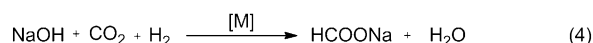
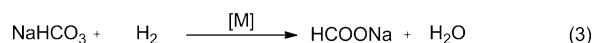
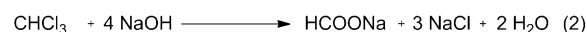
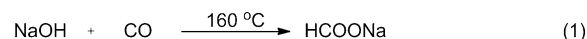


Eine nachhaltige Synthese von Formiaten: Kombination der katalytischen Methanol-Dehydrierung und Hydrogencarbonat-Hydrierung**

Qiang Liu, Lipeng Wu, Samet Güllak, Nils Rockstroh, Ralf Jackstell und Matthias Beller*

Abstract: Formiatsalze sind wichtige Chemikalien, die in alltäglichen Produkten verwendet werden. Allerdings erfordert die aktuelle industrielle Großproduktion von Formiaten hohe CO-Drücke und drastische Reaktionsbedingungen. Wir beschreiben hier einen neuen Prozess zur Synthese von Formiaten, der ohne die Verwendung gefährlicher Gase und Chemikalien auskommt. Mit Ruthenium-Pincerkomplexen gelingt die gleichzeitige Methanol-Dehydrierung und Hydrogencarbonat-Hydrierung als ein „grüner“ Prozess zu Formiaten mit exzellenten TON (> 18000), TOF (> 1300 h⁻¹) und Ausbeuten (> 90 %).

Formiate sind in industriellen Prozessen weit verbreitet und stellen wichtige Produkte des täglichen Lebens dar. Zum Beispiel wird Natriumformiat beim Färben von Stoffen und in Druckverfahren sowie als Puffer für starke Mineralsäuren, als Bohrflüssigkeit und als Nahrungsmittelzusatz verwendet.^[1] Kaliumformiat gilt als umweltschonendes Enteisungsmittel.^[2] Derzeit verläuft die großtechnische Synthese von Natriumformiat über die Absorption von Kohlenmonoxid unter hohem Druck in festem Natriumhydroxid bei 160 °C [Schema 1, Gl. (1)].^[3] Kohlenmonoxid ist toxisch, brennbar und im Großmaßstab schwierig zu transportieren. In kleinem Maßstab wird Natriumformiat durch Reaktion von Chloroform oder Chloralhydrat mit Natriumhydroxid in alkoholischer Lösung hergestellt [Schema 1, Gl. (2)]. Salzbildung und die Verwendung toxischer Substrate schränken die Anwendung dieser Verfahren im großen Maßstab ein. Mit Blick auf die Entwicklung von Wasserstoffspeichermaterialien^[4] wurden Formiatsalze vor kurzem auch durch Hydrierung von Hydrogencarbonaten^[5] oder Kohlendioxid in Natronlauge erhalten [Schema 1, Gl. (3) und (4)].^[6] Prinzipiell repräsentieren diese Verfahren einen „grünen“ Prozess zur Synthese von Formiatsalzen, da nur Wasser als Nebenprodukt gebildet wird. Insbesondere wurden ausgezeichnete Katalysatorumsatzzahlen (TON) für die Hydrierung von CO₂ in Natronlauge erzielt.^[6] Allerdings sind die Ausbeuten in diesen



M = Na, K

diese Arbeit

Schema 1. Verschiedene Synthesewege zu Formiatsalzen.

Reaktionen in der Regel unter 80 %, weshalb die Isolierung reiner Formiate aus den Reaktionsmischungen schwierig ist. Zudem ist ein hoher H₂-Druck (und CO₂-Druck in einigen Fällen) nötig, um die gewünschte Reaktion zu begünstigen. Deshalb ist die Entwicklung von neuen und effizienteren Verfahren zur Synthese von Formiaten wünschenswert.

