Dichtefunktionalstudien übergangsmetallkatalysierter Sauerstofftransferreaktionen: Reaktionsmechanismen, elektronischer Charakter und Katalysatoroptimierung

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Dirk V. Deubel
aus Speyer

Marburg/ Lahn 2000

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen am 19.01.2000

Erstgutachter:	Professor Dr. Gernot Frenking
Zweitgutachter:	Professor Dr. Jörg Sundermeyer
Tag der mündlichen Prüfung:	07.02.2000

Meinen Eltern

Danksagung

Sie gilt:

Meinem verehrten Lehrer, Herrn *Prof. Dr. G. Frenking*, für seine immerwährende Diskussionsbereitschaft, seinen ansteckenden Forschungsenthusiasmus und alle Freiheiten zum selbstständigen wissenschaftlichen Arbeiten.

Herrn *Prof. Dr. J. Sundermeyer* für die spannenden Diskussionen und die engagierte Betreuung der Arbeit aus der Sicht des Experimentators.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises für das angenehme Arbeitsklima und manche technische Unterstützung. Namentlich möchte ich Herrn *Nikolaus Fröhlich* für den Aufbau des Zwergenclusters und Herrn *Jan Frunzke* für das Korrekturlesen danken.

Frau *Dr. Sabine Schlecht* und Herrn *Prof. Dr. K. Dehnicke* für die gemeinsame Forschung auf dem Gebiet der Cycloadditionen.

Herrn *Hans Martin Senn* und Herrn *Prof. Dr. A. Togni* an der ETH Zürich, Schweiz, sowie Herrn *Univ.-Doz. Dr. P. E. Blöchl* bei IBM, Rüschlikon, Schweiz, für die Gastfreundschaft sowie die Kooperation und technische Unterstützung bei den *ab initio* moleküldynamischen Untersuchungen.

Den Mitarbeitern der Hochschulrechenzentren HRZ Marburg und HLRS Stuttgart für einen ausgezeichneten Service.

Herrn *Dr. W.-D. Ihlenfeldt* an der Universität Erlangen-Nürnberg für die Hilfe bei der Erstellung der Online-Dissertation.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1997 bis Januar 2000 unter Anleitung von Prof. Dr. G. Frenking an der Philipps-Universität Marburg, Deutschland.

Die Form der Dissertation wurde für eine Veröffentlichung im Internet konzipiert, damit die Forschungsergebnisse weltweit jederzeit verfügbar sind. Tabellen, Schemata und Abbildungen wurden als *Links* in den Text der einzelnen Projekte integriert; beim Anklicken eines Links öffnet sich ein separates Fenster.

Teile dieser quantenchemischen Studien von Sauerstofftransferreaktionen werden in Kürze in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht; Publikationsliste siehe Anhang. Während des Promotionsstudiums an der Universität Marburg und eines Forschungsaufenhaltes an der ETH Zürich habe ich auch an zwei weiteren Projekten gearbeitet. Diese sind: Quantenchemische Untersuchungen zum Mechanismus der Cycloaddition von Metalloxiden an C=C-Doppelbindungen als erster Schritt der *syn*-Dihydroxylierung von Olefinen und *ab initio* moleküldynamische Studien zum Design eines Ni(II)-Katalysators für die Hydroaminierung von Olefinen. Die Ergebnisse dieser Forschungsprojekte können den Veröffentlichungen entnommen werden; sie sind nicht Bestandteil der Dissertation.

Marburg, den 12.01.2000

Dirk V. Deubel

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

Zielsetzung Z-1
Literatur Z-5

Methoden M-1
Dichtefunktionalmethoden M-1
Grundlagen und Klassifizierung M-1
Das homogene Elektronengas M-4
Gradientenkorrigierte Funktionale M-4
Dichtefunktional-Hartree-Fock-Hybridmethoden M-5
Basissätze und Pseudopotentiale M-6
Änderung der Kernkoordinaten M-8
Geometrieoptimierung M-8
Frequenzrechnungen M-9
Intrinsische Reaktionskoordinate M-10
Analyse der elektronischen Struktur M-11
Natural-Bond-Orbital-Methode M-11
Charge-Decomposition-Analysis M-12
Literatur M-14

