



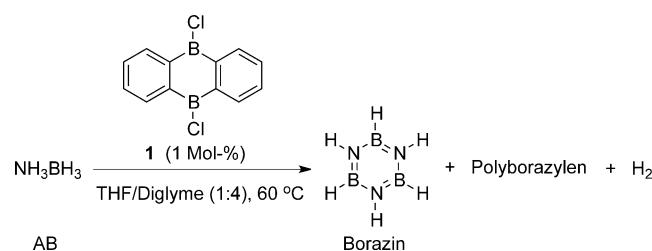
Metallfreie Amminboran-Dehydrierung katalysiert durch eine Dibor-Lewis-Säure

Zhenpin Lu, Luca Schweighauser, Heike Hausmann und Hermann A. Wegner*

Abstract: Eine der größten Herausforderungen der heutigen Gesellschaft ist die sichere und umweltfreundliche Speicherung von Energie. Amminboran ($AB = NH_3BH_3$) wurde als mögliche Verbindung für die chemische Speicherung von Wasserstoff vorgeschlagen. Die effiziente Freisetzung des Wasserstoffs ist jedoch immer noch ein aktives Forschungsfeld. Hier präsentieren wir einen metallfreien Dibor-Lewis-Säurekatalysator, der die Freisetzung von bis zu 2.5 Äquivalenten H_2 pro AB ermöglicht. Der Katalysator kann dabei mehrfach wiederverwendet werden, ohne an Aktivität zu verlieren. Die benötigte moderate Temperatur von $60^\circ C$ ermöglicht es, die Wasserstofferzeugung durch einfaches Heizen und Kühlen zu kontrollieren. Mechanistische Studien geben erste Einblicke in die Kinetik und den Mechanismus dieser katalytischen Reaktion.

Amminboran ($AB = NH_3BH_3$) ist ein luft- und feuchtigkeitsstabiler Feststoff mit 19.6% gravimetrischem Wasserstoffgehalt. Aufgrund einer möglichen Anwendung als chemischer Wasserstoffspeicher nahm das Interesse an AB in letzter Zeit stark zu.^[1–6] Obwohl die Freisetzung von H_2 aus AB thermisch auch ohne Katalysator abläuft, sind hohe Temperaturen ($150^\circ C$ für > 1 Äquiv. H_2)^[2] und die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit hinderlich für eine praktische Anwendung als Wasserstoffspeicher.^[7] Aus diesem Grund wurden Katalysatoren entwickelt, die den Prozess bei tieferen Temperaturen und höherer Geschwindigkeit ermöglichen.^[8–11] Die meisten dieser Katalysatoren enthalten jedoch Übergangsmetalle, welche teuer oder für die Umwelt problematisch sein können.^[12–16] Überraschenderweise wurden bis jetzt nur drei Beispiele von metallfreien Systemen publiziert. Baker et al. berichteten über die säurekatalysierte Dehydrierung von AB [$B(C_6F_5)_3$, $HOSO_2CF_3$.]^[17] Uhl und Mitarbeiter nutzten ein P/Al-basiertes frustriertes Lewis-Paar zur Dehydrierung von Amminboran und substituierten Amminboranen.^[18] Des Weiteren wurde gezeigt, dass auch eine Lewis-Base verwendet werden kann.^[19] Die Effizienz dieser übergangsmetallfreien Systeme ist jedoch begrenzt. Die Methode von Baker et al. führte bei Einsatz von 0.5 Mol-% Katalysator zu einer Freisetzung von max. 1.3 Äquivalenten H_2 pro AB , und in Uhls System ist eine Dehydrierung in katalytischer Weise nicht möglich.

