

# Carbonylierungen von Alkenen mit CO-Alternativen

Lipeng Wu, Qiang Liu, Ralf Jackstell und Matthias Beller\*

Alkene · Carbonylierungen · CO-Alternativen ·

Homogene Katalyse · Übergangsmetalle

**A**lkencarbonylierungen sind wichtige Prozesse für die Produktion von Groß- und Feinchemikalien. Heutzutage nutzen alle industriellen Carbonylierungsprozesse das hochtoxische und brennbare Gas Kohlenmonoxid, dessen Eigenschaften einen breiten Einsatz von Carbonylierungen in Industrie und Wissenschaft aber erschweren. Daher ist die Durchführung von Carbonylierungen ohne Verwendung von CO wünschenswert, auch unter den Gesichtspunkten der nachhaltigen Chemie. Obwohl über Alternativen zu Kohlenmonoxid schon seit 30 Jahren berichtet wurde, erweckte dieses Gebiet erst vor kurzem wieder ein größeres Interesse. Dieser Kurzaufsatz fasst Carbonylierungen von Alkenen mit unterschiedlichen Kohlenmonoxidalternativen zusammen.

## 1. Einleitung

Die Funktionalisierung niederer aliphatischer Alkene stellt eine wichtige Basis der heutigen chemischen Industrie dar. Neben den Polymerisationen und Oxidationen haben auch Carbonylierungen von Olefinen unter Verwendung von CO einen bedeutenden Anteil an der Produktion sowohl von Groß- als auch von Feinchemikalien. Als ein Beispiel sei Methylpropionat genannt, ein Schlüsselintermediat der Polymethacrylat-Synthese, das in einem Maßstab von mehr als 300000 Jahrestonnen über die palladiumkatalysierte Methoxycarbonylierung von Ethylen hergestellt wird.<sup>[1]</sup> Daneben werden über 10 Millionen Tonnen Oxo-Produkte jedes Jahr durch Hydroformylierungen und verwandte Tandemreaktionen von Alkenen produziert.<sup>[2]</sup> All diese Verfahren nutzen das giftige Kohlenmonoxid, das schwierig im großen Maßstab zu transportieren ist. Aufgrund der physikalischen Eigenschaften von Kohlenmonoxid ist seine Verwendung in der Feinchemie und der Wissenschaft begrenzt. In dieser Hinsicht würden Carbonylierungen ohne Kohlenmonoxid zuverlässige und nützliche Verfahren für Synthesechemiker darstellen. Vor zehn Jahren fassten Morimoto und Kakiuchi die Verwendung von Kohlenmonoxidalternativen zusammen, wobei sie vor allem Pauson-Khand-Reaktionen und Carbonylierungen mit aromatischen Halogeniden beschrieben, aber

auch einige Beispiele von Reaktionen mit Alkenen anführen.<sup>[3]</sup> Seitdem wurden einige Arbeiten mit Blick auf neue Strategien und neue Carbonylquellen durchgeführt.<sup>[4]</sup> Zum Beispiel erscheinen Kohlendioxid,<sup>[5]</sup> Methanol<sup>[6]</sup> und auch Biomasse<sup>[7]</sup> als erneuerbare Carbonylquellen in Olefincarbonylierungen. Weiterhin wurden kürzlich auch milder Reaktionsbedingungen und bessere Regioselektivitäten beschrieben. Dieser Kurzaufsatz konzentriert sich auf Carbonylierungen von Alkenen, die ohne Kohlenmonoxid durchgeführt werden.

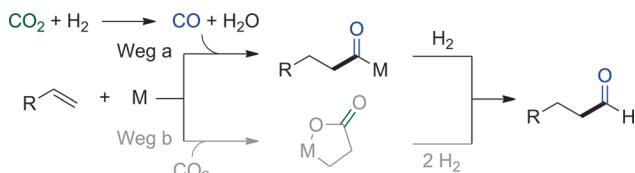
## 2. Kohlendioxid

Aufgrund der hohen thermodynamischen und kinetischen Stabilität ist die chemische Aktivierung von CO<sub>2</sub> problematisch, aber Chemiker haben kontinuierlich nützliche Kohlendioxidumwandlungen erforscht.<sup>[8]</sup> Jüngste Beispiele schließen auch die Transformationen von Kohlendioxid in Gegenwart von Homogenkatalysatoren zu Methanol mit ein.<sup>[9]</sup> Auch die Synthese von cyclischen Carbonaten<sup>[10]</sup> oder Copolymeren<sup>[11]</sup> ist hier zu nennen. Darüber hinaus haben synthetische Technologien wie die Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure und ihrer Derivate,<sup>[12]</sup> die Chemisorption von Kohlendioxid mit Aminabsorbentien,<sup>[13]</sup> die Carboxylierung von Arylmetallverbindungen<sup>[14]</sup> oder von C-H-Bindungen<sup>[15]</sup> sowie von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen<sup>[16]</sup> direkt zu Carbonsäurederivaten eine sehr dynamische Entwicklung genommen. Doch die Nutzung von Kohlendioxid als Carbonylquelle in Alkencarbonylierungen

[\*] L. Wu, Dr. Q. Liu, Dr. R. Jackstell, Prof. Dr. M. Beller  
Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock  
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)  
E-Mail: matthias.beller@catalysis.de  
Homepage: <http://www.catalysis.de/>

erhielt viel weniger Aufmerksamkeit in wissenschaftlichen Untersuchungen.

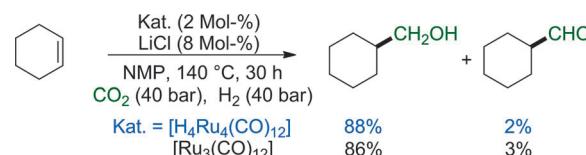
Die allgemeine Strategie der Nutzung von Kohlendioxid als Carbonylquelle ist dessen In-situ-Reduktion zu Kohlenmonoxid, das anschließend in Carbonylierungen genutzt werden kann (Schema 1). Der Schlüsselschritt ist bekannt als



Schema 1. Reaktion von Alkenen mit Kohlendioxid und Wasserstoff.

reverse Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS). Basierend auf ihren früheren Studien auf dem Gebiet der RWGS-Reaktion<sup>[17]</sup> berichteten Tominaga und Sasaki 2000 über die erste rutheniumkatalysierte Hydroxymethylierung von Alkenen mit Kohlendioxid.<sup>[18]</sup> Sie fanden, dass Cyclohexylmethanol bei 140°C in Gegenwart von LiCl und  $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$  direkt aus Cyclohexen und Wasserstoff gebildet wurde (88 % Ausbeute; Schema 2).

Dieses Ergebnis war auch wesentlich besser als das der Reaktion unter Verwendung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter ansonsten gleichen Bedingungen. Tominaga wies auch darauf hin, dass die Hydrocarboxylierung von Alkenen mit Kohlendioxid (Schema 1, Weg B) im Reaktionsverlauf ausgeschlossen werden kann, da es nicht zur Bildung der entsprechenden Carbonsäure kam. In Übereinstimmung



Schema 2. Rutheniumkatalysierte Hydroformylierung/Reduktion von Cyclohexen mit Kohlendioxid.

mit ihrem Vorschlag wurden signifikante Mengen an Kohlenmonoxid in der Gasphase nachgewiesen.

Vier Jahre später veröffentlichte die gleiche Gruppe eine detaillierte Studie über die oben genannte Reaktion.<sup>[19]</sup> Sie fanden, dass die katalytische Aktivität stark vom zugesetzten Salz abhängt (Tabelle 1). Die Reaktionsgeschwindigkeit

Tabelle 1: Salzeffekt auf die Hydroformylierung/Reduktion von Alkenen mit Kohlendioxid.

Salz	Ausbeute [%]	Salz	Ausbeute [%]
LiCl	88	$[\text{PPN}] \text{Cl}$	82
LiBr	76	–	0
LiI	29		

[a] Bedingungen:  $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$  (0.1 mmol), Salz (0.4 mmol), Cyclohexen (5.0 mmol), NMP (8.0 mL),  $\text{CO}_2$  (40 bar),  $\text{H}_2$  (40 bar), 140°C, 30 h.

steigt in der Reihenfolge  $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$ , in Übereinstimmung mit der Reihenfolge der Protonenaffinitäten. Abgesehen von  $\text{Li}^+$  ergaben auch einige organische Kationen wie  $(\text{PPPh}_3)_2\text{N}^+$  ( $\text{PPN}^+$ ) ähnliche Ergebnisse. Dann untersuchten die Autoren den Einfluss anderer Reaktionsparameter und fanden, dass



Lipeng Wu absolvierte seinen B.Sc. in Biologie an der University of Agriculture Hebei 2008 und erhielt seinen M.Sc. in Biochemie unter der Leitung von Rui Wang an der Universität Lanzhou im Jahr 2011. Anschließend startete er ein Promotionsstudium in der Gruppe von M. Beller am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. Aktuelle Forschungsinteressen sind Carbonylierungen von Alkenen.



