

Gold-Katalyse**

A. Stephen K. Hashmi* und Graham J. Hutchings*

Stichwörter:

Gold · Heterogene Katalyse ·
Homogene Katalyse · Promotoren ·
Trägermaterialien



Die Katalyse durch Gold ist schnell ein „heißes Thema“ der Chemie geworden – fast wöchentlich werden neue Entdeckungen gemacht. Gold ist gleichermaßen als heterogener wie auch als homogener Katalysator aktiv, und im folgenden Aufsatz wollen wir diese beiden Facetten gemeinsam präsentieren, um so die vielfältigen Möglichkeiten der Gold-Katalyse darzulegen. Die neuesten Entdeckungen werden im historischen Kontext diskutiert, Hauptziel ist aber, die neuen Optionen aufzuzeigen, die Gold-Katalysatoren dem Synthesechemiker bieten – besonders auf den Gebieten der Redoxreaktionen und nucleophilen Additionen an π -Systeme. Oft erweist sich Gold sogar als guter Katalysator für zuvor unbekannte Reaktionen, und in diesem Bereich gibt es mit Sicherheit noch viel zu entdecken.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	8065
2. Hydrierungen	8066
3. Reaktionen mit Kohlenmonoxid	8071
4. Selektive Oxidation	8080
5. Nucleophile Additionen an π-Systeme	8085
6. Schlussfolgerungen und Ausblick	8098

1. Einleitung

Gold weist eine reichhaltige Koordinations- und metallorganische Chemie auf,^[1] galt aber lange als katalytisch inaktiv.^[2] Zwar gab es vereinzelte Berichte über den Gebrauch von Gold als Katalysator, allerdings zeigte sich in keinem eine Überlegenheit von Gold-Katalysatoren gegenüber anderen Katalysatoren.^[3] Dies änderte sich 1973 mit einem Bericht von Bond et al.,^[4] denen es gelang, Alkene mithilfe trägerfixierter Gold-Katalysatoren zu hydrieren. Mehr als zehn Jahre später prognostizierten Haruta et al. und Hutchings et al. unabhängig voneinander, dass Gold ein außergewöhnlich guter Katalysator sein sollte^[5] und konnten diese Behauptung schließlich auch experimentell beweisen: Die Arbeitsgruppe von Haruta untersuchte die Tieftemperatur-Oxidation von CO,^[6] Hutchings die Hydrochlorierung von Ethin zu Vinylchlorid,^[7] beides heterogene Reaktionen. Erstmals zeigte sich in diesen Studien, dass Gold der beste Katalysator für bestimmte Reaktionen war, ganz im Gegensatz zu den vorangegangenen Berichten über die niedrige Aktivität von Gold.

Etwa zur gleichen Zeit berichteten Ito et al. über das erste Beispiel einer katalytisch asymmetrischen Aldolreaktion mit einem Gold(I)-Katalysator und enantiomerenreinen Ferrocen-Diphosphan-Liganden für die Addition eines Kohlenstoff-Nucleophils an eine Carbonylgruppe – ein Meilenstein der homogenen asymmetrischen Katalyse.^[8] Der nächste wichtige Schritt in der homogenen Katalyse war die Addition von Nucleophilen an Alkine, die konzeptionell auf Hutchings heterogener Hydrochlorierung von Acetylen beruht. Dies wurde zunächst von Utimoto und Fukuda für Alkohole, Wasser und Amine untersucht,^[9] und fast zehn Jahre später zeigten Teles et al., dass kationische Gold(I)-Spezies hervorragende Wechselzahlen (turnover numbers, TONs) und -frequenzen (turnover frequencies, TOFs) bei der Addition von Alkoholen an Alkine ergeben.^[10] Für die heterogene Oxidation von Propen zu Propenoxid, eines der wichtigsten Ziele in der chemischen Industrie, konnten Haruta et al. eine hohe Selektivität erzielen, indem sie Gold auf Titanoxid als Katalysator einsetzten.^[11] Die positionsselektive Oxidation von

Alkoholen und sogar von Kohlenhydraten mit molekularem Sauerstoff, von Prati und Rossi entwickelt, ist ein weiterer Meilenstein in der Geschichte der Gold-Katalyse.^[12]

Ein weiterer bedeutender Schritt für die homogene Gold-Katalyse war die Ausweitung der nucleophilen Additionen von Alkinen an Alkene sowohl bei der intramolekularen Addition von Alkoholen als auch bei der intermolekularen Addition von Arenen durch Hashmi et al. im Jahr 2000.^[13] Anschließend untersuchten He et al. intermolekulare Reaktionen von Alkenen mit O-Nucleophilen^[14] und erhielten dabei Hinweise darauf, dass Reaktionen mit elektronenreichen Arenen durch eine Aryl-C-H-Aktivierung eingeleitet werden.^[15] Eine andere von Hashmi et al. 2000 angestoßene Entwicklung war die Gold-katalysierte Isomerisierung von ω -Alkinylfuranen^[16] mit einer Enin-Teilstruktur zu Phenolen, für die Echavarren et al. schließlich die Beteiligung von Gold-Carben-Spezies nachweisen konnten,^[17] eines der jüngsten Teilgebiete der Gold-Katalyse. Auch die direkte Synthese von Wasserstoffperoxid, eine der schwierigsten Aufgaben der Oxidationschemie hinsichtlich der Selektivität, gelingt effizient und sicher mit Gold, wie Hutchings et al. 2002 fanden.^[18] Abbildung 1 zeigt, beginnend mit dem Jahr 1900, die Publikationsaktivität auf diesem dynamischen Gebiet, dessen enormem Wachstum mit der Bewilligung eines Research

[*] Prof. Dr. A. S. K. Hashmi
Institut für Organische Chemie
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-685-64321
E-Mail: hashmi@hashmi.de

Prof. Dr. G. J. Hutchings
School of Chemistry
Cardiff University
Main Building, Park Place, Cardiff (Großbritannien), CF10 3AT
Fax: (+44) 2920874075
E-Mail: hutch@cf.ac.uk

[**] Wir danken Umicore, dem World Gold Council und der Europäischen Union (EU) für ihre Unterstützung (AURICAT EU-RTN, HPRN-CT-2002-00174).

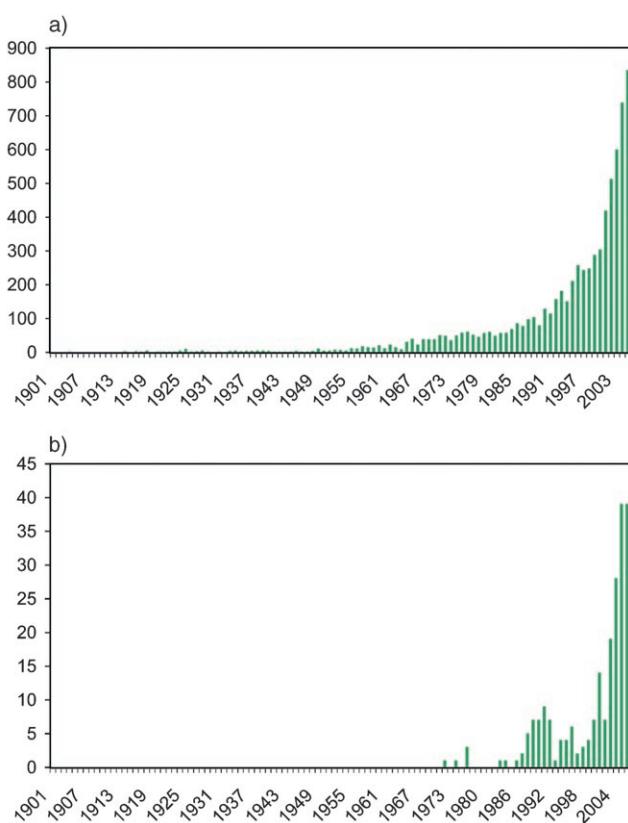


Abbildung 1. Publikationen zur Gold-Katalyse. a) Zahl der Publikationen zum Stichwort „gold catalysis“ zwischen 1900 und Mai 2006. b) Die Zahl der Publikationen zum Stichwort „homogeneous gold catalysis“ zeigt, dass die heterogene Katalyse nach wie vor dominiert. Das Wachstum in diesem Bereich ist allerdings immens – im Mai 2006 wurde bereits die Gesamtzahl aus dem Jahr 2005 eingestellt.

Training Networks der Europäischen Union namens AURICAT Rechnung getragen wurde.

Der vorliegende Aufsatz ist nach chemischen Transformationen gegliedert, weshalb homogene und heterogene Beispiele für die gleiche Reaktion auch im selben Abschnitt diskutiert werden.



A. Stephen K. Hashmi studierte an der LMU München Chemie und promovierte dort bei Prof. G. Szeimies auf dem Gebiet gespannter organischer Verbindungen. Dem schloss sich ein Postdoktorat bei Prof. B. M. Trost in Stanford an. Nach seiner Habilitation bei Prof. J. Mulzer in Berlin, Frankfurt und Wien erhielt er 1998 ein Heisenberg-Stipendium für ein Projekt zu Gold-katalysierten Reaktionen für die organische Synthese – noch heute der Forschungsschwerpunkt der Arbeitsgruppe. Die nächsten Stationen waren die Universitäten Tasmanien und Marburg; 2001 wurde er Professor für Organische Chemie an der Universität Stuttgart.

2. Hydrierungen

Die Gold-katalysierte Hydrierung ist nicht nur die älteste in diesem Aufsatz diskutierte Reaktion, sie zeichnet sich auch dadurch aus, dass die Metallkatalyse nicht mit einer unkatalysierten Hintergrundreaktion konkurriert, wie das bei vielen Oxidationsreaktionen der Fall ist. Daher werden wir diese Reaktion zuerst diskutieren.

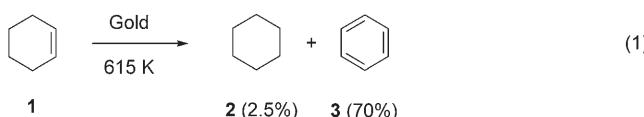
2.1. Alkene

Das vermutlich erste Beispiel einer Gold-katalysierten Reaktion eines Alkens mit Wasserstoff wurde bereits 1906 von Bone und Wheeler publiziert,^[19] die die Aufnahme von Wasserstoff durch Gold in Gegenwart von O₂ bei 600°C untersuchten.^[20] Zu dieser Zeit war der einzige direkt beobachtbare Parameter der Druck in der Apparatur, weshalb sich die Ergebnisse nur eingeschränkt interpretieren ließen. Man entdeckte allerdings, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Wesentlichen vom Wasserstoffdruck abhängt und Sauerstoff einen leicht verlangsamen Effekt aufweist – ein Hinweis darauf, dass die Wechselwirkung des Wasserstoffs mit dem Katalysator geschwindigkeitsbestimmend ist. Tatsächlich bestätigten spätere Arbeiten diesen Befund.^[21] Erst 1950 zeigten Couper und Eley, dass Goldoberflächen *para*-Wasserstoff in *ortho*-Wasserstoff umwandeln können.^[22] Mehrere Studien ergaben zudem, dass sowohl Gold-Folie^[23,24] als auch trägerfixierte Gold-Katalysatoren^[25–28] bei Austauschreaktionen bei Temperaturen oberhalb von 200°C aktiv sind. Diese frühen Studien belegen die Fähigkeit von Gold-Oberflächen zur Aktivierung von Wasserstoff.

Der Ausgangspunkt für die Alken-Hydrierung war die Reaktion von Cyclohexen (**1**), das gleichzeitig als Wasserstoffdonor und als Substrat für die Hydrierung wirkt. 1963 berichteten Erkelens, Kemball und Galwey, dass Gold-Filme bei 196–342°C diese Reaktion katalysieren und dabei sowohl das Hydrierungsprodukt Cyclohexan (**2**) als auch das Dehydrierungsprodukt Benzol (**3**) liefern.^[29] 1966 beobachteten Chambers und Boudart die gleiche Reaktivität für Gold-Pulver bei 203–285°C [Gl. (1)].^[46] Wie aus thermodynamischen Gründen zu erwarten, stieg der Anteil von Benzol mit steigender Temperatur und sinkendem Wasserstoffdruck. Die Aktivierungsenergie der Hydrierung war signifikant höher als



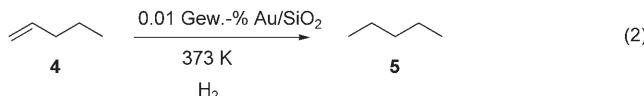
Graham Hutchings war seit 1997 Dekan der School of Chemistry, Cardiff University, und ist dort seit 2006 Research Professor. Seit 1982 arbeitet er auf dem Feld der Gold-Katalyse. Mit der heterogenen Katalyse beschäftigt er sich seit 1975, zunächst in der Industrie bei der ICI Petrochemicals Division und der AECL Ltd. 1984 wurde er zum Dozenten an der Universität Witwatersrand ernannt, wo der derzeit Visiting Professor ist. 1987 kehrte er nach Großbritannien zurück und half dort beim Aufbau des Leverhulme Centre for Innovative Catalysis an der Universität Liverpool; von dort wechselte er 1997 nach Cardiff.



jene der Dehydrierung, weshalb das Dehydrierungsprodukt **3** dominierte.

1966 untersuchten Yolles et al. die Gasphasenhydrierung von 1-Buten und Cyclohexen bei 110°C mit hochdispergiertem Gold auf einem Trägermaterial.^[30] Die Reaktionsgeschwindigkeiten waren erster Ordnung bezüglich des Alken-Drucks und zweiter Ordnung bezüglich des chemisorbierten Wasserstoffs (dieser wurde durch eine Membran aus einer Palladium-Silber-Legierung unterhalb der Goldschicht zugegeben). 1971 wurden die reaktiveren Alkine untersucht;^[31] 2-Butin zeigte zwischen 335 und 355°C eine Induktionsperiode, während der (*Z*)-2-Buten gebildet wurde, anschließend wurde (*E*)-2-Buten und schließlich auch *n*-Butan erhalten; 1-Buten entstand nur in Spuren. Bei höheren Temperaturen wurde eine C-C-Bindungsspaltung zu Methan, Ethan, Ethen, Propen und Propin beobachtet. Die von Boudart und Ptak beschriebene Gerüstumlagerung von Neopentan bei 427–477°C auf Gold-Pulver ist eng verwandt, da hier bei einer Isomerisierung ebenfalls eine C-C-Bindung gespalten wird.^[32] Im gleichen Kontext kann man die Bildung von Pentan aus Butan auf Pt/Au-Legierungen diskutieren, die mit steigendem Au-Gehalt der Legierung zunimmt (bis zu 31 % mit 52 % Au bei 408°C).^[33]

In einer bedeutenden Publikation zeigten Bond et al. 1973, dass mit Gold auf SiO₂, γ-Aluminoxid oder Boehmit bei nur 100–217°C eine effiziente Hydrierung möglich ist (bis hinab zu 0.01 Gew.-% Gold auf dem SiO₂-Träger, z. B. für die Hydrierung von **4** zu **5**) [Gl. (2)].^[4] Sie untersuchten Butadien



(**6**) und 2-Butin (**10**) als Substrate und beobachteten dabei eine chemoselektive Monohydrierung, keine Diastereoselektivität im Fall von Butadien (*E/Z*=1:1), aber eine gute Diastereoselektivität (*E/Z*=1:8) im Fall von 2-Butin (Schema 1).

Au/γ-Al₂O₃-Katalysatoren mit weniger als 5 % Au^[27] waren nicht in der Lage, die Hydrierung von 1-Penten zu

vermitteln. Anders bei Verwendung von Au/SiO₂: Mit einem großen Wasserstoffüberschuss und bei niedrigen Konzentrationen von Au auf SiO₂ gelang die Hydrierung von 1-Penten, mit einem Aktivitätsmaximum bei 0.04 Gew.-% Au. Diese Beobachtung zeigt, dass Hydrierungen von der Au-Partikelgröße und dem Trägermaterial beeinflusst werden (das gleiche gilt für Oxidationsreaktionen; siehe Abschnitt 3.1). Die Hydrierung von Ethen mit 5 % Au/SiO₂ ist erster Ordnung in Bezug auf den Wasserstoff, die Reaktionsordnung für Ethen ist 0.4.^[27] Interessante Ergebnisse wurden für Deuterium und Propen auf Au/SiO₂ erhalten:^[34] D₂ reagiert viel langsamer als H₂, was auf den Bruch der H-H-Bindung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hinweist.

2004 untersuchten Guzman und Gates die Hydrierung von Ethen mit einkernigen Gold-Komplexen auf MgO-Pulver unter Atmosphärendruck bei 80°C. EXAFS- und XANES-Daten zufolge war Au^{III} dabei die aktive Spezies, und IR-Spektroskopie wies Ethyl-Gold-Spezies als reaktive Zwischenstufen aus. Die Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff war 0.5.^[35]

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die wenigen Alkene und Alkine, die im Rahmen der heterogenen Gold-kataly-

Tabelle 1: Bislang im Rahmen der Gold-katalysierten Hydrierung untersuchte Alkene und Alkine.

N ^[a]	Substrat	Lit.
C ₂	Ethen	[35, 36]
	Ethin	[4, 37, 38]
C ₃	Propen	[28, 34, 39]
	Propin	[40, 41]
C ₄	1-Buten	[30b, c]
	1,3-Butadien	[4, 42, 43, 44]
	2-Butin	[4]
C ₅	1-Pentin	[27]
C ₆	Propen	[28, 34, 39]
	Propin	[40, 41]
	Benzol	[48]
C ₇	Toluol	[49]
C ₈	Styrol	[50]
	Phenylacetylen	[51]
C ₁₀	Naphthalin	[49, 52]

[a] Zahl der Kohlenstoffatome.

sierten Hydrierung bis heute untersucht worden sind. Bereits 1966 wurde die Hydrierung von Benzol, eine Reaktion mit einer bemerkenswert hohen Aktivierungsenergie von 209 kJ mol⁻¹, untersucht.^[48] Für die elektrokatalytische Reduktion von Ethen an Gold wurden kinetische Daten von Bryne und Kuhn bestimmt. Der kinetische Isotopeneffekt für die Wasserstoffentwicklung gegenüber der Deuteriumentwicklung betrug 4, der für die Ethanhydrierung gegenüber der Ethandeuterierung 1.5.^[53]

Schema 1. Selektive Reduktion von 1,3-Dienen und Alkinen.

Trotz der genannten Fortschritte ist wegen der unterschiedlichen Trägermaterialien, Katalysatorvorstufen, Substrate, Drücke und Temperaturen keine Korrelation aller Ergebnisse möglich (wenn man von allen Spekulationen und Vermutungen absieht). Bis heute hat man keine klare mechanistische Vorstellung von der relativ einfachen Hydrierungsreaktion^[54,55] – im Unterschied zu den homogenen Gold-katalysierten Hydrierungen (siehe Abschnitt 2.3), wo nach viel kürzerer Zeit ein relativ gutes mechanistisches Verständnis erlangt wurde. Die bei der Hydrierung von Alkinen und α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen beobachtete Chemospezifität (siehe Abschnitt 2.2) rechtfertigt weitere Untersuchungen.

Es stellt sich die Frage, ob man zusätzliche Informationen aus der Dehydrierung erhalten kann, die durch das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität mit der Hydrierung verknüpft ist. (Der erste Schritt der Dehydrierung ist auch mit der Isomerisierung verbunden.) Frühe Experimente hatten gezeigt, dass Gold-Folie, -Draht, -Pulver oder -Schwamm ebenso wie Au/SiO₂ und Au/Al₂O₃ in der Lage sind, Ameisensäure bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C zu CO₂ und Wasserstoff zu zersetzen (zu dehydrieren).^[56] Die Aktivierungsenergien betragen typischerweise ca. 60 kJ mol⁻¹.

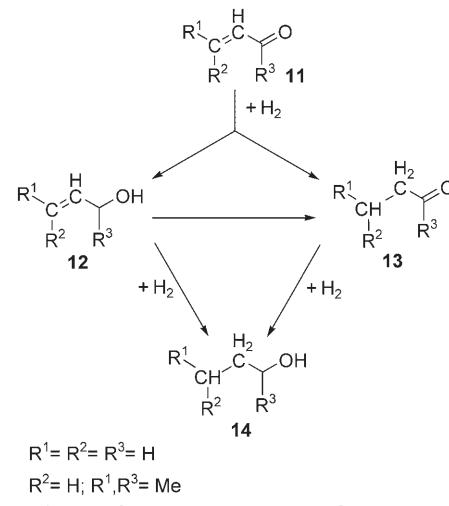
1969 beschrieben Inami et al. die Gold-katalysierte Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten bei 300–400°C.^[30b] Erstaunlicherweise gelang Kane und Clarke 1980 mit einem Gold-Film eine dehydrierende Cyclisierung von *n*-Pentan zu Cyclopentadien und Cyclopenten bei 377–427°C.^[57,58] Eine Studie von Parravano befasste sich mit dem Wasserstoff-Transfer zwischen Cyclohexan und Benzol über verschiedene trägerfixierten Gold-Katalysatoren bei –73 bis –23°C.^[59] Diese Experimente sind nahe verwandt mit der oben beschriebenen Bildung von Cyclohexan und Benzol bei der Hydrierung von Cyclohexen.^[29,46] Sachtleber et al. berichteten, dass eine Monoschicht Gold auf Platin die Geschwindigkeit der Cyclohexen-Dehydrierung bei 100°C um den Faktor fünf erhöht.^[60]

Gault erwähnt die Bildung von Buten aus 1-Butin ohne Zugabe von Wasserstoff über Gold-Filmen.^[61] Chemisch verwandt ist die Reaktion von Silanen, für die auch ein H/D-Austausch^[62] und eine Addition an 1-Octen möglich sind.^[63] Aber auch diese Befunde konnten keine besseren Einblicke in den Mechanismus der Hydrierung liefern.

2.2. Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden

Trägerfixierte Gold-Katalysatoren zeigen bei der Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden (**11**; Schema 2) interessante Selektivitäten, und viele entsprechende Arbeiten wurden kürzlich von Claus zusammengefasst.^[54]

Bailie et al. demonstrierten als erste, dass Au/ZrO₂- und Au/ZnO-Katalysatoren hochselektiv die Bildung von Crotylalkohol (**12**, R² = H, R¹,R³ = Me) bei der Hydrierung von Crotonaldehyd bewirken, wobei Selektivitäten bis zu 81% bei Umsätzen von 5–10% erreicht wurden. Diese trägerfixierten Gold-Katalysatoren hydrieren also bevorzugt die C=O-Bindung und nicht die C=C-Bindung.^[64,65] Die Zugabe kleiner Mengen an Thiophen fördert die selektive Hydrie-



Schema 2. Reduktion α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen.

rung. Dies ist eines der wenigen Beispiele für den Einsatz eines Promotors in der Gold-Katalyse; weitere Forschungen in diesem Bereich sind sicherlich wünschenswert. Ähnliche Auswirkungen einer Thiophen-Zugabe werden bei Cu^[66–68] und Ag^[69] beobachtet. Der Einsatz von Thiophen ist nur bei einer niedrigen Partikelgröße (ca. 2 nm Durchmesser) des Gold-Katalysators von Vorteil; bei größeren Teilchen nimmt der Effekt ab. Die Selektivität zugunsten des Crotylalkohols steigt allerdings mit der Au-Teilchengröße. Dies wurde durch Calcinen von 5 Gew.-% Au/ZnO bei Temperaturen zwischen 250–400°C nachgewiesen, was zu einem drastischen Anstieg der Selektivität für Crotylalkohol führte (Abbildung 2).

Die Hydrierung von Acrolein (**11**; R¹,R²,R³ = H) an Au/SiO₂, Au/ZrO₂, Au/TiO₂, Au/ZnO und Au-In/ZnO wurde von Claus und Mitarbeitern intensiv studiert.^[70–76] Im Anschluss fanden trägerfixierte Gold-Katalysatoren Verwendung bei der Hydrierung komplexerer Substrate wie Citral,^[77] Benzalacetone^[78,79] und Pent-3-en-2-on.^[80] Die Studien von Claus und Mitarbeitern zur Acrolein-Hydrierung waren umfassend, wobei der Schwerpunkt auf dem Design von Katalysatoren mit Gold-Nanopartikeln (ca. 5 nm Durchmesser) lag. Das Trägermaterial beeinflusste die Morphologie der Gold-Nanopartikel: Auf TiO₂ entstanden rundere Teilchen, auf ZnO facettierte Teilchen (Abbildung 3).

Die höhere Aktivität der Au/TiO₂-Katalysatoren wurde auf die rundere Teilchengestalt zusammen mit einem höheren Anteil niedrig koordinierter Oberflächenplätze zurückgeführt.^[74] Interessanterweise fanden Claus et al., dass Au-In/ZnO-Dimetallkatalysatoren eine bessere Selektivität für die C=O-Hydrierung von Acrolein ergeben. Dieses wichtige Beispiel zeigt, dass man die Selektivität trägerfixierter Gold-Katalysatoren durch ein zweites Metall abstimmen kann. Detaillierte TEM-Studien zeigten, dass das Indium die Gold-Seiten der Gold-Nanopartikel „dekoriert“, was vermutlich die Ursache der erhöhten Selektivität ist (Abbildung 4). Dies entspricht den Selektivitäten, die durch die Gegenwart von Bi

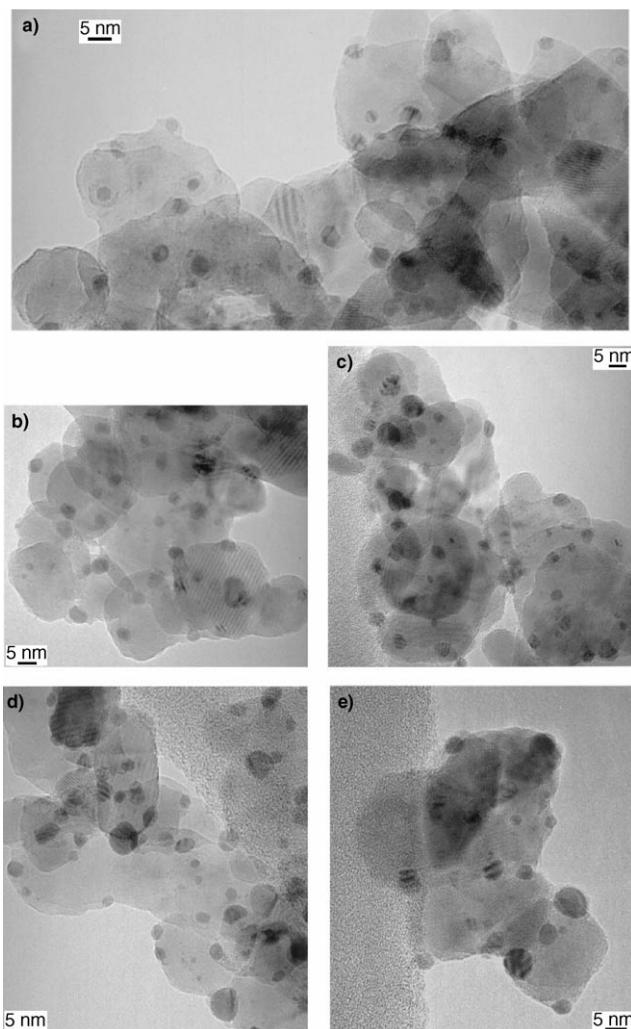


Abbildung 2. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM)-Aufnahme von frischen calcinierten Au/ZnO-Katalysatoren (5 Gew.-%). a) Nichtreduziertes Material; die anderen Proben wurden bei b) 250, c) 300, d) 350 und e) 400°C reduziert und zeigen einen Anstieg der Gold-Partikelgröße. Die Selektivität für die Hydrierung von Crotonaldehyd zu Crotylalkohol bei 250°C beträgt b) 54%, c) 64%, d) 64% und e) 81% (Lit. [69]).

bei Pt-Katalysatoren bewirkt werden;^[80] auch die Beobachtungen von Bailie et al. bei Zugabe von Thiophen zu kleinen Gold-Nanokristallen könnten einen ähnlichen Ursprung haben.^[64,65]

Kürzlich gelang Corma und Serna die regioselektive Reduktion einer Nitrogruppe in Gegenwart anderer reduzierbarer funktioneller Gruppen durch Gold-Nanopartikel auf TiO₂ oder Fe₂O₃.^[81] Daraus ergibt sich eine neue Route für die Synthese von Cyclohexanonoxim aus 1-Nitro-1-cyclohexen.