Verwendete Methoden V-1
Literatur V-3

Projekt 1: Strukturen und Energien von Molybdänperoxoverbindungen des Typs $[MoO_n(O_2)_{3-n}L_m]$
Zusammenfassung 1-1
Zielsetzung 1-2
Geometrien und Dissoziationsenergien 1-3
Energien der Perhydrolyse- und Epoxidierungsreaktionen 1-7
Metall-Ethylen-Bindung in **13** - **15** 1-9

Literatur 1-11

Projekt 2: Mechanismus der Epoxidierung von Ethylen mit [$MoO(O_2)_2(OPR_3)$]

Zusammenfassung 2-1

Zielsetzung 2-2

Thermodynamisches Reaktionsprofil 2-3

Kinetisches Reaktionsprofil 2-4

Elektronische Struktur von TS **10a** 2-8

Ergänzendes Material: absolute Energien 2-10

Literatur 2-12

Projekt 3: Optimierung des Katalysators für die Olefinepoxidierung

Zusammenfassung 3-1

Zielsetzung 3-2

Diskussion der Ergebnisse 3-3

(i) Einfluss des Metallzentrums M 3-3

(ii) Reaktivität von Monoperoxokomplexen 3-5

(iii) Einfluss des Pnictogenatoms E 3-7

(iv) Einfluss der Substituenten R am Pnictogenoxid 3-7

(v) Einfluss der Substituenten R‘ am Olefin 3-8

(vi) Einfluss weiterer Liganden L‘ am Metallzentrum 3-9

(vii) Aktivierung der Peroxofunktion 3-10

Ergänzendes Material: absolute Energien 3-13

Literatur 3-14

Projekt 4: Elektronischer Charakter von Sauerstofftransferreaktionen

Zusammenfassung 4-1

Zielsetzung 4-2

Diskussion der Ergebnisse 4-3

Ergänzendes Material: absolute Energien 4-6

Literatur 4-7

Anhang

Abkürzungsverzeichnis

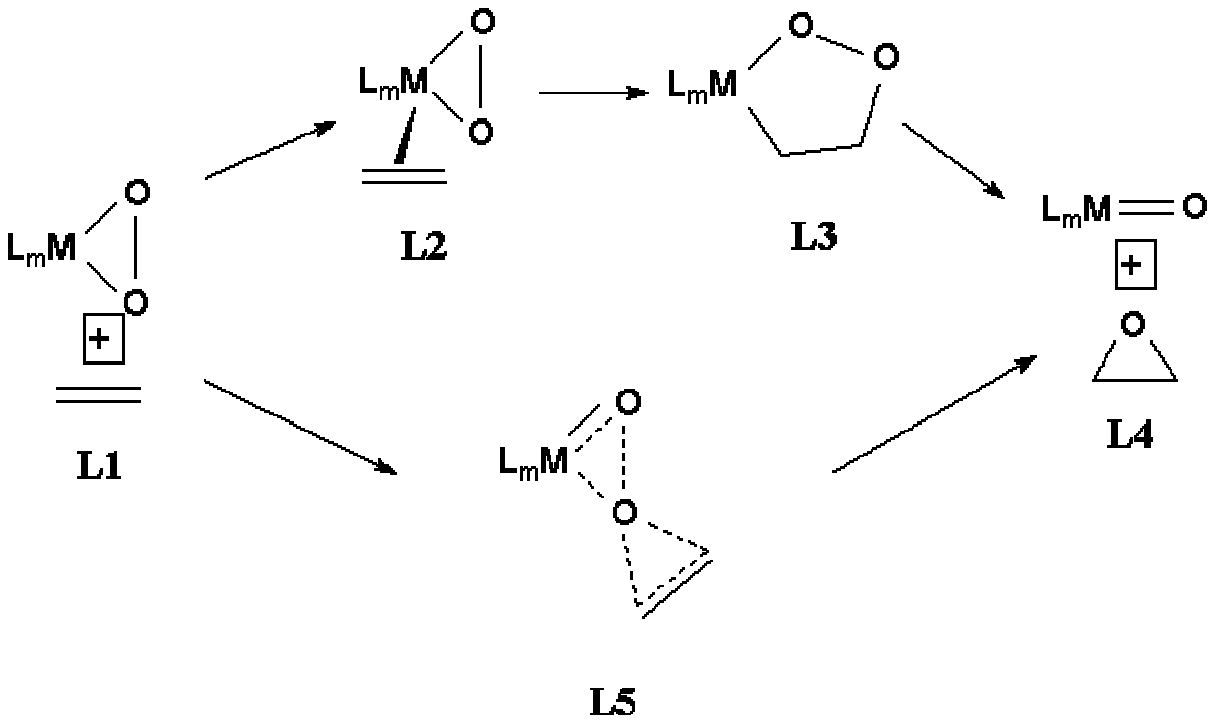
Publikationsliste

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden moderne Dichtefunktionalmethoden eingesetzt, um den Mechanismus der Olefinepoxidierung mit dem kürzlich von der BASF patentierten Katalysator des Mimoun-Typs [$MoO(O_2)_2(OPR_3)$] aufzuklären und den Katalysator zu optimieren. Die Arbeit ist in vier Projekte gegliedert.