Qiang Liu absolvierte seinen B.Sc. in Chemie an der Wuhan Universität 2007. Er promovierte dort unter der Leitung von Aiwen Lei im Jahr 2012. Anschließend wechselte er in die Gruppe von Matthias Beller am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. als Postdoktorand mit einem Humboldt-Stipendium. Seine aktuellen Forschungsinteressen widmen sich der angewandten homogenen Katalyse für die Kohlendioxid-Aktivierung und Alkencarbonylierung.



Ralf Jackstell absolvierte sein erstes Staatsexamen in Chemie und Mathematik 1994 an der Universität Rostock. Er promovierte 1998 auf dem Gebiet der Organophosphorchemie unter der Leitung von A. Balszuweit. 1999 wechselte er in die Gruppe von M. Beller und ist seit 2003 Gruppenleiter am LIKAT. Aktuelle Forschungsthemen sind Carbonylierungen von Olefinen, Hydrierungen von Kohlendioxid mit Nichtedelmetallen sowie die Entwicklung neuer Liganden.

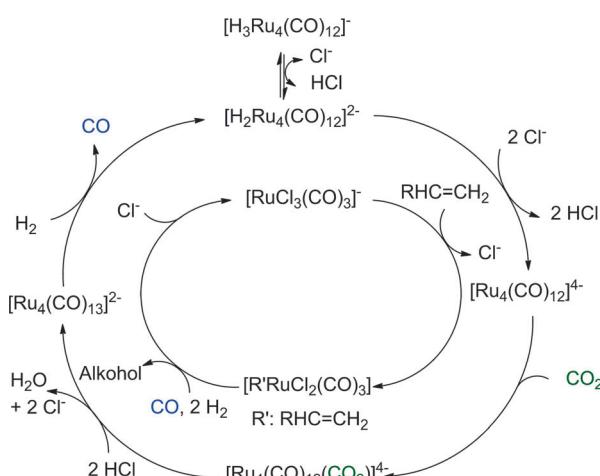


Matthias Beller promovierte im Jahr 1989 unter der Leitung von Lutz F. Tietze an der Universität Göttingen. Nach einem Postdoktorandenforschungsaufenthalt am MIT bei Barry Sharpless sammelte er von 1991 bis 1995 Industrierfahrung bei der Hoechst AG in Frankfurt am Main. Anschließend begann er eine unabhängige Laufbahn an der TU München als Professor für anorganische Chemie. 1998 zog er nach Rostock. Seit 2006 ist er Direktor des LIKAT. Seine Forschung umfasst sowohl angewandte Heterogenkatalyse zur Synthese von Fein- und Großchemikalien als auch Energietechnologien.

eine Mindesttemperatur für die In-situ-Kohlenmonoxidbildung wesentlich ist, da unter 100°C kein Kohlenmonoxid nachgewiesen wurde. Das Lösungsmittel hat keinen Effekt auf die Gesamtreaktion.

Um die katalytisch aktive Spezies zu identifizieren, wurde eine ESI-MS-Analyse durchgeführt. Vier Rutheniumspezies konnten im katalytischen System identifiziert werden:  $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$  (**1**),  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$  (**2**),  $[\text{RuCl}_3(\text{CO})_3]^-$  (**3**) und  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_{10})]^-$  (**4**). Nach mehreren Kontrollexperimenten fanden Tominaga und Sasaki heraus, dass die Kombination der Komplexe **1** und **3** oder **2** und **3** entscheidend für die erfolgreiche Umsetzung war.

Auf all diesen Beobachtungen basierend wurde ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen (Schema 3). Ein Schlüs-



**Schema 3.** Zwei Katalyzyzlen für die rutheniumkatalysierte Hydroformylierung/Reduktion von Alkenen mit Kohlendioxid.

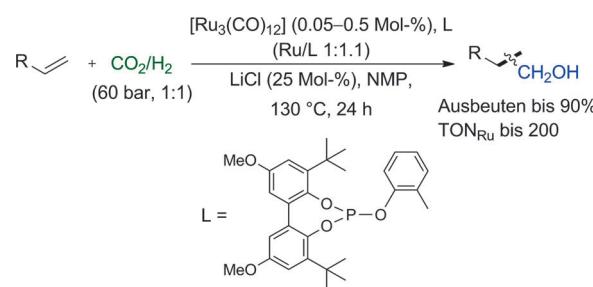
schritt ist die Deprotonierung des Hydridkomplexes mit  $\text{Cl}^-$  zu dem wasserstofffreien niedervalenten Komplex  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^{4-}$ , der  $\text{CO}_2$  koordinieren kann und die  $\text{CO}_2$ -Bildung katalysiert.

Anfangs ergaben die Reaktionen terminaler aliphatischer Alkene sehr schlechte Ausbeuten und geringe Selektivitäten aufgrund von Alkenhydrierungen als Konkurrenzreaktionen. Dieses Problem wurde durch die Immobilisierung des Rutheniumkomplexes in ionischen Flüssigkeiten gelöst.<sup>[5b]</sup> Die gemischten ionischen Flüssigkeiten [BMIM]  $[\text{Cl}^- + \text{NTf}_2^-]$  (BMIM = 1-Butyl-3-methylimidazolium) wurden nicht nur als Promotor, sondern auch als Lösungsmittel verwendet, sodass keine flüchtigen Lösungsmittel verwendet werden mussten. In diesem Fall erreichte die Ausbeute an Alkohol 82% bezogen auf Hexen, während nur 8% Hexen bei 160°C reduziert wurde. Darüber hinaus konnte das Reaktionsmedium, das den Rutheniumkatalysator enthielt, mit 76% Ausbeute an Alkohol (auch nach fünf Durchläufen) zurückgeführt werden.

Auch Haukka und Mitarbeiter berichteten in den Jahren 2003<sup>[20]</sup> und 2009<sup>[21]</sup> über Untersuchungen zu dieser Hydroformylierung/Reduktion von 1-Hexen mit Kohlendioxid und Wasserstoff. Ihre Beiträge können wie folgt zusammengefasst werden: 1) Sie fanden heraus, dass abgesehen von Rutheni-

umclustern wie  $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$  und  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  auch  $[\{\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2\}_2]$  als Katalysatorvorstufe verwendet werden kann. 2) Sie klärten die Zusammenhänge zwischen Halogeniden/Gegenionen und Reaktionsaktivitäten auf. Ihr Ergebnis war, dass Halogenide unverzichtbar für aktive Katalysatoren sind. Im Allgemeinen kann das Chloridion aus dem zugesetzten Salz oder aus der Katalysatorvorstufe stammen. Zum Beispiel wurden die besten Ergebnisse mit dem System  $[\{\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2\}_2]/\text{Li}_2\text{CO}_3$  erzielt. 3) In ihrem Reaktionssystem konnte auch 37% HCl als Promotor verwendet werden. 4) Polymere eindimensionale Metallatomketten  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_n$  können andere Rutheniumcluster ersetzen, um die gleichen Ergebnisse zu ergeben. Hier war DMF das Lösungsmittel der Wahl.

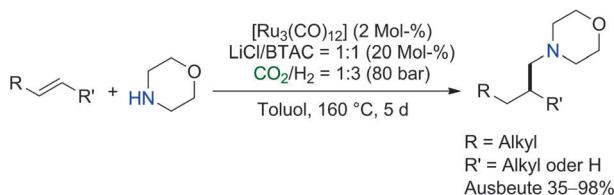
2014 berichtete unsere Gruppe über ein neues Rutheniumsystem<sup>[22]</sup> zur Synthese von Alkoholen aus Alkenen, Kohlendioxid und Wasserstoff (Schema 4), wobei erstmals



**Schema 4.** Hydroxymethylierung von Olefinen mit einem phosphitligandenmodifizierten Rutheniumkatalysatorsystem.

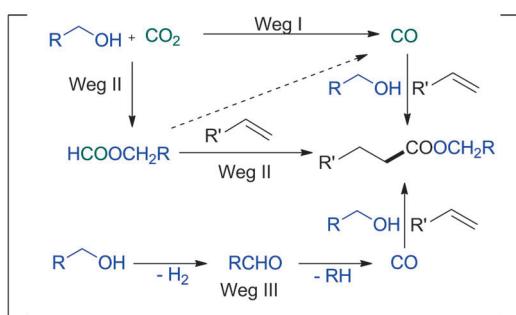
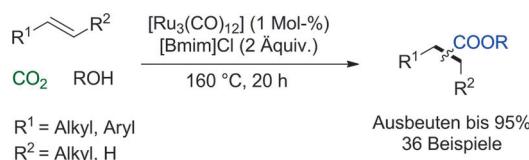
Phosphitliganden in der Hydroformylierung und RWGS unter Nutzung von  $\text{CO}_2$  angewendet wurden. Im Vergleich mit früheren ligandfreien Systemen ergibt das ligandmodifizierte System höhere Ausbeuten an Alkoholen mit weniger Olefinreduktion zu Alkanen als Nebenreaktion. Weiterhin wurde die zurzeit beste Umsatzzahl („turnover number“, TON) für den Katalysator erreicht. Detaillierte Studien bewiesen, dass es sich bei dem aktiven Katalysator um eine homogene Spezies handelt. Wir fanden auch, dass der Ligand die RWGS nicht beschleunigt, aber einen positiven Effekt auf den Hydroformylierungsschritt ausübt.