Vor kurzem berichteten wir erstmals über die rutheniumkatalysierte Alkoxycarbonylierung von Alkenen mit CO₂ und Alkoholen. In dieser Reaktion wird CO₂ durch Alkohole in einer Transferhydrierung zu CO reduziert.^[7] Darüber hinaus wurden durch Ruthenium-Pincerkomplexe katalysierte Dehydrierungen von Methanol^[8] und dehydrierende Umwandlungen von Alkoholen zu Carbonsäuresalzen^[9] in basischen wässrigen Lösungen von Milstein und unserer Gruppe entwickelt. In Anlehnung an diese Ergebnisse vermuteten wir, dass die Transferhydrierung von Hydrogencarbonat mit Methanol möglich sein sollte. In unserem Konzept erscheint Hydrogencarbonat als ein idealer Wasserstoffakzeptor für die Methanol-Dehydrierung zu Formiaten, während das gleiche Produkt auch aus der Hydrogencarbonat-Hydrierung und der Methanol-Dehydrierung gebildet werden kann. Hier beschreiben wir die erste durch einen Ruthenium-PNP-Pincerkomplex katalysierte kombinierte Methanol-Dehydrierung/Hydrogencarbonat-Hydrierung [Schema 1, Gl. (5)], die einen „grünen“ Prozess zur nachhaltigen Synthese von Formiatsalzen mit ausgezeichneten TON (> 18000), TOF (> 1300 h⁻¹) und Ausbeuten (> 90 %) darstellt.

Der Ru-MACHO-Komplex **1**^[10] (Struktur siehe Tabelle 2, Eintrag 1) katalysiert die Dehydrierung von Methanol unter basischen Bedingungen. In einem offenen Reaktionssystem werden 3 Moleküle Wasserstoff und 1 Molekül Carbonat gebildet.^[8] Für die präparative Synthese von Formiaten muss die Dehydrierungssequenz selektiv bei diesem Intermediat (sorgfältig kontrolliert) gestoppt werden.^[11] Deshalb haben wir zu Beginn unserer Untersuchungen die Dehydrierungsreaktion von Methanol in Gegenwart von Natriumhydroxid

[*] Dr. Q. Liu, L. Wu, Dr. S. Güllak, Dr. N. Rockstroh, 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

[**] Diese Arbeit wurde durch das Land Mecklenburg-Vorpommern, das BMBF und die DFG (Leibniz-Preis) gefördert. Wir danken Dr. W. Baumann, Dr. C. Fischer, S. Buchholz, S. Schareina, A. Koch und S. Rossmesl (LIKAT) für technische und analytische Unterstützung. Q.L. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201400456> zu finden.

bei 100 °C in einem geschlossenen System (100 mL Autoklav) studiert. Unter diesen Bedingungen sollte die Dehydrierung von Methanol aufgrund des in situ generierten Wasserstoffdrucks erschwert sein. Tatsächlich wurde das gewünschte Produkt Natriumformiat nur mit einer TON von 130 (Tabelle 1, Eintrag 1) gebildet. Die TON erhöhte sich auf 746, wenn NaHCO₃ als Wasserstoffakzeptor (Tabelle 1, Eintrag 2)

Tabelle 1: Synthese von Natriumformiat durch Dehydrierung von Methanol.^[a]

$$\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} + \text{MeOH} \xrightarrow[100^\circ\text{C}, 20\text{ h}]{\text{Ru-MACHO}} \text{HCOONa}$$

Nr.	<i>n</i> (NaHCO ₃) [mmol]	<i>n</i> (NaOH) [mmol]	<i>V</i> (MeOH/H ₂ O) [mL]	TON ^[b]
1	0	30	30/0	130
2	20	30	30/0	746
3	20	30	25/5	769

[a] Reaktionsbedingungen: 100 mL Autoklav, Ru-MACHO-Komplex (10 μmol), 100 °C, 20 h. [b] TON = mmol HCOONa/mmol Ru-Katalysator.

verwendet wurde. Diese Ergebnisse belegen die prinzipielle Machbarkeit des Konzepts [Schema 1, Gl. (5)]. Erfreulicherweise wird die katalytische Aktivität auch nach der Zugabe von Wasser zum Reaktionssystem (Tabelle 1, Eintrag 3) beibehalten. Aus praktischer Sicht ist es wichtig, dass der mögliche Zusatz von Wasser nicht nur die Löslichkeit größerer Substratmengen sicherstellt, sondern auch die Möglichkeit der Methanol-Rezyklisierung bietet, ohne dass das in der Reaktion gebildete Wasser durch Trocknungsverfahren entfernt werden müsste.