Projekt 1 enthält eine systematische Studie über Molybdänperoxokomplexe des Typs [$MoO_n(O_2)_{3-n}LL'$] mit und ohne Liganden L und L'. Dabei gelang es, die Stabilität der Diperoxoverbindungen zu untermauern und die thermodynamischen Eckpfeiler für die Reaktion zu errichten. Interessanterweise kann ein Olefin an [$MoO(O_2)_2(OPR_3)$] koordinieren; für die analoge Methyloxodiperoxorhenium(VII)-Verbindung war die Bildung von Ethylenkomplexen kürzlich ausgeschlossen worden.

In Projekt 2 wurde die Jahrzehnte lange Kontroverse um den Mechanismus der Olefinepoxidierung mit Molybdändiperoxoverbindungen [$MoO(O_2)_2(OPR_3)$] beendet. Die Reaktion verläuft konzertiert über einen Übergangszustand **L5**, wie 1972 von Sharpless vorgeschlagen. Der 1970 von Mimoun postulierte, mehrstufige Mechanismus kann ausgeschlossen werden: Die Koordination des Olefins führt in eine Sackgasse (**L1 → L2**); eine Folgereaktion zum Metalla-2,3-dioxolan (**L2 → L3**) gibt es nicht. Die direkte Bildung des Metallacyclus aus den Edukten (**L1 → L3**) wäre energetisch ungünstig. Der *Clou* der mechanistischen Studie liegt beim letzten Schritt (**L3 → L4**) des von Mimoun postulierten Mechanismus: *Wenn* der Metallacyclus als Intermediat gebildet würde, dann lieferte dessen Zerfall nicht das Oxiran, sondern die Carbonylverbindung.



In Projekt 3 wurde der Katalysator durch eine systematische Variation von sieben Freiheitsgraden optimiert. Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Absenkung der Aktivierungsenergie für die Olefinepoxidierung durch Protonierung an einem Peroxoliganden von 17 auf 1 kcal/mol.