2.3. Homogene Hydrierung, mechanistisches Verständnis

Die erste Erwähnung einer homogenen Hydrierung geht auf Muller zurück,^[82] der in einer Publikation im *Gold Bulletin*^[83] aus dem Jahr 1974 schrieb, dass HAuCl₄/Sb-

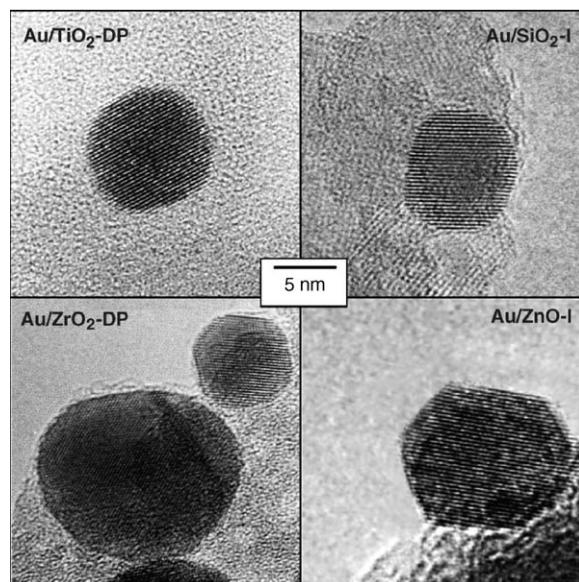


Abbildung 3. Repräsentative Gold-Partikel auf unterschiedlichen Trägern (DP: Deposition-Precipitation-Methode, I: Imprägnierungsmethode; siehe Abschnitt 3.1.2) (Lit. [80]).

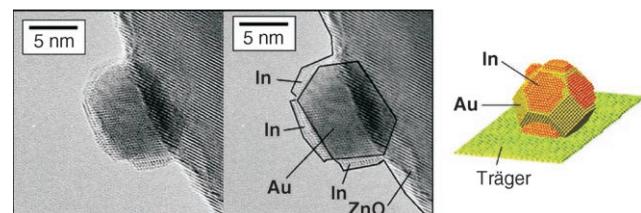
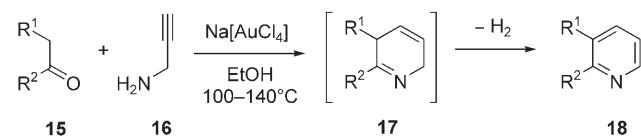


Abbildung 4. Hochaufgelöste (HR)-TEM-Aufnahme von Au-In/ZnO (links) und Oberflächenmodell (rechts). Indium belegt bevorzugt die Außenflächen der Gold-Partikel, die Kanten bleiben unbelegt (Lit. [55]).

(SC₆F₅)₃ in Ethanol bei 0°C und 1 atm Wasserstoff Ethen zu Ethan hydriert (allerdings wurden keine Details angegeben). Fast 30 Jahre später entwickelten Arcadi und Mitarbeiter eine Gold-katalysierte Pyridin-Synthese (Details siehe Abschnitt 5);^[84] die letzte Stufe der Synthese ist die Dehydrierung der zunächst gebildeten Dihydropyridin-Zwischenstufe **17** zum Pyridinderivat **18** (Schema 3). Solch eine Dehydrie-

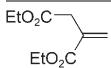
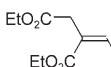
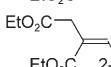
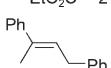


Schema 3. Dehydrierungsstufe in der Pyridin-Synthese von Arcadi et al.

rung muss über das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität mit einer Hydrierung korreliert sein. Das Schicksal des freigesetzten Wasserstoffs wurde nicht untersucht – da zwei Äquivalente des Alkins **16** eingesetzt wurden, ist es möglich, dass eine Transfer-Hydrierung den Wasserstoff direkt auf nicht umgesetztes **16** überträgt.

Corma et al. berichteten über die enantioselektive Hydrierung von Alkenen und Iminen durch Gold(I)-Me-

Tabelle 2: Turnover-Frequenzen und Enantiomerenüberschuss für die Me-Duphos-Gold(I)-katalysierte Hydrierung.

Metall → Substrat ↓			Pt		Ir	
	TOF	ee	TOF	ee	TOF	ee
 19	3942	20	10188	3	8088	1
 20	906	80	926	90	1110	26
 21	214	75	250	15	325	68
 22	1005	75	1365	15	1118	15

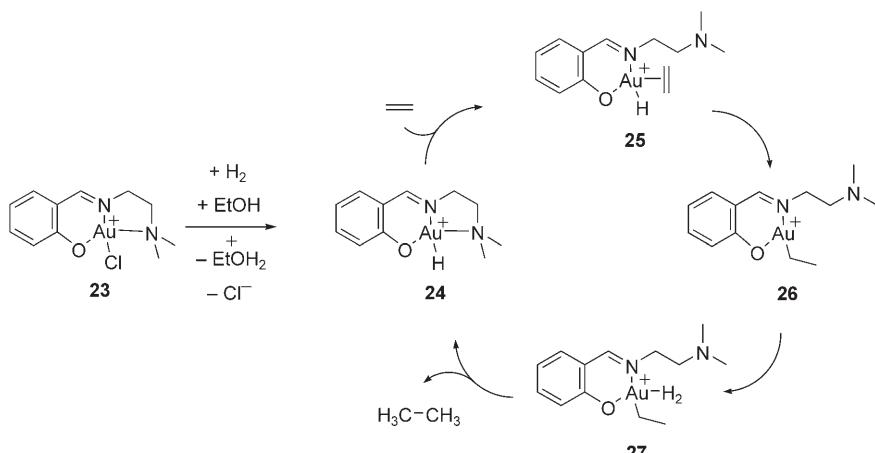
Duphos-Komplexe ($\text{Me-Duphos} = 2',5',2'',5''\text{-Tetramethyl-substituiertes 1,2-Bis(phospholanyl)benzol}$).^[85] Die Reaktionen laufen bei 4 bar H_2 -Druck und Raumtemperatur mit nur 0.1 Mol-% Katalysator ab. Die Ergebnisse sind einander in Tabelle 2 gegenübergestellt. Außer bei Substrat **19** wird mit den Gold-Katalysatoren die Aktivität von Platin- und Iridium-Katalysatoren erreicht. Bei den Substraten **21** und **22** wird sogar ein deutlich höherer ee-Wert erhalten als mit den beiden anderen klassischen Hydrierkatalysator-Metallen Pt und Ir. Wie Corma et al. auf der Basis theoretischer Rechnungen für nichtasymmetrische Hydrierungen mit einem Liganden vom Semi-Salen-Typ (Schema 4) nachweisen konnten, ist ein heterolytischer Modus der Wasserstoffaktivierung, und nicht ein homolytischer Modus z.B. im Sinne einer oxidativen Addition, der wahrscheinliche Reaktionsweg. Die Oxidationsstufe des Goldes bleibt hierbei unverändert.^[86]

Der erste Schritt ist die Heterolyse von Wasserstoff, bei der ein Hydrid-Ligand auf Gold übertragen (**23**→**24**) und das Proton vom Lösungsmittel aufgenommen wird. Im nächsten Schritt substituiert das Alken den Amin-Liganden (**25**).^[87] Anschließend findet eine Insertion in die Au-H-Bindung statt (**26**), das nächste Moleköl Wasserstoff koordiniert (**27**), setzt Ethan frei und bildet durch Heterolyse erneut **24**. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (ähnlich wie bei der heterogenen Hydrierung) die Aktivierung von Wasserstoff, hier im Schritt von **23** zu **24**. Dies wurde experimentell durch die Beobachtung einer Induktionsperiode bestätigt. Keine der Spezies **24**–**27** konnte jedoch direkt beobachtet werden.

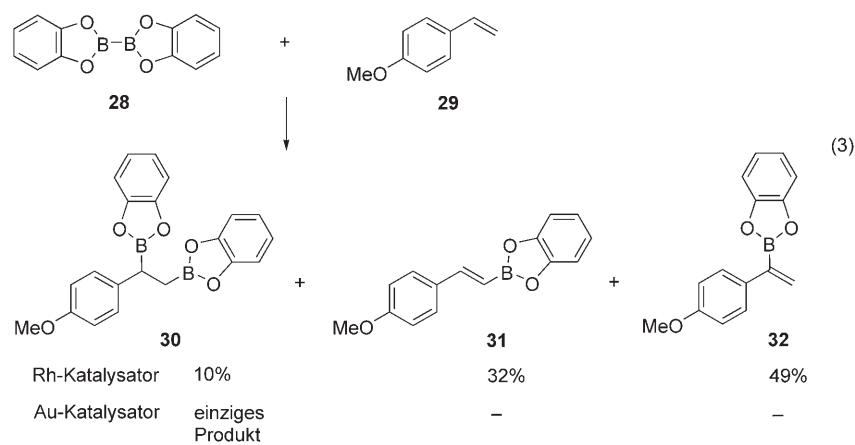
Die ungewöhnlichste Spezies in diesem Katalyzyklus wäre der Gold-

monohydrid-Komplex **25**. Aktuelle Untersuchungen haben das Auftreten von Goldhydrid-Anionen bestätigt;^[88,89] im Allgemeinen sind Goldhydride allerdings selten, schwer zugängliche Spezies. So zeigt Gold beispielsweise keine Neigung, eine β -Wasserstoff-Eliminierung einzugehen. Ein experimentelles Beispiel dafür wurde von Baker et al. 1995 geliefert: Bei der versuchten Herstellung von **29** mithilfe eines Rhodium-Katalysators wurden durch eine β -Wasserstoff-Eliminierung hauptsächlich die ungesättigten, monoborylierten Produkte **31** und **32** erhalten; ein *in situ* aus $[\text{AuCl}(\text{PEt}_3)]$ und 1,2-Dicyclohexylphosphaphanylethan gebildeter Gold-Katalysator lieferte dagegen das gewünschte, diborylierte Produkt **30** [Gl. (3)].^[90] Baker et al. beschrieben auch die Gold-katalysierte Hydroborierung von Iminen. Die durch einen Phosphahgold(I)-Chlorid-Komplex katalysierte Reaktion war über 40-mal schneller als die unkatalysierte Reaktion.^[91]

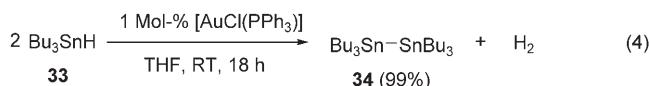
Hexaalkyldistannane sind nützliche, wenngleich relativ teure Reagentien für die organische Synthese.^[92] Hosomi und Mitarbeiter berichteten 1999 über die Bildung von Hexabu-



Schema 4. Mechanismus der Gold-katalysierten homogenen Hydrierung.

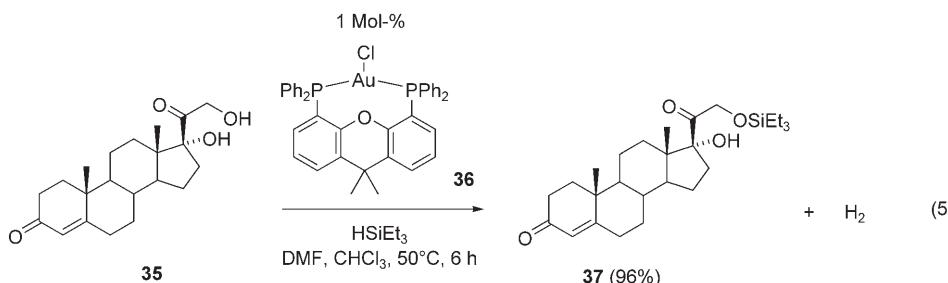


tyldistannan (**34**) aus dem relativ preiswerten Tributylstannan (**33**) durch *intermolekulare* dehydrierende Dimerisierung unter Bildung einer Zinn-Zinn-Bindung [Gl. (4)].^[93] 2000



geland es Hosomi et al., Ketone und Imine mit PhMe₂SiH und 3 Mol- % [AuCl(PPh₃)]/PBu₃-Katalysator zu hydrosilylieren.^[94] Nach Aufarbeitung konnten die primären Alkohole oder sekundären Amine isoliert werden. Diese Methode, die der oben erwähnten Hydroborierung ähnelt,^[91] ist chemoselektiv, da sie die Differenzierung zwischen Aldehyden und Ketonen ermöglicht – letztere werden nicht reduziert.

Ito et al. entdeckten vor kurzem die dehydrierende Silylierung von Alkoholen mit HSiEt_3 und dem Gold-Xantphos-Komplex **36**.^[95] Die Chemoselektivität wird mit dem Substrat **35** ersichtlich: Das Produkt **37** enthält noch immer die α,β -ungesättigte Enon-Untereinheit, die nicht reduziert wird [Gl. (5)]. Andere Einheiten im Molekül, wie Alkene, Alkine, Alkylhalogenide, tertiäre Alkohole, Aldehyde, Ketone oder



Carbamate, werden toleriert. Hinsichtlich des Mechanismus dieser Reaktionen wird das Auftreten einer Gold-Monohydrid-Spezies vermutet, analog zu Cormas Vorschlag für Hydrierungen.^[86]

Ungeachtet der bislang relativ wenigen Publikationen auf diesem Gebiet konnten bereits viele mechanistische Einblicke erhalten werden. Sicherlich ist hier noch ein großes Potenzial für weitere methodische und präparative Arbeiten vorhanden.

3. Reaktionen mit Kohlenmonoxid

3.1. Kohlenmonoxid-Oxidation

3.1.1. Historische Perspektive

In den 1980er Jahren erkannten Haruta et al.,^[6,96] dass trägerfixierte Gold-Nanokristalle hocheffiziente Katalysatoren für die Oxidation von Kohlenmonoxid bei sehr niedrigen Temperaturen sein können (Abbildung 5), besonders bei Temperaturen von deutlich unter 0°C. Diese überraschend

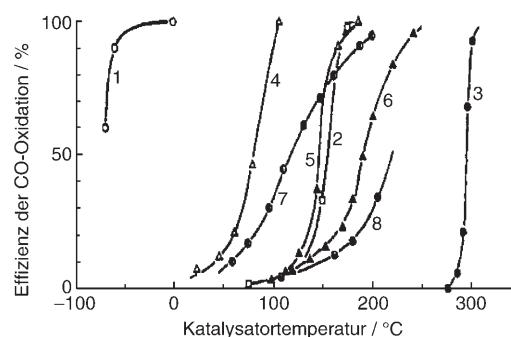


Abbildung 5. CO-Umsatz über verschiedenen Katalysatoren als Funktion der Temperatur. 1) Au/ α -Fe₂O₃ (Au/Fe = 1:19, Cofällung, 400°C), 2) 0.5 Gew.-% Pd/ γ -Al₂O₃ (Imprägnierung, 300°C), 3) feiner Goldstaub (Au), 4) Co₃O₄ (Carbonat, 400°C), 5) NiO (Hydrat, 200°C), 6) α -Fe₂O₃ (Hydrat, 400°C), 7) 5 Gew.-% Au/ α -Fe₂O₃ (Imprägnierung, 200°C), und 8) 5 Gew.-% Au/ γ -Al₂O₃ (Imprägnierung, 200°C).

hohe Aktivität wird von anderen Metallen nicht erreicht. In diesen ersten Arbeiten stellte sich $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als exzellenter Träger heraus, und man erkannte, dass die Präparation für eine hohe Katalysatoraktivität entscheidend war.

Zunächst dachte man, dass die hohe Aktivität auf einem neuartigen oxidischen Komposit-Katalysator beruht, doch bei elektronenmikroskopischen Studien fand man, dass die sehr aktiven Katalysatoren kleine Gold-Nanopartikel von ca. 2–4 nm Durchmesser aufwiesen. Diese Entdeckung der bemerkenswerten katalytischen Aktivität für die CO-Oxidation bei niedrigen Temperaturen war der Auslöser für den enormen Anstieg der Arbeiten über die heterogene Gold-Katalyse. Noch immer sind allerdings viele Fragen zu dieser relativ einfachen Reaktion offen.

chen Oxidation von CO offen, z.B., wie der Reaktionsmechanismus und das aktive Zentrum aussehen.

Außerdem stellen viele Arbeitsgruppen ihre Katalysatoren auf unterschiedlichste Weise her, testen sie unter unterschiedlichen Bedingungen, und jede scheint ihre eigene Methode zur Präparation hochaktiver Katalysatoren zu haben. Viele Gruppen beanspruchen für sich, hochaktive Katalysatoren zu besitzen. Das enorme Ausmaß der Forschungsaktivitäten trägt oft eher zur Konfusion als zur Klärung zentraler Fragen bei. Eines ist aber ungeachtet dieses hektischen Treibens auf dem Gebiet der Oxidationskatalyse unzweifelhaft: Heterogene Gold-Katalysatoren weisen eine einzigartige katalytische Aktivität für Oxidationsreaktionen auf.

Im Anschluss an seine Arbeiten mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als Träger konnten Haruta et al. belegen, dass TiO_2 gleichermaßen effizient war,^[96] und in der Folge fand man, dass dies auch für viele andere Trägermaterialien gilt. Jüngst haben Lahr und Ceyer den Temperaturbereich, in dem die CO-Oxidation katalysiert wird, durch Verwendung einer $\text{Au}/\text{Ni}(111)$ -Oberfläche bis auf -203°C erweitert,^[97] was die bestimmende Rolle oxidischer Träger infrage stellt.

3.1.2. Präparation aktiver Katalysatoren

Beträchtliche Aufmerksamkeit gilt der Katalysatorherstellung, besonders der Art des Trägermaterials. Die meisten Forscher stimmen überein, dass mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,^[98–105] TiO_2 ^[106–114] und neuerdings auch mit CeO_2 ^[115,116] eine hohe Katalyseaktivität erzielt werden kann.

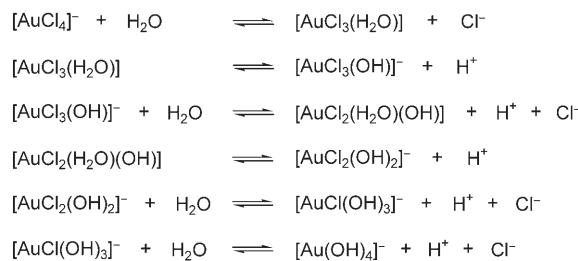
Am eingehendsten befasste man sich mit TiO_2 . Es ist bekannt, dass die Präparationsmethode die Katalysatoraktivität maßgeblich beeinflusst.^[111] Allgemein führt die Imprägnierungsmethode, bei der eine aktive Komponente durch Röhren des Trägers mit einer Lösung des Metallsalzes auf den Träger aufgebracht wird, zu großen, für die CO-Oxidation inaktiven Teilchen ($> 10 \text{ nm}$). Haruta entwickelte die Deposition-Precipitation(DP)-Methode, bei der ein Träger in der Lösung einer Gold-Verbindung gerührt wird und der pH-Wert durch Addition einer Base (NaOH oder Harnstoff, der beim Erhitzen NH_4^+ freisetzt) herabgesetzt wird, was zur Abscheidung kleiner Gold-Partikel auf dem Träger führt. Dies wurde für den Au/ TiO_2 -Katalysator im Detail studiert.^[111] Haruta et al. synthetisierten eine große Charge dieses Katalysators, der so als World-Gold-Council-Standarkatalysator der akademischen Gemeinschaft als Vergleichsmaterial zugänglich gemacht wurde.

Die DP-Methode für Au/ TiO_2 -Katalysatoren wurde von Moreau et al. genauer untersucht.^[109] Sie bemerkten, dass bei dieser Methode eine ganze Reihe von experimentellen Variablen genau kontrolliert werden muss:

- 1) die Konzentration der HAuCl_4 -Lösung,
- 2) das Verhältnis des Lösungsvolumens und der Konzentration zur Masse des Trägers,
- 3) die TiO_2 -Sorte (Degussa P-25 ist die meistgenutzte),
- 4) die Base zur Neutralisation der HAuCl_4 -Lösung,
- 5) die Temperatur,
- 6) der pH-Wert bei Zugabe von TiO_2 sowie im weiteren Verlauf des Prozesses,
- 7) die Zeit und die Temperatur während der Fällung selbst,
- 8) die Filtrations-, Wasch- und Trockenmethoden,
- 9) die Bedingungen für die eventuelle Calcination,
- 10) die Lichtempfindlichkeit der Vorstufe.

Aus diesen Beobachtungen wird klar, dass sich auf diese Weise sehr unterschiedliches Material erhalten lässt, besonders weil verschiedene Forschungsgruppen dazu neigen, verschiedene Kombinationen dieser Variablen anzuwenden. Moreau et al. erwarteten, dass ein kritischer Faktor der Fällungsmethode die Art der Gold-Vorstufe zum Zeitpunkt der Trägerzugabe ist,^[109] weshalb es wichtig war zu wissen, welche Spezies bei welchem pH-Wert vorliegt. Für Gold-Verbindungen ist dies recht gut untersucht,^[117–119] und man weiß, dass die Hydrolyse von AuCl_4^- mit steigendem pH-Wert über eine komplexe Folge von Gleichgewichten verläuft (Schema 5).

Die Adsorption dieser Spezies an der TiO_2 -Oberfläche hängt auch vom pH-Wert und dem isoelktrischen Punkt ab.^[120] Moreau und Bond analysierten daher den Einfluss des pH-Wertes auf die Herstellung von Au/ TiO_2 -Katalysatoren.^[109,121] Im Verlauf der Hydrolyse der Gold-Spezies wird sich, wie aus Schema 5 ersichtlich, der pH-Wert ändern. Diese Änderung wurde untersucht, und man kam zu dem Schluss,



Schema 5. Hydrolyse von $[\text{AuCl}]^-$ mit steigendem pH-Wert.

dass der am Ende erreichte pH-Wert wichtig für die Aktivität des so erhaltenen Katalysators für die CO-Oxidation ist. Aktive Katalysatoren wurden erhalten, wenn der endgültige pH-Wert bei pH 8.5–9 lag (unabhängig vom Anfangs-pH-Wert; Abbildung 6). Bei niedrigen pH-Werten ist die TiO_2 -Oberfläche positiv geladen und die Gold-Spezies in der

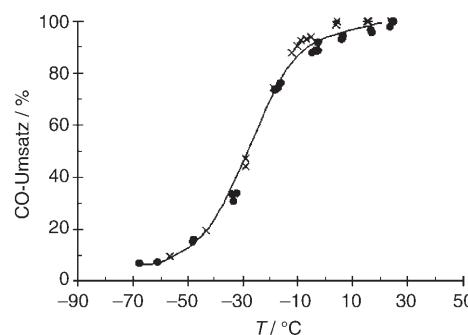


Abbildung 6. CO-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur für nichtcalcinierte Katalysatoren; Standard-Testbedingungen: (x) 0.47% Au/ TiO_2 ($\text{pH}_{\text{Anfang}} = 4$ und $\text{pH}_{\text{Ende}} = 9$) und (●) 0.55% Au/ TiO_2 ($\text{pH}_{\text{Anfang}} = 11$ und $\text{pH}_{\text{Ende}} = 8.5$).

Lösung anionisch; in diesem Fall lässt sich die Goldabscheidung durch einen elektrostatischen Mechanismus erklären. Doch diese Goldabscheidung verläuft schnell, und man erhält große Teilchen mit niedriger Katalysatoraktivität. Mit steigendem pH-Wert sinkt die abgeschiedene Gold-Menge, aber die Katalysatoraktivität steigt. Moreau et al. führen an, dass der adsorbierte Gold-Komplex ab pH 8 im Wesentlichen Chlorid-frei ist, was zu einem Katalysator mit geringem Chlorgehalt und kleinen Teilchengrößen führt (Chlorid ist ein Katalysatorgift bei der CO-Oxidation).^[109] Diese Studie gibt Einblicke in die Schlüsselparameter der Katalysatorpräparation.