Das Diboraanthracengerüst, das erfolgreich als Katalysator für Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf eingesetzt wurde,^[20,21] diente als Leitstruktur für unsere ersten Experimente zur Freisetzung von H_2 aus AB . Als erster Kandidat wurde 9,10-Dichlorboraanthracen **1** getestet. Durch das rigide aromatische Rückgrat hat es eine definierte Geometrie und eine eher hohe Lewis-Acidität durch den elektronenziehenden Effekt der Cl-Substituenten. Bei der Zugabe von 1 Mol-% **1** zu einer Lösung von AB in THF/Diglyme (1:4) bei $60^\circ C$, wurde sofort eine starke Gasentwicklung beobachtet (Schema 1). Das Lösungsmittelgemisch ist ein Kompromiss, um die Löslichkeit von Katalysator **1** und AB sicherzustellen und einen passenden Siedepunkt zu erhalten, sodass die Reaktion bei der gegebenen Temperatur



Schema 1. Dehydrierung von AB katalysiert durch 9,10-Dichlorboraanthracen **1**.

ohne Verdampfen durchgeführt werden kann. Das ¹¹B-NMR-Spektrum der gelösten Anteile zeigte ein Duplett bei 30.5 ppm und ein breites Singulett bei 25.5 ppm.^[22] Diese Signale wiesen auf Borazin und seine BN-kreuzgekoppelten Oligomeren (Polyborazylen) als Hauptnebenprodukte hin.

Die Menge des mithilfe unseres katalytischen Systems freigesetzten H_2 wurde durch die Verdrängung von Wasser aus einer umgedrehten Bürette quantifiziert. Unter Verwendung von 5 Mol-% **1** konnten nach 7 h 2.46 Äquivalente H_2 pro AB gewonnen werden. Zum Vergleich: Die Anwendung von 25 Mol-% $B(C_6F_5)_3$ oder $HOSO_2CF_3$ als Katalysator führte zur Bildung von Cyclotriborazan (CTB),^[23] B -(Cyclo-diborazanyl)aminoborhydrid (BCDB)^[24] und weniger als 1 Äquivalent H_2 .^[17] Unseres Wissens ist unser metallfreier Katalysator der Erste, der über 2 Äquivalente H_2 pro Äquivalent AB freisetzt. Guan et al. berichteten kürzlich, dass durch die Verwendung von 5 Mol-% eines Eisen-„Pincer“-Katalysators innerhalb von 24 Stunden 2.5 Äquivalente H_2 freigesetzt werden konnten.^[22] Dieses Beispiel zeigt, dass unser Katalysator im Vergleich zu Übergangsmetallkatalysatoren durchaus konkurrenzfähig ist.

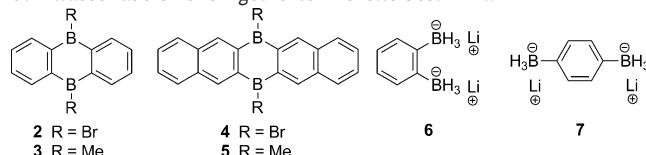
[*] Z. Lu, L. Schweighauser, Dr. H. Hausmann, Prof. Dr. H. A. Wegner
Institut für Organische Chemie
Justus-Liebig-Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Gießen (Deutschland)
E-Mail: hermann.a.wegner@org.chemie.uni-giessen.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201508360> zu finden.

Tabelle 1: Untersuchung verschiedener Katalysatoren und Bedingungen.

Nr. ^[a]	Katalysator (Mol-%)	T [°C]	t [h]	H ₂ (Äq.) ^[b]
1	1 (5)	60	7	2.46
2	1 (2)	60	24	2.20
3	1 (1)	60	24	1.94
4	1 (0.5)	60	24	1.82
5	1 (5)	RT	7	—
6	2 (5)	60	24	1.82
7	3 (5)	60	24	1.43
8	4 (1)	60	24	0.48
9	5 (5)	60	24	1.02
10	6 (10)	60	24	0.67
11	7 (5)	60	24	0.32
12	B(C ₆ F ₅) ₃ (5)	60	24	0.68
13	HCl (10)	60	24	0.94
14	—	60	24	0.30

[a] Die Reaktionen wurden in THF/Diglyme (1:4) bei 60°C in einem Schlenk-Rohr durchgeführt. Amminboran wurde in Form eines kristallinen Feststoffs eingesetzt. [b] Die H₂-Menge wurde über die Verdrängung von Wasser aus einer umgedrehten Bürette bestimmt.