Um zu zeigen, dass NaHCO₃ als Wasserstoffakzeptor fungieren und Natriumformiat in dieser Reaktion bilden kann, wurde die Ru-MACHO-katalysierte Hydrierung von NaHCO₃ in Methanol unter 10 bar Wasserstoffdruck bei 100 °C durchgeführt [Schema S1 in den Hintergrundinformationen, Gl. (1)]. Es wird eine TON von 1420 nach 20 h erzielt. In Abwesenheit von H₂ wird unter denselben Bedingungen kein Natriumformiat gebildet [Schema S1, Gl. (2)]. Mit Tetrahydrofuran (THF) anstelle von Methanol als Lösungsmittel wird nur eine TON von 758 erhalten [Schema S1, Gl. (3)]. Diese Ergebnisse belegen, dass die Hydrierung von NaHCO₃ in unserer Natriumformiat-synthese über eine Methanolreformation verläuft.

In den letzten Jahren wurden mehrere Ruthenium-Pinckomplexe als effektive Katalysatoren für die Dehydrierung von Alkoholen identifiziert.^[8,12] Wir testeten deshalb eine Auswahl solcher Komplexe auf ihre Aktivität bezüglich der Zielreaktion und fanden, dass der HPNP^{IPr}/Ru-Komplex **2**,^[12d] der Milstein-Katalysator **3**^[13] und Barattas Katalysator **4**^[14] ebenfalls eine gewisse Aktivität zeigen, wenn auch eine geringere als der Ru-MACHO-Komplex **1** (Tabelle 2, Einträge 1–4). Andere Ruthenium-Katalysatoren, die als effizient für die Hydrierung von Hydrogencarbonaten und CO₂ bekannt sind, zeigten wesentlich geringere Aktivitäten (Tabelle 2, Nr. 5–7). Eine Testreaktion ohne einen Rutheniumkatalysator ergab keinerlei Umsatz (Tabelle 2, Eintrag 8).

Tabelle 2: Synthese von Natriumformiat aus Natriumhydrogencarbonat, Natriumhydroxid und Methanol: Tests unterschiedlicher Rutheniumkatalysatoren.^[a]

$$\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} + \text{MeOH} \xrightarrow[100^\circ\text{C}, 20\text{ h}]{\text{Ru-Katalyst}} \text{HCOONa}$$

Nr.	Ru-Katalysator	TON ^[b]
1		746
2		190
3		183
4		302
5	[RuCl ₂ (Benzol)] ₂ /dppm	0
6	[RuCl ₂ (Benzol)] ₂ /dppe	103
7	RuH(OAc)(PPh ₃) ₃	0
8	ohne Katalysator	0

[a] Reaktionsbedingungen: 100 mL Autoklav, Ru-MACHO-Komplex (10 μmol), NaHCO₃ (20 mmol), NaOH (30 mmol), MeOH (30 mL), 100 °C, 20 h. [b] TON = mmol HCOONa/mmol Ru-Katalysator.