Ein erhebliches Interesse besteht auch an heterogenen Katalysatoren für die Tieftemperatur-CO-Oxidation. Dabei spielt die spezifische Form des verwendeten TiO_2 eine wichtige Rolle.^[122] Auch mesoporöse geordnete Strukturen wie MCM oder SBA^[123–127] und Nano-Partikel von $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurden in diesem Zusammenhang untersucht.^[128] Corma und Mitarbeiter erhielten sehr aktive Katalysatoren bei Verwendung nanokristalliner Träger.^[115,129] Diese Katalysatoren waren eine Größenordnung aktiver als vergleichbare Systeme auf nichtnanokristallinen Trägern (Abbildung 7),^[129–131] und selbst Kupplungsreaktionen gelangen mit ihnen.^[132]

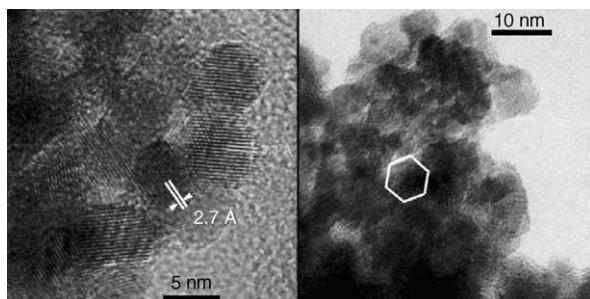


Abbildung 7. HR-TEM-Aufnahmen von Au-CeO₂. Auf dem linken Bild entsprechen die weißen Linien den (202)-Ce₆O₁₁⁻ (3.3 Å) und den (200)-CeO₂-Gitterabständen (2.7 Å). Auf dem rechten Bild ist ein (111)-Au-Kristall mit hexagonalen Flächen hervorgehoben.

Promotoren für trägerfixierte Au-Katalysatoren sind bisher fast unbeachtet geblieben. Laut Solsona et al. kann die katalytische Aktivität von Au/TiO₂ durch die Zugabe von NO₃⁻ gesteigert werden.^[133] Dieser Effekt erfordert sehr niedrige NO₃⁻-Konzentrationen (Abbildung 8) und wurde

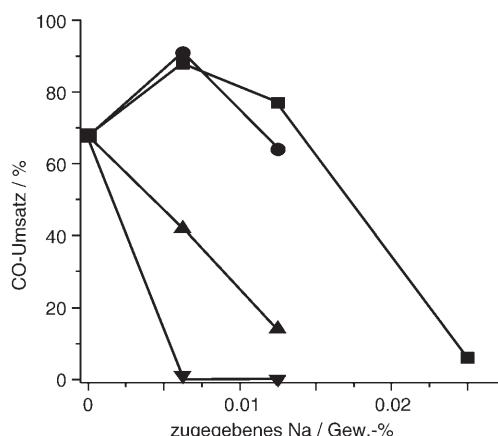


Abbildung 8. Einfluss von Alkalimetall-Dotierung (Na oder K) auf die Aktivität bei der CO-Oxidation. Alkalimetall-Quellen: Natriumnitrat (■), Kaliumnitrat (●), Natriumcitrat (▲), Natriumacetat (▼). Reaktionsbedingungen: 25 °C, CO/Luft (molares Verhältnis 0.5:99.5), Fließgeschwindigkeit 50 mL min⁻¹, Katalysator (15 mg); Zeit im Reagensstrom 500 min.

bei der Zugabe von Natrium- oder Kaliumnitrat beobachtet; die Katalysatoren wurden durch trockene Imprägnierung (incipient wetness impregnation) aus einer Nitrat-Lösung hergestellt und vorsichtig getrocknet, um sicherzustellen, dass sich das Nitrat nicht zersetzt. Der Einfluss von Nitrat könnte für die unterschiedliche Katalysatoraktivität in verschiedenen Studien verantwortlich sein.

3.1.3. Die Natur des aktiven Zentrums

Wie in Abschnitt 3.1.2 gezeigt, werden aktive Katalysatoren typischerweise durch Fällung hergestellt, und viele der aktiven Katalysatoren setzen sich aus kleinen Gold-Kristalliten von 2–4 nm Durchmesser auf einem Oxid zusammen.

Die Natur des aktiven Zentrums wurde vielfach diskutiert; schließlich schlugen Bond und Thompson ein Modell vor, nach dem die Au-Atome an der Grenzfläche zwischen dem Au-Partikel und dem Oxid die aktiven Oxidationszentren sind.^[134] Abbildung 9b zeigt kuboktaedrische Gold-Nanopartikel auf einem ZnO-Träger, einem sehr aktiven CO-

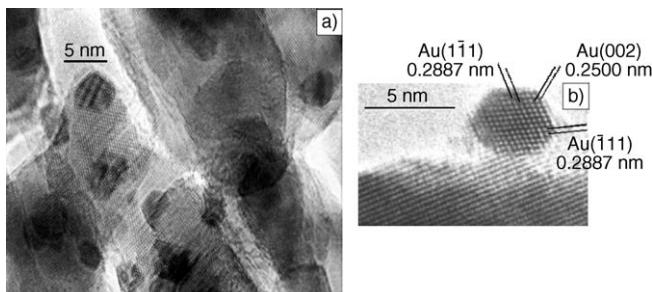


Abbildung 9. TEM-Aufnahmen von Au-Katalysatoren auf Oxidträgern. a) Au/α-Fe₂O₃ bei 100 °C, calciniert mit kuboktaedrischen Gold-Partikeln von 2–5 nm Durchmesser; b) Au/ZnO bei 400 °C, calciniert mit kuboktaedrischen Gold-Partikeln von 5 nm Durchmesser und die Phasengrenze zum Träger.

Oxidationskatalysator. Die Peripherie des mit dem Träger verbundenen Partikels ist gut sichtbar, und es sind diese peripheren Atome, auf die sich ein Großteil der mechanistischen Diskussion konzentriert hat. Es bleibt jedoch unklar, ob Au³⁺ oder Au⁰ die aktive Form ist; Bond und Thompson schlugen vor, dass diese peripheren Atome aus kationischem Gold bestehen könnten und für die Aktivierung des Disauerstoffs im Katalyseprozess verantwortlich sind.^[134] Später nutzten Kung et al. diese Theorie als Grundlage für ihr mechanistisches Modell.^[135] Dieses Gebiet wird nach wie vor intensiv studiert, aber obwohl es vielzählige Untersuchungen an Modellsystemen gibt, steht eine maßgebliche Untersuchung zur Rolle von Au⁰ und Auⁿ⁺ für die katalytische CO-Oxidation noch aus.

Goodman und Mitarbeiter nutzten beispielsweise eine Kombination aus Rastertunnelmikroskopie (STM) und Spektroskopie unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die ungewöhnliche Reaktivität ein Größenquantisierungseffekt (quantum size effect) der sehr kleinen Gold-Partikel sein könnte.^[136] Tatsächlich korrelierte die Aktivität mit dem Übergang der elektronischen Zustände des Goldes. Wie von Haruta angemerkt,^[137] ist der Bezug dieser Beobachtung zur CO-Oxidation fragwürdig, weil der Übergang elektronischer Zustände des Goldes für einen spezifischen Gold-Cluster mit einem definierten Durchmesser mithilfe von STM unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen stattfand, während die Katalyse an einer gesamten Au/TiO₂-Probe erfolgte, für die der mittlere Durchmesser dann mit dem im STM beobachteten elektronischen Übergang korreliert wurde. Boyen et al. schlossen, dass Au-Partikel aus 55 Atomen mit 1.4 nm Durchmesser außergewöhnlich stabil sind und dass diese Au₅₅-Partikel bei der CO-Oxidation aktiv sein könnten.^[138] Nørskov und Mitarbeiter führten Dichtefunktionalrechnungen durch, denen zufolge die Aktivierung von CO ein ener-

getisch bevorzugter Reaktionspfad an Au-Teilchen mit 10 Atomen ist.^[139] Andere konzentrierten sich auf die Rolle von Au^{3+} .

Davies stellte fest, dass Versuche, die erhöhte Reaktivität kleiner Gold-Nanokristallite allein auf der Basis der Größe zu erklären, die Bedeutung des Trägers vernachlässigen^[140] – allerdings können auch Gold-Nanokristallite ohne Träger in Oxidationsreaktionen aktiv sein.^[141] Die entscheidenden Faktoren scheinen jedoch die Grenzflächen zwischen kleinen Gold-Partikeln und dem Träger in Kombination mit der Verfügbarkeit von Defektstellen an diesen Grenzflächen zu sein, was wiederum den entscheidenden Teil des Bond-Thompson-Modells bestätigt. Es ist zu betonen, dass das von Bond und Thompson^[134] sowie von Kung und Mitarbeitern^[135] für die aktiven Zentren vorgeschlagene Modell noch der experimentellen Verifizierung bedarf, worauf Haruta bereits hingewiesen hat.^[128,137] Haruta et al. untersuchten den Mechanismus der CO-Oxidation auf der Basis des Bond-Thompson- und des Kung-Modells, demzufolge CO durch die Adsorption an Au^0 auf der Oberfläche des Gold-Nanopartikels und Disauerstoff durch Atome an der Grenze zwischen Träger und Gold-Nanopartikel aktiviert wird. Sie schlugen vor, dass die Atome in der Peripherie kationischer Natur sind, möglicherweise Au(OH)_3 oder Au(OH) , das durch Wasserdampf (der für die hochaktiven Katalysatoren unabdingbar ist) gebildet wurde.^[142]

In einer Modellstudie versuchten Chen und Goodman, die Rolle dieser peripheren Atome zu klären, indem sie gut geordnete Mono- und Doppelschichten herstellten, die den TiO_2 -Träger komplett bedecken und damit keine solchen peripheren Atome aufweisen.^[143] Sie fanden, dass die Doppelschichten aktiver als die Monoschichten waren (Abbildung 10 a), was zeigt, dass die Katalyse auf der so geschaffenen ausgedehnten Goldoberfläche ablaufen kann. Goodman und Choudhary hatten zuvor gezeigt, dass die Teilchen in einem aktiven Au/TiO_2 -Katalysator sehr dem Modellsystem ähneln, das in der zuvor genannten Studie verwendet wurde (Abbildung 10 b).^[143,144] Goodman und Chen schlossen, dass die Atome in der Peripherie von Modell- und Realkatalysator metallisch sein müssen.^[145] In diesen Studien wurde allerdings keine Technik verwendet, die zwischen kationischem und metallischem Gold unterscheiden kann, weshalb ein Einfluss des TiO_2 -Trägers auf den elektronischen Zustand von Gold nicht ausgeschlossen werden kann. Man sollte sogar erwarten, dass die elektronische Natur sehr kleiner Gold-Partikel insbesondere durch Defektstellen im Träger erheblich beeinflusst wird.

Andere Forscher nutzten Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und Mößbauer-Spektroskopie, um kationisches Gold zu detektieren. Hutchings und Mitarbeiter schlugen vor, dass Au^{3+} in $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eine wichtige Komponente der sehr aktiven CO-Oxidationskatalysatoren ist.^[98,99] Wie Flytzani-Stephanopoulos und Mitarbeiter 2003 demonstrierten, ist kationisches Gold ein wichtiger Faktor zum Erhalt aktiver Katalysatoren für die Wassergasreaktion durch die Abscheidung auf nanokristallinem, La-dotiertem CeO_2 (ca. 5 nm) nach der DP-Methode.^[146] Die Katalysatoren wurden anschließend mit 2% NaCN behandelt, das 90% des Goldes entfernte und – dies ist entscheidend – keine Au-Cluster oder

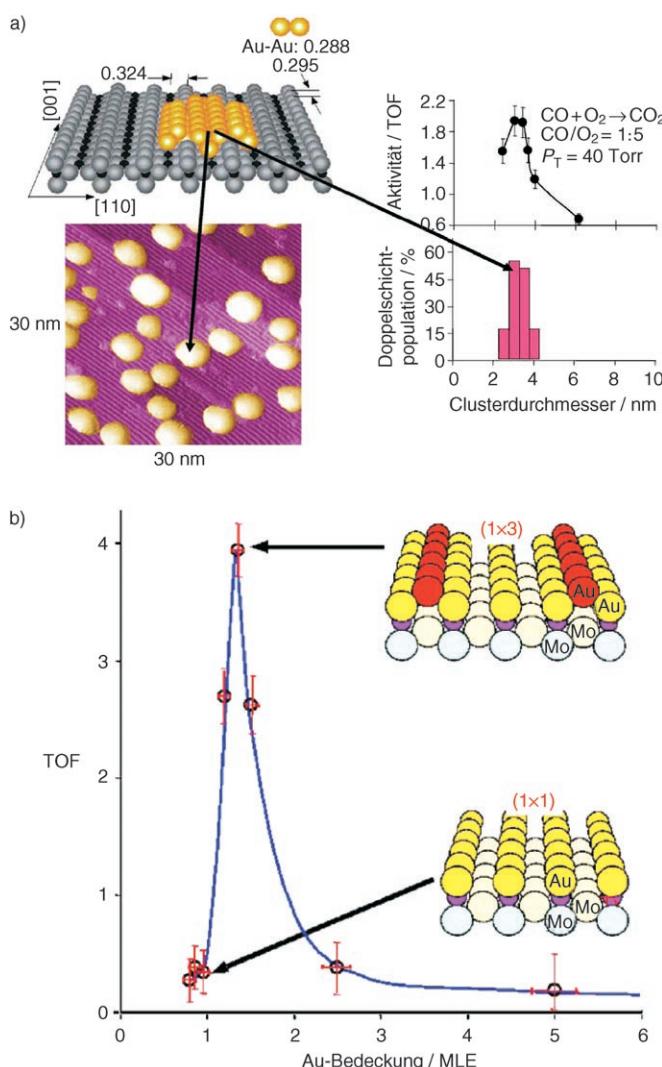


Abbildung 10. a) TEM-Aufnahme (unten links) und schematisches (oben links) Bild von Doppelschicht-Au-Clustern auf $\text{TiO}_2(110)$, deren Population (unten rechts) für den für die CO-Oxidation aktivsten Au/TiO_2 -Katalysator (oben rechts) dominiert. Die Aktivität (bei 77°C) ist als TOF mit der Einheit s^{-1} dargestellt. b) Aktivität der CO-Oxidation bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Au-Belegung auf $\text{Mo}(112)-(8 \times 2)\text{-TiO}_x$; $\text{CO}/\text{O}_2 = 2:1$; Gesamtdruck = 5 Torr. Schematische Modelle für die (1x1)- und (1x3)-Au/ TiO_x -Oberflächen sind in den Einschüben gezeigt; die Au-Struktur wurde über die Beugung niedrigerenergetischer Elektronen (LEED) bestimmt.^[30] Die Au-Belegung ist definiert als: 1 Monoschicht-Äquivalent (MLE) = $1.4 \times 10^{15} \text{ Atome cm}^{-2}$.

metallischen Teilchen zurückließ. Dabei blieb die katalytische Aktivität nicht nur erhalten, sie stieg sogar noch erheblich, eine bemerkenswerte experimentelle Beobachtung. Die CO-Oxidation kann als Elementarschritt der Wassergasreaktion betrachtet werden, und daher können die Befunde von Flytzani-Stephanopoulos von allgemeiner Bedeutung sein; diese mit NaCN behandelten Systeme müssen jedoch erst noch vollständig charakterisiert werden.

Okazaki, Haruta et al. versuchten, mithilfe von Elektronenholographie, STM und First-Principle-Rechnungen die elektronische Natur kleiner Gold-Nanokristalle auf TiO_2 aufzuklären.^[147] Dabei erwies sich die elektronische Struktur

des Gold-Nanokristalls als stark abhängig von dessen Größe sowie von der Stöchiometrie der TiO_2 -Oberfläche. Sie untersuchten sehr kleine (2 nm; Abbildung 11) wie auch ver-

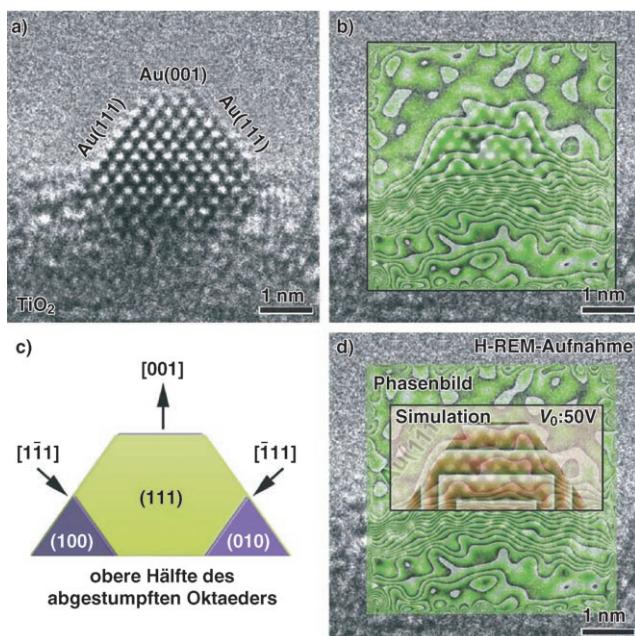


Abbildung 11. a) Hochauflöste Elektronenmikroskopie(H-REM)-Aufnahme und b) aus dem Hologramm eines Au-Partikels auf einem TiO_2 -Träger rekonstruiertes Phasenbild. Der Durchmesser des Gold-Partikels liegt unter 2 nm. Das Phasenbild ist um den Faktor 30 vergrößert und dem H-REM-Bild überlagert. c) Schematisches dreidimensionales Modell mit der Gestalt der oberen Hälfte des abgestumpften Oktaeders. d) Simuliertes Phasenbild dieses Modells mit überlagertem rekonstruiertem Phasenbild.

gleichsweise große Teilchen und bestimmten das mittlere innere Potential mit theoretischen Methoden. Für Teilchen von ca. 5 nm stimmten die experimentellen und die theoretischen Werte ausreichend überein. Mit sinkender Teilchengröße stieg das Potential allerdings, unterhalb von 2 nm sogar drastisch. Die Autoren stellten fest, dass diese Tendenz des Potentialanstiegs der Gold-Nanokristalle gut mit dem katalytischen Verhalten dieser Teilchen bei der CO-Oxidation übereinstimmt. Lopez et al. wiesen ebenfalls darauf hin, dass sehr kleine Teilchen aktiv sind.^[148]

Okazaki et al. stellten fest, dass die sauerstoffreiche Oberfläche von TiO_2 bei der Betrachtung des realen, durch die DP-Methode und Calcination an Luft hergestellten Au/ TiO_2 -Katalysators nicht zu vernachlässigen ist.^[147] Sie schlussfolgerten, dass Elektronentransfer und Orbital-Hybridisierung an der Grenzfläche die Ursache der katalytischen Aktivität sind. Diese Studien zeigen aber auch, dass man nicht davon ausgehen kann, dass Gold-Atome in sehr kleinen Nanostrukturen ihre metallische Natur beibehalten.

Eine besondere Eigenschaft der Oxidation von CO an trägerfixierten Gold-Katalysatoren ist ihre Reaktion auf vorhandenes Wasser: Während ein hoher Partialdruck von Wasser den Katalysator durch kompetitive Adsorption ver-

giftet, findet unterhalb einer Mindestkonzentration von H_2O überhaupt keine Reaktion statt, wie Haruta und Mitarbeiter für Au/ TiO_2 -Katalysatoren demonstrierten.^[137] Das gleiche Phänomen wurde auch bei anderen Trägern beobachtet, besonders bei Al_2O_3 .^[149] Costello et al. studierten den D-Isotopeneffekt von zugegebenem Wasser über Au/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Kombination mit einer Reduktion durch Wasserstoff und schlossen, dass ihre Beobachtungen in Einklang mit einem aktiven Zentrum aus einem Ensemble metallischer Au-Atome und einem kationischen $\text{Au}^{δ+}$ -Zentrum sind, das mit einer Hydroxygruppe assoziiert ist.^[149] Arbeiten von Kung et al. bestätigen dies für den Fall eines Au/ Al_2O_3 -Katalysators.^[135]

Daniells et al. fanden, dass Wasser für Au/ Fe_2O_3 die gleiche wichtige Rolle spielt und schlossen, dass die von ihnen beobachtete Desaktivierung auf dem Verlust von Hydroxygruppen und einer Reduktion von Au^{3+} zu metallischem Gold beruht.^[150] Sie postulierten, dass die Hydroxygruppe zur Beschleunigung der Zersetzung einer Carbonat-Spezies auf der Oberfläche erforderlich ist. Die Wichtigkeit der Hydroxygruppen für eine hohe Aktivität wurde auch für Au/ CeO_2 demonstriert, das nach der DP-Methode hergestellt war.^[151] Sicherlich machen die Beobachtungen an Realkatalysatoren in Flussreaktoren die Beteiligung einer Hydroxygruppe wahrscheinlich – diese Beobachtungen können aber auch mit dem Trägermaterial und nicht mit dem Gold-Nanopartikel zusammenhängen. Im Hinblick darauf haben viele Forscher versucht, mithilfe spektroskopischer Methoden die Rolle von kationischem und metallischem Gold aufzuklären.

Fan et al. studierten Au/ TiO_2 , das über eine Suspensionsspraymethode präpariert worden war, mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS).^[152] Sie folgerten, dass die Dekonvolution des nichtcalcinierten Materials darauf schließen lässt, dass Gold in sowohl kationischer als auch metallischer Form vorhanden ist, wobei letzteres dominiert, wenn das Material bei höherer Temperatur hergestellt wird; dies geht mit einer höheren Aktivität einher. Die Anfangsgeschwindigkeit der CO-Oxidation korreliert mit der Temperatur der Sprayreaktion und der durch XPS bestimmten Menge an metallischem Gold. Basierend darauf schlagen die Autoren vor, dass metallisches Gold hier die aktive Spezies ist. Die Verwendung nur einer einzigen, ex situ angewendeten Spektroskopietechnik kann allerdings in die Irre führen. Außerdem wird die XPS von Gold-Nanopartikeln stark von final state effects beeinflusst, und die Bindungsenergie von Au^0 ist für kleine Nanopartikel stark größenabhängig (final state effects: die Verschiebung der durch XPS ermittelten Bindungsenergie in Nanokristallen beruht auf der Teilchengröße und nicht etwa auf der Oxidationszahl).^[153] Daher wird in der heutigen Forschung eine Reihe komplementärer Techniken genutzt, von denen besonders In-situ-Methoden an Bedeutung gewinnen. Gates und Mitarbeiter zeigten mithilfe der In-situ-Röntgen-Absorptionsspektroskopie (In-situ-XAS),^[35,36,154] dass kationisches Gold in aus einkernigen Gold-Komplexen erzeugten Au/MgO- und Au/Zeolith-Katalysatoren aktiv ist. Diese Katalysatoren wurden aus $[\text{Au}(\text{CH}_3)_2(\text{acac})]$ (acac = Acetylacetonat) hergestellt und in situ in Gegenwart der reagierenden Gase unter Flussbedingungen durch XAS und IR-Spektroskopie charakterisiert. X-ray-

Absorption-near-Edge-Structure(XANES)-Daten belegen in Verbindung mit v(CO)-Daten, dass zunächst vorhandenes Au^{3+} während der Reaktion zu Au^+ reduziert wurde und der Katalysator dabei an Aktivität verlor. Unter diesen Flussbedingungen gab es keinen Beleg für das Auftreten von metallischem Gold, und die Autoren folgerten, dass in diesen Systemen kationisches Gold wesentlich für die CO-Oxidationsaktivität war. Schwartz et al. gelangten dagegen im Rahmen einer XAS-Studie an aus mesoporösem TiO_2 hergestellten Au/TiO_2 -Katalysatoren zu dem Schluss, dass kein oxidiertes Gold für hohe Aktivität notwendig sei.^[155] Ähnliche Befunde wurden von Yang et al. für Au/TiO_2 erhalten;^[156] bei diesen Studien kam eine Kombination aus In-situ-XAS und FTIR-Spektroskopie, ergänzt durch XPS, Mikrokalorimetrie und TEM, zum Einsatz.

Anders als diese In-situ-Studien konzentrieren sich Kombinationen aus Modellstudien und theoretischen Studien^[157,158] noch immer auf fundamentale Aspekte wie Ladungstransfer von oxidischen Defekten (z.B. F-Zentren auf $\text{MgO}(100)$ -Oberflächen) sowie auf die Adsorption und Aktivierung der Substratmoleküle. Momentan scheint es nur wenige Bemühungen zu geben, die Kluft zwischen den beiden Ansätzen zu überbrücken. Okazaki et al. haben für den Au/TiO_2 -Katalysator fundamentale Dichtefunktionalrechnungen zur Adsorption von Gold auf drei $\text{TiO}_2(110)$ -Oberflächen durchgeführt.^[159] Sie fanden, dass die Oberflächenbedingungen (z.B. Defekte) die Absorptionsenergie und die elektronische Struktur der Au-Adsorptionsschicht stark beeinflussen. Wie die Autoren anmerkten, kann dies die katalytische Aktivität dieser Katalysatoren stark beeinflussen. Okazaki et al. haben Pionierarbeit für den Gebrauch der Elektronenholographie in Kombination mit STM geleistet^[147] und in diesen Studien demonstriert, dass die elektronische Struktur des Goldes stark von der Partikelgröße abhängt, was eine Korrelation der Modellstudien, deren Modelle eine wohldefinierte Oberflächenstruktur haben, mit echten, in Flussreaktionen eingesetzten Katalysatoren sehr erschwert. Auf diesem Gebiet sind weitere Untersuchungen dringend erforderlich. Die Beobachtungen zur elektronischen Natur sehr kleiner Nanopartikel sind hochrelevant für die Studien von Goodman und Mitarbeitern (Abbildung 10),^[143] weil diese Effekte natürlich auch in wohldefinierten Modellstrukturen auftreten müssen, will man vernünftige Modelle für aktive Katalysatoren entwickeln.