Auf Basis dieser vielversprechenden Resultate wurden die Reaktionsbedingungen optimiert und weitere Katalysatoren untersucht (Tabelle 1). Dabei beeinflusste die Katalysatormenge die Reaktionsgeschwindigkeit, die Menge an gebildetem H₂ jedoch nur leicht (Nr. 1–4). Bei Raumtemperatur konnte keine Entwicklung von H₂ beobachtet werden (Nr. 5). Der Bromdibor-Katalysator **2**^[25] führte zur Freisetzung von 1.82 Äquivalent H₂ über 24 h (Nr. 6). Wenn einer der methylsubstituierten Dibor-Katalysatoren **3**^[26] oder **5**^[27] eingesetzt wurde, nahm die Menge an gebildetem H₂ ebenfalls ab (Nr. 7, 9). Des Weiteren wurde die Aryldi(borhydrid)-Verbindung **6**^[28] getestet (Nr. 10). Unter den gleichen Bedingungen und mit 10 Mol-% Katalysator **6** konnten nur 0.67 Äquivalent H₂ erhalten werden. Das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte eine Mischung aus Borazin, CTB, BCDB, Polyborazylen und LiBH₄. Die geringere Effizienz von **6** könnte auf die Bildung von LiBH₄ zurückzuführen sein, das die Reaktivität des Katalysators beeinflusst. Ähnliche Resultate wurden mit dem *para*-Derivat **7**^[29] erhalten (Nr. 11). Mit 5 Mol-% der Monobor-Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ konnten nur 0.68 Äquivalent H₂ gebildet werden (Nr. 12). Salzsäure (HCl), die ein Zerfallsprodukt von **1** sein könnte, führte ebenfalls nur zur Bildung von 0.94 Äquivalent H₂ (Nr. 13).

Um die Überlegenheit des Dibor-Systems aufzuzeigen, wurden verschiedene analoge Monobor-Lewis-Säuren getestet (Tabelle 2, Nr. 2–4). Um vergleichbare Bedingungen sicherzustellen, wurden die Katalysatormengen dabei doppelt so hoch gewählt wie bei **1**. Die katalytischen Wirkungsgrade waren aber nicht mit dem des Dibor-Katalysators zu vergleichen. Interessanterweise hat die Morphologie von AB ebenfalls einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Für die anfänglichen Untersuchungen (Tabelle 1, Nr. 1)

Tabelle 2: Untersuchung von Mono(borchlorid)-Katalysatoren.

Nr. ^[a]	Katalysator (Mol-%)	T [°C]	t [h]	H ₂ (Äq.) ^[b]
1	1 (5)	60	4	2.36
2	BCl ₃ (10)	60	24	1.85
3	BPhCl ₂ (10)	60	10	2.07
4	BPh ₂ Cl (10)	60	14	2.11

[a] Die Reaktionen wurden in THF/Diglyme (1:4) bei 60°C in einem Schlenk-Rohr durchgeführt. Amminboran wurde in Form eines Pulvers eingesetzt. [b] Die H₂-Menge wurde über die Verdrängung von Wasser aus einer umgedrehten Bürette bestimmt.

wurde kristallines AB verwendet. Als aber für die zweite Reihe von Experimenten pulverförmiges AB eingesetzt wurde, verkürzte sich die Reaktionszeit (Tabelle 2, Nr. 1).

Katalysator **1** blieb unter den Reaktionsbedingungen aktiv und konnte mehrfach wiederverwendet werden (Abbildung 1, oben). Nachdem die H₂-Entwicklung abgeschlossen war, wurde eine neue Charge AB zugegeben. Dies wurde 15mal ohne signifikante Abnahme der Aktivität des Katalysators wiederholt. Eine Effizienzabnahme wurde trotz der Anhäufung von unlöslichem Polyborazylen über die wiederholten Zyklen nicht festgestellt. Für praktische Anwendungen könnte es nützlich sein, die Bildung von H₂ nach Bedarf ein- und ausschalten. In diesem Zusammenhang ist die Notwendigkeit, zum Starten der Reaktion auf 60°C zu heizen, ein Vorteil. Der Prozess kann folglich durch Heizen gestartet und durch Kühlen auf Raumtemperatur wieder gestoppt werden.