Weitere Anwendungen von Carbonylierungen mit Kohlendioxid finden sich bei Hydroaminomethylierungen. Hier werden Amine in das bestehende System implementiert. Eilbracht und Mitarbeiter<sup>[23]</sup> beschrieben 2009 die rutheniumkatalysierte Reaktion von Alkenen mit Kohlendioxid, Wasserstoff und Aminen. In ihrem Prozess wird der in situ gebildete Aldehyd durch primäre oder sekundäre Amine unter der Bildung von Enaminen oder Iminen abgefangen, die dann weiter zu den entsprechenden Aminen (sekundäre oder tertiäre) reduziert werden. Die Gegenwart von Amine in der Reaktion kann verschiedene Probleme bereiten, z. B. die Aldolkondensation der Aldehyde oder Enamine unter den basischen Bedingungen. Daher waren größere Katalysatormengen und lange Reaktionszeiten (5 Tage) erforderlich (Schema 5).



**Schema 5.** Hydroaminomethylierung von Alkenen mit Kohlendioxid, Aminen und Wasserstoff. BTAC = Benzyltrimethylammoniumchlorid.

Wir haben kürzlich über einen weiteren Durchbruch bei der Verwendung von Kohlendioxid als Carbonylquelle berichtet.<sup>[24]</sup> Basierend auf unseren Erfahrungen aus „Hydrogen-borrowing“-Prozessen von Alkoholen, konnte die Kohlendioxidreduktion und Alkencarbonylierung durch In-situ-Bildung von Kohlenmonoxid unter Verwendung von Alkoholen als Reduktionsmittel erreicht werden. Die Umsetzung von Alkoholen und Alkenen in Gegenwart von in situ gebildetem Kohlenmonoxid führte über Alkoxy carbonylierungen zu Carbonsäureestern als Endprodukte (Schema 6). Isoto-



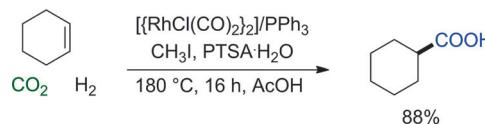
**Schema 6.** Alkoxy carbonylierung von Alkenen mit Kohlendioxid und Alkoholen.

penmarkierungsexperimente haben eindeutig klargestellt, dass Kohlendioxid die Hauptcarbonylquelle ist und nur ein Bruchteil aus den Alkoholen stammt.

In den zuvor angeführten Carbonylierungen über RWGS-Strategien wird immer Wasser als Nebenprodukt gebildet, das aber nicht an der nachfolgenden Alkencarbonylierung teilnimmt. Jedoch konnten Leitner und Kollegen 2013 eine rhodiumkatalysierte Hydrocarboxylierung von Alkenen mit Kohlendioxid und Wasserstoff zu Carbonsäuren realisieren (Schema 7).<sup>[25]</sup>

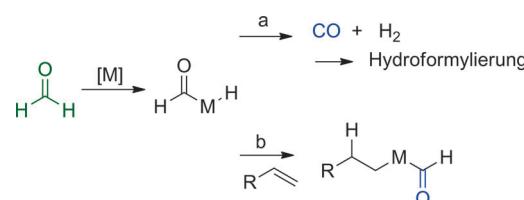
### 3. Formaldehyd

Die übergangsmetallkatalysierte Decarbonylierung von höheren Aldehyden<sup>[26]</sup> und die Hydroacylierung<sup>[27]</sup> von Ole-



**Schema 7.** Hydrocarboxylierung von Cyclohexen mit Kohlendioxid und Wasserstoff.

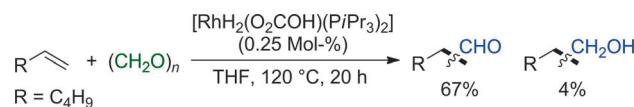
finen mit Aldehyden sind etablierte und wertvolle Synthesemethoden. Bemerkenswerterweise wurde der einfachste Aldehyd, Formaldehyd, viel weniger in Carbonylierungen von Alkenen untersucht. Es gibt zwei mögliche Wege für die Reaktion von Formaldehyd mit Olefinen. Einer ist die Decarbonylierung zu Synthesegas (CO und H<sub>2</sub>), und der zweite verläuft über die Bildung von Formylmetallkomplexen gefolgt durch eine Olefininsertion (Schema 8). Von Vorteil ist,



**Schema 8.** Reaktionsweg zur Aktivierung von Formaldehyd in Gegenwart von Alkenen.

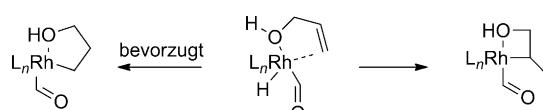
dass Formaldehyd als Lösung (Formalin) oder als Feststoff (Paraformaldehyd) in diesen Carbonylierungen eingesetzt werden kann und keine speziellen Hochdruckapparaturen verwendet werden müssen.

Die erste Verwendung von Formaldehyd in der Hydroformylierung von Alkenen wurde bereits 1982 von Okano und Mitarbeiter beschrieben,<sup>[28]</sup> die  $[\text{RhH}_2(\text{O}_2\text{COH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  als Katalysator ohne zusätzliche Liganden einsetzten. Mit 1-Hexen als Substrat wurden moderate Ausbeuten von 67% erreicht. Hier wurden auch geringe Mengen an Hexanolen durch die Hydrierung des Aldehyds gebildet (Schema 9).



**Schema 9.** Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Hexen mit Formaldehyd.

Ungefähr 20 Jahre später verwendete die Seok'-Gruppe<sup>[29]</sup>  $[\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3]$  als Katalysator in Gegenwart eines Überschusses an  $\text{PPh}_3$  (5 Äquiv.) für die Umsetzung von Alkenen mit Paraformaldehyd. Außerdem fanden sie, dass Allylalkohol und Methylacrylat, die beide ein Sauerstoffatom in  $\beta$ -Position zur Doppelbindung tragen, eine reaktiver sind und mit höherer Regioselektivität die linearen Aldehyde liefern als Olefine ohne Sauerstoffgruppen, wie Propylen und Hexen. Die Bildung eines thermodynamisch stabilisierten Fünfringmetallacyclus erklärt diese Beobachtungen (Schema 10). In-situ-IR-Experimente und -NMR-Experimente bei



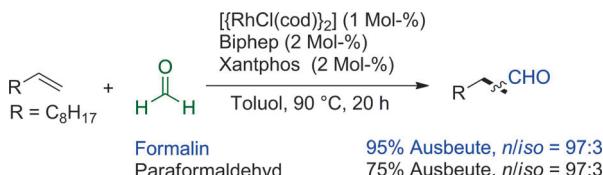
Schema 10. Sauerstoffdirigierte Metallacyclusbildung.

unterschiedlichen Temperaturen stützen den Vorschlag einer Formylkoordination und einer Addition des Olefins an das Metallzentrum (Schema 8, Weg b).

Rosales et al. berichteten 2005 in einer Studie über ein Katalysatorsystem bestehend aus 2 Äquiv. 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe) und  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  in der Reaktion von Alkenen mit Paraformaldehyd in Dioxanlösung.<sup>[30]</sup> Alkene wie Allylalkohole führten selektiv zu den verzweigten Aldehyden. Nach 4 Stunden wurde eine TON von 129 realisiert. Ein *n/iso*-Verhältnis von ca. 2 wurde mit Hexen als Substrat erhalten.

Die gleiche Gruppe verglich auch den Einsatz von Synthesegas und Paraformaldehyd in der Hydroformylierung von 1-Hexen<sup>[31]</sup> in Gegenwart von  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  und Diphosphanliganden  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$  [ $n=2$  (dppe),  $n=3$  (dppp) und  $n=4$  (dppb)]. In den Hydroformylierungen mit Synthesegas fanden die Autoren, dass ein Äquivalent des Diphosphan bezogen auf Rhodium einen aktiveren Katalysator ergibt und die Aktivität mit zunehmenden Bisswinkel steigt (dppb > dppp > dppe). Dagegen waren für die Umsetzung mit Paraformaldehyd zwei Äquivalente des Diphosphanliganden erforderlich, und die besten Ergebnisse wurden unter Verwendung von dppe erzielt. Dieser Effekt wird erklärt mit einem sterisch stärker gehinderten Metallzentrum, das die Reaktivität in der oxidativen Addition des Formaldehyds senkt.