Für heterogene Katalysatoren ist besonders die Mößbauer-Spektroskopie bedeutend, da sie die Unterscheidung von Au^0 , Au^+ und Au^{3+} ermöglicht und zudem in situ angewendet werden kann. $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren wurden mit dieser Technik im Detail studiert. Hutchings und Mitarbeiter zeigten, dass die aktivsten Katalysatoren für dieses System diejenigen sind, die ohne Calcinierung hergestellt wurden und innerhalb der experimentellen Detektionsgrenzen (ca. 2 %) aus Au^{3+} bestehen (Abbildung 12),^[98,159] ein in vielen Studien wiederkehrendes Motiv.^[105,160-163] Auch für aktive $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren wurde bestätigt, dass Gold nach Exposition zu CO immer noch als Au^{3+} ^[164] vorhanden ist. Hutchings et al. erhielten durch Mößbauer-Spektroskopie in Kombination mit einer Reihe komplementärer spektroskopischer Methoden weitere Hinweise auf die Rolle von Au^{3+} in $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Kata-

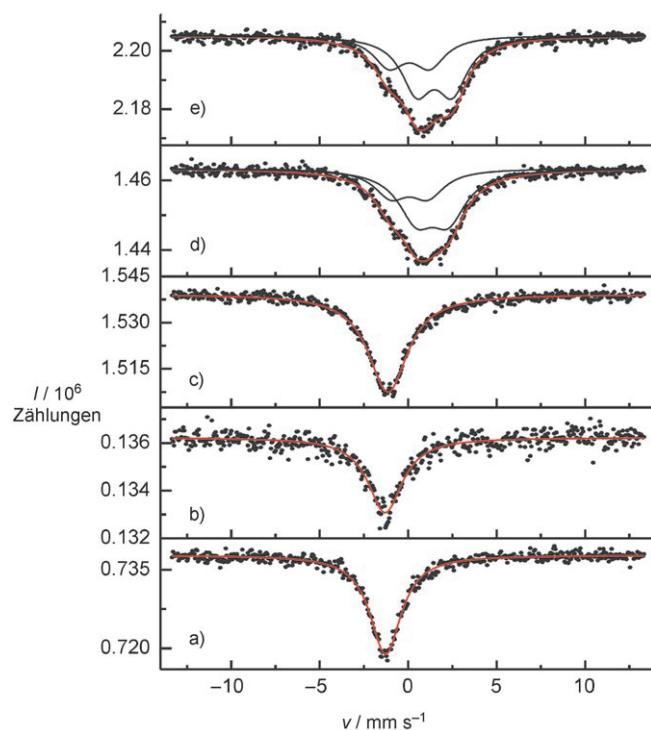


Abbildung 12. Mößbauer-Spektrum eines $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysators. a) bei 25 °C getrocknet, Au^{3+} , CO-Umsatz 100%; b) bei 100 °C getrocknet, Au^{3+} , CO-Umsatz 100%; c) bei 400 °C calciniert, Au^0 , CO-Umsatz 91%; d) erst bei 400 °C und dann bei 500 °C calciniert, Au^0 , CO-Umsatz 31%; e) bei 60 °C calciniert, Au^0 , CO-Umsatz 0%. Reaktionsbedingungen: 0.5% CO in Luft, Aktivität: 24 000 h^{-1} , Katalysator (50 mg), 25 °C.

lysatoren.^[165] Boyd et al. untersuchten Au/TiO_2 , $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{Au}-\text{HY}$ -Zeolithe (HY = protonierte Form eines Zeoliths vom Faujasit-Strukturtyp), in denen Au durch Ionenaustausch mittels $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ (en = Ethylenediamin) eingebaut wurde, mithilfe von Mößbauer-Spektroskopie und schlossen, dass Au^+ die aktive Spezies war und dass eine anfängliche Reduktionsperiode für die Produktion von Au^+ aus Au^{3+} erforderlich war.^[166] Des Weiteren untersuchten sie die Auswirkungen einer Umsetzung der Au/TiO_2 -Katalysatoren mit CN^- unter oxidierenden Bedingungen und demonstrierten, dass auf diese Weise die spezifische Aktivität des Goldes mit sinkender Goldkonzentration steigt. Sie folgerten, dass diese Befunde die Rolle einer oxidierten Gold-Spezies bei der CO-Oxidation (und zwar von Au^+) belegen. Auch hier konnte ein Zusammenspiel einer oxidierten Gold-Spezies mit Au^0 allerdings nicht ausgeschlossen werden.

Der Träger scheint für die Stabilisierung der kationischen Gold-Spezies entscheidend zu sein, wie sich aus Arbeiten von Okazaki et al. ableiten lässt.^[147,159] Durch XAS bewiesen Calla und Davis, dass Au^{3+} , das aus $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit CN^- gebildet worden war, nicht auf dem Aluminiumoxid stabilisiert wurde.^[167] In detaillierten Studien zeigten Corma und Mitarbeiter allerdings, dass Au^{3+} auf Seltenerdoxiden stabilisiert wird, z.B. auf CeO_2 und Y_2O_3 , und dass die katalytische Aktivität bei der CO-Oxidation direkt mit der Au^{3+} -Konzentration korreliert.^[115,129-132,168] Fierro-Gonzalez et al. demonstrierten, dass kationisches Gold im Fall von Katalysa-

toren, die aus den einkernigen Gold-Komplexen $[\text{Au}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)]$ hergestellt wurden, auch auf Zeolith Y und La_2O_3 stabilisiert werden kann.^[169,170] Okumura et al. maßen mithilfe einer Kombination von schneller EXAFS (x-ray absorption fine structure) und IR-Spektroskopie die Auswirkungen des Erwärmens auf die Stabilität von Au^{3+} , das mithilfe der DP-Methode auf Zeolithen hergestellt worden war.^[171] Diese Materialien reagierten bemerkenswert empfindlich auf die Behandlungsbedingungen, was bestätigt, wie komplex sich die Aufklärung der Natur der Spezies in aktiven Katalysatoren gestalten kann. Beim Erhitzen verlief das Partikelwachstum über die Bildung von Au-55-Clustern. Nach Pestryakov et al. können kationische Gold-Spezies auch auf Mordenit als Träger präpariert werden.^[172]

Es gibt also eine Reihe von Berichten, denen zufolge kationisches Gold eine entscheidende Rolle für den Mechanismus der CO-Oxidation spielen könnte. Natürlich gibt es breite Übereinstimmung darüber, dass die Katalysatoraktivität trägerfixierter Gold-Katalysatoren mit sinkender mittlerer Partikelgröße steigt. Die überzeugendsten Belege hierfür wurden 2004 von Lopez et al. publiziert.^[148] Mit sinkendem Teilchendurchmesser steigt der Anteil der Goldatome, die in Kontakt mit dem Träger sind und deren elektronische Natur durch den Träger beeinflusst wird, wie Okazaki et al. fanden.^[147,159] Dieser Effekt gewinnt ab Teilchendurchmessern $< 2 \text{ nm}$ stark an Bedeutung und geht mit einem drastischen Aktivitätsanstieg einher. Des Weiteren gibt es überzeugende Belege für die Mitwirkung von Hydroxygruppen an der Oberfläche, was wiederum auf eine wichtige Rolle von kationischem Gold als wesentlichem Teil des aktiven Zentrums hindeutet, wie ursprünglich von Bond und Thompson vorgeschlagen (Abbildung 13).^[134]

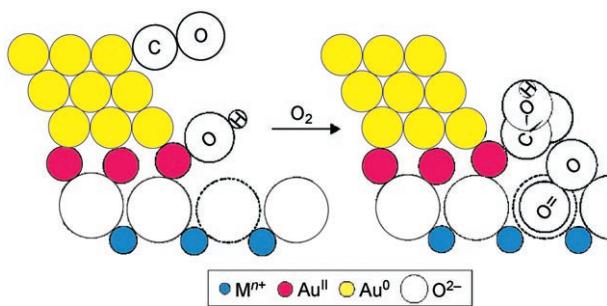


Abbildung 13. Mechanistischer Vorschlag für die aktiven Zentren eines trägerfixierten Gold-Katalysators mit kationischem Gold an der Grenzfläche von Gold-Nanopartikel und Träger, unbesetzten Oberflächenplätzen und der Mitwirkung einer Hydroxygruppe als wesentlichen Merkmalen. Die meisten heute bekannten experimentellen Befunde sind in Einklang mit diesem Vorschlag.

Die Debatte über die Natur des aktiven Zentrums der Gold-katalysierten CO-Oxidation wird sicher noch weitergeführt werden. Zweifelsohne ist es für die Grundlagenforschung wünschenswert, den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären; zudem gilt die Oxidation von CO als entscheidender Aspekt bei der Nutzung von Methanol oder Kohlen-

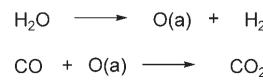
wasserstoffen als Brennstoffen für Brennstoffzellen. Spuren von CO sind in den Ausgangsbrennstoffen für Brennstoffzellen vorhanden und müssen entfernt werden, weil sie die Elektroden vergiften. Gold-Katalysatoren könnten einen Weg zum Entfernen dieser Spuren bieten, wie im nächsten Abschnitt berichtet werden wird.

3.2. Die Wassergasreaktion

Da sich trägerfixierte Au-Katalysatoren sehr gut zur Oxidation von CO eignen, ist es nicht verwunderlich, dass sie auch für die Wassergasreaktion eingesetzt wurden [Gl. (6)].



Diese Reaktion ist von zentraler Bedeutung für die industrielle Produktion von Wasserstoff,^[173] und für viele Katalysatoren wird die Oxidation von CO als eine Teilreaktion der Wassergasreaktion betrachtet, bei der ein adsorbiertes Sauerstoffatom, O(a), als Zwischenstufe auftritt (Schema 6).



Schema 6. Schritte der Wassergasreaktion.

Das jüngste Interesse an kleinen Brennstoffzellen, wie den Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen (polymer electrolyte fuel cell, PEFC), motivierte den Entwurf neuer Katalysatoren für die Wassergasreaktion, besonders solcher, die auch bei niedrigen Temperaturen ($< 250^\circ\text{C}$) aktiv sind. Die konventionellen Katalysatoren für die Wassergasreaktion bei niedrigen Temperaturen basieren auf Kupfer und eignen sich kaum für die Anwendung in PEFC-Systemen, weil sie unter den Arbeitsbedingungen und durch Luftkontakt vergiftet werden. Somit hätte ein heterogener Au-Katalysator klare Vorteile gegenüber einem Cu-basierten System.

Eine Aktivität von Au-Katalysatoren in der Wassergasreaktion bei niedrigen Temperaturen wurde zuerst von Andreeva und Mitarbeitern bei Au/Fe₂O₃-Katalysatoren beobachtet.^[174-180] In der Folge fanden Venugopal et al. beim Studium von Au/Fe₂O₃-Katalysatoren,^[181] dass die Zugabe von Ru zu diesem Katalysator unter Bildung eines Au-Ru/Fe₂O₃-Dimetallkatalysators^[182] die Leistung signifikant steigert, und dass auch Hydroxyapatit als Träger geeignet ist.^[183] Hua et al. demonstrierten, dass sich die Zugabe von Metalloxiden zu Au/Fe₂O₃ positiv auf die Katalyse der Wassergasreaktion auswirken kann.^[184]

Daniells et al. studierten unter Bedingungen der Wassergasreaktion Au/Fe₂O₃-Katalysatoren, die mit Spuren von Wasser zunächst eine Steigerung der Geschwindigkeit der CO-Oxidation bei Raumtemperatur erfuhren, bei höheren

Wasserkonzentrationen aber viel höhere Temperaturen für eine Reaktion erforderten.^[150] Bei diesen höheren Temperaturen wurde alles kationische Gold zu metallischem Gold reduziert. Haruta und Mitarbeiter berichteten, dass Au/TiO₂-Katalysatoren ebenfalls aktiv sind,^[185] und Idakiev et al. zeigten, dass mesoporöses TiO₂ ein effizienter Träger sein kann.^[186]

Das größte Interesse galt in letzter Zeit CeO₂ als Träger. Fu et al. fanden, dass dieser Katalysator aktiver als Au/TiO₂ ist,^[187] woraufhin Au/CeO₂ genauer studiert wurde.^[188–193] Interessanterweise sind Au/Fe₂O₃, Au/TiO₂ und Au/CeO₂ alleamt hocheffiziente Katalysatoren für die CO-Oxidation bei Raumtemperatur oder sogar bei niedrigeren Temperaturen. Nach Kim und Thompson sind viele Au/CeO₂-Katalysatoren zwar deutlich reaktiver als kommerzielle Cu-Katalysatoren, aber auch anfällig für eine Desaktivierung, die durch Blockierung der aktiven Zentren durch Carbonate und/oder Formiate verursacht wird.^[194]

Fu et al.^[146] fanden, dass die katalytische Aktivität der Au/CeO₂-Katalysatoren durch Umsetzen mit CN[−] erhöht wird. Durch diese Methode wurde das meiste Gold vom Katalysator entfernt, und es wurde vorgeschlagen, dass das kationische Gold, das aus der CN[−]-Behandlung resultiert, die aktive Spezies ist. In der Tat zeigten Dichtefunktionalrechnungen, dass das Vorhandensein von leeren, lokalisierten, nichtbindenden f-Zuständen in CeO₂ die Oxidation von Au und eine anschließende CO-Adsorption ermöglicht.^[195] Als aktive Zentren für die Wassergasreaktion wurden 4–6-atomige Au-Cluster in Verbindung mit einer O-Leerstelle an der CeO₂-Oberfläche vermutet. Wahrscheinlich spiegeln diese Rechnungen jedoch eher die CO-Oxidation bei Raumtemperatur wider, da Gold-Kationen bekanntermaßen bei den erhöhten Temperaturen der Wassergasreaktion nicht stabil sind. Haruta und Mitarbeiter untersuchten die Struktur von Au/CeO₂-Katalysatoren mittels „annular dark field“-Rastertransmissionselektronenmikroskopie (ADF-STEM).^[116] Sie beobachteten dabei Au-Nanopartikel mit einem Durchmesser von ca. 3 nm (Abbildung 14). Mithilfe zeitabhängiger Experimente mit CO- und H₂O-Pulsen in H₂ und He wurde abgeleitet, dass die Wassergasreaktion an der Grenzfläche zwischen kleinen Au-Partikeln und einer reduzierten CeO₂-Oberfläche abläuft.

Tibiletti et al. verwendeten eine Kombination aus experimentellen (EXAFS, XANES) und theoretischen Methoden zum Studium der Au/CeO₂-Katalysatoren für die Wassergasreaktion und beobachteten, dass, obwohl frischer, nicht-calcinierter Katalysator hochdispergierte Gold-Kationen enthält, die experimentellen Daten selbst bei 100°C nur mit einer Reduktion dieser Gold-Spezies zu metallischem Gold vereinbar waren.^[196] Sie fanden jedoch auch, dass 15 % des Goldes bei 150°C an Luft reoxidiert werden und schlossen, dass dies auf den starken Wechselwirkungen dieser Gold-Atome mit dem Träger beruht. Die Dichtefunktionalrechnungen wiesen auf Gold in einer partiell oxidierten Form in einer Ce⁴⁺-Leerstelle hin. Sie ließen auch vermuten, dass kleine Mengen dieser oxidierten Spezies unterhalb der Detektionsgrenzen der XANES-Methode liegen, die unter den Bedingungen der Wassergasreaktion nur metallisches Gold anzeigen.

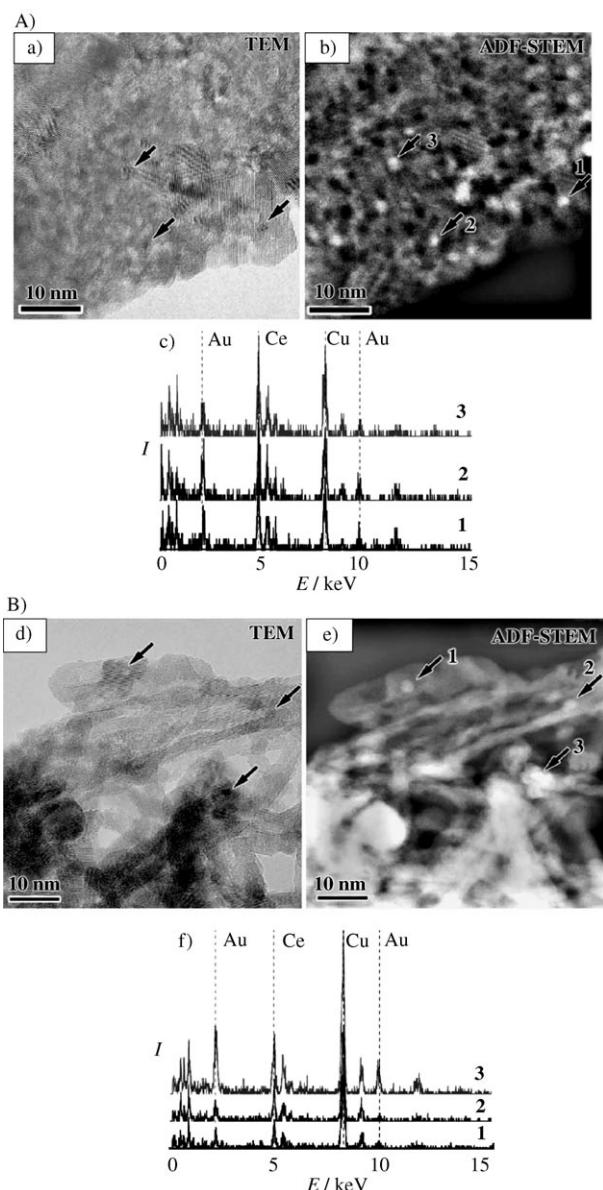


Abbildung 14. a) TEM- und b) ADF-STEM-Aufnahmen eines Au/CeO₂-Katalysators (A) bei einer Originalvergrößerung von 300 000; c) EDS-Spektren von jedem Partikel, das in der ADF-STEM-Aufnahme markiert ist (EDS = energiedispersive Spektroskopie); d) TEM- und e) ADF-STEM-Aufnahmen eines Au/CeO₂-Katalysators (B) bei einer Originalvergrößerung von 400 000; f) EDS-Spektren von jedem Partikel, das in der ADF-STEM-Aufnahme markiert ist.

3.3. CO-Oxidation bei tiefen Temperaturen

Die hohe Aktivität heterogener Katalysatoren für die CO-Oxidation bei Raumtemperatur sollte für den Atemschutz interessant sein. Seit vielen Jahrzehnten ist Hopcalit, ein Kupfermanganoxid, der Katalysator der Wahl für Gasmasken zur Entfernung von CO aus toxischen Atmosphären. Heterogene Gold-Katalysatoren müssen sich hier erst noch etablieren. Auch für Brennstoffzellen könnten Gold-Katalysatoren interessant sein,^[197–202] besonders für in Elektrofahrzeugen genutzte Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen, die bei 80–100°C arbeiten. Zudem könnten sie sich für die Produk-

tion von Wasserstoff durch Steamreforming von Methanol eignen.^[203] In PEFCs wird Wasserstoff oxidiert, der durch Steamreforming von Methanol und durch Wassergasreaktionen gewonnen wurde. Bei den niedrigen Arbeitstemperaturen können CO-Rückstände die Pt-Anode vergiften, weshalb zum Sicherstellen langer Lebenszeiten Spuren von CO aus dem H₂ entfernt werden müssen, und das in Gegenwart von Wasser. Die Oxidation von CO in Gegenwart eines Überschusses an feuchtem H₂, ohne dabei den Wasserstoff zu oxidieren, ist eine besonders schwierige Aufgabe. Eine Alternative wäre die Entwicklung von PEFCs, die CO-Rückstände tolerieren, was aber bis heute erfolglos geblieben ist, sodass derzeit beide Konzepte weiterverfolgt werden.

Eine Reihe von Arbeiten beschäftigt sich mit dem Design von Katalysatoren, die eine selektive Oxidation von CO in Gegenwart von H₂ ermöglichen. Die gebräuchlichen Oxidationskatalysatoren für die Partialoxidation (Pt, Ru und Rh auf Aluminiumoxidträgern) sind ungeeignet, da sie Temperaturen im Bereich von 150 bis 200 °C benötigen,^[204–206] und selbst dann reagiert eine große Menge des H₂. Auf gemischten Kupferoxiden basierende Katalysatoren sind bei geeigneten Temperaturen aktiv, allerdings erwiesen sich heterogene Gold-Katalysatoren als überlegen. Kandoi et al. errechneten mithilfe der Dichtfunktionaltheorie (DFT) für die CO-Oxidation Aktivierungsbarrieren von 0.18 eV für Au(111), 0.82 eV für Cu(111) und 0.96 eV für Pt(111), während die Barrieren für die Bildung von OH – den ersten Schritt in der Wasserstoffoxidation – jeweils 0.90, 1.28 bzw. 0.83 eV betragen.^[207] Wie ein auf diesen DFT-Ergebnissen basierendes mikrokinetisches Modell zeigt, beruhen die Trends der relativen Aktivität von Au, Cu und Pt für eine gegenüber der H₂-Oxidation bevorzugte CO-Oxidation zum einen auf Unterschieden in den Geschwindigkeitskonstanten dieser kompetitiven Reaktionen und zum anderen auf Unterschieden in der Oberflächenbelegung mit CO und H. Auf diese Weise wurden Einblicke in den Ursprung der beobachteten Selektivität erhalten.

Haruta et al. demonstrierten als erste, dass trägerfixierte Au-Nanopartikel bei viel niedrigeren Temperaturen aktiv sein können – allerdings wurde bei Temperaturen von über 70 °C wieder H₂ zusammen mit CO oxidiert.^[208,209] Für bei 400 °C calcinierte Au/Fe₂O₃-Katalysatoren fanden Kahlich et al. bei 80 °C eine H₂-Oxidation.^[100] Qiao und Deng beobachteten, dass nichtcalcinierte, bei 120 °C getrocknete Au/Fe₂O₃-Katalysatoren bei 25 °C selektiv CO in Gegenwart von H₂ oxidierten; bei höheren Temperaturen ging diese Selektivität verloren.^[101] Die bis heute besten Resultate für diese anspruchsvolle Reaktion wurden von Grigorova et al. für einen Au/CeO₂-Katalysator mit SnO₂-Promotor erhalten, aber selbst hier wurde bei über 70 °C ein signifikanter Umsatz (ca. 5 %) an H₂ bei 40–60 % CO-Umsatz beobachtet.^[210] Schumacher et al. beobachteten, dass H₂ mit CO hinsichtlich der Adsorption an Au/TiO₂ konkurriert, was die Reaktionsordnung für CO signifikant erhöht.^[211] Umgekehrt setzt die Zugabe von Wasser nach Calla und Davis die Reaktionsordnung für CO herab.^[212]

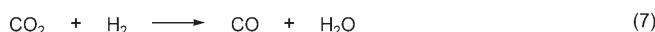
Auch die Partikelgröße hat einen großen Einfluss: Wie ausgehend von den umfassenden Studien zur CO-Oxidation mit diesen Katalysatoren zu erwarten, ergibt nach Pansare

et al. eine hohe Dispersion die höchste Aktivität.^[213] Corma und Mitarbeiter berichteten über einen nanokristallinen CeO₂-gebundenen Gold-Katalysator, der mit trockenen CO/H₂-Mischungen bei 60 °C annehmbare Selektivitäten ergibt.^[130] Jain et al. haben ebenfalls die hohe Aktivität der Au/CeO₂-Katalysatoren aufgezeigt,^[214] und Lomello-Tafin et al. demonstrierten, dass auch Au/ZrO₂ eine hohe Selektivität für die CO-Oxidation aufweist.^[215] Eine Studie von Rossignol et al. machte deutlich, dass die Zugabe von H₂ die für CO alleine beobachteten Einflüsse des Trägermaterials verringerte und dass unter diesen Bedingungen Au/Al₂O₃, Au/TiO₂ und Au/ZrO₂ alle ähnliche Aktivitäten aufwiesen.^[216]

Leider wurden in all diesen Studien wasserfreie Reagenzien verwendet, weshalb die Resultate nicht auf wasserhaltige Bedingungen übertragbar sind, was eine Anwendung in Brennstoffzellen, die außerdem noch signifikante Mengen CO₂ enthalten, ausschließt. Schubert et al. zeigten, dass sich mit calciniertem Au/Fe₂O₃ unter für eine Brennstoffzelle realistischen Bedingungen gute Selektivitäten erzielen lassen.^[217]

Der erfolgreiche Betrieb eines Katalysators in einer Brennstoffzelle, in der H₂ durch Kohlenwasserstoff- oder Methanol-Reformieren erzeugt wird, ist auf einen hohen CO-Umsatz in Gegenwart eines Überschusses CO₂, H₂ und H₂O angewiesen. Der CO-Oxidationskatalysator eines Reformer-PEFC-Systems muss bei ca. 80 °C in einem Strom von CO, O₂, H₂, CO₂, H₂O und N₂ betrieben werden und dabei die CO-Konzentration von etwa 1 % auf unter 50 ppm reduzieren – was einem CO-Umsatz von wenigstens 99.5 % entspricht. Zudem muss dies ohne die Zugabe eines Sauerstoff-Überschusses erreicht werden, und die konkurrierende H₂-Oxidation muss minimiert werden. Die Selektivität wird dabei als der Prozentsatz des Sauerstoffs definiert, der bei der CO-Oxidation aufgebraucht wird; für kommerzielle Anwendungen ist eine Selektivität von 50 % annehmbar, da dann nur wenig H₂ zu Wasser oxidiert wird. Dieses sehr anspruchsvolle Ziel wurde lange Zeit nicht erreicht.

Sehr nahe kamen Avgouropolous et al. diesem Ziel: Sie arbeiteten bei 100 °C mit einem bei 400 °C calcinierten Au/Fe₂O₃-Katalysator, wobei aber ein Überschuss an O₂ notwendig war und nur wenig CO₂ toleriert wurde.^[102] Dieser Katalysator wurde bis heute in vielen Studien verwendet. Der CO-Umsatz sank bei höheren Reaktionstemperaturen stark (Abbildung 15); Ursache ist vermutlich ein Einsetzen der reversen Wassergasreaktion, die CO₂ in CO überführt [Gl. (7)].



Erst ein von Hutchings und Mitarbeitern durch eine zweistufige Calcination bei 400 und 500 °C hergestellter Au/Fe₂O₃-Katalysator erfüllte die hochgesteckten Erwartungen (Abbildung 16).^[104,105] Die zweistufige Calcination entfernt die für die reverse Wassergasreaktion verantwortlichen katalytischen Zentren (kationisches Gold oder sehr kleine Gold-Nanopartikel). Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben,

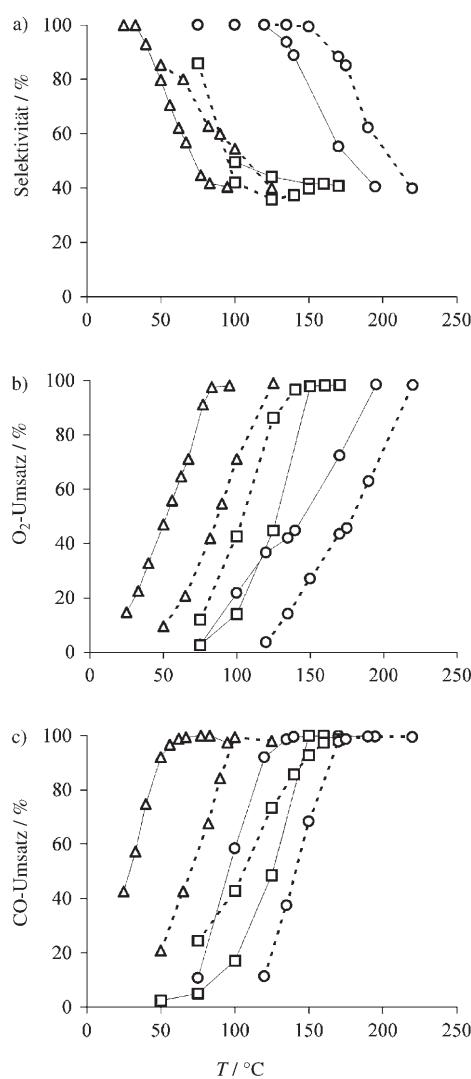


Abbildung 15. Änderung der Selektivität (a) sowie des O₂- (b) und CO-Umsatzes (c) mit der Reaktionstemperatur für die selektive Oxidation von CO bei $W/F=0.144 \text{ g cm}^{-3}$ (W/F =Katalysatorgewicht/Flussgeschwindigkeit der Reaktantengase) über Au/Fe₂O₃- (Δ), CuO-CeO₂- (○) und Pt/Al₂O₃-Katalysatoren (□) in Gegenwart von 15 Vol.-% CO₂ (—) und in Gegenwart von sowohl 15 Vol.-% CO₂ als auch 10 Vol.-% H₂O im Reaktantenstrom (····).