Mit den Reaktionsbedingungen von Eintrag 3 der Tabelle 1, wurde ein weiterführendes Screening der Reaktionsparameter durchgeführt, um durch Verbesserung der Effizienz dieser Umwandlung ein praktikables Niveau zu erreichen (Tabelle 3). Das Absenken der Katalysatorbeladung von 10 auf 5 μmol führte zu einer erhöhten TON (880) bei jedoch nur 9% Ausbeute (Tabelle 3, Eintrag 1). Höhere TON wurden mit höheren Mengen an NaHCO₃ und/oder Natriumhydroxid (Tabelle 3, Einträge 2–4) beobachtet. Die beste TON von 2568 wurde bei einem NaOH/NaHCO₃-Verhältnis von 1:3

Tabelle 3: Synthese von Natriumformiat aus Natriumhydrogencarbonat, Natriumhydroxid und Methanol: Variation der Reaktionsparameter.^[a]

$$\text{NaCO}_3 + \text{NaOH} + \text{MeOH} \xrightarrow[100^\circ\text{C}, 20\text{ h}]{\text{Ru-MACHO}} \text{HCOONa}$$

Nr.	<i>n</i> (NaHCO ₃) [mmol]	<i>n</i> (NaOH) [mmol]	TON ^[b]	Ausbeute [%] ^[c]
1	20	30	880	9
2	60	30	1647	9
3	20	60	2568	16
4	60	60	1498	6
5 ^[d]	20	60	2611	16
6 ^[e]	20	60	3266	20

[a] Reaktionsbedingungen: 100 mL Autoklav, Ru-MACHO-Komplex (5 μmol), MeOH/H₂O (25/5 mL), 100 °C, 20 h. [b] TON = mmol HCOONa/mmol Ru-Katalysator. [c] Ausbeute = mmol HCOONa/mmol (NaHCO₃ + NaOH). [d] Reaktionstemperatur 130 °C. [e] Reaktionstemperatur 150 °C.

(Tabelle 3, Eintrag 3) erzielt. Eine zusätzliche Menge an NaHCO_3 verringert die Bildung des gewünschten Produkts, da die Methanol-Dehydrierung bei niedrigerem pH-Wert weniger effektiv verläuft (Tabelle 3, Eintrag 4). Zusätzlich führt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zu verbesserten TON (Tabelle 3, Einträge 5 und 6). Eine TON von 3266 bei 20% Ausbeute wurde bei 150 °C (Tabelle 3, Eintrag 6) realisiert.

Mit den gleichen Reaktionsbedingungen wie in Eintrag 6, Tabelle 3 für die Kaliumformiat-synthese zeigte sich eine drastische Steigerung der Katalysatoraktivität mit einer TON

Tabelle 4: Synthese von Kaliumformiat aus Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumhydroxid und Methanol: Variation der Reaktionsparameter.^[a]

$$\text{KHCO}_3 + \text{KOH} + \text{MeOH} \xrightarrow[150\text{ }^\circ\text{C, 20 h}]{\text{Ru-MACHO}} \text{HCOOK}$$

Nr.	n (KHCO_3) [mmol]	n (KOH) [mmol]	TON ^[b]	Ausbeute [%] ^[c]
1	20	60	12 380	77
2	20	60	5384 (4 h)	33
3 ^[d]	20	60	4481	28
4	0	60	8108	68
5	10	60	10 185	73
6	40	60	9523	48
7	60	60	9428	39
8 ^[e]	20	80	18 422	92

[a] Reaktionsbedingungen: 100 mL Autoklav, Ru-MACHO-Komplex (5 μmol), $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (25/5 mL), 150 °C, 20 h. [b] TON = mmol HCOOK/mmol Ru-Katalysator. [c] Ausbeute = mmol HCOOK/mmol ($\text{KHCO}_3 + \text{KOH}$). [d] Reaktionstemperatur 130 °C. [e] Reaktionszeit 36 h.