Die erste hoch *n*-selektive Hydroformylierung terminaler Olefine mit Formaldehyd wurde 2010 durch Morimoto und Mitarbeiter erreicht,<sup>[32]</sup> die eine Ligandenmischung aus Binap und Xantphos verwendeten (Schema 11).  $[\text{RhCl}(\text{cod})_2]$  er-



Schema 11. Hoch *n*-selektive Hydroformylierung von Alkenen mit Formaldehyd.

zeugt zusammen mit den beiden Phosphanliganden zwei Rhodiumkomplexe:  $[\text{Rh}(\text{Cl})\text{binap}]_2$  und  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{cod})(\text{xantphos})]$ . Der erste vermittelt die Formaldehyd-Decarbonylierung und der zweite vor allem die hochselektive Hydroformylierung. Tatsächlich wurden hiermit für 1-Decen als Substrat 95% Ausbeute und bis zu 98% *n*-Selektivität erreicht. Außerdem wurden funktionalisierte Alkene mit Ether-, Ester- und Siloxy- und Phthaloylfunktionen sehr gut toleriert.

Auf der Grundlage von Morimotos System haben 2011 Taddei et al. über eine mikrowellengestützte Dominohydro-

formylierung  $\beta,\gamma$ -ungesättigter Amide mit Formaldehyd berichtet.<sup>[33]</sup> Zunächst erwies es sich, dass eine ähnliche Leistung (Nonanal wurde in 90% Ausbeute und 98% *n*-Selektivität aus 1-Octen erhalten) unter dielektrischer Mikrowellen-Erwärmung innerhalb von 30 Minuten erreichbar ist. Dann wurde eine Optimierung der Reaktionsbedingungen für ein spezielles chirales Substrat durchgeführt (Schema 12). Mit

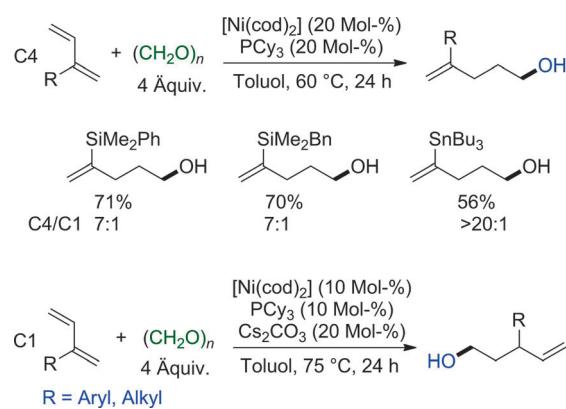


Schema 12. Mikrowellenunterstützte Dominohydroformylierung von  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Amiden mit Formaldehyd.

Biphep und Xantphos als Liganden und Formalin in Toluol bei 90°C wurde das beste Ergebnis erzielt.

Börner und Mitarbeiter beschrieben 2013 eine Rhodium-dppp-katalysierte Hydroformylierung von Olefinen mit Formaldehyd und Wasserstoff.<sup>[34]</sup> Wenn 10 bar Wasserstoff dem System zugeführt wurden, kam es jeweils zu einer signifikanten Verbesserung des Umsatzes, der Ausbeute und der Regioselektivitäten. Ebenso waren die Katalysatorumsatzzahlen (TONs) und die Umsatzfrequenzen („turnover frequencies“, TOFs) ungefähr zwei- bis dreimal höher als ohne Wasserstoff.

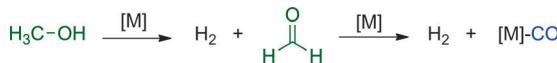
Während die Hydroformylierung von Alkenen höchst effektiv verläuft, ergeben entsprechende Reaktionen von konjugierten Dienen im Allgemeinen Mischungen verschiedener Regiosomere. Bemerkenswerterweise berichteten 2013 Krische, Breit und Mitarbeiter über die reduktive Kupplung von Dienen mit Paraformaldehyd.<sup>[35]</sup> Es wurden Nickelkatalysatoren gefunden, die diese Kupplungen selektiv an der C1-Position durchführen, während 1,3-Diene mit 2-Silyl oder 2-Stannyl-Substituenten bevorzugt an der C4-Position reagieren (Schema 13). Interessanterweise führt die Verwendung von kationischen oder neutralen Rutheniumvorstufen zu einer regiodivergenten reduktiven Kupplung an der C2- und C3-Position des 1,3-Diens.



Schema 13. Selektive Kupplung von 1,3-Dienen mit Paraformaldehyd an der C1- oder C4-Position.

#### 4. Methanol

Methanol ist eine leicht zugängliche und prinzipiell erneuerbare Chemikalie, die in rund 35 Millionen Tonnen pro Jahr hergestellt wird. Obwohl die Decarbonylierung von höheren Alkoholen wie Benzylalkohol bekannt war,<sup>[4h]</sup> ist die Verwendung von Methanol als Carbonylquelle noch stark unterentwickelt (Schema 14). Dies kann durch den relativ



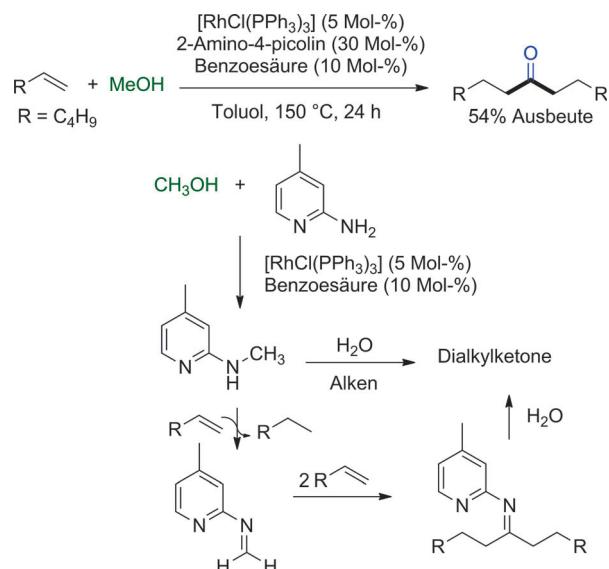
Schema 14. Methanol-Decarbonylierungsprozess.

hohen Energiebedarf der Methanoldehydrierung ( $\Delta H = +84 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) erklärt werden. Im Vergleich mit Formaldehyd muss ein Molekül Diwasserstoff mehr durch Dehydrierung entfernt werden. Im Allgemeinen können die Substratolefine sowie die carbonylierten Produkte konkurrierende oder nachfolgende Hydrierungen durchlaufen. Folglich können diverse Produkte aus Reaktionen von Methanol mit Alkenen erhalten werden.

Keim und Mitarbeiter berichteten 1986 über die Verwendung von Methanol als CO- und H<sub>2</sub>-Quelle in rutheniumkatalysierten Hydroverestерungen.<sup>[36]</sup> Aufgrund des hohen Energiebedarfs für die Dehydrierung von Methanol war die Reaktion sehr temperaturabhängig. Bei hohen Temperaturen von 230–250°C wurden 65 % Methylbutanoat aus Propylen und Methanol erhalten. Außerdem wurde ein hoher Druck benötigt (150–530 bar Propylen mit Stickstoff oder Kohlendioxid, um den hohen Druck zu erreichen). Die Anwesenheit von koordiniertem CO am Rutheniumzentrum wurde durch In-situ-IR-Messungen bestätigt. Auf der Grundlage ihrer Studien wurde ein Mechanismus vorgeschlagen (Schema 15).

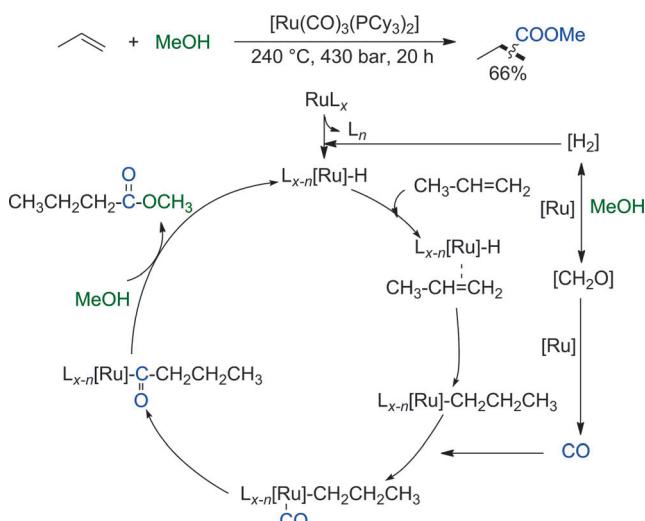
Jun und Mitarbeiter publizierten 2008 die Synthese von Dialkylketonen ausgehend von Methanol und Alkenen.<sup>[6]</sup> Während die Ausbeuten nicht sehr hoch waren, war die Re-

aktionstemperatur mit 150°C wesentlich geringer als in Keims Arbeiten (230–250°C). Ihr katalytisches System bestand aus Rh<sup>I</sup>, 2-Amino-4-picolin und Benzoësäure. Es wurde vermutet, dass zuerst eine N-Methylierung des 2-Amino-4-picolins mit Methanol mit anschließender Dehydrierung stattfindet, auf die eine chelatunterstützte Hydroiminierung der Alkene folgt, bevor die abschließende Hydrolyse die Ketone ergibt (Schema 16).