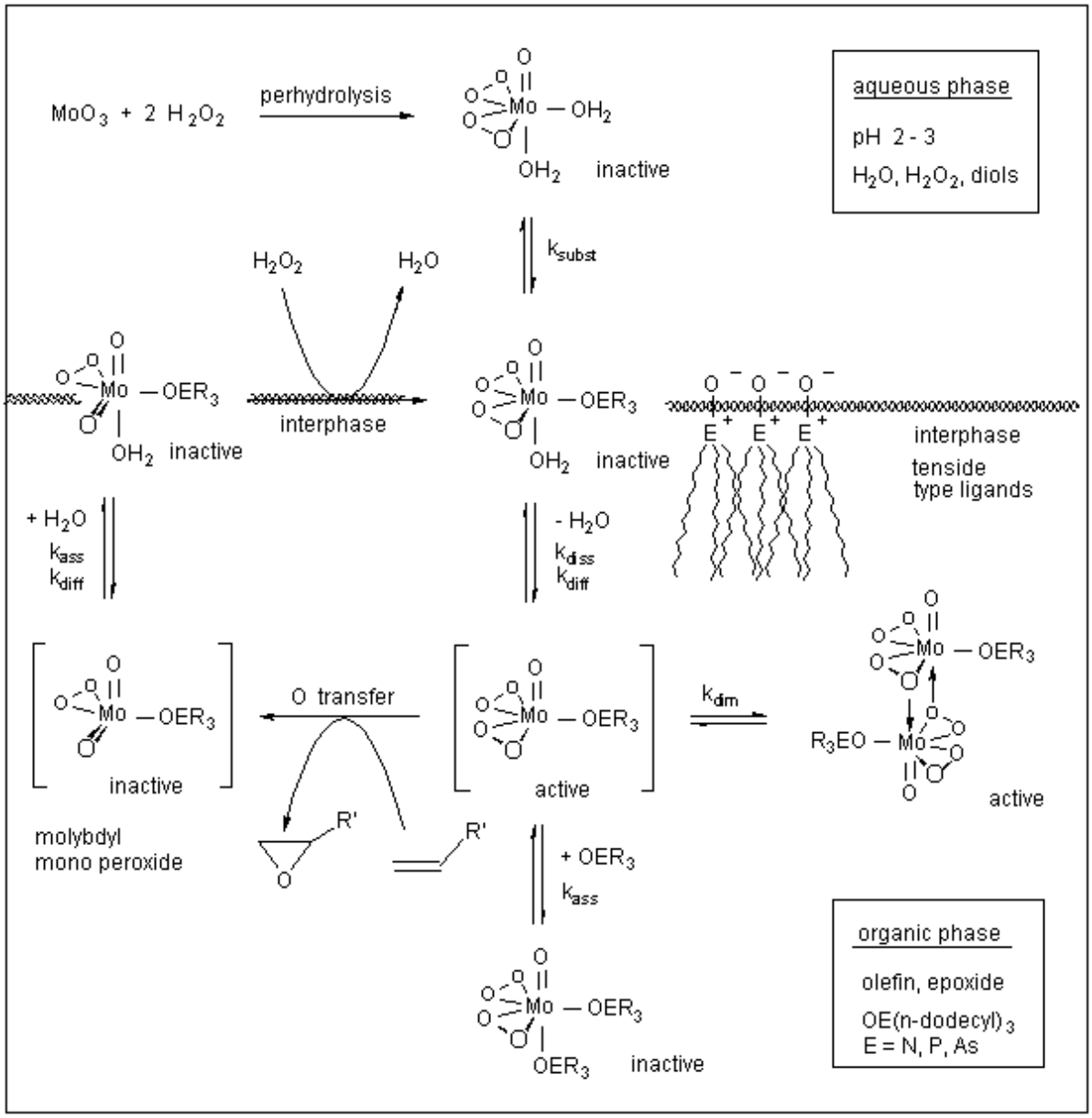
In Projekt 4 wurde eine Charge-Decomposition-Analysis (CDA) von Übergangszuständen für die Olefinepoxidierung mit Diperoxokomplexen, Dioxiranen und organischen Persäuren durchgeführt. Die CDA wurde erfolgreich als quantenchemische Sonde für den elektronischen Charakter von Sauerstofftransferreaktionen eingesetzt; sie identifiziert die Diperoxokomplexe als die bei weitem elektrophilsten Oxidantien.

Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist erstens die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Epoxidierung von Olefinen mit Diperoxokomplexen des Mimoun-Typs [$MoO(O_2)_2(OPR_3)$] als Katalysatoren. Zweitens sollen Möglichkeiten zur Katalysator-optimierung aufgezeigt werden.

Etwa die Hälfte der vier Millionen Tonnen Propylenoxid, die die Chemische Industrie jährlich produziert, wird immer noch nach dem Chlorhydrin-Prozess gewonnen, trotz der hohen Kosten und der geringen Umweltverträglichkeit dieses Verfahrens.[1] Ein immenser Forschungsaufwand konzentriert sich deshalb auf die Entwicklung neuer Methoden zur Epoxidierung von Olefinen.[2] Das etablierte Verfahren für die Ethylenoxidation an Silberoberflächen ist auf alkylsubstituierte Alkene nicht anwendbar, weil die allylischen C-H-Bindungen bevorzugt oxidiert werden.[3] Für eine Lösung dieses Chemoselektivitätsproblems ist der Einsatz von Übergangsmetallverbindungen in der homogenen Katalyse prädestiniert. Mit der Entwicklung des Halcon-Arco-Verfahrens[4] rückten Diperoxokomplexe der 5.,[5] 6.,[6,7] und 7.[8] Gruppe als Oxidantien für Olefine in den Mittelpunkt der Forschung.