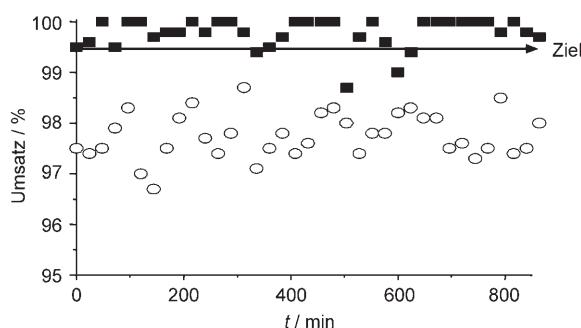


Abbildung 16. Änderung des CO- (■) und O₂-Umsatzes (○) mit der Zeit im Reaktantenstrom für einen an Luft bei 400 + 550 °C calcinierten 5 % Au/Fe₂O₃-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 80 °C, 0.9 % CO, 0.9 % O₂, 50 % H₂, 22 % CO₂, 4.7 % H₂O in N₂; 100 mg Katalysator und eine Fließgeschwindigkeit von 20 mL min⁻¹ wurden verwendet, GHSV=12 000 h⁻¹ (GHSV=gas hourly space velocity).

eignen sich heterogene Au-Katalysatoren hervorragend für die normale Wassergas-Shift-Reaktion, daher kann auch eine Katalyse der reversen Reaktion erwartet werden. Zwar werden Gold-Katalysatoren normalerweise erst bei weit höheren Temperaturen als bei den für PEFCs üblichen angewendet, allerdings reicht bereits eine unbedeutende Aktivität für die reverse Wassergasreaktion, um den geforderten CO-Umsatz zu verfehlten. Dementsprechend kommt der Kontrolle der reversen Wassergasreaktion unter Erhaltung der Aktivität für die CO-Oxidation eine entscheidende Rolle zu. Unter den Bedingungen der in Abbildung 16 gezeigten Konkurrenzexperimente kann die aus der reversen Wassergasreaktion resultierende CO-Konzentration mehrere hundert ppm betragen, weit jenseits der Zielvorgabe von weniger als 50 ppm. Mit diesem Wissen sollten sich nun Au-Katalysatoren mit höheren Selektivitäten für die CO-Oxidation zum Einsatz in PEFCs entwerfen lassen.

4. Selektive Oxidation

Trägerfixierte Gold-Katalysatoren eignen sich besonders für die Epoxidierung von Alkenen und die Oxidation von Alkoholen; zudem gibt es einige Studien, die auf eine effiziente C-H-Aktivierung durch heterogene Gold-Katalysatoren schließen lassen. Als Legierung mit Pd eignen sich heterogene Gold-Katalysatoren besonders für die direkte Bildung von Wasserstoffperoxid aus H₂ und O₂, was eine der schwierigsten Aufgaben im Bereich der selektiven Oxidation ist. Die neuesten Entwicklungen auf diesem Gebiet der Gold-Katalyse werden in diesem Abschnitt zusammengefasst.

4.1. Epoxidierung

Die meisten Forscher haben sich auf die Oxidation von Propen zu Propenoxid konzentriert, da Propenoxid wichtig für die Herstellung von Polyuretanen und Polyolen ist. Die Epoxidierung von Ethen mit Disauerstoff ist ein kommerzieller Prozess auf Basis eines trägerfixierten Ag-Katalysators mit Selektivitäten von mehr als 90%;^[218] dagegen hat sich die Oxidation von Propen als viel problematischer erwiesen, mit typischen Selektivitäten von unter 10%. Nun haben Lambert und Mitarbeiter gezeigt, dass trägerfixierte Katalysatoren bis zu ca. 50% Selektivität bei 0.25% Umsatz liefern können;^[219] diese Selektivität sinkt jedoch schnell mit steigendem Umsatz.

Haruta und Mitarbeiter demonstrierten als erste das Potenzial trägerfixierter Gold-Katalysatoren für die Epoxidierung von Propen durch Disauerstoff in Gegenwart von H₂ als zusätzlichem Reduktionsmittel. H₂ ermöglicht die Aktivierung von O₂ bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen und damit eine selektive Oxidation von Propen.^[5, 220, 221] Haruta et al. fanden, dass zum einen nach der DP-Methode hergestelltes Au/TiO₂ selektiv war und dass zum anderen die Katalyse von einem engen Kontakt zwischen hemisphärischen Gold-Nanokristallen (2–5 nm Durchmesser) und dem TiO₂-Träger abhing (Abbildung 17), wie aus High-Angle-ADF-STEM ersichtlich wurde. Die Selektivitäten waren anfangs

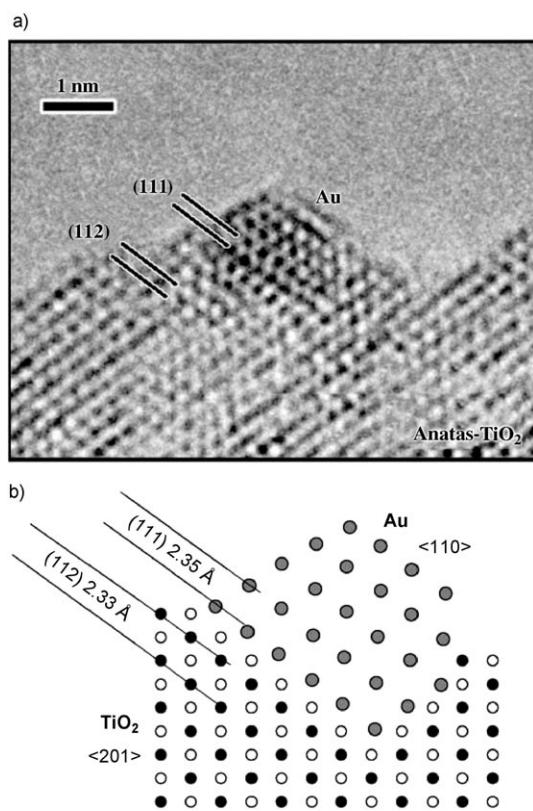


Abbildung 17. a) TEM-Aufnahme der Au/TiO₂-Kontaktfläche und b) ihr schematisches Diagramm (Lit. [228]).

niedrig, aber vielversprechend, und Fortschritte wurden mit dem Einsatz verschiedener Titan-haltiger Träger wie TS-1, Ti-Zeolith β , Ti-MCM-41 und Ti-MCM-48 erzielt.^[140,141,222–239]

All diese Studien bestätigen, dass sich Au/TiO_x-Katalysatoren unter Verwendung von H₂ als zusätzlichem Reaktanten gut für diese Epoxidierung eignen. Viele der frühen Studien konzentrierten sich auf TS-1 als Träger, weil bekannt war, dass dieses Material bei der Epoxidierung von Propen mit H₂O₂ zu hohen Selektivitäten führt.^[222] Haruta und Mitarbeiter fanden allerdings, dass Au/TS-1-Katalysatoren mehr Propanal als Propenoxid erzeugen.^[223] Dagegen zeigten Moulijn und Mitarbeiter, dass Au/TS-1-Katalysatoren Propenoxid sehr selektiv bilden können; die Katalysatoren waren unter den gewählten Reaktionsbedingungen stabil.^[224] Nach mechanistischen Studien von Moulijn et al.

wird eine zweizähnige Propoxy-Spezies als Zwischenstufe gebildet,^[225] was von Delgass und Mitarbeitern bestätigt wurde.^[226,229]

Besonders die Beladung mit Gold muss für eine hohe Selektivität und Aktivität^[229] genau kontrolliert werden.^[228] Bei Normierung auf den Goldgehalt erhält man bei 200 °C für 0.01 Gew.-% Au/TS-1-Katalysator mit einem Si/Ti-Verhältnis von 500:1 bis zu 350 g h⁻¹ Propenoxid pro Gramm Gold. In diesen Katalysatoren sind die aktiven Spezies vermutlich Gold-Spezies mit einem Durchmesser von deutlich weniger als 2 nm.

Haruta und Mitarbeiter erzielten mit mesoporösen Ti-silicat-Trägern^[142] einen ausreichend niedrigen Wasserstoffverbrauch sowie eine hohe Ausbeute an Propenoxid (93 g h⁻¹ kg_{Kat.}⁻¹ bei 160 °C) und Selektivitäten von höher als 90% zugunsten von Propenoxid bei einem Umsatz von ca. 7 % und einem Wasserstoff-Umsatz von 40%.^[230] Diese Katalysatoren hatten zwar eine relativ kurze Lebensdauer, konnten aber reaktiviert werden und könnten sich somit auch für eine kommerzielle Verwendung eignen.

Erst kürzlich wurde Trimethylamin als Gasphasenmotor für die Propen-Epoxidierung durch trägerfixierte Katalysatoren ausgemacht.^[231] Dies ist eine wichtige Beobachtung, da die Epoxidierung von Ethen durch eine komplexe Mischung von Gasphasenpromotoren stark beschleunigt wird.

Dass nicht unbedingt H₂ bei der Epoxidierung von Alkenen durch trägerfixierte Gold-Katalysatoren eingesetzt werden muss, belegt eine Studie von Hughes et al.,^[232] derzu folge katalytische Mengen an Peroxiden die Oxidation von Alkenen mit O₂ initiieren. Verschiedenste Substrate zeigen diesen Effekt, und sehr hohe Selektivitäten zugunsten des Epoxids wurden mit Cyclohexen, Styrol, *cis*-Stilben und Cycloocten beobachtet. Die Selektivität hing stark vom Lösungsmittel ab, wobei die besten Resultate mit substituierten Benzolen erhalten wurden. Diese Katalysatoren waren auch in Abwesenheit von Lösungsmitteln aktiv (Tabelle 3), was zusammen mit den niedrigen Reaktionstemperaturen wesentlich für eine „grüne“ Technologie ist. Die Ausbeuten an Epoxiden, die unter diesen lösungsmittelfreien Bedingungen erhalten wurden, waren ähnlich den mit H₂ erhaltenen.^[142,230]

4.2. Oxidation von Alkoholen und Aldehyden

Die Oxidation von Alkoholen und Polyolen zu chemischen Zwischenprodukten ist eine schwierige Aufgabe. Trägerfixierte Platin- und Palladium-Nanopartikel sind effiziente Katalysatoren für die Oxidation von Polyolen, beispielsweise im Fall von Kohlenhydraten für die Oxidation von Glucose zu Gluconsäure und von Glycerin zu Glycerinsäure. Diese Katalysatoren haben jedoch unter anderem den Nachteil, dass sie bei komplexen Substraten wenig selektiv sind. Rossi, Prati und Mitarbeiter haben in ihren wegweisenden Studien demonstriert, dass trägerfixierte Gold-Nanopartikel sehr effiziente Katalysatoren für die Oxidation von Alkoholen, ein-

Tabelle 3: Oxidation von *cis*-Cycloocten mit molekularem Sauerstoff unter lösungsmittelfreien Bedingungen.^{[a][232]}

Katalysator	TBHP [g]	Umsatz [%]	Selektivität [%]				$\Sigma_{sel} C_8$
			<chem>O=C1CCCCCCC1</chem>	<chem>OCC1CCCCCCC1</chem>	<chem>O=C1CCCCC=CC1</chem>	<chem>O=C1CCCCC(=O)C1</chem>	
1% Au/Graphit	0.12	7.9	81.2	9.3	4.1	0.5	95.1
1% Au/Graphit	0.02	7.1	79.2	6.8	3.0	0.5	89.5
1% Au/Graphit	0.002	1.3	82.6	7.4	2.1	0.6	92.7
kein Katalysator	0.008	2.0	Spuren	0.0	0.0	0.0	–
Graphit	0.008	2.3	Spuren	0.0	0.0	0.0	–

[a] Reaktionsbedingungen: 0.12 g Katalysator, *cis*-Cycloocten (10 mL, 0.066 mol), 80 °C, 24 h unter Röhren in einem Autoklaven bei 3 bar O₂. TBHP = *tert*-Butylhydroperoxid.

schließlich Diolen, sein können.^[12,240–252] Sie stellten fest, dass das Vorhandensein einer Base – die vermutlich für die erste Deprotonierung benötigt wird – die Grundvoraussetzung für eine Aktivität ist. Im Unterschied dazu sind Pd- und Pt-Katalysatoren im Säuren wie im Basischen wirksam. Die Katalysatoren basierten auf Au/C und setzten eine ganze Reihe von Substraten um (Abbildung 18). Dies traf auch auf gas-

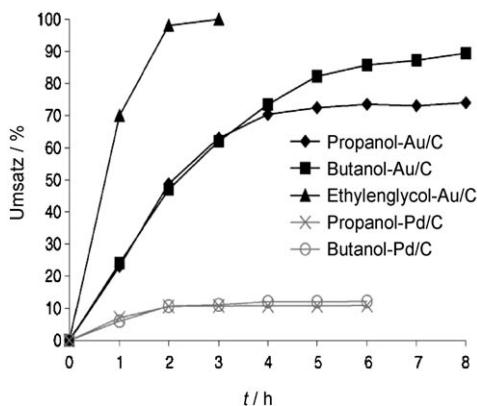


Abbildung 18. Oxidation von Alkoholen. Reaktionsbedingungen: [Alkohol] = 0.35 M; Alkohol/M = 1000 (mol/mol); NaOH = 1 Äquiv.; pO_2 = 3 atm; T = 70°C (Lit. [271]).

förmige Reaktanten zu, bei denen keine Basenzugabe notwendig war.^[233] Die Studien wurden auch auf die Oxidation von Zuckern ausgedehnt, wobei eine ähnlich hohe katalytische Aktivität für die Oxidation von Glucose und Sorbit beobachtet wurde.^[234,235] In einer neueren Untersuchung wurde über die synergistischen Effekte der Zugabe von Palladium oder Platin zu Au/C-Katalysatoren für die selektive Oxidation von D-Sorbit zu Glucon- und Gulonsäure berichtet.^[236]

Diese Untersuchungen wurden von Carrettin et al. auf die Oxidation von Glycerin zu Glycerinsäure mit 100 % Selektivität durch Au auf einem Graphit als Trägermaterial mit Di-sauerstoff als Oxidationsmittel unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen ausgedehnt, wobei Ausbeuten von fast 60 % erhalten wurden.^[237–239] Die Selektivität hing dabei stark vom Verhältnis Glycerin/NaOH ab. Im Allgemeinen wurden mit hohen NaOH-Konzentrationen außergewöhnlich hohe Selektivitäten zugunsten der Glycerinsäure beobachtet. Senkt man dagegen die Konzentration des Glycerins und erhöht die Masse an Katalysator und die Konzentration des Sauerstoffs, führt dies zur Bildung von Tartronsäure über die Weiteroxidation der Glycerinsäure. Interessanterweise ist dieses Produkt in Gegenwart des Katalysators stabil. Offenbar kann durch sorgfältige Kontrolle der Reaktionsbedingungen mit 1 Gew.-% Au/C eine 100-proz. Selektivität für Glycerinsäure erhalten werden. Unter vergleichbaren Bedingungen ergaben Pd/C und Pt/C immer zusätzlich zur Glycerinsäure auch andere C₃- und C₂-Produkte und insbesondere auch C₁-Nebenprodukte. Anschließende Studien von Porta und Prati deckten weitere Aspekte dieser komplexen Oxidation auf.^[252] Basheer et al. zufolge kann ein einfacher Kapillar-Reaktor für die selektive Oxidation von Glucose verwendet werden; damit sind Oxidationen in einem Fluss-

reaktor über einem trägerfixierten Gold-Katalysator möglich.^[253]

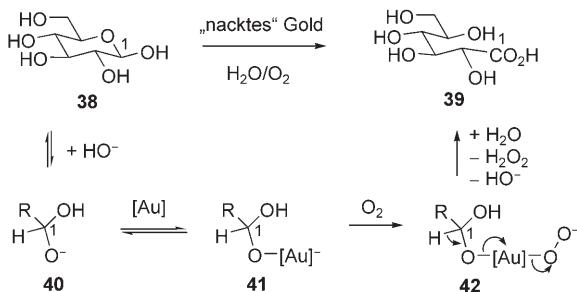
In vielen Studien ist die Träger-Katalysator-Wechselwirkung ein entscheidender Faktor für die Kontrolle der Reaktivität. Interessanterweise fanden Rossi und Mitarbeiter, dass „nackte“ Gold-Kolloid-Partikel sehr effiziente Katalysatoren für die Oxidation von Glucose zu Gluconsäure sind.^[141] Die Anfangsgeschwindigkeiten für diese nicht-trägerfixierten Partikel sind unter gleichen Bedingungen identisch zu denen bei Verwendung von Au/C; dies bestätigt, dass das Trägermaterial bei diesen Oxidationen für die Katalysatoraktivität nur von untergeordneter Bedeutung ist. Allerdings ist die Wechselwirkung zwischen Träger und Katalysator für die Katalysatorstabilität wichtig. Später beobachteten Mertens et al., dass kolloidales Gold die Oxidation von 1,2-Diolen katalysiert.^[254,255] Kürzlich berichteten Tsunoyama et al. über die Oxidation von Benzylalkohol mit Sauerstoff in wässrigem Medium durch polymerstabilisierte Gold-Nanocluster.^[256]

Einer der wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiet der Alkohol-Oxidation ist Corma und Mitarbeitern zu verdanken.^[257,258] Sie zeigten, dass mit einem Au/CeO₂-Katalysator die selektive Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen und die Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren mit O₂ unter relativ milden, lösungsmittelfreien und neutralen Bedingungen gelingt. Die Selektivitäten und Aktivitäten waren vergleichbar oder sogar besser als die höchsten für trägerfixierte Pd-Katalysatoren bekannten.^[259] Die katalytische Aktivität wurde der Stabilisierung einer aus O₂ gebildeten reaktiven Peroxy-Zwischenstufe durch den Au/CeO₂-Katalysator zugeschrieben. Anschließend fanden Enache et al., dass die Bildung einer Legierung von Pd mit dem Au aus Au/TiO₂-Katalysatoren die Aktivität für Alkohole unter lösungsmittelfreien Bedingungen um mehr als das 25fache steigert.^[260] Mit diesen Katalysatoren lassen sich primäre Alkohole und Diole effizient oxidieren, was die Anwendungsbreite der Gold-katalysierten Oxidation weiter vergrößert.

Neuerdings hat sich die Aufmerksamkeit dem Mechanismus der Gold-katalysierten Alkoholoxidation zugewandt, hauptsächlich für homogene Systeme. Das bislang beste molekulare Modell für die Oxidation mit Sauerstoff wurde von Rossi et al. entwickelt.^[235] Da die Oxidation eines Aldehydes zur Carbonsäure über Aldehyd-Hydrate verläuft, ist es vorstellbar, dass auch die Oxidation eines Alkohols analog vonstatten geht. Basierend auf einer kinetischen Analyse^[235] für die Oxidation von Glucose zu Gluconsäure,^[141] die z. B. eine Aktivierungsenergie von $47 \pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ aufweist (ähnliche Werte von $49.6 \pm 4.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ werden für das Enzym Hydrolase erhalten) und eine Reaktion erster Ordnung für Sauerstoff ist, schlügen die Autoren eine schnelle Adsorption der Glucose an das Gold vor; der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wäre dann die Oxidation der Glucose durch den in der flüssigen (wässrigen) Phase gelösten Sauerstoff. Wasserstoffperoxid konnte detektiert werden, zersetzte sich aber schnell unter den Reaktionsbedingungen. Diese Glucoseoxidationen können eine Anfangs-TOF von 50120 h^{-1} erreichen.

Eine nachfolgende Untersuchung durch Rossi et al. ergab, dass diese Reaktionen nicht über einen radikalischen, son-

dern über einen Zwei-Elektronen-Mechanismus verlaufen, der Gluconsäure und Wasserstoffperoxid liefert.^[261] Das Wasserstoffperoxid zersetzt sich wegen des basischen Mediums, ehe es eine Konzentration erreicht, bei der es effizient mit Sauerstoff als Oxidationsmittel konkurriert. Schema 7 zeigt einen möglichen Mechanismus für diese Oxidation.

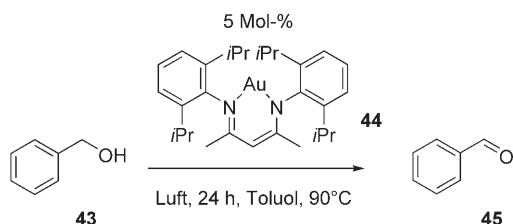


Schema 7. Mechanistisches Modell für die Glucose-Oxidation nach Rossi et al.

In wässrigem Medium befinden sich die beiden cyclischen Diastereomere der Glucose (β -D-Glucose, wie in **38** gezeigt) und die acyclische Aldehydform im Gleichgewicht. Die nucleophile Addition von Hydroxid führt zu **40**, das an den Katalysator adsorbiert wird (**41**). Danach reagiert Disauerstoff mit **40** zum Peroxy-Komplex **42**. Das Wasserstoffatom des koordinierten Aldehyd-Hydrats wird als Proton eliminiert, und das Produkt Gluconsäure (**39**) wird vom Katalysator abgespalten. Als weiteres Produkt wird Wasserstoffperoxid freigesetzt.

Während Gold-Kolloide mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 3.6 nm (Rossis „nackte“ Gold-Teilchen)^[141] an der Grenzlinie zwischen heterogener und homogener Katalyse liegen, sind die von Shi et al. beschriebenen Gold-Komplexe für die selektive Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden oder Ketonen löslich in Toluol.^[262] Diese Reaktion funktioniert selbst mit Luft; beispielsweise wurde mit Benzylalkohol (**43**) und dem Katalysator **44** (der *in situ* aus AuCl und einem anionischen Liganden gebildet wird) durch Gaschromatographie ein Umsatz von 100% und eine Selektivität von 99% für das Produkt Benzaldehyd (**45**) bestimmt (Schema 8).

Diese Reaktionen erlauben eine Oxidation mit molekularem Sauerstoff, gelegentlich sogar mit Luft, und bieten damit schöne Beispiele für „grüne“ Chemie.



Schema 8. Homogene Gold-katalysierte Oxidation von Alkoholen nach Shi et al.

4.3. C-H-Aktivierung

Die Aktivierung von C-H-Bindungen in Alkanen ist von immenser wirtschaftlicher Bedeutung. Da sich trägerfixierte nanokristalline Gold-Katalysatoren für die selektive Oxidation von Alkenen und Alkoholen eignen, ist es nicht verwunderlich, dass der Oxidation von C-H-Bindungen besondere Aufmerksamkeit zuteil wird. Bislang stand in diesem Zusammenhang die Aktivierung von Cyclohexen unter milden Bedingungen im Mittelpunkt. Einer der derzeit wichtigsten industriellen Prozesse zur Alkan-Aktivierung ist die Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol und Cyclohexanon, die nach wie vor ein schwieriges Unterfangen ist.^[263] Die aerobe Oxidation von Cyclohexan ist von zentraler Bedeutung für die Produktion von Nylon-6 und Nylon-6,6, deren Jahresproduktion 10^6 Tonnen übersteigt. Der industrielle Prozess wird bei 150–160°C mit Cobaltnaphthenat als Initiator für die radikalische Oxidation durchgeführt und weist eine Selektivität von 70–85% bei 4% Umsatz auf. Bei hohem Umsatz wird Totaloxidation beobachtet, weshalb der industrielle Prozess für niedrige Umsätze ausgelegt ist. Es gibt natürlich Bestrebungen hin zu einem effizienteren Prozess, aber vor dem Hintergrund der momentanen Fokussierung auf „grüne“ Chemie ist das Hauptziel der Entwurf eines Systems mit 100-prozentiger Selektivität. Ratnasamy und Mitarbeiter haben demonstriert, dass homogene μ_3 -oxo-verbrückte Co/Mn-Cluster sehr selektive Katalysatoren sind,^[264] allgemein werden allerdings heterogene Katalysatoren bevorzugt. Kürzlich untersuchten Nowotny et al. immobilisierte Cobalt-Komplexe, die sich jedoch unter den Reaktionsbedingungen ablösen.^[265] Thomas und Mitarbeitern zufolge zeigen Mn^{III} -, Co^{III} - und Fe^{III} -substituierte Alumophosphate bei 130°C sehr hohe Selektivitäten.^[266] Gold-basierte Systeme müssen vor dem Hintergrund dieser aktuellen Arbeiten diskutiert werden.

Angeregt wurde der Einsatz von Gold-Katalysatoren für die Oxidation von Cyclohexan von Zhao et al., die zeigten, dass Gold Cyclohexan bei 150°C aktivieren kann.^[267,268] Selektivitäten von ca. 90% wurden von dem Katalysator Au/ZSM-5 und mehr als 90% von Au/MCM-41 erreicht, wobei allerdings in beiden Fällen eine Induktionsperiode auftrat. Eine Wiederverwendung dieser Katalysatoren ist möglich, aber die Aktivität nimmt allmählich ab, und die Selektivität verschiebt sich von Cyclohexanon zu Cyclohexanol. Dies belegt, dass trägerfixierte Gold-Katalysatoren eine C-H-Aktivierung mit hohen Selektivitäten ermöglichen – allerdings erfordern sie Temperaturen von 140–160°C.