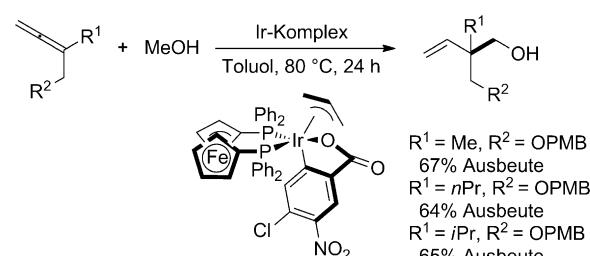


Schema 16. Rhodiumkatalysierte Synthese von Dialkylketonen ausgehend von Alkenen und Methanol.

Im Laufe der Entwicklung von wasserstoffvermittelten C-C-Kupplung von Alkoholen mit ungesättigten Reaktionspartnern etablierte die Krische-Gruppe im Jahr 2011 eine Iridiumkatalysierte Reaktion von Allenen mit Methanol, die höhere Alkohole mit quartären Zentren unter milderden Reaktionsbedingungen liefert (Schema 17).<sup>[37]</sup>



Schema 15. Das erste Beispiel für die Verwendung von Methanol als CO- und H<sub>2</sub>-Quelle in einer Alkenhydroveresterung.



Schema 17. Iridiumkatalysierte Reaktionen von Allenen mit Methanol.

#### 5. Ameisensäure

Bisher wird Ameisensäure aus Methanol und Kohlendioxid hergestellt, jedoch könnten in Zukunft auch neuere Prozesse basierend auf der Kohlendioxidhydrierung realisiert werden. In diesem Zusammenhang stellt Ameisensäure eine interessante und potenziell biologisch erneuerbare Chemikalie dar, die als „aktiviertes“ Kohlendioxid transportiert,

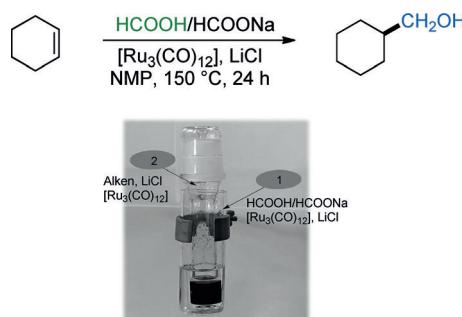
gelagert und zur Produktion wertvoller Chemikalien verwendet werden kann.

2001 berichteten Simonato et al. über die erste iridiumkatalysierte Hydroxycarbonylierung von Alkenen mit Ameisensäure.<sup>[38]</sup> Hier wurde Ameisensäure zuerst bei erhöhter Temperatur unter sauren Bedingungen (Eissigsäure, >160°C) zu Kohlenmonoxid und Wasser dehydratisiert. Dann findet die iridiumkatalysierte Hydroxycarbonylierung statt. Interessanterweise wurden nicht nur Alkene als Ausgangsstoffe, sondern auch Alkohole, die unter diesen Bedingungen dehydratisierten, in guten Ausbeuten zu den Carbonsäuren umgesetzt (Schema 18).



Schema 18. Iridiumkatalysierte Hydroxycarbonylierung von Alkenen mit Ameisensäure.

2012 entwickelten Porcheddu und Mitarbeiter ein elegantes Zweikammersystem, um Alkohole aus Ameisensäure und Alkenen zu synthetisieren.<sup>[39]</sup> Die Grundidee dieses Prozesses basiert auf der rutheniumkatalysierten Zersetzung der Ameisensäure zu Kohlendioxid und Wasserstoff in einer Kammer, und der rutheniumkatalysierten Domino-RWGS-Hydroformylierung in der zweiten Kammer (Schema 19). Sie

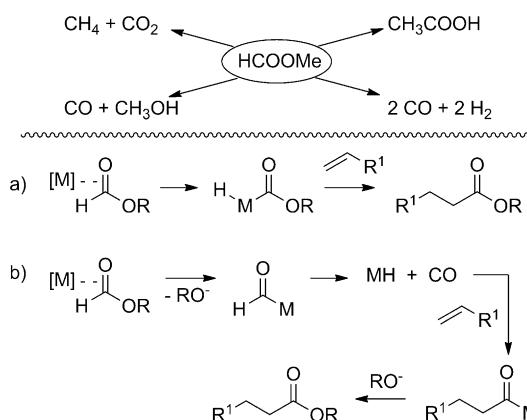


Schema 19. Rutheniumkatalysierte Alkoholsynthese ausgehend von Alkenen und Ameisensäure.

fanden eine beschleunigte Zersetzung von Ameisensäure zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> in Gegenwart von [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] und LiCl durch den Zusatz einer kleinen Menge an HCOONa. Obwohl der Katalysator für die Zersetzung von Ameisensäure und der Alkenhydroformylierung der gleiche ist, war zur Erzielung annehmbarer Ausbeuten das Zweikammersystem erforderlich (51% in zwei Kammern verglichen mit 10% in einer Kammer). Für Cyclohexen wurden 86% Ausbeute des entsprechenden Produktes erhalten. Mit linearen terminalen Alkenen wurden die Alkohole in rund 70% Ausbeute und mit Regioselektivitäten von meist 80:20 synthetisiert.

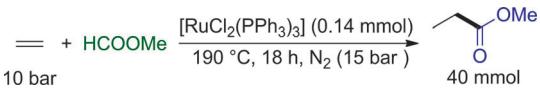
## 6. Formiate

Das einfachste Formiat, Methylformiat, wird industriell aus Methanol und Kohlenmonoxid in Gegenwart einer starken Base oder durch Methanoldehydrierung über Kupferoxidkatalysatoren hergestellt. Aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften stellt Methylformiat, speziell im Labormaßstab, einen interessanten C<sub>1</sub>-Baustein dar. Keim und Becker beschrieben 1989 die Reaktionen von Methylformiat mit Olefinen (Schema 20).<sup>[40]</sup> Wie im Fall von Formaldehyd (Schema 8) gibt es auch für Formiate zwei mechanistische Wege für die Reaktion mit Alkenen: a) oxidative C-H-Addition der Formylgruppe an das Metallzentrum und dann Alkeninsertion oder b) Zersetzung der Formiate zu Kohlenmonoxid und Alkoholen und darauf folgende übergangsmetallkatalysierte Alkoxy carbonylierung (Schema 20).



Schema 20. Reaktionsmöglichkeiten von Methylformiat und Umsetzung mit Alkenen.

Sneeden und Cognion berichteten 1983 über eine rutheniumkatalysierte Reaktion von Formiaten mit Ethylen.<sup>[41]</sup> Hierbei erhielten sie mit Methylformiat bessere Resultate als mit anderen Alkylformiaten. Die beste Ausbeute wurde ohne Zusatz eines weiteren Lösungsmittels erzielt. Daher stellt der Einsatz von Alkylformiaten durchaus eine Alternative zur Alkoxy carbonylierung von Alkenen mit Kohlenmonoxid und Alkoholen dar (Schema 21). Die gleiche Gruppe untersuchte



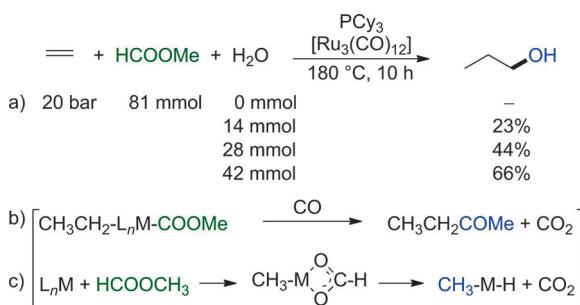
Schema 21. Rutheniumkatalysierte Reaktion von Ethylen mit Methylformiat.

auch die Decarbonylierung von Methylformiat zu Kohlenmonoxid. Sie stellten fest, dass Kohlenmonoxid in polaren Lösungsmitteln wie DMF leichter erzeugt wird als in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol (225 bzw. 5 mmol).

1988 beschrieb Ueda die Olefinveresterung mit Methylformiat unter viel mildereren Bedingungen.<sup>[42]</sup> In ihrem Prozess wurde [RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] als Prækatalysator in THF bei 90°C

verwendet, aber nur eine TON von 5.4 erreicht. Ein Jahr später nutzten Keim und Mitarbeiter  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  als geeigneten Katalysator für die Umsetzung bei höherer Temperatur ( $230^\circ\text{C}$ ), um Methylpropionat in 92 % Ausbeute aus Ethylen und Methylformiat zu synthetisieren.<sup>[40]</sup> Außerdem fanden sie, dass bei Verwendung von  $\text{PdCl}_2$  als Katalysator und in Gegenwart von zusätzlichen CO Pentensäureester in 10 % Ausbeute aus Butadien mit Methylformiat gebildet wird. Jenner et al. berichteten 1990 auch über ein Ruthenium-Phosphan-System für die Reaktion zwischen Alkenen und Formiaten.<sup>[43]</sup> Überraschenderweise reagierten dabei längerkettige Alkylformate wesentlich besser als Methylformiat. Während die Ausbeuten für cyclische Alkene gut waren, wurden nur ca. 28 % Ausbeute für lineare Olefine erreicht.