von 12380 und einer Ausbeute von 77% (Tabelle 4, Eintrag 1). Am Anfang der Reaktion (nach 4 h) wurde hier eine TOF von 1346 h^{-1} erreicht (Tabelle 4, Eintrag 2). Wie in Eintrag 3 in Tabelle 4 dargestellt, führt eine niedrigere Reaktionstemperatur zu einer signifikant geringeren Ausbeute von 28% mit einer TON von 4481. Mit geringeren Mengen an KHCO_3 sanken TON und Ausbeuten, was dessen wichtige Rolle als Wasserstoffakzeptor unterstreicht (Tabelle 4, Nr. 4 und 5). Aber auch eine erhöhte Menge an KHCO_3 führt zu einer verminderten Reaktionseffizienz aufgrund des tieferen pH-Wertes, wie oben beschrieben (Tabelle 4, Einträge 6 und 7). Bedeutsam ist, dass mit 20 mmol KHCO_3 und 80 mmol Kaliumhydroxid in wässrigem Methanol eine TON von 18422 mit bis zu 92% Ausbeute erreicht werden konnte (Tabelle 4, Eintrag 5). Ein ^{13}C -NMR-Spektrum des Endproduktes zeigt, dass kein KHCO_3 am Ende der Reaktion mehr vorhanden ist und kein Kaliumcarbonat gebildet wurde (Abbildung S3). Nach unserem Wissen ist dieses Ergebnis besser als jedes beschriebene Beispiel für die direkte katalytische Hydrierung von Hydrogencarbonat zu Formiaten, selbst auch unter hohem H_2 -Druck.

Interessanterweise wirkt CO_2 ebenfalls als geeigneter Wasserstoffakzeptor für diese Umwandlung (Tabelle 5). So reagieren 80 mmol von Kaliumhydroxid mit 5 bar CO_2 (ca. 20 mmol) mit hoher Ausbeute und TON (Tabelle 5, Einträge 1 und 2). Unter ansonsten gleichen Bedingungen hemmt

Tabelle 5: Synthese von Kaliumformiat aus Kohlendioxid, Kaliumhydroxid und Methanol.^[a]

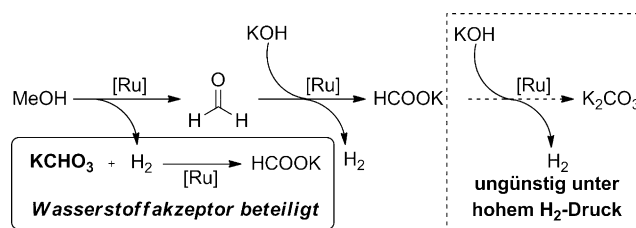
$$\text{CO}_2 + \text{KOH} + \text{MeOH} \xrightarrow[150\text{ }^\circ\text{C, 20 h}]{\text{Ru-MACHO}} \text{HCOOK}$$

Nr.	CO_2 -Druck [bar]	n (KOH) [mmol]	TON ^[b]	Ausbeute [%] ^[c]
1	0	80	10 882	68
2	5	80	12 308	77
3	10	80	8024	50
4	20	80	0	0

[a] Reaktionsbedingungen: 100 mL Autoklav, Ru-MACHO-Komplex (5 μmol), $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (25/5 mL), 150 °C, 20 h. [b] TON = mmol HCOOK/mmol Ru-Katalysator. [c] Ausbeute = mmol HCOOK/mmol (KOH).

zuviel CO_2 die Reaktion (Tabelle 5, Eintrag 2). Komplette Inhibierung tritt bei äquimolarer Verwendung von CO_2 und Kaliumhydroxid ein (Tabelle 5, Eintrag 4).

Basierend auf unseren Untersuchungen schlagen wir in Schema 2 einen Reaktionsweg für unsere kombinierte Transformation vor. Frühere Studien zur Dehydrierung von



Schema 2. Vorgeschlagener Reaktionsweg.