Xu et al. untersuchten die Cyclohexan-Oxidation bei Temperaturen von deutlich weniger als 100°C mit Sauerstoff als Oxidationsmittel und einem Gold-Katalysator, da bei diesen Temperaturen höhere Selektivitäten zu erwarten sind.^[269] Dabei wurden Au/C-Katalysatoren trägerfixierten Pt- und Pd-Katalysatoren gegenübergestellt. Au/C verhielt sich identisch zu Katalysatoren, die für die Epoxidierung von Alkenen wirksam waren.^[226] Auch der Einfluss eines Inhibitors (1,4-Difluorbenzol) wurde untersucht. Die für Cyclohexanon und Cyclohexanol beobachtete Selektivität war bei niedrigem Umsatz sehr hoch, fiel aber bei steigendem Umsatz und längeren Reaktionszeiten rasch ab. Damit verhielten sich

diese Katalysatoren identisch zu Pt- und Pd-Katalysatoren. Generell war die Selektivität nur abhängig vom Cyclohexen-Umsatz (Abbildung 19).

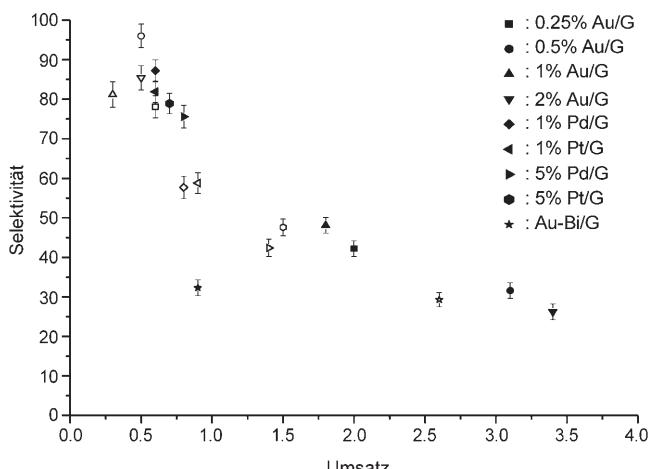


Abbildung 19. Beziehung zwischen Cyclohexan-Umsatz und der Gesamtselektivität für Cyclohexanol und Cyclohexanon; nach 9 h Reaktionszeit gesammelte Daten. Gefüllte Symbole repräsentieren die Reaktion ohne den Inhibitor 1,4-Difluorbenzol, ungefüllte Symbole repräsentieren die Reaktion in Gegenwart des Inhibitors.

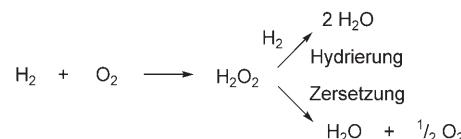
4.4 Die direkte Wasserstoffperoxid-Synthese

Wasserstoffperoxid ist ein bekanntes „grünes“ Oxidationsmittel, das in großtechnischen Anwendungen wie dem Bleichen und Desinfizieren weithin genutzt wird. Diese Anwendungen verbrauchen die Hauptmenge des produzierten H_2O_2 . Seine Verwendung bei der Produktion von Feinchemikalien ist hingegen nur von untergeordneter Bedeutung. Beispiele hierfür sind epoxidierte Öle, Catechol, Hydrochinon, Peressigsäure und Caprolacton, bei deren Synthese aber normalerweise nur wenig Wasserstoffperoxid verbraucht wird. Heute wird Wasserstoffperoxid durch die sequenzielle Hydrierung und Oxidation eines Alkylanthrachinons hergestellt.^[270] Mit der Anthrachinonroute sind jedoch Probleme verbunden, darunter die Kosten des Chinon-Lösungsmittelsystems und die Notwendigkeit eines periodischen Ersatzes des Anthrachinons wegen dessen Hydrierung. Zudem ist der Prozess nur in großtechnischem Maßstab wirtschaftlich ($4\text{--}6 \times 10^4$ Jahrestonnen), was den Transport und die Lagerung konzentrierter Wasserstoffperoxid-Lösungen notwendig macht, während für die Synthese von Feinchemikalien nur vergleichsweise kleine Mengen auf einmal benötigt werden. Daher ist die Entwicklung eines neuen, hocheffizienten und auch in kleinerem Maßstab wirtschaftlichen Herstellungsprozesses für H_2O_2 von großem Interesse.

Die Verwirklichung einer direkten Route für die Wasserstoffperoxid-Synthese durch die Reaktion von Disauerstoff und Diwasserstoff wäre von großem Nutzen, da sie die Möglichkeit einer Vor-Ort-Synthese in kleinen Mengen zulässt. Augenblicklich gibt es keinen kommerziellen Prozess für diese direkte Reaktion, obwohl dieses Ziel mittlerweile schon seit mehr als 90 Jahren angestrebt wird.^[271–275] Bis vor

kurzem jedoch war im Hochschulbereich nur ein begrenztes Interesse an diesem Thema vorhanden. Bis 2002 basierten alle Untersuchungen auf Pd-Katalysatoren. Da es wichtig ist, die höchste Geschwindigkeit für die Produktbildung zu erreichen, wurden in den meisten dieser frühen Studien H_2/O_2 -Mischungen verwendet, die im Bereich der Explosionsgrenzen lagen, und Lösungen mit mehr als 35 Gew.-% Wasserstoffperoxid wurden durch die Reaktion von H_2/O_2 an Pd-Katalystoren bei erhöhtem Druck hergestellt.^[276] Das Betreiben einer kommerziellen Anlage im Bereich der Explosionsgrenzen ist allerdings äußerst gefährlich, weshalb sich jüngere Studien auf eine Reaktionsführung mit verdünnten H_2/O_2 -Mischungen weit entfernt des Explosionsbereiches konzentrierten.^[18, 276]

Hutchings und Mitarbeiter zeigten als erste, dass Au/ Al_2O_3 -Katalysatoren die direkte Reaktion katalysieren. Entscheidend war die Entdeckung, dass die Geschwindigkeit der direkten Synthese von H_2O_2 durch Au-Pd-Legierungen auf Aluminiumoxid-Trägern gegenüber der mit reinen Pd- oder reinen Au-Katalysatoren signifikant verbessert wurde.^[18, 276] Ebenso wie reine Pd-Katalysatoren ergeben die Au-Pd-Legierungen auf Al_2O_3 eine niedrige Selektivität bezogen auf H_2 , und in diesen ersten Studien konnten nur Selektivitäten von ca. 14 % erreicht werden. Selektivität ist das Schlüsselproblem dieser Reaktion, vor allem weil unter den Bedingungen, die zur Produktion von Wasserstoffperoxid erforderlich sind, auch 1) seine Zersetzung in Sauerstoff und Wasser, 2) seine Hydrierung zu Wasser und 3) die direkte, nichtselektive Bildung von Wasser katalysiert werden (Schema 9). Diesbezüglich ist die Selektivitätskontrolle der direkten Oxidation von Wasserstoff eine der größten Herausforderungen für heterogenkatalytische Reaktionen.



Schema 9. Reaktionsschema der Wasserstoffperoxid-Synthese.

Haruta und Mitarbeiter^[277] und Ishihara et al.^[278] zeigten, dass Au/ SiO_2 - und Au-Pd/ SiO_2 -Katalysatoren selbst bei nur 10°C noch aktiv sind. Repräsentative Daten sind in Abbildung 20 aufgeführt. Die Autoren schlossen, dass der Aktivitätszuwachs bei Zugabe von Pd zu Gold auf der Aktivierung des Wasserstoffs beruht. Wenn allerdings zuviel Pd zugegeben wird, erhöht sich auch die Aktivität für die H_2O_2 -Zersetzung, und weniger H_2O_2 wird erhalten.

Nach Hutchings und Mitarbeitern lässt sich die Selektivität für die H_2 -Nutzung mithilfe von Fe_2O_3 und TiO_2 als Trägermaterial erheblich verbessern.^[279, 280] Tatsächlich kann bei kurzen Reaktionszeiten die Selektivität der Reaktion von mit CO_2 (95 Vol.-%) verdünnten H_2/O_2 -Mischungen (1:1, 5 Vol.-%) mehr als 95 % betragen (Tabelle 4). Sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten wurden mit nichtcalcinierten AuPd/ TiO_2 -Katalysatoren beobachtet (Tabelle 5), die aber während der Reaktion sowohl Au als auch Pd verlieren und

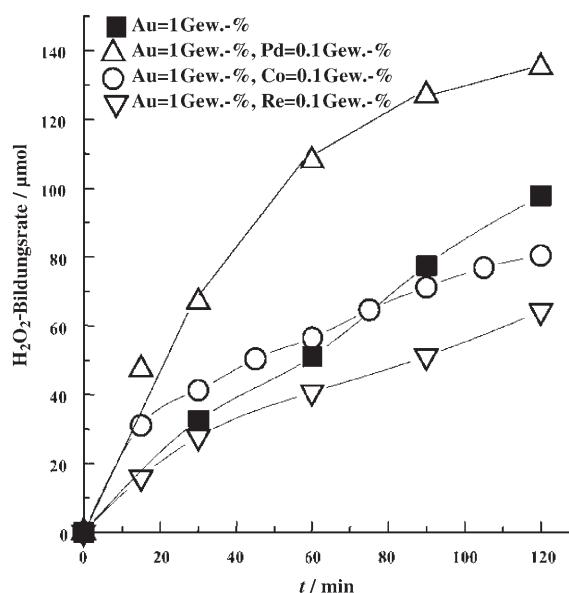


Abbildung 20. Auswirkung von Additiven auf die H_2O_2 -Menge bei der direkten Oxidation von H_2 auf einem Au/SiO_2 -Katalysator. (10°C , $\text{H}_2/\text{O}_2 = 1:6$, $\text{W/F} = 4 \text{ g Katalysator h mol}^{-1}$).

Tabelle 4: Der Einfluss der Reaktionszeit auf den H_2 -Umsatz und die Selektivität für die Wasserstoffperoxid-Synthese.^[a]

t [min]	Prod. ^[b]	H_2 -Umsatz [%]	Sel. für H_2O_2 [%]	Ausb. an H_2O_2 [%]
5	114	8	93	7.6
30	66	44	60	26.4
120	17	93	29	27.6

[a] Katalysator: 2.5% Au, 2.5% Pd/TiO₂ (20 mg), bei 400°C calciniert.

[b] Produktivität in mol $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ h}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat.}}^{-1}$.

Tabelle 5: Der Einfluss von Katalysator-Calcinierung und/oder -Reduktion auf die H_2O_2 -Synthese.^[a]

Katalysator	Vorbehandlung	Prod. ^[b]	H_2O_2 (Gew.-%)	H_2 -Umsatz [%]	H_2O_2 -Umsatz [%]
2.5% Pd/TiO ₂	Luft, 25°C	90	0.180	38	48
5% Pd/TiO ₂	Luft, 25°C	173	0.346	86	40
2.5% Au-2.5% Pd/TiO ₂	Luft, 25°C	202	0.404	46	89
5% Pd/TiO ₂	Luft, 200°C , 3 h	99	0.198	42	47
2.5% Au-2.5% Pd/TiO ₂	Luft, 200°C , 3 h	124	0.248	34	73
2.5% Pd/TiO ₂	Luft, 400°C , 3 h	24	0.048	19	25
5% Pd/TiO ₂	Luft, 400°C , 3 h	31	0.062	29	21
2.5% Au-2.5% Pd/TiO ₂	Luft, 400°C , 3 h	64	0.128	21	61
2.5% Au-2.5% Pd/TiO ₂	Luft, 400°C , 3 h + H_2 , 500°C	32	0.064	n.b.	n.b.

[a] 30 min Reaktionszeit; 10 mg Katalysator; n.b. nicht bestimmt. [b] Produktivität in mol $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ h}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat.}}^{-1}$.

daher nicht wiederverwendet werden können. Wird der Katalysator vor dem Gebrauch bei 400°C calciniert, erhält man dagegen sehr stabile, wiederverwendbare Katalysatoren. Strukturelle Untersuchungen an diesen stabilen und aktiven Katalysatoren mit XPS und TEM ergaben, dass ein Gold-

reicher Kern und eine Palladium-reiche Hülle vorliegen. Daraus wurde geschlossen, dass Au als elektronischer Pro-motor für die Pd-reiche Oberfläche der Au-Pd-Nanokristalle wirkt (Abbildung 21).

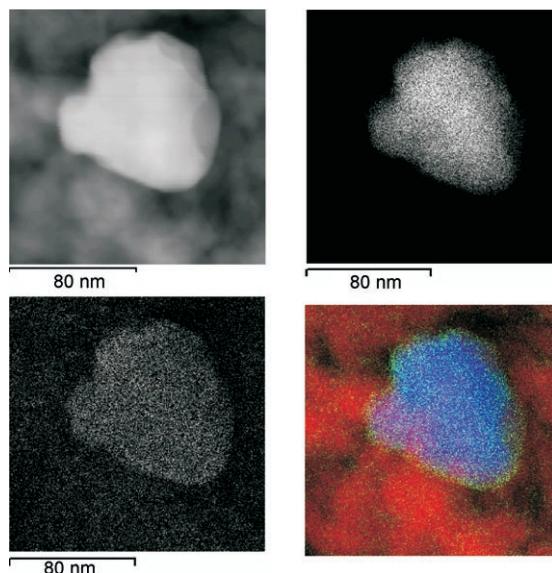


Abbildung 21. Das ADF-STEM-Bild eines bei 400°C calcinierter Katalysatoren mit 2.5 Gew.-% Au und 2.5 Gew.-% Pd auf TiO_2 zeigt große Leiterpartikel (a); Au-M₂-XEDS-STEM-Bild (b), Pd-L₁-XEDS-STEM-Bild (c); wie die STEM-Farbskalierung zeigt, scheint das Pd-Signal eine größere Fläche einzunehmen als das Au-Signal; blau Au, grün Pd, rot Ti. XEDS = X-ray energy dispersive spectroscopy.

5. Nucleophile Additionen an π -Systeme

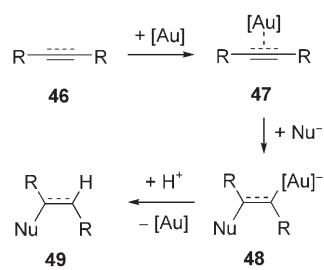
Die Koordination von kumulierten, konjugierten und isolierten C-C-Doppel- und C-C-Dreifachbindungen an Gold-Komplexe aktiviert diese sehr effizient für den Angriff eines Nucleophils. Auch die C-O-Doppelbindungen in Carbo-nylgruppen können für die Addi-tion eines Nucleophils aktiviert werden. Bei den weitaus meisten Reaktionen finden Alkine als Sub-strate Verwendung.^[281] Alkene sind erst kürzlich populärer geworden, und Allene werden nach wie vor selten genutzt. Die meisten Vor-schläge für Mechanismen sind zu-mindest durch Markierungsexperimente untermauert, selte-ner durch andere experimentelle Befunde; ein wichtiger Aspekt ist die Abwesenheit paramagnetischer Spezies, die eine bequeme Reaktionsverfolgung per NMR-Spektroskopie ermöglicht. Trotzdem gibt es für die meisten der weiter unten

beschriebenen Reaktionen keine direkten Belege für die Existenz von Gold-Komplexen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Gold-Komplexe so kurzlebig sind, dass sie nicht detektiert werden können. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Gold-Komplexe so stabil sind, dass sie nicht reagieren können.

vorgestellten Zwischenstufen keinen direkten Beweis; sie werden dennoch gezeigt und sollen dem Leser helfen, die Substrat/Produkt-Beziehung zu erkennen, und Ähnlichkeiten zwischen den Reaktionen aufzeigen. Während die Strukturen der Präkatalysatoren bekannt sind, ist in den meisten Fällen unklar, wie die eigentlich aktive Spezies aussieht – deshalb wird ein allgemeines Fragment eines Gold-Komplexes, „[Au]“, bei den Reaktionsgleichungen in diesem Abschnitt als Symbol für die unbekannte aktive Spezies verwendet. Zur Wahrung der Elektroneutralität trägt „[Au]“ gelegentlich eine negative Ladung; wenn das zugehörige Gold-Komplex-Fragment kationisch ist, wäre diese Spezies letztlich neutral. Die meisten Reaktionen tolerieren sowohl Sauerstoff als auch azide Protonen; somit muss weder unter Luft- noch unter Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden, was ein sehr wichtiger Aspekt ist. In den meisten Fällen sind die Gold-Katalysatoren deutlich aktiver als verwandte, dieselbe Reaktion katalysierende Komplexe anderer Übergangsmetalle (falls letztere überhaupt existieren). Nur wenige hier zitierte Literaturverweise sind vor dem Jahr 2001 publiziert worden, was das exponentielle Wachstum auf diesem Gebiet verdeutlicht.^[282]

5.1. Einfache Nucleophile ohne konjugierte Mehrfachbindungen

In diesem Abschnitt wird der einfachste Fall einer nucleophilen Addition an C-C-Mehrfachbindungen in einem organischen Substrat **46** besprochen. Zuerst wechseltwirkt der Gold-Katalysator mit dem π -System des Substrats und bildet die Zwischenstufe **47**, woraufhin das Nucleophil angreift (Schema 10). Es gibt viele Hinweise darauf, dass das Nu-



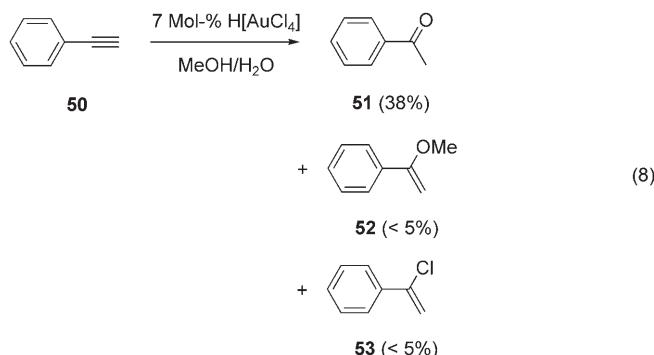
Schema 10. Aktivierung von C-C-Mehrfachbindungen als das wichtigste Reaktionsprinzip der homogenen Gold-Katalyse.

cleophil und der Gold-Substituent diastereoselektiv in einer *anti*-Addition **48** liefern. Mit Norbornenen ist aber auch ein Fall einer *syn*-Addition bekannt.^[282] Zum Schluss setzt die Organogold-Zwischenstufe **48** durch eine Protodemetalierung das Additionsprodukt **49** frei.

5.1.1. Reaktionen mit Alkinen

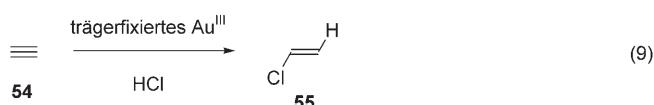
Die ersten Experimente auf diesem Gebiet wurden bereits 1976 von Thomas et al. durchgeführt.^[283] Sie untersuchten die Reaktion von Alkinen wie **50** mit Tetrachloridogoldsäure in wässrigem Methanol und beobachteten die entsprechenden Ketone (Markownikow-Regioselektivität der Ad-

dition; wie **51**) als Hauptprodukte, begleitet von kleinen Mengen (weniger als 5 %) des Methylvinylethers (wie **52**) und des Vinylchlorids (wie **53**) [Gl. (8)]. In dieser bedeutenden



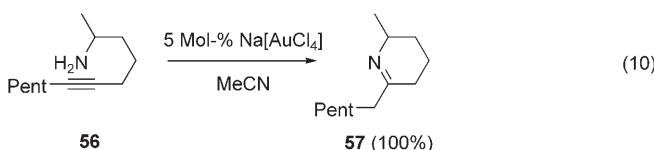
Publikation wurde bereits über Produkttypen berichtet, die später in der Gold-Katalyse sehr wichtig werden sollten. Allerdings erkannten die Autoren das Potenzial ihrer Entdeckung nicht: Sie setzten die Forschungsarbeiten nicht fort und bezeichneten die Reaktion mit $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ zudem als „Gold(III)-Oxidation“ – obwohl z.B. die Reaktion mit Ethinylbenzol (**50**) fast eine Wechselzahl von sechs („570 % Ausbeute“) erreichte und somit klar war, dass die Gold-Spezies ein Katalysator und nicht ein stöchiometrisches Oxidationsmittel war.

1985 erkannte Hutchings, dass die Katalyseeffizienz der Hydrochlorierung von Ethin (**54**) zu Vinylchlorid (**55**) [Gl. (9)], eines sehr wichtigen industriellen Prozesses, mit



dem Standard-Reduktionspotential des trägerfixierten Metallkations korreliert.^[7,284] Dies war der Ausgangspunkt für die Entdeckung, dass Gold(III) der aktivste Katalysator für diesen Prozess ist.

Die Gold-katalysierte intramolekulare Addition von Aminen wurde zuerst von Utimoto et al. beschrieben.^[285] Sie untersuchten die Hydroaminierung von Alkinen. Zunächst wird dabei ein Enamin gebildet, das anschließend zum thermodynamisch stabileren Imin-Tautomer isomerisiert. Utimoto et al. verwendeten Natriumtetrachloridoaurat als Katalysator und benötigten mit 5 Mol-% vergleichsweise hohe Katalysatormengen. Ein typisches Beispiel ist die Umsetzung von **56** zu **57** [Gl. (10); Pent = Pentyl]. Später fanden Müller et al., dass mit nur 1 Mol-% des kationischen $[\text{AuCl}(\text{tri}-$

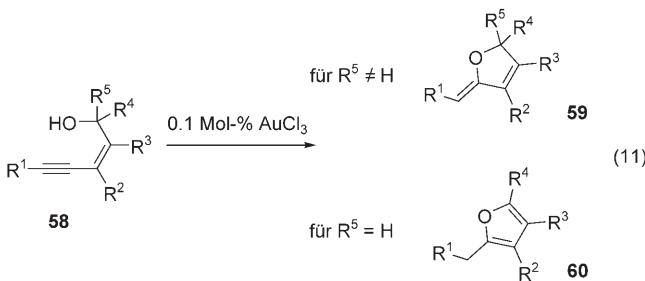


phos)](NO₃)₂-Katalysators für verwandte Substrate eine quantitative Umwandlung mit einer Anfangs-TOF von 212 h⁻¹ erreicht werden kann (triphos = 1,1,1-Tris(diphenyl-phosphanyl methyl)ethan).^[286]

In ihren ersten Arbeiten beobachteten Utimoto und Fukuda,^[9,287] dass bei Verwendung von Na[AuCl₄] Alkohole und Wasser als Nucleophile bei der Gold-katalysierten Reaktion mit Alkinen wirken können; ein späteres Beispiel dafür stammt von Arcadi et al.^[288] 1998 berichteten Teles et al., dass mit kationischen Gold(I)-Phosphankomplexen sehr hohe Aktivitäten (TON bis zu 10⁵, TOF bis zu 5400 h⁻¹) für die Addition von Alkoholen an Alkine möglich sind.^[10] Zu diesem Typ kationischer Komplexe zählen nach wie vor die am meisten genutzten homogenen Gold-Katalysatoren. Besonders [Au(PPh₃)⁺X⁻] wurde von vielen der in diesem Abschnitt zitierten Autoren verwendet. Der Gebrauch von CO als Coligand ermöglichte es Hayashi et al., die Aktivität des Katalysators von Teles et al. sogar zu verbessern; sie erzielten eine TOF von 15600 s⁻¹.^[289]

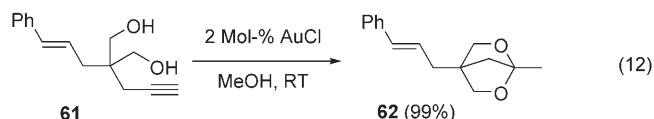
Die Addition von Alkoholen an Alkine ist ein Benchmark-Test für neue Katalysatoren geworden. Gold(I)-Komplexe heterocyclischer Carbene wurden von Raubenheimer et al.,^[290] metallorganische Gold-Komplexe von M. Laguna et al.,^[291] N-heterocyclische Carbene von Herrmann et al.^[292] und Phosphan-Komplexe mit Carboxylat- und Sulfonat-Genionen von Schmidbaur et al.^[293] untersucht. Für Gold-Alkinylphosphan-Komplexe wurde von Laguna et al.^[294] auch über eine nucleophile Addition an die C-C-Dreifachbindung berichtet, aber es gab keinen Hinweis für eine Beteiligung der Gold-Spezies als Katalysator; wie bei der klassischen Reppe-Vinylierung war das Alkoholat das Nucleophil.

Für intramolekulare Varianten der Alkohol-Addition sind mehrere Beispiele bekannt. Zunächst zeigten Hashmi et al., dass (*Z*)-3-Ethynylallylalkohole **58** effizient zu Furanen **60** über die Zwischenstufe **59** cyclisieren, die dann zum thermodynamisch stabileren Heteroaren Furandien tautomerisiert [Gl. (11)].^[13] Liu et al. weiteten diese Methode auf die dia-

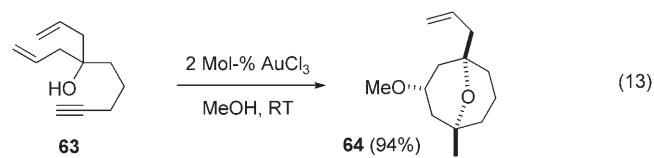


stereoselektive Synthese von Alkylidendihydrofuranen **59** aus (für den Fall $R^5 \neq H$ kann keine Tautomerisierung stattfinden) [295]

Mit zwei passend positionierten Hydroxygruppen, wie in **61**, erhielten Genêt et al. bicyclische Ketale **62** [Gl. (12)]. [296] Dieses Beispiel illustriert, dass bei diesen Reaktionen das Styrol-artige Alken in der anderen Seitenkette, das den gleichen Abstand zur Hydroxygruppe hat, nicht mit dem Alkin konkurriert.



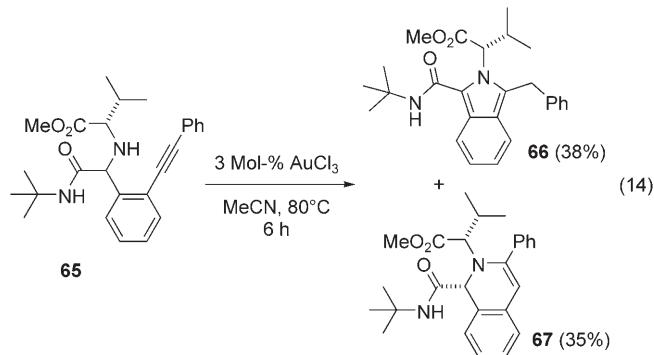
Die Kombination einer Cyclisierung zu einem Enolether mit anschließender Prins-Cyclisierung, die das bicyclische **64** mit seinem achtgliedrigen Ring aus dem offenkettigen **63** erzeugt [Gl. (13)], wurde von Barluenga et al. veröffent-



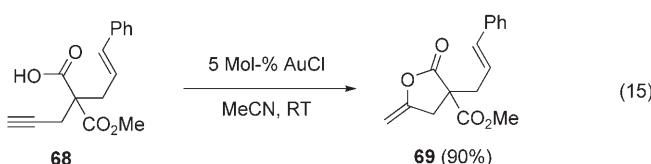
licht.^[297] Weitere aktuelle Beispiele zur Gold-katalysierten Addition von Alkoholen an Alkine stammen von Floreancig und Jung^[298] (Addition von Wasser: Wessig und Teubner^[299]).

