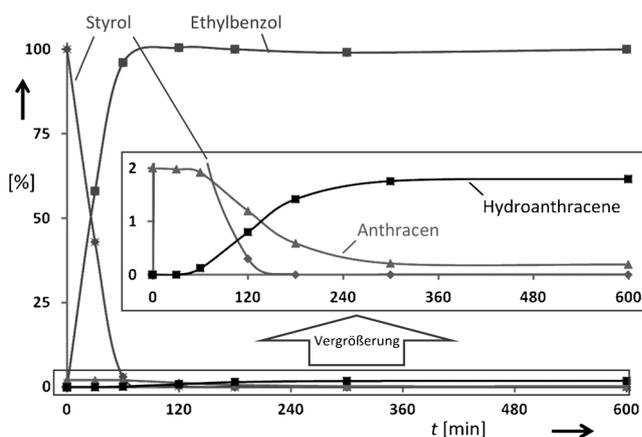
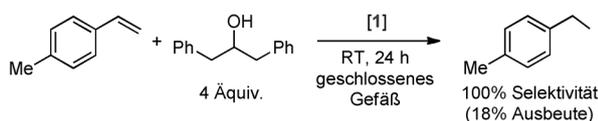


Abbildung 1. Ligandenaustausch und nachfolgende Ligandhydrierung.

phase (< 20 min) zeigte weder eine Induktionsperiode noch eine sigmoidale Kurvenform (Abbildung S2), die beide charakteristisch für eine Nanocluster- und darauffolgende Partikelbildung sind (Abbildung S2).^[21a]

Eine Verfolgung der Reaktion von **1** mit 20 Äquiv. Styrol mittels ¹H-NMR-Spektroskopie enthüllte, dass Anthracen schnell durch Styrol verdrängt wird (Abbildung S3). Eine direkte Reaktion zwischen **1** und H₂ in Abwesenheit von

Styrol (oder Alkenen) wurde unter diesen Bedingungen nicht beobachtet. Die Aktivierung von H_2 am Katalysator und nachfolgende Alkeninsertion am Hydridocobaltat liefern ein Alkylcobalt(I)-Hydrid.^[23] Die Substitution des Hydrierprodukts erfolgt durch Koordination eines weiteren Olefins. Die katalytischen Intermediate sind offensichtlich durch die in großem Überschuss vorliegenden π -Akzeptoren stabilisiert (Arene, Olefine). Cobalt-katalysierte Hydrierungen von Styrol oder 1,3-Diphenylaceton lieferten nach anschließender Aufarbeitung mit D_2O keine deuterierten Produkte (1H -, 2H -NMR). Eine Reaktion von Styrol in einer D_2 -Atmosphäre (2 bar) ergab α,β -[D_2]-Ethylbenzol. Beim Versetzen von **1** mit Alkoholen (Ethanol, 1,3-Diphenylpropan-2-ol) bei Raumtemperatur fand Katalysatoroxidation unter Farbänderung (von Dunkelrot nach Dunkelgrün), Entwicklung von Wasserstoff und Bildung einer anderen katalytisch aktiven Spezies statt.^[24] Eine Transferhydrierung zwischen 1,3-Diphenylpropan-2-ol (4 Äquiv.) und 4-Methylstyrol in Gegenwart von **1** lieferte 1-Ethyl-4-methylbenzol mit 100% Selektivität (18% Ausbeute) in Abwesenheit einer Wasserstoffatmosphäre (Schema 7). NMR-Studien belegten den Austausch



Schema 7. Ergebnis einer Transferhydrierung mit sekundärem Alkohol.

des Anthracenliganden durch Ketone in der Koordinationssphäre von **1** (Abbildung S5). Eine direkte Reaktion von Diphenylaceton und äquimolaren Mengen **1** fand nicht statt. Wir postulieren daher ebenfalls einen Start der katalytischen Ketonhydrierung durch das Cobaltat **1**, jedoch das Vorliegen eines Cobalt(I)-Katalysators bei höheren Temperaturen und Wasserstoffdrücken nach dem ersten Umlauf.^[24,25]