Methanol bei Normaldruck bestätigten die aufeinanderfolgenden Prozesse, einschließlich der initialen Dehydrierung von Methanol zu Wasserstoff und Formaldehyd und die basenvermittelte Dehydrierung von Formaldehyd zu Formiat und Wasserstoff und dann die endgültige Dehydrierung von Formiat zu Wasserstoff und Carbonat.^[8] Der letzte Schritt dieser Folgereaktion ist geschwindigkeitsbestimmend bei der Verwendung des Ru-MACHO-Komplexes. Mit erhöhtem H_2 -Druck wird dieser Schritt weiter verlangsamt. Tatsächlich beträgt der Druck des in situ erzeugten Wasserstoffs unter den optimierten Bedingungen (Tabelle 4, Eintrag 8) für die Kaliumformiat-synthese > 30 bar nach dem Abkühlen der Reaktion auf Raumtemperatur. Zusätzlich ergab eine Gasphasenanalyse, dass nur Wasserstoff in der Reaktion gebildet wurde. In diesem Fall wurde der Formiat-Dehydrierungsschritt vollständig inhibiert, wie oben schon erwähnt. Während das Hydrogencarbonat als Wasserstoffakzeptor agiert oder einer Transferhydrierung mit Methanol unterzogen wird,^[15] um das Produkt Formiat zu bilden, erleichtert dies auch die Methanol-Dehydrierung.

Zusammengefasst haben wir den ersten kombinierten katalytischen Prozess aus Methanol-Dehydrierung und Hydrogencarbonat-Hydrierung zur Bildung von Formiat-salzen entwickelt. Diese auch industriell relevante Reaktion ermöglicht eine einfache und kostengünstige Synthese von

Formiatsalzen, die zusätzlich auch noch Wasserstoff als wertvolles Produkt bildet. Bei der Verwendung des kommerziell verfügbaren HPNP^{ph}/Ru-Pincerkomplexes wurde eine hohe Produktausbeute (> 90 %) an Kaliumformiat mit einer TON von mehr als 18000 erreicht. Arbeiten zum genaueren Reaktionsmechanismus sowie die Verwendung von Nichtedelmetallkatalysatoren in dieser Reaktion sind aktueller Gegenstand unserer Forschung.

Experimentelles

Synthese von Kaliumformiat: KHCO₃ (20 mmol), KOH (60 mmol) und Ru-MACHO-Komplex **1** (5 µmol) werden in einen Autoklaven (100 mL) gegeben, und MeOH (25 mL)/H₂O (5 mL) wird unter Argon zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird mit 400 rpm bei 150 °C gerührt. Nach 20 h wird der Autoklav mit Eiswasser heruntergekühlt und der Druck vorsichtig abgelassen. Die Reaktionsmischung wurde im Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Der Kaliumformiatgehalt wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie mit THF als internem Standard bei einer Relaxationszeit von 20 s bestimmt.

Eingegangen am 16. Januar 2014

Online veröffentlicht am 28. Mai 2014

Stichwörter: Dehydrierung · Formiate · Methanol · Ruthenium · Wasserstoffakzeptoren