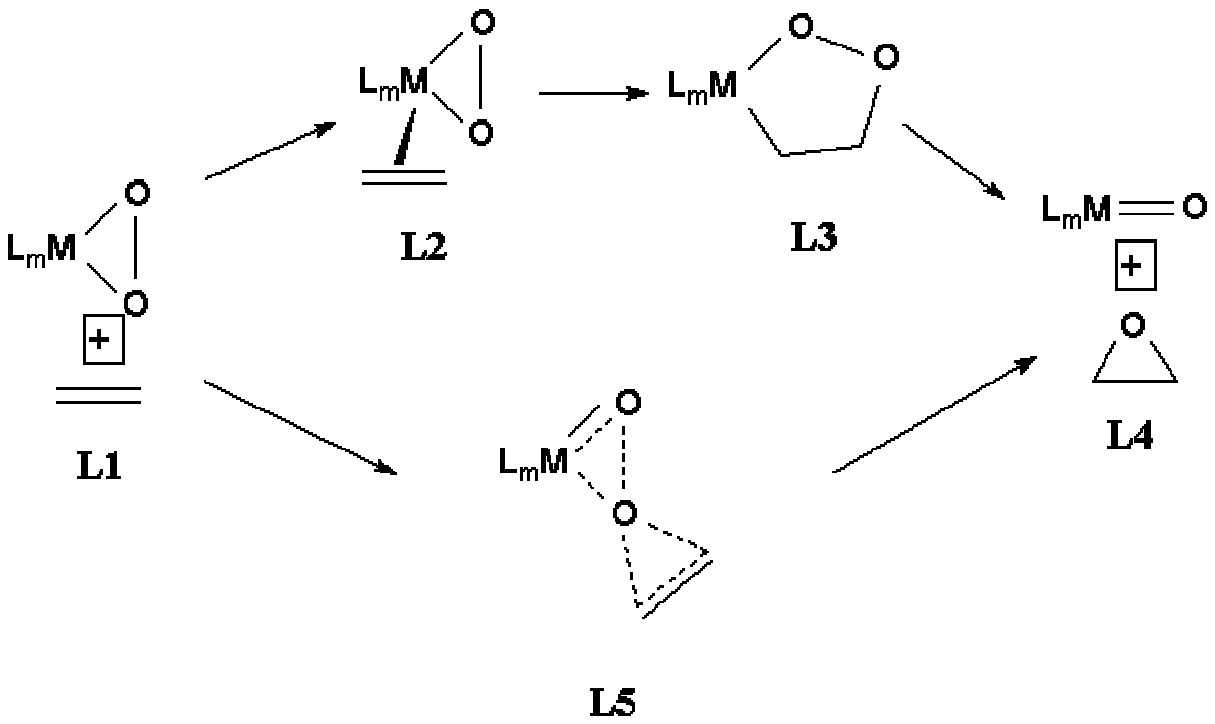
Eine erfolgreiche Strategie zur Epoxidierung von Olefinen wurde kürzlich von der BASF patentiert:[9] Diperoxokomplexe des Molybdäns [$MoO(O_2)_2LL'$] (z.B.: L = OPR_3, R = n-$C_{12}H_{25}$, L' = H_2O), abgeleitet von Mimouns Pionierarbeit (L = hmpa, L' = H_2O),[10] wurden von Sundermeyer und Wahl[11] für die Katalyse in einem Zweiphasensystem maßgeschneidert. Diese Arbeit[11] und die Patente der BASF[9] umfassen auch die analogen Wolframkomplexe und veschiedene tensidartige Amin-, Phoshan- und Arsanoxide als Liganden. In Schema Z-1 ist das Modell für den katalytischen Prozess der Olefinepoxidierung veranschaulicht. In der wässrigen Phase erfolgt die Perhydrolyse der Molybdäntrioxidverbindung. Beim Übertritt in die Chloroformphase erfolgt die Koordination des amphiphilen Phosphanoxidliganden an das Metallzentrum. Hier kommt der aktive Katalysator [$MoO(O_2)_2(OPR_3)$][12] mit dem Olefin in Kontakt, doch der weitere Verlauf der Reaktion ist im Detail unklar. Die Aufklärung des Mechanismus ist äußerst wichtig für die Katalysatorenforschung, weil man bei Kenntnis der einzelnen Reaktionsschritte diese optimieren kann und weil die Entwicklung neuer Katalysatoren rationalisiert und beschleunigt wird.