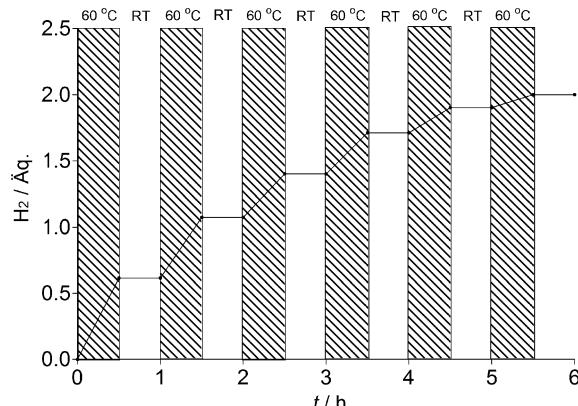
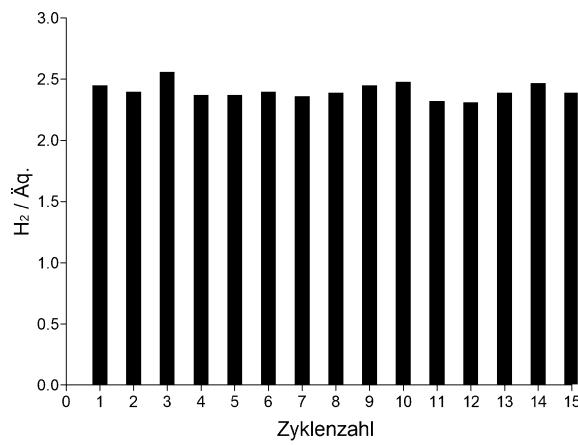


Abbildung 1. Oben: Reaktionszyklen unter Verwendung desselben Katalysators. Unten: temperaturkontrolliert Start-/Stopp-Wasserstoff-Freisetzungsexperimente (0.25 M Lösung von AB).

Dadurch lässt sich die Dehydrierung nach Bedarf reversibel anhalten, bis das ganze AB aufgebraucht ist (Abbildung 1, unten). Die Reaktion kann bei verschiedenen Konzentrationen ohne Reaktivitätseinbuße durchgeführt werden (0.13 M bis 1.0 M AB-Lösung, siehe die Hintergrundinformationen für nähere Angaben).

Um einen Einblick in den Mechanismus zu erhalten, wurde die AB-Dehydrierung mithilfe von ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie verfolgt. Eine Mischung aus 1 Äquivalent **1** und 3 Äquivalenten AB in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bildete sofort Ammoniummonochlorboran ($\text{NH}_3\text{BH}_2\text{Cl}$) (siehe die Hintergrundinformationen für die Zuordnung).^[30] Die Bildung von $\text{NH}_3\text{BH}_2\text{Cl}$ kann durch den Angriff eines Hydrids des AB auf ein Boratom in **1** und eine nachfolgende Chlorid-Addition an das Boratom von AB erklärt werden.

Der Verbrauch von Amminboran und seiner Isotopologe (ND_3BH_3 , NH_3BD_3 , ND_3BD_3) in Gegenwart von 5 Mol-% **1** bei 60°C wurde mithilfe von ^{11}B -NMR-Spektroskopie analysiert (Abbildung 2). Das Resultat der individuellen