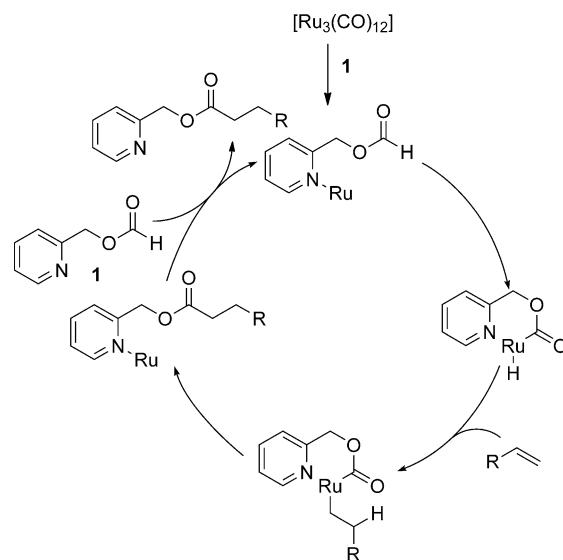
Basierend auf Studien über die Verwendung von wasserhaltigem Ameisensäuremethylester als Synthesegasquelle<sup>[44]</sup> zeigten Jenner und Taleb,<sup>[45]</sup> dass Propanol aus Ethylen und wasserhaltigem Methylformiat mit  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]/\text{PCy}_3$  als Katalysator hergestellt werden können. Die zugesetzte Wassermenge ist entscheidend für diese Umwandlung (Schema 22 a). Die Wassergas-Shift-Reaktion des Wassers mit in situ erzeugtem Kohlenmonoxid wurde als Hauptreaktionsweg postuliert. Interessanterweise entsteht in Abwesenheit von Wasser Butanon als Produkt. Diese ungewöhnliche Bildung von Butanon wird dadurch erklärt, dass entweder eine Reduktion der intermediären M-COOMe-Spezies durch Kohlenmonoxid stattfindet (Schema 22 b) oder ein Formylmetallkomplex gebildet wird (Schema 22 c).



**Schema 22.** Rutheniumkatalysierte Synthese von Propanol und Butanon aus Methylformiat und Ethylen.

1992 beschreiben Lavigne et al. die Synthese von Ruthenium-Carbonyl-Halogenid-Komplexen. Sie untersuchten das Potenzial dieser Komplexe in Hydroveresterungen von Ethylen mit Methylformiat.<sup>[46]</sup> Mit  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  und  $[\text{PPN}]^+$ Cl<sup>-</sup> als Katalysator wurde eine TON von 339 erreicht. Kalck und Mitarbeiter weiteten später diese Arbeiten dahingehend aus, dass sie verschiedene Rutheniumspezies identifizierten, die Chloridionen als Liganden enthielten.<sup>[47]</sup> Zusätzlich entwickelte die Gruppe von Mortreux zwei Jahre später ein Katalysatorsystem auf der Basis von  $\text{RuCl}_3$ .<sup>[48]</sup> Sie verwendeten auch kovalente Iodide  $\text{RI}$  oder Ammoniumsalze  $\text{NR}_4^+$ I<sup>-</sup> als Cokatalysatoren im Lösungsmittel für die direkte Hydroveresterung von Ethylen mit Methylformiat und erreichten TOFs von  $2300 \text{ h}^{-1}$ .

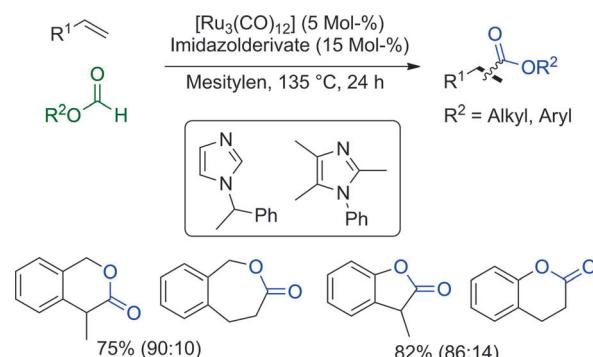
Im Jahr 2002 entdeckten Chang und Mitarbeiter eine chelatunterstützte Hydroveresterung von Alkenen mittels



**Schema 23.** Chelatunterstützte rutheniumkatalysierte Hydroveresterung von Alkenen.

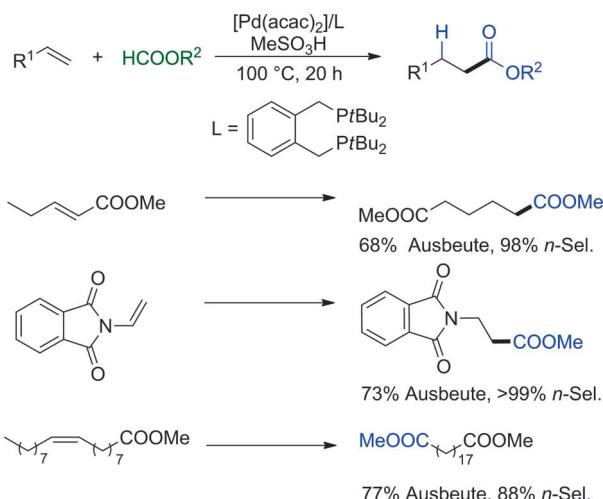
Rutheniumkatalyse.<sup>[49]</sup> 2-Pyridylmethylformiat, welches Sechsringintermediate bilden kann, wurde hier als spezielles Substrat verwendet (Schema 23). Diese Reaktion kann auch als intermolekulare Hydroacylierung betrachtet werden – eine Reaktionsklasse, die schon umfangreich durch die Gruppen von Krische<sup>[27a]</sup> und Willis dokumentiert wurde.<sup>[27b]</sup>

Obwohl wesentliche Arbeiten auf dem Gebiet der Hydroveresterung von Alkenen mit Formiaten erschienen, sind diese Verfahren im Allgemeinen auf spezielle Substrate wie Ethylen und Ameisensäuremethylester<sup>[41]</sup> beschränkt. Des Weiteren waren die Reaktionsbedingungen recht harsch aufgrund hoher Temperaturen und zusätzlichem Stickstoffdruck, der benötigt wird, um eine notwendige Substratkonzentration in Lösung zu gewährleisten.<sup>[40]</sup> Über einen Durchbruch in diesem Bereich berichtete im Jahr 2012 die Gruppe von Manabe, die eine allgemeine rutheniumkatalysierte Hydroveresterung von Alkenen mit breitem Substratspektrum vorstellt.<sup>[50]</sup> Der Schlüssel zum Erfolg war die Verwendung von Imidazolderivaten, die unerwünschte Zersetzung der Formiate unterdrückten. Außerdem wurde hier die intramolekulare Hydroveresterung zur direkten Synthese von Lactonen untersucht (Schema 24).



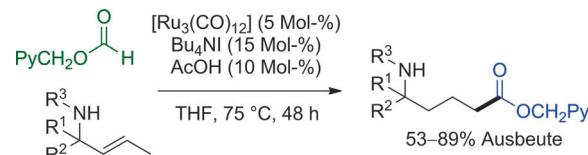
**Schema 24.** Durch Imidazolderivate verbesserte Hydroveresterung von Alkenen mit Formiaten.

Alper und Mitarbeiter beschrieben 1989 die regioselektive palladiumkatalysierte Carbonylierung von Alkenen mit Formiaten. Allerdings war eine zusätzliche Menge an Kohlenmonoxid in dieser Reaktion notwendig.<sup>[51]</sup> Die erste palladiumkatalysierte Carbonylierung von Olefinen mit Methylformiat ohne zusätzliches Kohlenmonoxid stammt von Kalck und Grévin.<sup>[52]</sup> Mit  $\text{NaBH}_4$  und  $[\text{PdCl}_2(\text{PBu}_3)_2]$  im Verhältnis 1:1 wurde Methylpropionat in 90 % Ausbeute mit einer TOF von  $30 \text{ h}^{-1}$  bei  $130^\circ\text{C}$  aus Ethylen gebildet (unterstützt durch in situ erzeugtes  $[\text{PdH}(\text{Cl})(\text{PBu}_3)_2]$ ). 2011 beschrieb Tsuji et al. eine effiziente palladiumkatalysierte Hydroveresterung von Alkinen mit Norbornen und terminalen Alkenen. Mechanistische Untersuchungen zeigten, dass unter den Reaktionsbedingungen die Umsetzung von Arylformiaten zu Kohlenmonoxid und Phenolen erfolgt.<sup>[4f]</sup> Unsere Gruppe stellte vor kurzem ebenfalls ein allgemeines und effizientes System zur Alkoxy Carbonylierung von Olefinen mit Formiaten vor.<sup>[53]</sup> Eine Kombination von Palladium(II)-acetylacetonat und 1,2-Bis(di-*tert*-butylphosphanyl methyl)benzol als Katalysatorsystem ermöglicht hier die Esterbildung bei milder Bedingungen mit nur 0,038 Mol-% Pd. Der Zusatz eines sauren Cokatalysators mit weich koordinierendem Anion war zur Bildung der kationischen phosphorkomplexierten Pd-H-Spezies essenziell. Diese Reaktionsbedingungen funktionierten sowohl für Alkylformate und Phenylformiat als auch für funktionalisierte Alkene. Aber wichtiger waren die Umsetzungen interner Olefine zu linearen Estern mit sehr guten Regioselektivitäten (Schema 25).