Schema Z-1. Modell für den Prozess der $[MoO(O_2)_2(OER_3)]$-katalysierten Olefinepoxidierung im Zweiphasensystem.

Um den Mechanismus der Epoxidierung mit Molybdändiperoxokomplexen gibt es eine Jahrzehnte lange Kontroverse.[13] Am Anfang standen zwei Veröffentlichungen[14,15] über die stöchiometrische Epoxidierung von Olefinen durch $[MoO(O_2)_2(hmpa)]$ (Schema Z-2): 1970 interpretierte Mimoun[14] seine kinetischen Untersuchungen zugunsten eines mehrstufigen Mechanismus. Als ersten Schritt schlug er eine Koordination des Olefins an das Metallzentrum vor (**L2**). Danach erfolge eine Cycloinsertion des koordinierten Olefins in eine Metall-Sauerstoff-Bindung des Peroxoliganden, wobei ein Metalla-2,3-dioxolan enstehe (**L3**). Diese Metallacyclen konnten für späte Übergangsmetalle isoliert werden.[16] Es schließe sich als

letzter Schritt des Mechanismus eine Cycloextrusion des Oxirans aus dem Metalladioxolan an (**L4**). Zwei Jahre später schlug Sharpless[15] einen konzertierten Mechanismus vor (**L1→L5→L4**). Für die Bildung eines intermediären Olefinkomplexes **L2** nach dem Mimoun-Mechanismus ist sowohl eine *Substitution* des Phoshanoxidliganden durch das Olefin, als auch eine *Addition* des Olefins denkbar. Diese wichtige Unterscheidung wurde in bisherigen Diskussionen oft nicht vorgenommen, was Verwirrung in der Literatur stiftete. Mimoun favorisiert die Substitution,[17] wogegen Arakawa an die Addition glaubt.[18] Trotz weiterer theoretischer[19] und experimenteller[20] Arbeiten dauert die Kontroverse bis heute an. Kürzlich wurde der Mechanismus der katalytischen Olefinepoxidierung mit $[MoO(O_2)_2(L\text{-}L')]$ (L-L‘ = 3-Pyrazolylpyridin-N,N‘-Liganden) in wässriger Phase durch Thiels[21] kinetische Untersuchungen beleuchtet. Da die Reaktion in Gegenwart von *tert*-Butylhydroperoxid erfolgt, das an das Metallzentrum koordinieren kann, sind die Ergebnisse weder auf die stöchiometrische Epoxidierung,[10] noch auf die Epoxidierung im Zweiphasensystem[9] durch Verbindungen des Typs $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$ übertragbar. Rösch[22] und Wu[23] untersuchten kürzlich den Mechanismus der Epoxidierung durch Methyltrioxorhenium(VII)- (MTO)-Verbindungen[8a-c] mithilfe zuverlässiger Dichtefunktionalmethoden. Diese Arbeit[22] und Espensons[24] kinetische Studien stützen einen konzertierten Sharpless-Mechanismus für das MTO-System. Eine aktuelle DFT-Studie von Rösch[25] befasst sich mit der Epoxidierung von Olefinen mit η^2-Peroxo- sowie Alkyl- und Hydroperoxotitan(IV)-Verbindungen. In einer neuen experimentellen und theoretischen Arbeit von Kühn und Rösch[26] wurde der Einfluss von N-Liganden auf die Reaktivität von Methyldiperoxooxorhenium(VII)-Verbindungen bei der Olefinepoxidierung untersucht. Trotz der großen Bedeutung des neuen molybdänkatalysierten Verfahrens der BASF für die Chemische Industrie ist der Mechanismus der Epoxidierung durch Diperoxokomplexe des Typs $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$ noch nicht geklärt.