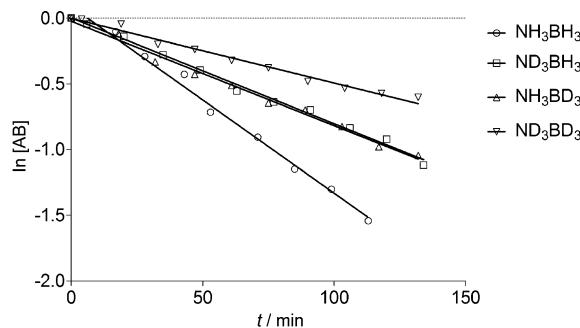
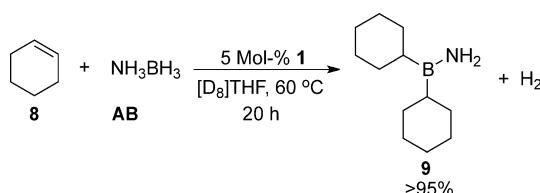


Abbildung 2. Kinetik der Dehydrierung von NH_3BH_3 und seiner Isotopologe (0.25 M in THF/Diglyme) bei 60°C in Gegenwart von 5 Mol-% **1**.

Isotopeneffekte $[(k_{\text{NH}_3\text{BH}_3}/k_{\text{ND}_3\text{BH}_3}) \times (k_{\text{NH}_3\text{BH}_3}/k_{\text{NH}_3\text{BD}_3}) = 1.76(3) \times 1.78(9) = 3.15(4)]$ entsprach ungefähr dem Wert des doppelt markierten Substrates $[(k_{\text{NH}_3\text{BH}_3}/k_{\text{ND}_3\text{BD}_3}) = 2.88(5)]$. Dies deutet auf einen Mechanismus hin, in dem sowohl die B-H- als auch N-H-Bindungen am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind.

Um potenzielle Zwischenprodukte abzufangen, wurde Cyclohexen (**8**) zugegeben.^[24] Eine Mischung aus **8** und AB (1:1) mit 5 Mol-% **1** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ wurde 20 h auf 60°C erhitzt (Schema 2). Dabei wurde **8** vollständig in Cy_2BNH_2 (**9**) umgewandelt, was durch ein Signal bei 48 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum bestätigt wurde. Dieses Experiment stützt die Annahme, dass Aminoboran (NH_2BH_2) als Zwischenprodukt gebildet wird. Ähnliche Beobachtungen wurden schon für Übergangsmetallbasierte Systeme gemacht, bei denen mehr als 2 Äquivalente H_2 freigesetzt werden konnten.^[24,31]



Schema 2. Ablfangsexperiment mit Cyclohexen (**8**).

Die Kinetik der Reaktion wurde untersucht, indem die Abnahme von AB mithilfe von ^{11}B -NMR-Spektroskopie verfolgt wurde. Die Reaktion ist am Anfang schneller und wird gegen Ende hin langsamer. Die Abbaugeschwindigkeit von AB [$(3.7 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$] verringert sich nach ca. 50% des Verbrauchs von AB, was von anderen ebenfalls beobachtet wurde.^[21] Experimente mit verschiedenen Konzentrationen an **1** und AB ergaben, dass die katalytische Dehydrierung von AB erster Ordnung in **1** und nullter Ordnung in AB ist.

Ein möglicher Mechanismus ist in Abbildung 3 gezeigt. Als erstes erfolgt am Boratom von **1** ein Austausch von Chlor gegen Wasserstoff zum modifizierten Katalysator **A**. In