Durch Kombination einer massenspektrometrischen mit einer theoretischen Studie fanden Schwarz et al.,^[300] dass die Reaktion in der Gasphase nicht abläuft, was darauf schließen lässt, dass eine Lösungsmittel-assistierte Protonenwanderung entscheidend ist.

Für Aniline führt die intermolekulare Reaktion ebenfalls zu sehr guten Resultaten. Mit nur 0.2 Mol-% eines Gold(I)-Katalysators konnten von Tanaka et al. bis zu 98 % Ausbeute des entsprechenden Amins isoliert werden.^[301] Zu **60** analoge Produkte wurden von Dyker et al. hergestellt. Die Ausgangsverbindung **65** wurde dabei durch eine Ugi-Vierkomponentenreaktion aufgebaut, und die Cyclisierung lieferte die Produkte sowohl der 5-*exo-dig*-Cyclisierung (**66**) als auch einer 6-*endo-dig*-Cyclisierung (**67**); der zweite Reaktionspfad ergab ausschließlich das gezeigte Diastereomer [Gl. (14)].^[302]



Die intramolekulare Addition von Carbonsäuren führt zu Lactonen. Genêt et al. erhielten gute Ausbeuten bei der AuCl-katalysierten Umsetzung.^[303] Selbst bei Gegenwart einer Styryl-Seitenkette wie in **68** konkurrierte das aktivierte Alken nicht mit dem Alkin (beide Gruppen befinden sich im gleichen Abstand zur nucleophilen Gruppe), und **69** ist das einzige Produkt [Gl. (15)].



Anstelle einer freien Säure können auch *tert*-Butylester verwendet werden. Shin und Kang haben dies für Homopropargylcarbonate demonstriert, deren freie Säure nicht stabil wäre, die *tert*-Butylcarbonate aber schon.^[304] AuCl₃ und Gold(I)-Katalysatoren sind für diese Reaktionen aktiv und führen letztlich zu β-Hydroxyketonen.

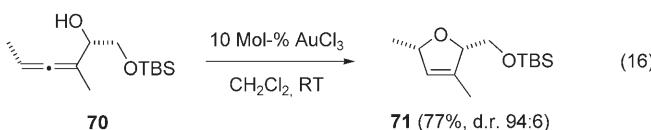
Reetz und Sommer untersuchten die intermolekulare Hydroarylierung von Alkinen wie Phenylacetylen, in deren Fall eine Kombination von AuCl₃ und AgSbF₆ optimal war, und von Propiolsäureethylester, wo Gold(I)-Katalysatoren die besten Resultate ergaben.^[305] He und Shi konnten unter lösungsmittelfreien Bedingungen hohe Ausbeuten erzielen.^[306] Eine vergleichbare Untersuchung deckte verschiedene Heterocyclen und Gold(III)-Katalysatoren ab.^[307] Intramolekulare Gold(I)-katalysierte Varianten wurden von Echavarren et al. entwickelt.^[308] Indole als intramolekulare Partner ermöglichen die Bildung von achtgliedrigen Ringen. Diese bilden sich durch eine 7-*endo-dig*-Cyclisierung, gefolgt von einer Ringerweiterung (einer 1,2-Verschiebung), und nicht durch eine direkte 8-*endo-dig*-Cyclisierung.^[309]

β-Ketoester können ebenfalls als Nucleophile fungieren. Sowohl die 5-*exo-dig*- als auch die 5-*endo-dig*-Cyclisierung wurden von Toste et al. entwickelt,^[310] darunter sogar eine Palladium-katalysierte enantioselektive Variante dieser Reaktion.

5.1.2. Reaktionen mit Allenen

Allene sind die anspruchsvollsten Substrate für Additionsreaktionen. Chemoselektivität, Diastereoselektivität, Regioselektivität und Positionsselektivität sind hier alle relevant.^[311]

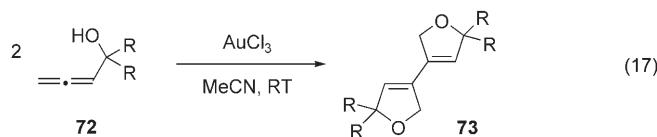
Nachdem Hashmi et al. demonstriert hatten, dass nucleophile Angriffe von zu Allen-Einheiten benachbarten Carbonylsauerstoffatomen gelingen (siehe Abschnitt 5.2), untersuchten Krause und Hoffmann-Röder die Cycloisomerisierung von Allenylcarbinolen wie **70** zu 2,5-Dihydrofuranen **71**, die mit guter Diastereoselektivität verläuft [Gl. (16);



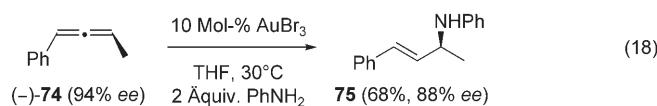
TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl].^[312] Zwar sind diese Reaktionen auch mit einem sauren Katalysator durchführbar, im Fall säurelabiler Substrate werden allerdings nur mit AuCl₃ gute Ausbeuten der gewünschten Heterocyclen erhalten.

Hashmi et al. fanden Hinweise auf eine In-situ-Reduktion von AuCl₃.^[313] Mit disubstituierten Allenylcarbinolen vom

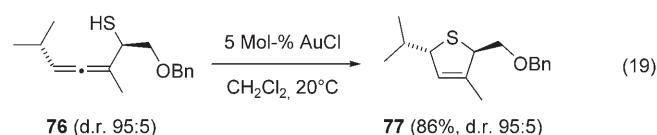
Typ **72** wurden unter Ausschluss anderer Oxidationsmittel die Produkte einer oxidativen Dimerisierung (**73**) in Ausbeuten erhalten, die mit der Menge an AuCl₃ korrelierten [Gl. (17)].



Verschiedene verwandte Amine können ebenfalls cyclisiert werden. Während freie Aminogruppen zu einer Reaktionszeit von einigen Tagen führen, ist mit Sulfonamiden sowie der Acetyl- oder *tert*-Butoxycarbonyl(Boc)-Schutzgruppe eine schnelle Umsetzung möglich (mit den beiden zuletzt genannten ist die Diastereoselektivität jedoch niedrig).^[314] Ohno, Tanaka et al. haben kürzlich gezeigt, dass Sulfonamide auch in Abwesenheit jeglichen Übergangsmetalls mit Kaliumcarbonat in DMF cyclisieren.^[315] Lee et al. haben diese Gold-katalysierte Methode zur Synthese bicyclischer β-Lactame genutzt.^[316] Nach Yamamoto und Nishina ist die intermolekulare AuBr₃-katalysierte Addition von Anilinen an chirale Allene wie **74** mit einem hocheffizienten Chiralitätstransfer von axialer zu zentraler Chiralität und einer hohen Regioselektivität verknüpft [Gl. (18)].^[317]



In einer eindrucksvollen Untersuchung demonstrierten Krause und Morita nun, dass selbst Allenylthiocarbinole zu 2,5-Dihydrothiophenen cyclisiert werden können.^[318] Die besten Resultate wurden dabei mit AuCl in CH₂Cl₂ erzielt. **76** lieferte so **77** mit ausgezeichneter Diastereoselektivität [Gl. (19)].

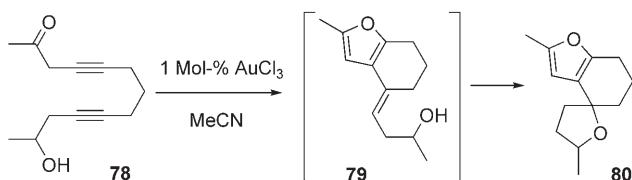


5.1.3. Reaktionen mit Alkenen

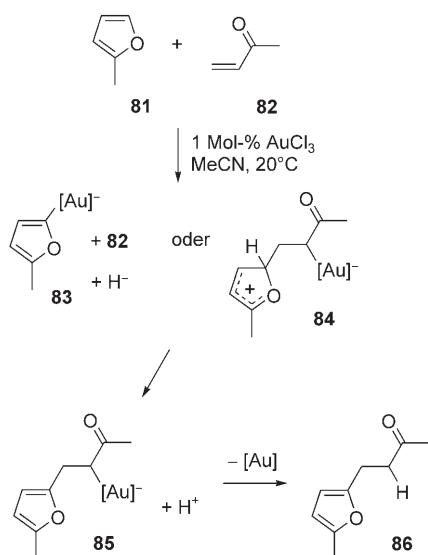
Wiederum waren es Thomas et al., die 1976 Pionierarbeiten mit Alkenen und stöchiometrischen Mengen an Gold durchführten.^[319] Gold war hier, anders als in den in der Einleitung zu Abschnitt 5.1.1. diskutierten Experimenten von Thomas et al., wirklich ein Oxidationsmittel – die Art der Produkte rechtfertigt allerdings die Annahme eines nucleophilen Angriffs auf ein an Gold(III) koordiniertes Alken als ersten Schritt.

Vierundzwanzig Jahre später berichteten Hashmi et al. über die erste intramolekulare Addition einer Hydroxy-

gruppe an ein aktiviertes Alken **79** zum Spirocyclus **80** (Schema 11).^[13] In der gleichen Publikation wurde die Hydroarylierung von α,β -ungesättigten Alkenen **82** durch Furane **81** beschrieben (Schema 12). Dabei sind zwei Reak-



Schema 11. Erstes Beispiel einer Gold-katalysierten Addition von Alkoholen an Alkene.



Schema 12. Zwei mögliche Zwischenstufen, **83** oder **84**, der Gold-katalysierten Hydroarylierung mit Furanen.

tionspfade denkbar: entweder die Aktivierung der Alkene und eine Friedel-Crafts-artige elektrophile Substitution (**84**; das elektronenreiche Aren würde hier als Nucleophil reagieren) oder eine direkte Aurierung des Furans (**83**; solche Aurierungen wurden bei Untersuchungen zu stöchiometrischen Reaktionen von Kharasch und Beck^[320] sowie von Fuchita et al.^[321] beobachtet), gefolgt von einer 1,4-Addition an das Enon. In beiden Fällen entsteht die gleiche Zwischenstufe **85**, die durch Protodesaurierung in das Produkt **86** überführt wird; ungesättigte Produkte und eine Reduktion des Gold-Katalysators durch eine β -Wasserstoffeliminierung

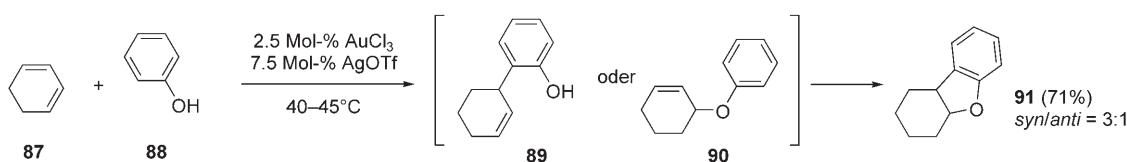
werden nicht beobachtet. Auch andere elektronenreiche Arene werden bei dieser Reaktion umgesetzt.^[322]

Vergleichbare Organogold-Verbindungen von Furan wurden von Schmidbaur et al. beschrieben.^[323] Das Konzept einer direkten Aurierung elektronenreicher Arene wurde von He und Shi im Rahmen der Untersuchung Gold(III)-katalysierter Reaktionen von Sulfonaten primärer Alkohole mit Donor-substituierten Benzolen bestätigt (eine ähnliche Untersuchung beschreibt die intramolekulare Reaktion von Arenen mit Epoxiden).^[15,324] Pyrrole sind so nucleophil, dass die Reaktionen schwer zu kontrollieren sind – in insgesamt unselektiv verlaufenden Reaktionen dominiert hier oft eine zweifache Addition; Indole ergeben hingegen eine hochselektive Mono-Hydroarylierung.^[325–327] Dies trifft auch auf 7-Azaindole^[327] und Benzofurane zu.^[307] Kobayashi et al. entdeckten, dass AuCl_3 der aktivste Katalysator für die Aza-Michael-Reaktion von Enonen mit Carbamaten ist.^[328]

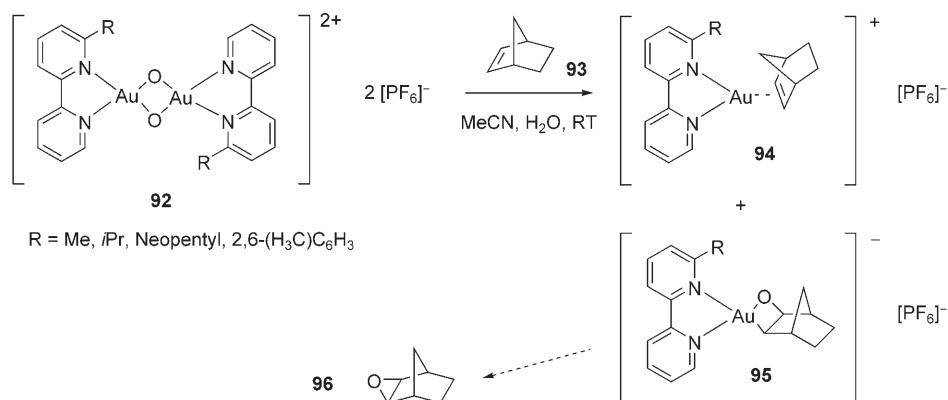
In einer bedeutenden Publikation berichteten He und Yang, dass selbst die intermolekulare Addition von schwachen Nucleophilen wie Phenolen und Carboxylaten an nichtaktivierte terminale Doppelbindungen durch 5 Mol-% $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]/\text{AgOTf}$ in Toluol bei 85°C katalysiert wird.^[14] Li et al. übertrugen diese Methode auf 1,3-Diene **87** und fanden mit Phenolen **88** eine Annelierung zu **91** (Schema 13).^[329] Dabei wurde eine Mischung beider Diastereomere des Produkts gebildet. Es ist unbekannt, ob wie in **89** die C-C- oder wie in **90** die C-O-Bindung zuerst gebildet wird.

Bei der Reaktion der Bis(μ -oxo)-Gold(III)-Komplexe **92** mit Norbornen (**93**) konnten Cinellu et al.^[330] das erste und bislang einzige metallorganische Analogon einer Zwischenstufe einer Gold-katalysierten Reaktion isolieren, in diesem Fall der Gold-katalysierten Addition von Wasser an ein Alken (Schema 14). Das Auraoxetan **95** konnte vom Alkenkomplex **94** abgetrennt und zweifelsfrei mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. In einer stöchiometrischen Reaktion lieferte es das Epoxid **96**.

Erst kürzlich wurden Gold-Katalysatoren zur Hydroaminierung von Alkenen eingesetzt. He et al. beschrieben die intermolekulare Addition von Sulfonamiden an nichtaktivierte Alkene mit 5 Mol-% $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]/\text{AgOTf}$ in Toluol bei 85°C^[331] und die intermolekulare Hydroaminierung von 1,3-Dienen mit 5 Mol-% $[\text{Au}(\text{OTf})(\text{PPh}_3)]$ in 1,2-Dichlorethan (DCE) bei Raumtemperatur,^[332] wiederum mit Sulfonamiden, aber auch mit der präparativ viel nützlicheren Carbobenzoxy(Cbz)-Schutzgruppe. Die zuletzt genannte Reaktion führte regioselektiv zu den geschützten Allylaminen **98**, und nur ein kleiner Überschuss (1.2 Äquiv.) des Dien **87** war für eine selektive Monoaddition notwendig [Gl. (20)]. Gleichzeitig publizierten Widenhoefer und Han^[333a] die intramolekulare Hydroaminierung isolierter Alkene, wieder

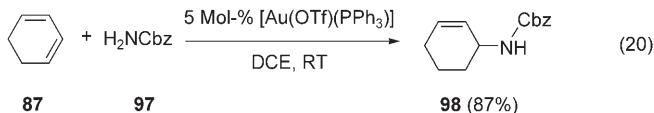


Schema 13. Anellierte Produkte aus 1,3-Dienen und Phenolen nach Li et al.



Schema 14. Erstes metallorganisches Analogon einer Zwischenstufe Gold-katalysierter Reaktionen nach Cinelli et al.

mit Cbz-geschützten Aminogruppen, bei 60–100°C in Dioxan; 5 Mol-% eines Gold(I)-Phosphan-Komplexes wurden verwendet. Für die Addition von Aminen und Alkoholen an Alkene werden vergleichbare Resultate mit Trifluormethansulfonsäure erhalten.^[333b]



Bei einer C-C-Kupplung konnten 1,3-Dicarbonylverbindungen an aktivierte Alkene in Styryl-Resten, Norbornenen und Enolethern addiert werden.^[334]

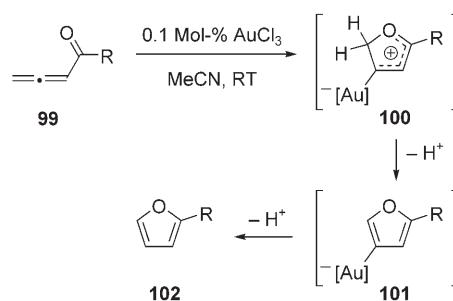
5.2. Konjugierte Nucleophile

Von der ersten Reaktion dieses Typs, der Cycloisomerisierung von Allenylketonen **99**, berichteten Hashmi et al.^[13] Hier stellt das Carbonylsauerstoffatom ein intramolekulares Nucleophil dar, das zu einer Zwischenstufe **100** vom Wheland-Typ führt. Das Produkt **101** wird durch Aromatisierung zu **102** durch Abspaltung eines Protons und anschließende Protodesauryierung gebildet (Schema 15). Die Furane können gemäß der im Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Transformation von **81** zu **86** ein zweites Mal mit dem Allenylketon reagieren. Propargylketone liefern ebenfalls die Furane, wobei der Gold-Katalysator höchstwahrscheinlich zunächst die Tautomerisierung zum Allenylketon initiiert.

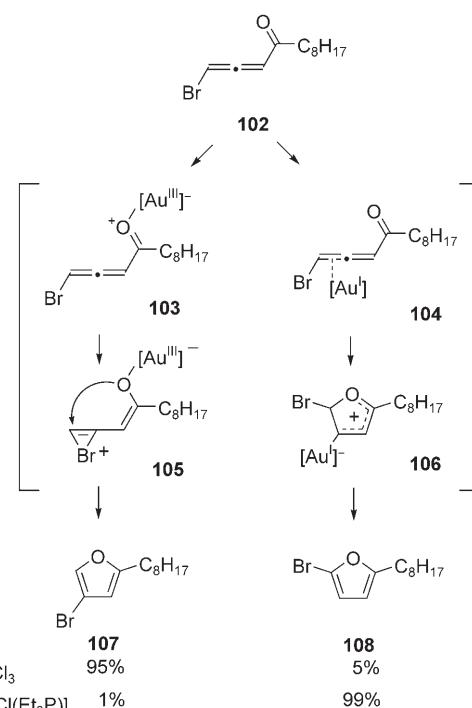
Che et al. untersuchten Gold(III)-Porphyrrinkomplexe zur Cycloisomerisierung von Allenylketonen zu Furanen bei 60°C in Gegenwart von Trifluoressigsäure und erreichten eine TON von 8300.^[335] Diese Komplexe sind auch für die Hydroaminierung und die Wasseraddition an Phenylacetylene aktiv. Aus der Tatsache, dass sie überhaupt reagieren, ergibt sich die Frage nach dem Koordinationsmodus des Alkins – eine normale quadratisch-planare vierzählige Koordination des Porphyrins würde keinen freien Koordinationsplatz mehr für das Substrat übrig lassen.

Gevorgyan et al. beobachteten zwei Konstitutionsisomere des Furans, **107** und **108**, als sie das Bromallenylketon **102** einsetzten (Schema 16).^[336] Je nach Oxidationsstufe des Gold-Zentrums dominierte eines der Produkte, was durch die höhere Oxophilie von Gold(III) erklärt wurde (Zwischenstufen **103** und **105**), während Gold(I) carbophiler ist (Zwischenstufen **104** und **106**).

Eng verwandt mit den Reaktionen dieser Allenylketone sind die Reaktionen von Allencarbonsäure-*tert*-butylestern. Der einleitende Cyclisierungsschritt ist der gleiche – ein nucleophiler Angriff durch die Carbonylgruppe –, aber danach wird die *tert*-Butylgruppe eliminiert und ein Butenolid gebildet.^[337]

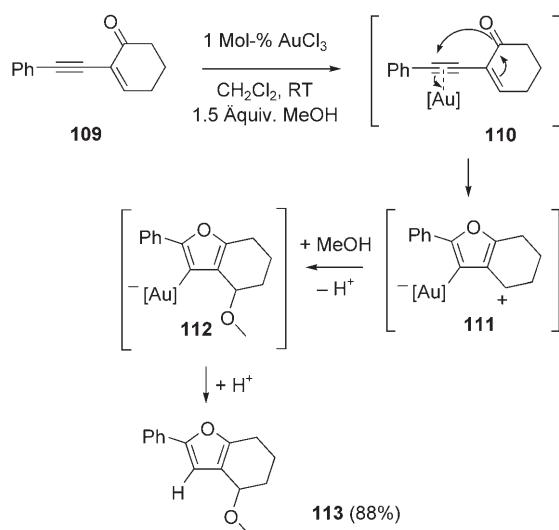


Schema 15. Cycloisomerisierung von Allenylketonen.



Schema 16. Einfluss der Oxidationsstufe des Gold-Katalysators auf die Chemoselektivität der Allenylketon-Cycloisomerisierung.

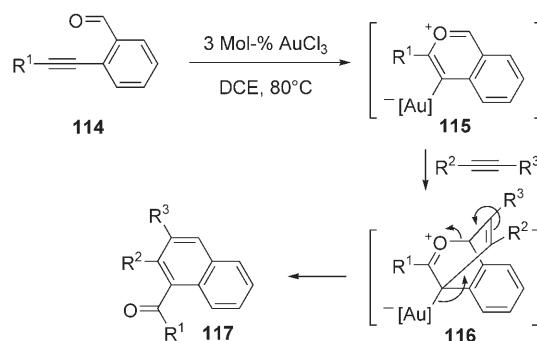
Experimente von Larock et al.^[338] lassen darauf schließen, dass die Reaktion von 2-Alkinyl-2-alkenonen **109** mit AuCl_3 (Schema 17) einem ähnlichen wie dem von Hashmi et al. für



Schema 17. Furane aus 2-Alkinyl-2-alkenonen **109**.

die Allenylketone **99** vorgeschlagenen Mechanismus folgt.^[13] Der Katalysator koordiniert an das Alkin (**110**), wonach das Carbonylsauerstoffatom als intramolekulares Nucleophil angreift, was direkt zum Furylkation **111** führt. Dieses addiert dann in einer intermolekularen Reaktion Methanol und liefert schließlich **113** als Endprodukt. Andere Alkohole, elektronenreiche Arene oder 1,3-Dicarbonylverbindungen können ebenfalls als externe Nucleophile wirken.

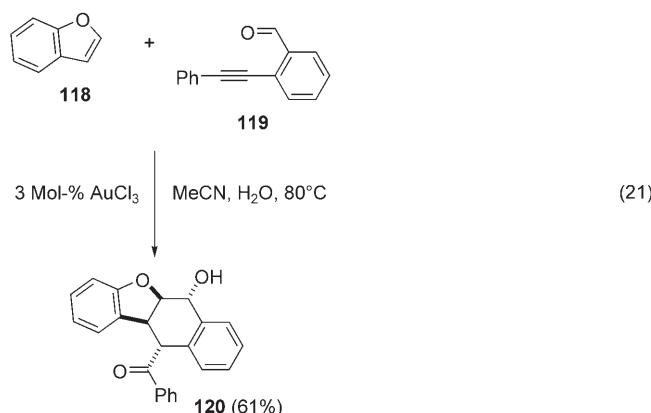
Yamamoto et al. untersuchten die Reaktionen von *ortho*-Alkinylbenzaldehyden **114** in DCE (Schema 18).^[339] Ein vergleichbarer nucleophiler Angriff des Carbonylsauerstoffatoms wie bei den zuvor genannten Reaktionen führt zunächst zu den Pyrylium-Zwischenstufen **115**, die bereitwillig eine intermolekulare [4+2]-Cycloaddition mit Alkinen zur Zwischenstufe **116** eingehen; anschließend liefert eine theoretische Arbeit von Straub bestätigt,^[340] der dabei eine ähnliche Gesambarriere für AuCl und AuCl_3 als Katalysatoren fand.



Schema 18. Synthese von Acylnaphthalinen **117** nach Yamamoto et al.
 $R^1 = \text{Alkyl}$, $R^2, R^3 = \text{Alkyl, Aryl, Trimethylsilyl, CO}_2\text{Et}$.