Schema Z-2. Von Mimoun (oberer Weg, *via* **L2** und **L3**) und Sharpless (*via* Übergangszustand **L5**) postulierte Reaktionsmechanismen für die Epoxidierung von Olefinen mit $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$.

Die Aufklärung von Reaktionsmechanismen zählt zu den Stärken der Theoretischen Chemie. Die *geometrische Struktur* von Übergangszuständen, die experimentell nur schwer oder überhaupt nicht zugänglich ist, kann mithilfe moderner quantenchemischer Methoden berechnet werden. Das erste Ziel dieser Arbeit ist deshalb die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Olefinepoxidierung durch Molybdändiperoxokomplexe $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$ des Mimoun-Typs. Zweitens soll die Untersuchung der *elektronischen Struktur* des Übergangszustands für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit einer geeigneten Analysemethode neue Erkenntnisse für die Steuerung der Reaktivität und die Optimierung des Katalysators liefern.

Die Arbeit ist wie folgt strukturiert. Die eingesetzten Methoden werden im nachfolgenden Teil *Methoden* erläutert und im Teil *Verwendete Methoden* zusammengefasst. Im sich anschließenden Teil *Projekte* werden die Ergebnisse in vier Kapiteln diskutiert. Projekt 1 besteht aus einer systematischen Studie der Strukturen und Energien von Molybdänperoxoverbindungen des Typs $[MoO_n(O_2)_{3-n}L_m]$. Dort sollen schon erste Schlüsse auf die Eigenschaften des Katalysators und auf die Möglichkeit einer Koordination von Olefinen an die Peroxover-

bindungen gezogen werden. In Projekt 2 werden die Zwischenstufen und Übergangszustände für die von Mimoun und Sharpless postulierten Mechanismen berechnet. Außerdem wird die elektronische Struktur des Übergangszustands für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt analysiert. Aus dieser Analyse wird dann in Projekt 3 auf Möglichkeiten der Steuerung der Reaktivität durch das Metallzentrum, Liganden und Substituenten am Olefin geschlossen. Im abschließenden Projekt 4 wird auf der Basis aktueller theoretischer Arbeiten über Epoxidierungen eine quantenchemische Sonde für den elektronischen Charakter von Sauerstofftransferreagentien vorgeschlagen. Die vier Kapitel des Projektteils sind in folgende Abschnitte gegliedert: Zusammenfassung, Zielsetzung, Diskussion der Ergebnisse, ergänzendes Material und Literatur.

Literatur

1 Weissermel, K.; Arpe, H.-J. *Industrial Organic Chemistry* Wiley-VCH: New York, 1997.

2 (a) Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431. (b) Drago, R. S. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 186. (c) Strukul, G. *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant* Kluwer: Dordrecht, 1992. (d) Simándi, L. I. *Catalytic activation of dioxygen by metal complexes* Kluwer: Dordrecht, 1992, Kap. 3.

3 (a) Barteau, M. A.; Madix, R. J. *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogenious Catalysis*; King, D. A.; Woodruff, D. P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1982; p. 95. (b) Van Santen, R. A. Kuipers, H. P. C. E. *Adv. Catal.* **1987**, *35*, 265. (c) Satchler, W. M. H.; Backx, C.; Van Santen, R. A. *Catal. Rev.* **1981**, *23*, 127.

4 Koller, J. US *3.350.422* **1967**; *US 3.351.635* **1967**.

5 (a) Butler, A.; Clague, M. J.; Meister, G. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 625 und darin zit. Lit. (b) Conte, V.; Di Furia, F.; Moro, S. *J. Mol. Catal.* **1997**, *120*, 93.

6 (a) Neumann, R.; Cohen, M. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1810; *Angew. Chem. Int. Eg. Engl.* **1997**, *36*, 1738. (b) Bösing, M.; Nöh, A.; Loose, I.; Krebs, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7252 und darin zit. Lit.

7 Dickman, M. H.; Pope, M. T. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 569.

8 (a) Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Herrmann, W. A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3197 und darin zit. Lit. (b) Herrmann, W. A.; Fischer, R. W.; Marz, D. W. *Angew. Chem*. **1991**, *103*, 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *30*, 1638. (c) Herrmann, W. A.; Fischer, R. W.; Scherer, W.; Rauch, M. *Angew. Chem*. **1993**, *105*, 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1993**, *32*, 1157. (d) Adam, W.; Mitchell, C. M. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 785. (e) Herrmann, W. A.; Marz, D.W.; Wagner, W.; Kuchler, J. G.; Weichselbaumer, G.; Fischer R. W. (Hoechst AG) *DE 3.902.357*, **1989**; *EP 90101439.9*, **1990**.