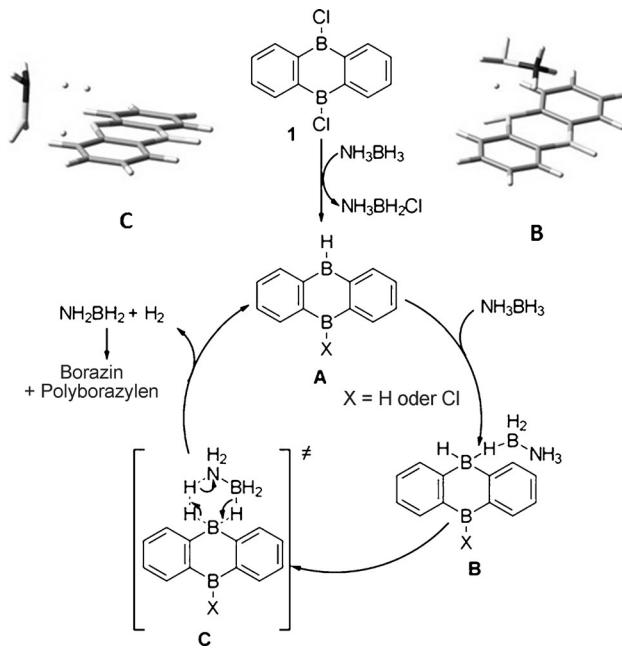


Abbildung 3. Möglicher Mechanismus für die erste Stufe der katalytischen Dehydrierung von Amminboran. Die gezeigten optimierten Strukturen von **B** und **C** wurden auf einem B3LYP-D3-Niveau mit einem 6-31 + G(d,p)-Basisatz berechnet.^[34,35]

NMR-Studien konnte die Bildung von $\text{NH}_3\text{BH}_2\text{Cl}$ beobachtet werden (siehe die Hintergrundinformationen). Die Wechselwirkung von **A** mit AB führt zu einem AB-gebundenen 2-Elektronen-3-Zentren-Addukt **B**, das die Dehydrierung initiiert. Molekularer Wasserstoff und NH_2BH_2 werden danach in einem konzertierten Mechanismus über den Übergangszustand **C** freigesetzt. Dies sollte auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Gesamtprozess sein.^[17a] Der Reaktionsweg ist mit den Ergebnissen der kinetischen Studien vereinbar, dass sowohl die B-H- als auch die N-H-Bindung am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind (Abbildung 2). DFT-Rechnungen^[32] zeigten, dass das zweite Boratom die Koordination von AB (Komplex **B**) durch Stabilisierung der negativen Ladung am katalytisch aktiven Zentrum unterstützt. Berechnungen der isodesmischen Reaktionen ergaben eine Stabilisierung von 2.5 kcal mol⁻¹ der 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung von AB zu **A** verglichen mit Monoborverbindungen wie BPh_2Cl . Die simultane Aktivie-

rung von AB unter Beteiligung beider Boratome ergab einen deutlich energiereicheren Komplex (siehe die Hintergrundinformationen). Es wird angenommen, dass die weitere Dehydrierung von NH_2BH_2 einem vergleichbaren Reaktionsweg folgt wie bei Übergangsmetallkatalysierten Systemen (siehe die Hintergrundinformationen),^[17b,33] da die gleichen Zwischenprodukte identifiziert wurden.

Zusammenfassend haben wir einen Dibor-Lewis-Säurekatalysator entwickelt, der 2.46 Äquivalente H_2 pro AB freisetzt. Dies ist die höchste H_2 -Menge, die bislang durch ein metallfreies System freigesetzt werden konnte. Das katalytische System kann mehrfach wiederverwendet werden, ohne an Aktivität zu verlieren. Einfaches Heizen auf 60°C und Kühlen auf Raumtemperatur ermöglichen es, die Dehydrierung nach Bedarf zu starten und zu stoppen. Die hohe Effizienz des Dibor-Katalysators **1** ist in einer intramolekularen Stabilisierung eines anfänglich gebildeten 2-Elektronen-3-Zentren-Komplexes mit AB begründet. Diese Annahme wurde durch Rechnungen gestützt. Der vorgeschlagene Reaktionsweg ist mit den kinetischen Daten und den Ablaufexperimenten für Zwischenprodukte vereinbar. Zukünftige Arbeiten adressieren die genauere Untersuchung des Mechanismus und die Anwendung der Dehydrierung von AB durch eine Dibor-Lewis-Säure als Energiespeicher.