Schema 25. Palladiumkatalysierte effiziente und regioselektive Alkoxy-Carbonylierung von Alkenen mit Formiaten.

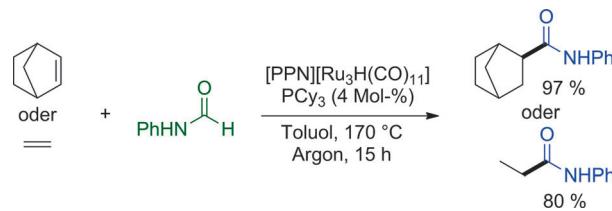
Vor kurzem berichteten Carreira und Mitarbeiter über ein interessantes Beispiel einer Autotandemkatalyse.<sup>[54]</sup>  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  katalysiert zuerst die Isomerisierung von Allylamiden. Dann erfolgt die Hydroveresterung der terminalen Olefine mit Pyridin-2-ylmethylformiat. Der Zusatz von Essigsäure und  $\text{Bu}_4\text{NI}$  war essentiell, um die aktive Rutheniumhydridspezies zu erzeugen und die Reaktion unter milde Bedingungen durchzuführen (Schema 26).



Schema 26. Dirigierte Hydroveresterung von Allylamiden.

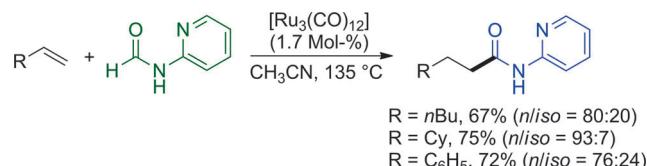
## 6. Formamide

Kondo und Watanabe berichteten als erste über die Eins-zu-eins-Addition von N-substituierten Formamiden an Olefine mit zusätzlichem Kohlenmonoxid.<sup>[55]</sup> Hier wird das CO benötigt, um die katalytische Aktivität des Katalysators aufrechtzuerhalten. Zehn Jahre später entdeckten Kondo et al. das erste CO-freie System, das die direkte Zugabe von Formamiden zu Olefinen ermöglichte.<sup>[56]</sup> Unter optimalen Reaktionsbedingungen wurden 97 % des Additionsprodukts aus Formanilid und 2-Norbornen erhalten (Schema 27).



Schema 27. Rutheniumkatalysierte direkte Addition von Amiden an Olefine.

Eine chelatunterstützte Aktivierung eines Formamids und die Addition an Alkene wurde auch von Changs Gruppe beschrieben.<sup>[57]</sup> Mit  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  als Katalysator wurden bei  $135^\circ\text{C}$  moderate bis gute Ausbeuten und Selektivitäten erzielt (Schema 28).

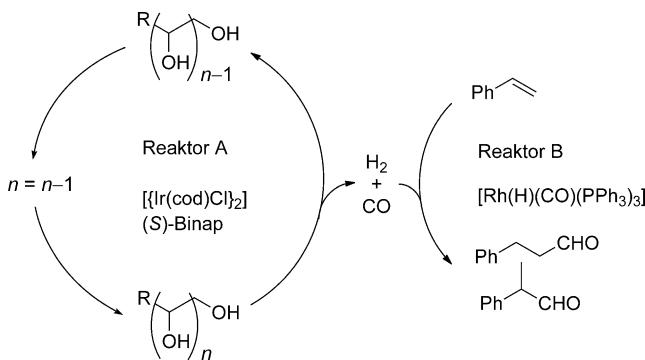


Schema 28. Rutheniumkatalysierte chelatunterstützte Hydroamidierung von Alkenen.

## 7. Biomasse

Die Umwandlung von Biomasse zu wertvollen erneuerbaren Produkten ist eine hochaktuelle und viel versprechende Forschungsrichtung. In diesem Zusammenhang bilden Polyole interessante Plattformchemikalien, die leicht verfügbar sind. Gut entwickelte Methoden zur Transformation von Biomasse in Synthesegas umfassen die Vergasung bei hohen Temperaturen ( $> 700^\circ\text{C}$ ) und wässrige Reformierverfahren.<sup>[58]</sup> Trotzdem war die Verwendung von Polyolen als Synthesegasquelle in Carbonylierungen unbekannt, bis die

Gruppe von Andersson im Jahr 2013 über Hydroformylierungen mit ex situ erzeugtem Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Verwendung eines dualen Reaktoraufbaus berichtete.<sup>[7]</sup> Die iridiumkatalysierte Dehydrierung/Decarbonylierung von Polyolen findet in einem Reaktor A statt und die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von Styrol in einem Reaktor B. Vergleichsweise preiswerte C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Polyole wurden als Synthesegasquelle verwendet. Mit Glycerin als bester Synthesegasquelle wurden Ausbeuten von 46–83 % erzielt (Schema 29).



Schema 29. Transfer von H<sub>2</sub> und CO aus Polyolen auf Alkene.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Carbonylierungen gehören zu den wichtigsten organischen Synthesemethoden sowohl in der Wissenschaft als auch in der chemischen Industrie. Die Verwendung von preiswerten, leicht zugänglichen und weniger toxischen CO-Alternativen stellt ein aktuelles Thema auf diesem Gebiet dar. In den letzten zehn Jahren wurden verschiedene neue Reaktionen einschließlich der Olefincarbonylierungen entwickelt. Trotz dieser eleganten Arbeiten müssen aber noch einige Probleme gelöst werden. Im Allgemeinen sind harsche Reaktionsbedingungen und zusätzliche Additive notwendig, um die alternativen C<sub>1</sub>-Quellen zu aktivieren, was Extrakosten und zusätzlichen Abfall bedeutet. Außerdem waren in den meisten Fällen die Regioselektivitäten gering – eine Folge des problematischen gleichzeitigen Vorhandenseins von Liganden und Additiven. Hier werden selektivere Systeme gebraucht. Bis heute basieren die meisten Katalysatorsysteme in Carbonylierungen von Alkenen mit CO-Alternativen auf Rutheniumkomplexen. Nach den neuesten Entwicklungen von hoch regioselektiven rutheniumkatalysierten Hydroformylierungen<sup>[59]</sup> sind wir optimistisch, dass in naher Zukunft das Regioselektivitätsproblem gelöst werden kann. Daneben ist, ähnlich wie auf anderen Gebieten, die Erforschung von edelmetallfreien Reaktionen, z.B. mit Eisen, wichtig.

Schließlich ist zu erwähnen, dass die vielversprechendste alternative CO-Quelle sicherlich Kohlendioxid ist, die weiter untersucht werden sollte. Außerdem bietet die Biomasse als leicht zugängliche und erneuerbare Ressource Möglichkeiten für Carbonylierungen der Zukunft.

Wir danken insbesondere dem Chinese Scholarship Council (Stipendium für L.W.) und der Alexander von Humboldt-Stiftung (Stipendium für Q.L.) für die Finanzierung.