- [1] a) A. van Dijk, *Kraftfutter* **2009**, 92, 20–22; b) V. P. Danilov, E. A. Frolova, D. F. Kondakov, L. I. Avdushkina, A. V. Bykov, V. T. Orlova, *Theor. Found. Chem. Eng.* **2012**, 46, 528–535.
- [2] a) R. C. Steven, W. G. Steven, G. Bowman, G. F. Greg, D. R. Troy, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 40–46; b) J. S. Willemsen, J. C. M. van Hest, F. P. J. T. Rutjes, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3143–3145.
- [3] K. Weissmehl, H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry, Important Initial and Intermediate Products*, Wiley-VCH, Weinheim, **1976**.
- [4] A. Boddien, F. Gaertner, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6535–6538; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6411–6414.
- [5] a) J. Elek, L. Nádasdi, G. Papp, G. Laurenczy, F. Joó, *Appl. Catal. A* **2003**, 255, 59–67; b) C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurenczy, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9971–9974; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9777–9780; c) C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6392–6395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6254–6257; d) C. Federsel, R. Jackstell, A. Boddien, G. Laurenczy, M. Beller, *ChemSusChem* **2010**, 3, 1048–1050; e) C. Federsel, C. Ziebart, R. Jackstell, W. Baumann, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 72–75; f) C. Ziebart, C. Federsel, P. Anbarasan, R. Jackstell, W. Baumann, A. Spannenberg, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20701–20704; g) S. Gowrisankar, C. Federsel, H. Neumann, C. Ziebart, R. Jackstell, A. Spannenberg, M. Beller, *ChemSusChem* **2013**, 6, 85–91.
- [6] a) Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, H. Arakawa, K. Kasuga, *Organometallics* **2004**, 23, 1480–1483; b) Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, K. Kasuga, *Organometallics* **2007**, 26, 702–712; c) R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14168–14169; d) Y. Himeda, S. Miyazawa, T. Hirose, *ChemSusChem* **2011**, 4, 487–493.
- [7] L. Wu, Q. Liu, I. Fleischer, R. Jackstell, M. Beller, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3091.
- [8] M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Nature* **2013**, 495, 85–89.
- [9] E. Balaraman, E. Khaskin, G. Leitus, D. Milstein, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 122–125.
- [10] W. Kuriyama, T. Matsumoto, Y. Ino, O. Ogata, WO 2011048727 A1, **2011**.
- [11] a) A. Boddien, D. Mellmann, F. Gaertner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Science* **2011**, 333, 1733–1736; b) X. Gu, Z.-H. Lu, H.-L. Jiang, T. Akita, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11822–11825; c) G. Papp, J. Csorba, G. Laurenczy, F. Joó, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10617–10619; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10433–10435; d) Q.-Y. Bi, X.-L. Du, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8926–8933; e) M. Grasemann, G. Laurenczy, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 8171–8181; f) M. Yadav, T. Akita, N. Tsumori, Q. Xu, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 12582–12586; g) M. Yadav, A. K. Singh, N. Tsumori, Q. Xu, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 19146–19150; h) J. H. Barnard, C. Wang, N. G. Berry, J. Xiao, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1234–1244; i) W. Gan, D. J. M. Snelders, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *ChemCatChem* **2013**, 5, 1126–1132; j) S. Zhang, Ö. Metin, D. Su, S. Sun, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3769–3772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3681–3684.
- [12] a) B. Gnanaprakasam, J. Zhang, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1510–1513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1468–1471; b) S. Musa, I. Shaposhnikov, S. Cohen, D. Gelman, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3595–3599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3533–3537; c) M. Nielsen, A. Kammer, D. Cozzula, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9767–9771; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9593–9597; d) M. Bertoli, A. Choualeb, A. J. Lough, B. Moore, D. Spasyuk, D. G. Gusev, *Organometallics* **2011**, 30, 3479–3482; e) M. Nielsen, H. Junge, A. Kammer, M. Beller, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5809–5811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5711–5713; f) D. Spasyuk, S. Smith, D. G. Gusev, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2826–2829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2772–2775; g) R. Kawahara, K.-i. Fujita, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3643–3646; h) C. Gunanathan, D. Milstein, *Science* **2013**, 341, 249.
- [13] a) J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10840–10841; b) C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science* **2007**, 317, 790–792.
- [14] a) W. Baratta, G. Chelucci, S. Gladiali, K. Siega, M. Toniutti, M. Zanette, E. Zangrando, P. Rigo, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6370–6375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6214–6219; b) W. Baratta, E. Herdtweck, K. Siega, M. Toniutti, P. Rigo, *Organometallics* **2005**, 24, 1660–1669; c) W. Baratta, G. Bossi, E. Putignano, P. Rigo, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 3474–3481.
- [15] a) S. Sanz, M. Benítez, E. Peris, *Organometallics* **2010**, 29, 275–277; b) S. Sanz, A. Azua, E. Peris, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6339–6343; c) A. Azua, S. Sanz, E. Peris, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 3963–3967; d) Z. Shen, Y. Zhang, F. Jin, *RSC Adv.* **2012**, 2, 797–801.