In dieser Arbeit wurden erstmalig homoleptische Aren-Komplexe in katalytischen Hydrierungen eingesetzt. Die Katalysatoren **1** und **2** sind einfach zugänglich durch Reduktion von Metallhalogeniden mit Kalium-Anthracen.^[10] Insbesondere Bis(anthracen)cobaltat **1** ist hochaktiv in Hydrierungen von Alkenen, Ketonen und Iminen (1–5 Mol-% Kat., 1–10 bar H_2 , 20–60 °C). Es werden ähnliche Aktivitäten wie mit Hansons ternärem PNP-Ligand/Co/HB(Ar^F)₄-Katalysatorsystem^[7] erzielt, aber ohne dass komplexe Liganden oder Additive (Brookharts Säure) notwendig sind. Die Olefinhydrierungen mit **1** werden durch Dissoziation von Anthracen initiiert und setzen eine aktive Spezies frei, die homogen und stabil ist in Gegenwart geeigneter π -Akzeptoren. Aufeinanderfolgende Reaktionen wurden ohne Verlust an Katalysatoraktivität durchgeführt. Gegenwärtige Untersuchungen beinhalten die spektroskopische Charakterisierung der beteiligten Cobalt-Spezies mit labilen π -Akzeptor-Liganden sowie die Anwendung dieses neuartigen Katalysatorkonzepts in anderen Reaktionen mit Alkenen, Carbonylverbindungen und Arenen einschließlich der untersuchten Transferhydrierung.^[26]

Experimentelles

Repräsentative Vorschrift für die Hydrierung von Styrolen: In einer mit Argon gespülten Handschuhbox wurde ein trockenes Reaktionsgefäß (5 mL) mit Schraubkappe und PTFE-Septum mit einem magnetischen Rührstab und einer Lösung von Katalysator **1** (0.005 mmol, 3.2 mg) und 2-Methoxy-6-vinylnaphthalin (0.5 mmol, 92.1 mg) in Toluol (2 mL) beladen. Das Gefäß wurde in einen Hochdruckreaktor (Parr Instr.) eingebracht und das Septum mit einer kurzen Nadel (Braun) angestoßen. Der Reaktor wurde verschlossen, aus der Handschuhbox geschleust, auf einem Magnetrührer platziert und kurz mit Wasserstoff gespült. Nach 3 h bei Raumtemperatur und unter einer Wasserstoffatmosphäre (2 bar) wurde der Überdruck vorsichtig entlassen, das Reaktionsgefäß entnommen und die Reaktionsmischung mit gesättigter wässriger $NaHCO_3$ (1 mL) versetzt. Die Mischung wurde extrahiert (Diethylether) und die organischen Phasen getrocknet (Na_2SO_4). Quantitative GC-FID-Analyse erfolgte mit *n*-Pentadecan als internem Standard. Präparative Aufarbeitung erfolgte durch Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum und Säulenchromatographie des Rückstands (SiO_2 , Pentan/Ethylacetat). 2-Methoxy-6-ethylnaphthalin: 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.63 (m, 3H), 7.56 (s, 1H), 7.32 (m, 1H), 7.10 (m, 2H), 3.91 (s, 3H), 2.78 (q, 7.6 Hz, 2H), 1.31 ppm (t, 7.6 Hz, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 157.1, 139.47, 132.9, 129.2, 128.9, 127.6, 126.7, 125.4, 118.6, 105.7, 55.3, 28.8, 15.6 ppm. MS (EI, 70 eV, *m/z*): 186 [M^+].