Eingegangen am 24. Januar 2014  
Online veröffentlicht am 27. Mai 2014

- [1] a) C. Jimenez Rodriguez, D. F. Foster, G. R. Eastham, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2004**, 1720–1721; b) I. del Río, C. Claver, P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2719–2738.
- [2] a) E. Zuidema, L. Escorihuela, T. Eichelsheim, J. J. Carbo, C. Bo, P. C. Kamer, P. W. van Leeuwen, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1843–1853; b) O. Diebolt, C. Muller, D. Vogt, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 773–777.
- [3] T. Morimoto, K. Kakiuchi, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5698–5706; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5580–5588.
- [4] Für ausgewählte Beispiele mit CO Alternativen in der organischen Synthese siehe: a) B. Yu, Y. Zhao, H. Zhang, J. Xu, L. Hao, X. Gao, Z. Liu, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2330–2333; b) S. Korsager, D. U. Nielsen, R. H. Taaning, T. Skrydstrup, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 9945–9948; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9763–9766; c) T. Ueda, H. Konishi, K. Manabe, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 8773–8777; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8611–8615; d) S. R. Borhade, A. Sandström, P. I. Arvidsson, *Org. Lett.* **2013**, 15, 1056–1059; e) D. N. Sawant, Y. S. Wagh, K. D. Bhatte, B. M. Bhanage, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 5489–5494; f) Y. Katafuchi, T. Fujihara, T. Iwai, J. Terao, Y. Tsuji, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 475–482; g) P. Hermange, A. T. Lindhardt, R. H. Taaning, K. Bjerglund, D. Lupp, T. Skrydstrup, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6061–6071; h) J. H. Park, Y. Cho, Y. K. Chung, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5264–5267; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5138–5141; i) O. Lagerlund, M. L. H. Mantel, M. Larhed, *Tetrahedron* **2009**, 65, 7646–7652; j) H. W. Lee, A. S. C. Chan, F. Y. Kwong, *Chem. Commun.* **2007**, 2633–2635.
- [5] a) K. Tsuchiya, J.-D. Huang, K.-I. Tominaga, *ACS Catal.* **2013**, 3, 2865–2868; b) K.-i. Tominaga, *Catal. Today* **2006**, 115, 70–72.
- [6] E.-A. Jo, J.-H. Lee, C.-H. Jun, *Chem. Commun.* **2008**, 5779–5781.
- [7] J. J. Verendel, M. Nordlund, P. G. Andersson, *ChemSusChem* **2013**, 6, 426–429.
- [8] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2365–2387.
- [9] a) S. Wesselbaum, T. Vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7617–7620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7499–7502; b) C. A. Huff, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18122–18125; c) E. Balaraman, C. Gunanathan, J. Zhang, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 609–614; d) Z. Han, L. Rong, J. Wu, L. Zhang, Z. Wang, K. Ding, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 13218–13222; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 13041–13045.
- [10] M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markevitz, T. E. Müller, *ChemSusChem* **2011**, 4, 1216–1240.
- [11] K. Nakano, K. Kobayashi, T. Ohkawara, H. Imoto, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8456–8459.
- [12] a) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 259–272; b) C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6392–6395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6254–6257.
- [13] P. G. Jessop, D. J. Heldebrant, X. Li, C. A. Eckert, C. L. Liotta, *Nature* **2005**, 436, 1102–1102.
- [14] K. Ukai, M. Aoki, J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8706–8707.
- [15] H. Inomata, K. Ogata, S.-i. Fukuzawa, Z. Hou, *Org. Lett.* **2012**, 14, 3986–3989.
- [16] S. Li, W. Yuan, S. Ma, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2626–2630; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2578–2582.

- [17] K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, K. Hagihara, T. Watanabe, M. Saito, *Chem. Lett.* **1994**, 1391–1394.
- [18] K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, *Catal. Commun.* **2000**, *1*, 1–3.
- [19] K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *220*, 159–165.
- [20] S. Jääskeläinen, M. Haukka, *Appl. Catal. A* **2003**, *247*, 95–100.
- [21] M.-L. Kontkanen, L. Oresmaa, M. A. Moreno, J. Jänis, E. Lau-  
rila, M. Haukka, *Appl. Catal. A* **2009**, *365*, 130–134.
- [22] L. Wu, Q. Liu, I. Fleischer, D. Selent, R. Franke, R. Jackstell, M.  
Beller, *Chem. Eur. J.* **2014**, DOI: 10.1002/chem.201400358.
- [23] V. K. Srivastava, P. Eilbracht, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1791–  
1795.
- [24] L. Wu, Q. Liu, I. Fleischer, R. Jackstell, M. Beller, *Nat. Commun.*  
**2014**, *5*, 3091.
- [25] T. G. Ostapowicz, M. Schmitz, M. Krystof, J. Klankermayer, W.  
Leitner, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12341–12345; *Angew. Chem.  
Int. Ed.* **2013**, *52*, 12119–12123.
- [26] C. M. Beck, S. E. Rathmill, Y. J. Park, J. Chen, R. H. Crabtree,  
L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1999**, *18*,  
5311–5317.
- [27] a) J. C. Leung, M. J. Krische, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2202–2209;  
b) M. C. Willis, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 725–748.
- [28] T. Okano, T. Kobayashi, H. Konishi, J. Kiji, *Tetrahedron Lett.*  
**1982**, *23*, 4967–4968.
- [29] H. S. Ahn, S. H. Han, S. J. Uhm, W. K. Seok, H. N. Lee, G. A.  
Korneeva, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *144*, 295–306.
- [30] M. Rosales, A. González, B. González, C. Moratinos, H. Pérez, J.  
Urdaneta, R. A. Sánchez-Delgado, *J. Organomet. Chem.* **2005**,  
*690*, 3095–3098.
- [31] M. Rosales, F. Arrieta, P. Baricelli, Á. González, B. González, Y.  
Guerro, C. Moratinos, I. Pacheco, H. Pérez, J. Urdaneta, *Catal.  
Lett.* **2008**, *126*, 367–370.
- [32] G. Makado, T. Morimoto, Y. Sugimoto, K. Tsutsumi, N. Kagawa,  
K. Kakiuchi, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 299–304.
- [33] E. Cini, E. Airiau, N. Girard, A. Mann, J. Salvadori, M. Taddei,  
*Synlett* **2011**, 199–202.
- [34] M. Uhlemann, S. Doerfert, A. Börner, *Tetrahedron Lett.* **2013**,  
*54*, 2209–2211.
- [35] A. Köpfer, B. Sam, B. Breit, M. J. Krische, *Chem. Sci.* **2013**, *4*,  
1876.
- [36] A. Behr, U. Kanne, W. Keim, *J. Mol. Catal.* **1986**, *35*, 19–28.
- [37] J. Moran, A. Preetz, R. A. Mesch, M. J. Krische, *Nat. Chem.*  
**2011**, *3*, 287–290.
- [38] J.-P. Simonato, T. Walter, P. Métivier, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *171*,  
91–94.
- [39] M. G. Mura, L. D. Luca, G. Giacomelli, A. Porcheddu, *Adv.  
Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3180–3186.
- [40] W. Keim, J. Becker, *J. Mol. Catal.* **1989**, *54*, 95–101.
- [41] P. Isnard, B. Denise, R. P. A. Sneeden, J. M. Cognion, P. Durual,  
*J. Organomet. Chem.* **1983**, *256*, 135–139.
- [42] W. Ueda, T. Yokoyama, Y. Morikawa, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J.  
Mol. Catal.* **1988**, *44*, 197–200.
- [43] E. M. Nahmed, G. Jenner, *J. Mol. Catal.* **1990**, *59*, L15–L19.
- [44] G. Jenner, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 505–508.
- [45] G. Jenner, A. B. Taleb, *J. Mol. Catal.* **1994**, *91*, 31–43.
- [46] G. Lavigne, N. Lugan, P. Kalck, J. M. Soulie, O. Lerouge, J. Y.  
Saillard, J. F. Halet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10669–10670.
- [47] a) S. Fabre, P. Kalck, G. Lavigne, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1167–  
1169; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1092–1095; b) N.  
Lugan, G. Lavigne, J. M. Soulie, S. Fabre, P. Kalck, J. Y. Saillard,  
J. F. Halet, *Organometallics* **1995**, *14*, 1712–1731.
- [48] C. Legrand, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *J. Chem. Soc.  
Chem. Commun.* **1994**, 1173–1174.
- [49] S. Ko, Y. Na, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 750–751.
- [50] H. Konishi, T. Ueda, T. Muto, K. Manabe, *Org. Lett.* **2012**, *14*,  
4722–4725.
- [51] I. J. B. Lin, H. Alper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 248–  
249.
- [52] J. Grévin, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, c23–c24.
- [53] I. Fleischer, R. Jennerjahn, D. Cozzula, R. Jackstell, R. Franke,  
M. Beller, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 417–420.
- [54] N. Armanino, M. Lafrance, E. M. Carreira, *Org. Lett.* **2013**, *16*,  
572–575.
- [55] Y. Tsuji, S. Yoshii, T. Ohsumi, T. Kondo, Y. Watanabe, *J. Orga-  
nomet. Chem.* **1987**, *331*, 379–385.
- [56] T. Kondo, T. Okada, T.-a. Mitsudo, *Organometallics* **1999**, *18*,  
4123–4127.
- [57] S. Ko, H. Han, S. Chang, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2687–2690.
- [58] J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque, A. Sepulveda-Escribano, *Chem.  
Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5266–5281.
- [59] a) K. Takahashi, M. Yamashita, Y. Tanaka, K. Nozaki, *Angew.  
Chem.* **2012**, *124*, 4459–4463; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*,  
4383–4387; b) I. Fleischer, K. M. Dyballa, R. Jennerjahn, R.  
Jackstell, R. Franke, A. Spannenberg, M. Beller, *Angew. Chem.*  
**2013**, *125*, 3021–3025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2949–  
2953; c) L. Wu, I. Fleischer, R. Jackstell, I. Profir, R. Franke, M.  
Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14306–14312.