Experimentelles

Katalysator **1** (1.0 mg, 4.1 μmol , 1.0 Mol-%) und Amminboran (12.3 mg, 0.399 mmol, 1.00 Äquivalent) wurden in einer Lösung von THF (0.4 mL) und Diglyme (1.6 mL) bei Raumtemperatur in einem Schlenk-Rohr gemischt. Das Rohr wurde dicht verschlossen und 24 h auf 60°C geheizt. Die Reaktion wurde durch NMR-Spektroskopie analysiert und die freigesetzte Menge H_2 durch eine, über einen dünnen Tygon-Schlauch verbundene, umgedrehte Bürette bestimmt.

Danksagung

Dieses Projekt wurde durch den Schweizer Nationalfonds gefördert.

Stichwörter: Amminboran · Dehydrierungen · Homogene Katalyse · Lewis-Säuren · Wasserstoffspeicher

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15556–15559
Angew. Chem. **2015**, *127*, 15777–15780

- [1] T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116–8118; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8262–8264.
- [2] C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279–293.
- [3] T. Umegaki, J.-M. Yan, X.-B. Zhang, H. Shioyama, N. Kuriyama, Q. Xu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 2303–2311.
- [4] H.-L. Jiang, Q. Xu, *Catal. Today* **2011**, *170*, 56–63.
- [5] G. Moussa, R. Moury, U. B. Demirci, T. Şener, P. Miele, *Int. J. Energy Res.* **2013**, *37*, 825–842.
- [6] Z. Huang, T. Autrey, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9257.
- [7] Y. J. Choi, E. C. E. Rönnebro, S. Rassat, A. Karkamkar, G. Maupin, J. Holladay, K. Simmons, K. Brooks, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 7959.

- [8] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048–12049.
- [9] N. Blaquier, S. Diallo-Garcia, S. I. Gorelsky, D. A. Black, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14034–14035.
- [10] M. Käß, A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 905–907; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 922–924.
- [11] S.-K. Kim, W.-S. Han, T.-J. Kim, T.-Y. Kim, S. W. Nam, M. Mitraj, Ł. Piekoś, A. Michalak, S.-J. Hwang, S. O. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9954–9955.
- [12] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424–9434.
- [13] R. J. Keaton, J. M. Blaquier, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1844–1845.
- [14] B. L. Conley, D. Guess, T. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14212–14215.
- [15] B. Bera, B. R. Jagirdar, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *372*, 200–205.
- [16] X. Hu, M. Soleilhavoup, M. Melaimi, J. Chu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6008–6011; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6106–6109.
- [17] a) F. H. Stephens, R. T. Baker, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 746–749; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 760–763; b) H. A. Kalviri, F. Gärtner, G. Ye, I. Krobkov, R. T. Baker, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 618–624.
- [18] C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4256–4259; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4350–4353.
- [19] D. W. Himmelberger, C. Won Yoon, M. E. Bluhm, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14101–14110.
- [20] a) S. N. Kessler, H. A. Wegner, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4062–4065; b) S. N. Kessler, M. Neuburger, H. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17885–17888.
- [21] C. Appelt, H. Westenberg, F. Bertini, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3925–3928; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4011–4014.
- [22] P. Bhattacharya, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11153–11161.
- [23] D. F. Gaines, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3592–3594.
- [24] V. Pons, R. T. Baker, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrant, J. C. Linehan, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Chem. Commun.* **2008**, 6597.
- [25] C. Hoffend, F. Schödel, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15394–15405.
- [26] S. N. Kessler, M. Neuburger, H. A. Wegner, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3238–3245.
- [27] J. Chen, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Organometallics* **2008**, *27*, 3639–3641.
- [28] Ö. Seven, Z.-W. Qu, H. Zhu, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11284–11295.
- [29] D. Franz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2433–2440.
- [30] H. K. Lingam, C. Wang, J. C. Gallucci, X. Chen, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13430–13436.
- [31] R. T. Baker, J. C. Gordon, C. W. Hamilton, N. J. Henson, P.-H. Lin, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5598–5609.
- [32] Gaussian09 (Revision D.01), M. J. Frisch, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [33] S. Bhunya, P. M. Zimmerman, A. Paul, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3478–3493.
- [34] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [35] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.

Eingegangen am 7. September 2015

Online veröffentlicht am 5. November 2015