Repräsentative Vorschrift für die Hydrierung von Ketonen/ Iminen: In einer mit Argon gespülten Handschuhbox wurde ein trockenes Reaktionsgefäß (5 mL) mit Schraubkappe und PTFE-Septum mit einem magnetischen Rührstab und einer Lösung von Katalysator **1** (15.1 mg, 0.025 mmol) und 1-Phenylpropan-2-on (67.1 mg, 0.5 mmol) in Toluol (2 mL) beladen. Das Gefäß wurde in einen Hochdruckreaktor (Parr Instr.) eingebracht und das Septum mit einer kurzen Nadel (Braun) angestoßen. Der Reaktor wurde verschlossen, aus der Handschuhbox geschleust, auf einem Magnetrührer platziert und kurz mit Wasserstoff gespült. Nach 20 h bei 60 °C und unter einer Wasserstoffatmosphäre (10 bar) wurde der Überdruck vorsichtig entlassen, das Reaktionsgefäß entnommen und die Reaktion mit gesättigter wässriger $NaHCO_3$ (1 mL) versetzt. Die Mischung wurde extrahiert (Diethylether) und die organischen Phasen getrocknet (Na_2SO_4). Quantitative GC-FID-Analyse erfolgte mit *n*-Pentadecan als internem Standard. Präparative Aufarbeitung erfolgte durch Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum und Säulenchromatographie des Rückstands (SiO_2 , Pentan/Ethylacetat). 1-Phenylpropan-2-ol: 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.33–7.19 (m, 4H), 4.00 (m, 1H), 2.80–2.64 (m, 2H), 1.70 (m, 1H), 1.23 ppm (d, 6.1 Hz, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 138.6, 129.4, 128.6, 126.5, 68.9, 45.8, 22.8 ppm. MS (EI, 70 eV, *m/z*): 121 [$M-O$]⁺.

Eingegangen am 14. Oktober 2013

Online veröffentlicht am 24. Februar 2014

Stichwörter: Arenkomplexe · Cobalt · Eisen · Homogene Katalyse · Hydrierungen

[1] a) *Catalytic Hydrogenation* (Hrsg.: L. Cerveny), Elsevier, Amsterdam, **1986**; b) *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation* (Hrsg.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.

[2] a) P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press, New York, **1967**; b) A. Molnár, A. Sárkány, M. Varga, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *173*, 185; c) H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 446.

[3] a) *Catalysis without Precious Metals* (Hrsg.: R. M. Bullock), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; b) M. S. Holzwarth, B. Plietker, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1650; c) K. Junge, K. Schröder, M.