9 (a) Schulz, M.; Teles, J. H.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. (BASF AG) *DE 195.33.331.4*, **1995**. (b) Schulz, M.; Teles, J. H.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. (BASF AG) *WO 10054*, **1995**.

10 Mimoun, H.; Seree de Roch, I. Sajus, L. *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1969**, 1481.

11 Wahl, G.; Kleinhenz, D.; Schorm, A.; Sundermeyer, J.; Stowasser, R.; Rummey, C.; Bringmann, G.; Fickert, C.; Kiefer, W. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3237.

12 Referenz 11 enthält theoretische und experimentelle Hinweise darauf, dass eine dinucleare, (μ_2,η^1:η^2-O_2)-verbrückte Spezies $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]_2$ ebenfalls als aktiver Katalysator eine Rolle spielen kann.

13 Sundermeyer, J. *Angew. Chem*. **1993**, *105*, 1195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1993**, *32*, 1144.

14 Mimoun, H.; Seree de Roch, I.; Sajus, L. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 37.

15 Sharpless, K. B.; Townsend, J. M.; Williams, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 295.

16 Diese Metallacyclen konnten für späte Übergangsmetalle isoliert werden: (a) Mimoun, H. *Pure & Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2389. (b) Sheldon, R. A.; Van Doorn, J. A. *J. Organomet. Chem*. **1975**, *94*, 115. (c) Ugo, R. *Engelhard Industries Technical Bulletin*, Vol. XI, No. 2, 1971, 45. (d) Broadhurst, M. J.; Brown, J. M.; John, R. A. *Angew. Chem*. **1983**, *95*, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 47.

17 Mimoun, H. *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 734.

18 Arakawa, H.; Moro-Oka, Y.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1974**, *47*, 2958.

19 (a) Arcoria, A.; Ballistreri, F. P.; Tomaselli, G. A.; Di Furia, F.; Modena, G. *J. Mol. Catal*. **1983**, *18*, 177. (b) Jacobson, S. E.; Muccigrosso, D. A.; Mares, F. *J. Org. Chem.* **1979**, *14*, 921. (c) Amato, G.; Arcoria, A.; Ballistreri, F. P.; Tomaselli, G. A. *J. Mol. Catal.* **1986**, *37*, 165. (d) Talsi, E. P.; Shalyaev, K. V.; Zamaraev, K. I. *J. Mol. Catal.* **1993**, *83*, 347.

20 (a) Bach, R. D.; Wolber, G. J.; Coddens, B. A. *J. Am. Chem. Soc*. **1984**, *106*, 6098. (b) Jørgensen, K. A.; Hoffmann, R. *Acta Chem. Scand. B* **1986**, *40*, 411. (c) Salles, L.; Piquemal, J.-Y.; Thouvenot, R.; Minot, C.; Brégeault, J.-M. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *117*, 375.

21 (a) Thiel, W. R.; Priermeyer, T. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *16*, 1737. (b) Thiel, W. R. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 575. (c) Thiel, W. R. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *117*, 449. (d) Thiel, W. R.; Eppinger, J. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696.

22 Gisdakis, P.; Antonczak, S.; Köstlmeier, S.; Herrmann, W. A.; Rösch, N. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2211.

23 Wu, Y. D.; Sun, J. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1752.

24 (a) Al-Aljouni, A. M.; Espenson, J. H. *J. Am. Chem. Soc*. **1995**, *117*, 9243. (b) Al-Aljouni, A. M.; Espenson, J. H. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3969. (c) Tan, H.; Espenson, J. H. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 467.

25 Yudanov, I. V.; Gisdakis, P.; Di Valentin, C.; Rösch, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *5*, 3603.

26 Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Roesky, P. W.; Herdtweck, E.; Scherer, S.; Gisdakis, P.; Yudanov, I. V.; Di Valentin, C.; Rösch, N. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3603.