- Beller, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4849; d) R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2282.
- [4] a) G. Ertl, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1980**, *21*, 201; b) G. P. van der Laan, A. A. C. M. Beenackers, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, *41*, 255.
- [5] a) L. H. Slauch, R. D. Mullineaux, US Patent 3239569, **1966**; b) J. L. van Winkle, R. C. Morris, R. F. Mason, US Patent 3420898, **1969**; c) G. F. Pregaglia, A. Andreetta, G. F. Ferrari, R. Ugo, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 387; d) G. F. Ferrari, A. Andreetta, G. F. Pregaglia, R. Ugo, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, 209; e) H. M. Feder, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7186.
- [6] Ausgewählte Beispiele: a) M. R. Thompson, V. W. Day, K. D. Tau, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1237; b) Q. Knijnenburg, A. D. Horton, H. v. d. Heijden, T. M. Kooistra, D. G. H. Hettterscheid, J. M. M. Smits, B. de Bruin, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *232*, 151; c) Q. Knijnenburg, D. Hettterscheid, T. M. Kooistra, P. H. M. Budzelaar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1204; d) E. J. Daida, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7474–7485; e) S. C. Bart, E. J. Hawrelak, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2005**, *24*, 5518; f) M. Amézquita-Valencia, A. Cabrera, *J. Mol. Catal. A* **2013**, *366*, 17; g) W. Zuo, A. J. Lough, Y. F. Li, R. H. Morris, *Science* **2013**, *342*, 1080; h) J. F. Sonnenberg, N. Coombs, P. A. Dube, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5893.
- [7] a) G. Zhang, B. L. Scott, S. K. Hanson, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12268; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12102; b) G. Zhang, K. V. Vasudevan, B. L. Scott, S. K. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8668.
- [8] S. Monfette, Z. R. Turner, S. P. Semproni, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4561.
- [9] a) S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794; b) R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, E. Bill, P. J. Chirik, *Organometallics* **2008**, *27*, 1470; c) S. K. Russell, C. Milsman, E. Lobkovsky, T. Weyhermüller, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3159; d) R. Yu, J. M. Darmon, C. Milsman, G. W. Margulieux, S. C. E. Stieber, S. DeBeer, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13168; e) asymmetrische Hydrierung: M. R. Friedfeld, M. Shevlin, J. Hoyt, S. W. Kraska, M. Tudge, P. J. Chirik, *Science* **2013**, *342*, 1076.
- [10] a) W. W. Brennessel, J. V. G. Young, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1259; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1211; b) J. E. Ellis, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3167; c) W. W. Brennessel, R. E. Jilek, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6132; d) W. W. Brennessel, J. E. Ellis, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9076.
- [11] a) R. Wolf, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, M. Lutz, D. Gudat, M. Hunger, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4584; b) R. Wolf, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, F. Hartl, B. de Bruin, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3150; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3104; c) R. Wolf, N. Ghavtadze, K. Weber, E.-M. Schnöckelborg, B. de Bruin, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1453.
- [12] J. B. Johnson, T. Rovis, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 840.
- [13] Zu Anwendungen des Konzepts in Kreuzkupplungen siehe: a) S. Gülak, O. Stepanek, J. Malberg, B. R. Rad, M. Kotora, R. Wolf, A. Jacobi von Wangelin, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 776; b) K. Weber, E.-M. Schnöckelborg, R. Wolf, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1572.
- [14] Beispiele für Aren-Koordination in katalytischen Hydrierungen: a) D. Heller, H. J. Drexler, A. Spannenberg, B. Heller, J. You, W. Baumann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 814; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 777; b) J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan, J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8055.
- [15] Polymerisation von Styrolen: A. Hirao, S. Loykulnant, T. Ishizone, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1399.
- [16] Aktuelle Protokolle unseres Labors: a) ligandfreie Eisen-katalysierte Hydrierung von Styrolen: A. Welther, M. Bauer, M. Mayer, A. Jacobi von Wangelin, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1088; b) Eisen-katalysierte Semihydrierung von Alkinen: T. N. Gieshoff, A. Welther, M. T. Kessler, M. H. G. Prechtel, A. Jacobi von Wangelin, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2261.
- [17] a) G. Cahiez, A. Moyeux, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1435; b) W. M. Czaplík, M. Mayer, J. Cvengros, A. Jacobi von Wangelin, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 396.
- [18] a) W. A. Herrmann, M. Prinzh, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Bd. 3, 2. Aufl. (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 1119; b) T. Kobayashi, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1078; c) G. Fachinetti, A. Stefani, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 937; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 925; d) M. Bianchi, F. Paicenti, P. Frediani, U. Matteoli, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 361; e) B. Fell, W. Rupilius, F. Asinger, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 3261.
- [19] A. Panda, M. Stender, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. Klavins, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3909.
- [20] J. Vela, S. Stoian, C. J. Flaschenriem, E. Münck, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4522.
- [21] a) J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *198*, 317; b) D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852; c) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1536.
- [22] a) D. R. Anton, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1983**, *2*, 855; b) G. Franck, M. Brill, G. Helmchen, *J. Org. Chem.* **2012**, *89*, 55.
- [23] K. P. Tellmann, M. J. Humphries, H. S. Rzepa, V. C. Gibson, *Organometallics* **2004**, *23*, 5503.
- [24] a) Mit 1 Mol-% **1** und 20 Mol-% 1,3-Diphenyl-2-propanol werden Styrole viel langsamer hydriert als nur mit **1** (siehe die Hintergrundinformationen). b) Die Katalysatoroxidation durch Alkohole könnte zur partiellen Bildung von Co⁰-Nanopartikeln führen. Vergiftungs-experimente mit Hg und dct waren bislang nicht aufschlussreich.
- [25] Ausgewählte Beispiele Cobalt(I)-katalysierter Olefinhydrierungen: a) T.-P. Lin, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15310; b) N. Weding, A. Spannenberg, R. Jackstell, M. Hapke, *Organometallics* **2012**, *31*, 5660; c) K. Kawakami, T. Mizoroki, A. Ozaki, *J. Mol. Catal.* **1979**, *5*, 175; d) H. Kanai, N. Yamamoto, K. Kishi, K. Mizuno, K. Tarama, *J. Catal.* **1982**, *73*, 228.
- [26] Dehydrierung von Dihydrozimtsäureethylester oder 2-Ethyl-naphthalin wurde mit 5 Mol-% **1** bei 60°C nicht beobachtet. Siehe Lit. [7b].