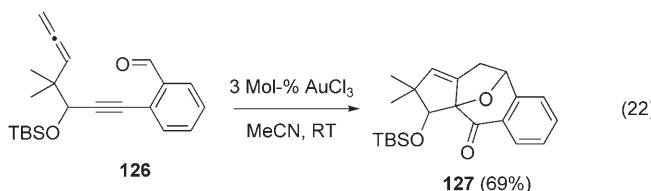
Yamamoto et al. berichteten auch, dass AuBr_3 ein reaktiverer Katalysator für diese Umsetzung ist.^[341]

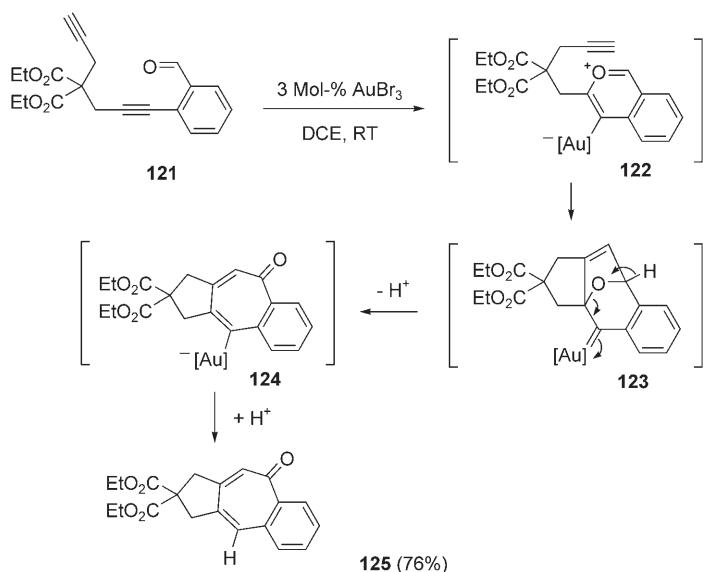
Dyker et al. wendeten diese Methode auf elektronenreiche Alkene an;^[342] so wurde aus Benzofuran (**118**) und **119** in Gegenwart von Wasser das anellierte **120** mit exzellenter Regio- und Diastereoselektivität erhalten [Gl. (21)]. Yamamoto et al. verwendeten auch Enole als Abfänger für die Pyryliumionen.^[343]



Zur Totalsynthese von Heliophenanthron starteten Dyker et al. mit einem Diin-Substrat und nutzten ein intramolekular angebotenes Alkin als Cycloadditionspartner für die Pyryliumionen.^[344] Eine ähnliche Strategie verfolgten Yamamoto et al. zur Totalsynthese von (+)-Ochromycinon und (+)-Rubiginon B₂.^[345] Sie untersuchten auch die Verknüpfung einer zweiten Alkinylgruppe mit der Carbonylgruppe, wobei die entsprechenden Ketone wie erwartet reagierten.^[346] Im Anschluss beschrieben Oh et al.^[347] einen alternativen Weg, bei dem ausgehend vom Substrat **121** die Pyrylium-Zwischenstufe **122** über eine 1,3-dipolare Cycloaddition des Siebenring-Keton **125** lieferte (Schema 19). Entscheidend waren hier die Nutzung von AuBr_3 als dem effizientesten Katalysator für die Synthese von Produkten vom Typ **125** sowie wahrscheinlich die geminale Disubstitution des Malonats – ohne diese geminale Disubstitution wurden nur die normalen Naphthaline beobachtet. Sowohl für den Yamamoto- als auch für den Oh-Reaktionspfad kann das zweite Alkin durch ein Alken ersetzt werden.^[346, 347]

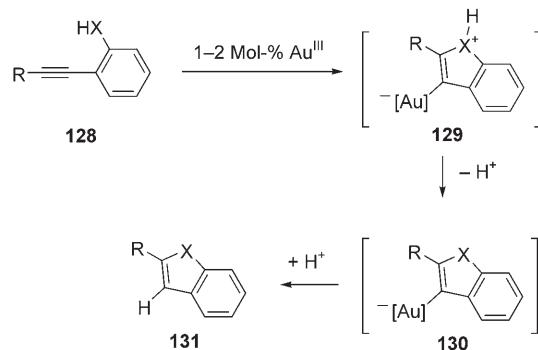
Oh et al. nutzten auch Allen-Einheiten wie in **126** als intramolekulare Alken-Partner für die Pyrylium-Zwischenstufe [Gl. (22)],^[348] was sich als sehr effizienter Zugang zu polycyclischen Grundgerüsten vom Typ **127** erwies. Die Pyryliumsalze können auch direkt protodesauriert werden. Dieses Konzept wurde von Porco et al. zur Synthese von Azaphilonen genutzt.^[349]





Schema 19. Intramolekulares Abfangen der Pyrylium-Zwischenstufe.

Nucleophile in *ortho*-Position zur Alkinylgruppe an einem Aren wie **128** cyclisieren über eine *5-endo-dig*-Cyclisierung bereitwillig zu fünfgliedrigen Heterocyclen **131** (Schema 20). Das erste Beispiel wurde von Hashmi et al. für



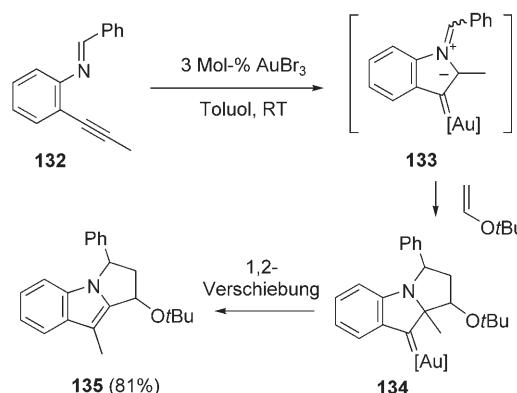
Schema 20. Cyclisierung von *o*-Alkinylphenolen oder -anilinen.

$\text{X}=\text{O}$ mit AuCl_3 in Acetonitril bei Raumtemperatur gefunden;^[350] nachfolgende Arbeiten von Arcadi et al. zeigten, dass für $\text{X}=\text{NH}$ eine effiziente Cyclisierung mit $\text{Na}[\text{AuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol unter ähnlichen Bedingungen möglich ist.^[351] Diese Reaktion kann mit einer Kupplung mit α,β -ungesättigten Ketonen kombiniert werden.^[352] Auch andere Komponenten können in die Produkte eingebaut werden: Yamamoto et al. untersuchten die Reaktion von 2-(Alkinyl)phenylisocyanaten mit Alkoholen.^[353]

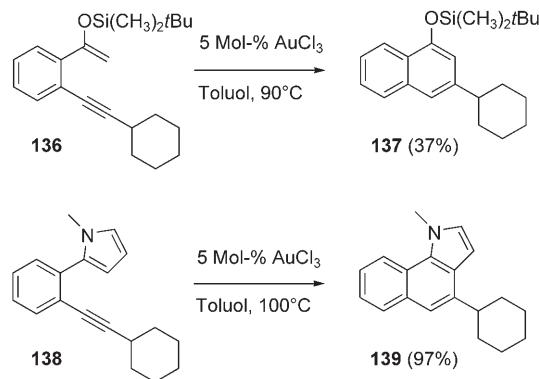
Die jüngste Beobachtung auf diesem Gebiet gelang Iwasa et al.:^[354] Von 2-Alkinylanilin-Derivaten **132** abgeleitete Imine cyclisieren zu den Azomethinylid-Zwischenstufen **133**, die danach in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit einem Alken (zu **134**) und nachfolgender 1,2-Verschiebung eines

Substituenten das Mitosen-Grundgerüst **135** liefern (Schema 21).

Nach Dankwardt cyclisieren Enolether- und Enamin-Substrate vom Typ **136** und **138** (Schema 22) in *6-endo-dig*-



Schema 21. In-situ-Erzeugung von 1,3-Dipolen.

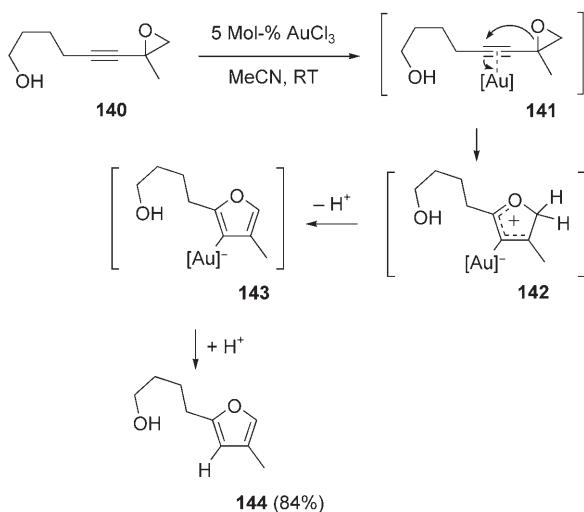


Schema 22. Route zu Naphthalinen nach Dankwardt.

Weise zu den kondensierten Arenen **137** und **139**.^[355] Nicht nur elektronenreiche Heteroarene wie **138**, auch donorsubstituierte Phenylringe reagieren bereitwillig.^[356] Halogene als Substituenten am Alkin erfahren mit AuCl als Katalysator eine 1,2-Verschiebung, ein Hinweis auf die Beteiligung einer Vinyliden-Spezies.^[357]

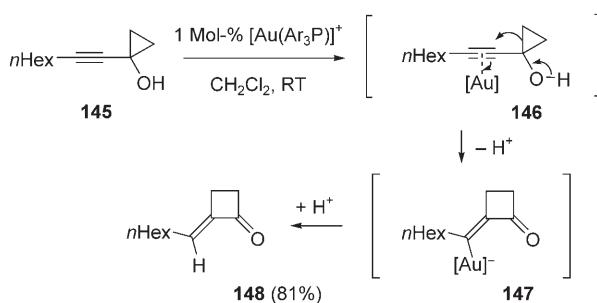
5.3. Ringerweiterungen

Das erste Beispiel einer Gold-katalysierten Ringerweiterung wurde von Hashmi und Sinha geliefert.^[358] Alkinylepoxide wie **140**, selbst leicht über eine Sonogashira-Kupplung und eine Epoxidierung zugänglich, lieferten Furane **144** mit interessanten Substitutionsmustern (Schema 23). Die nucleophile Addition des Epoxid-Sauerstoffatoms im Alkin-komplex **141**, die zur Zwischenstufe **142** führt, ist schneller als die nucleophile Addition der Hydroxygruppe. Wiederum sind Zwischenstufen vom Wheland-Typ und eine Protodesaurierung involviert.



Schema 23. Furane aus Alkinylepoxyden.

Toste et al. berichteten über die Ringerweiterung von 1-Ethinylcyclopropanolen und -cyclobutanolen; ein typisches Beispiel ist die Umsetzung von **145** zu **148** (Schema 24).^[359]

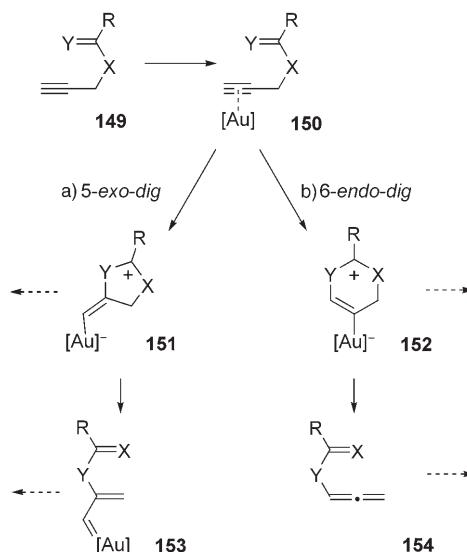


Schema 24. Alkylidencyclobutanone aus 1-Alkinylcyclopropanolen.

Hier bildet sich durch Öffnung des gespannten Rings in **145** eine Bindung zum proximalen Kohlenstoffatom des Alkins und nicht wie bei der Öffnung des Oxirans in **141** zum distalen Kohlenstoffatom. Anstelle des Protons in der Arenium-Zwischenstufe **142** wird das Proton der Hydroxygruppe von **146** eliminiert.

5.4. Ambidente nucleophile Gruppen in Propargyl-Position

Dieser Fall ist relativ wichtig, aber auch komplex, da die Reaktion sehr unterschiedliche Pfade einschlagen kann. Die anfängliche Wechselwirkung zwischen dem Gold-Katalysator und dem allgemeinen Substrat **149** erfolgt wieder über die C-C-Dreifachbindung. **150** hat dann zwei Möglichkeiten (Schema 25): a) Angriff der nucleophilen Gruppe Y in einem 5-exo-dig-Modus (wir werden sehen, dass für X=NH die Zwischenstufe **151** direkt zu stabilen Produkten führen kann); alternativ lagert **151** zu Vinylcarbenoiden **153** um, die zum Beispiel ein Alken cyclopropanieren; b) Angriff der nucleophilen Gruppe Y in einem 6-endo-dig-Modus; dann

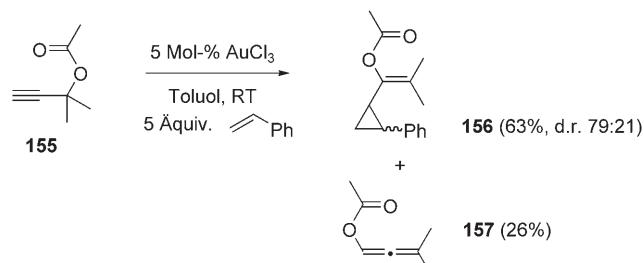


Schema 25. Reaktionswege Gold-katalysierter Reaktionen ambidenter Gruppen in Propargyl-Position.

führt diese schrittweise [3,3]-Umlagerung zu Allenen **154**, die anschließend nochmals mit dem Gold-Katalysator zu anderen Produkten reagieren.

5.4.1. Reaktionen über Vinylcarbenoide

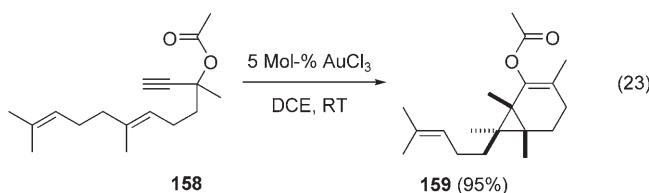
Dieser Reaktionsmodus wurde für Gold-katalysierte Reaktionen zuerst von Miki et al. beobachtet.^[360] Die aus dem Substrat **155** generierten Vinylcarbenoide wurden mit Styrol abgefangen; es wurden zwei Diastereomere des Produkts **156** gebildet (Schema 26). Zusätzlich wurde die Isomerisierung



Schema 26. Ablfangen der Vinylcarbenoid-Zwischenstufe.

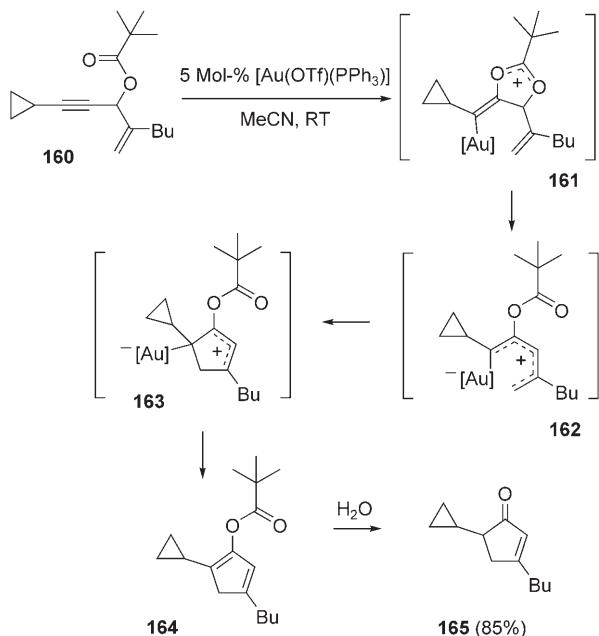
zum Allenylester **157** beobachtet. Die Gold-katalysierten Reaktionen waren deutlich schneller als Reaktionen mit anderen Übergangsmetall-Katalysatoren. Kürzlich wurde von Toste et al. eine enantioselektive Version dieser Reaktion mithilfe von Gold(I)-Komplexen chiraler Phosphane publiziert.^[361]

Fürstner und Hannen nutzten dieses Prinzip für die Herstellung von Caren-Terpenoiden durch intramolekulares Ablfangen der Vinylcarbenoide durch eine Doppelbindung in passender Entfernung (**158** zu **159**) [Gl. (23)].^[362] Die Diastereoselektivität war exzellent, und anders als bei der Untersuchung von Miki et al. waren nur „marginale Mengen“ des



isomeren Allenylacetats im Rohprodukt detektierbar. Ein Bicyclo[3.1.0]hexan war so ebenfalls zugänglich;^[363] die faciale Selektivität mit chiralen Substraten für die Synthese von (-)-Cubebol wurde untersucht.^[364]

Toste et al. wendeten dieses Konzept auf Allyl-Propargylester an.^[365] Mit einem Gold(I)-Katalysator und Pivaloaten wurden bessere Resultate erzielt; ein typisches Beispiel ist die Umwandlung von **160** in **165** (Schema 27). Diese Reaktion,



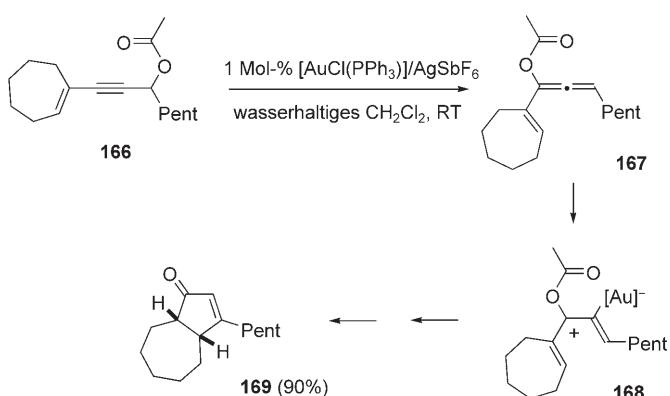
Schema 27. Weg zu Cyclopentenonenen nach Toste et al.

die Rautenstrauch-Umlagerung, liefert zunächst den Enol-ester **164**, der dann *in situ* zum Keton **165** hydrolysiert. Befindet sich ein Chiralitätszentrum in propargylisch-allylischer Position, gelingt auch ein Chiralitätstransfer. Theoretische Untersuchungen dieses Chiralitätstransfers zeigten, dass die Helicität des intermediären Pentadienylkations **162**, einer Carbenoid-ähnlichen Spezies, die chirale Information in der Zwischenstufe konserviert.^[366]

5.4.2. Reaktionen über Allenylester

Zhang und Wang veröffentlichten Tandem-3,3-Umlagerungen/[2+2]-Cycloadditionen^[367] und Tandem-3,3-Umlagerungen/Nazarov-Cyclisierungen.^[368] Ein Substrat wie **166** führt wie erwartet zum Allenylester **167**, anschließend liefert der elektrophile Gold(I)-Katalysator das Pentadienylkation

168, das schließlich das Cyclopentenon **169** ergibt (Schema 28).

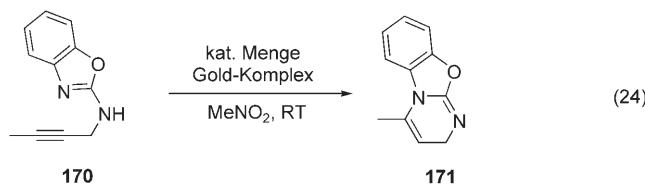


Schema 28. Weg zu Cyclopentenonenen nach Zhang et al.

Propargylvinylether können ebenfalls 3,3-Umlagerungen zum Allen eingehen, wobei eine hohe Diastereoselektivität und ein effizienter Chiralitätstransfer beobachtet wurden.^[369] Kirsch et al. nutzten ähnliche Propargyl-Claisen-Umlagerungen und nachfolgende normale nucleophile Ringschlüsse für die Synthese von hochsubstituierten Furanen;^[370] in Kombination mit Aminen entstanden hochsubstituierte Pyrrole.^[371]

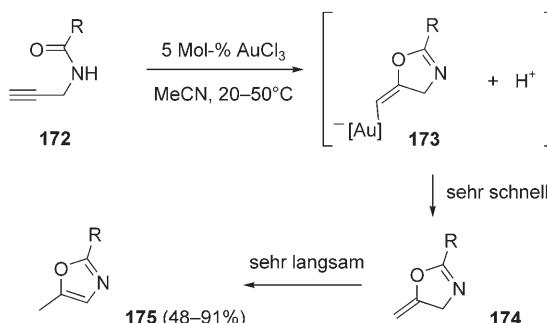
5.4.3. Reaktionen über Vinylgold-Spezies

Sowohl der 5-*exo-dig*- als auch der 5-*endo-dig*-Reaktionspfad führen über eine Vinylgold-Spezies. Befindet sich eine NH-Gruppe in Propargyl-Position, kann ein Proton auf der Stufe dieser Vinylgold-Spezies eliminiert werden, das dann den Gold-Katalysator durch eine Protodemettierung freisetzt. Daher schlagen diese Reaktionen nach dem ersten Schritt andere Reaktionspfade ein und liefern keine Vinylcarbenoide oder Allene. Über das erste Beispiel dieser Art wurde von Lok et al. berichtet:^[372] 2-(*N*-Propargylamino)benzoxazole wie **170** lieferten die Dihydropyrimidine **171** [Gl. (24)].



Unabhängig voneinander untersuchten 2004 Uemura et al.^[373] und Hashmi et al.^[374] die Cycloisomerisierung von *N*-Propargylcarboxamiden, die über eine 5-*exo-dig*-Cyclisierung abläuft. Uemura et al. folgten einem eleganten Konzept, nach dem Carboxamide und Propargylalkohole mit 2.5 Mol-% eines Ruthenium-Katalysators zu den *N*-Propargylcarboxamiden kondensiert wurden, wonach direkt mit 20 Mol-%

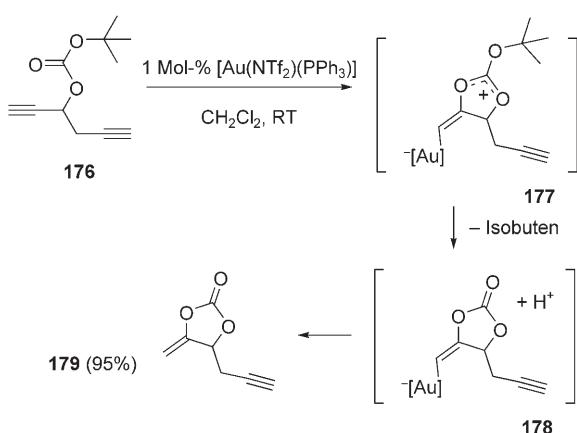
AuCl_3 in DCE bei 80°C cycloisomerisiert wurde – Reaktionsbedingungen, die zu den Oxazolen führen. Hashmi et al. starteten mit den *N*-Propargylcarboxamiden **172** und nutzten nur 5 Mol-% AuCl_3 in MeCN oder CH_2Cl_2 bei $20\text{--}50^\circ\text{C}$. So wurden sehr gute Ausbeuten der Oxazole **175** erhalten. Zusätzlich konnten unter den milden Reaktionsbedingungen die Methylenoxazoline **174** bis zu 95% akkumuliert werden (Schema 29). Diese Detektion einer organischen Zwischen-



Schema 29. Erste präparative Route zu Alkylenoxazolinen. R = Alkyl, Vinyl, Aryl, Heteroaryl.

stufe, die dank der milden Bedingungen der Gold-Katalyse erstmals zugänglich wurde, ermöglichte eine direkte Untersuchung der Diastereoselektivität der einzelnen Schritte. Die durch Isotopenmarkierung erhaltenen Befunde belegten, dass der erste Schritt eine *anti*-Oxyaurierung ist und der zweite eine Protodesaurierung unter Retention der relativen räumlichen Anordnung der Substituenten. Diese Methode hat bereits Anwendung als Stufe bei der Synthese eines Wirkstoffs bei Merck gefunden.^[375]

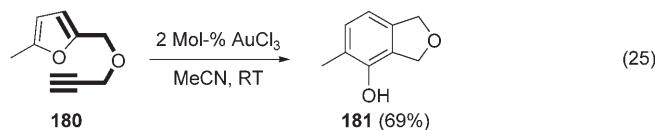
Gagosz und Buzas^[376] gelang die Cyclisierung von Propargyl-*tert*-butylcarbonaten. Wie von Shin beschrieben,^[304] wird die *tert*-Butylgruppe anstelle eines Protons eliminiert (was letztlich Isobuten und ein Proton ergibt), und cyclische Carbonate werden erhalten. Ein Beispiel, das die Selektivität illustriert, ist die Reaktion des Dialkins **176**, die sauber zu **179** führt (Schema 30). Mit bestimmten Substituenten, z.B. elektronenreichen Gruppen am Alkin, wird eine Verschiebung der Carbonatgruppe um ein Kohlenstoffatom beobachtet.



Schema 30. Die *tert*-Butylgruppe in Carbonaten als Abgangsgruppe.

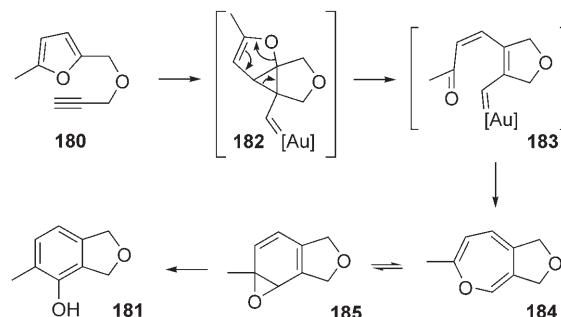
5.5. Enin-Cyclisierung

In der Übergangsmetall-Katalyse hat die Cycloisomerisierung von Eninen eine lange Geschichte, aber auch hier konnten Gold-Katalysatoren neue Perspektiven eröffnen. Startpunkt war die Reaktion von Furan mit einer terminalen Alkin-Einheit wie in **180**; mit 2 Mol-% AuCl_3 entsteht das hochsubstituierte Phenol **181** [Gl. (25); fettgedruckt: 1,6-



Enin-Substruktur], wie Hashmi et al. berichteten.^[16] Die Gold-katalysierte Reaktion war hochselektiv, und es wurden keine Nebenprodukte, die Einblicke in den Mechanismus ermöglichen könnten, detektiert. Einzig eine intramolekulare Wanderung des Sauerstoffatoms konnte durch Isotopenmarkierung nachgewiesen werden.

Ein Jahr später berichteten Echavarren et al., dass Platin(II) diese Umsetzung ebenfalls katalysiert, wenngleich weniger selektiv.^[377] Die beobachteten Nebenprodukte in Kombination mit einer theoretischen Studie führten zum Konzept der anfänglichen Bildung einer Cyclopropylcarben-Zwischenstufe **182** (Schema 31). Im Fall eines Furans als

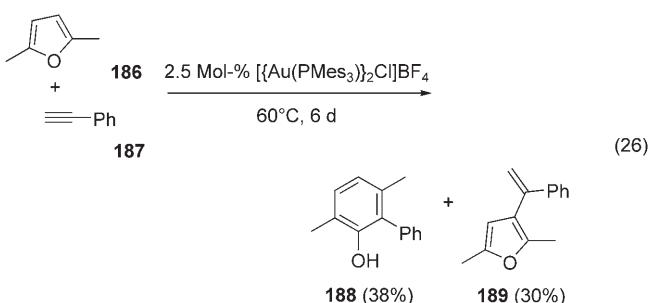


Schema 31. Erstes Beispiel einer Gold-katalysierten Reaktion einer 1,6-Enin-Substruktur.

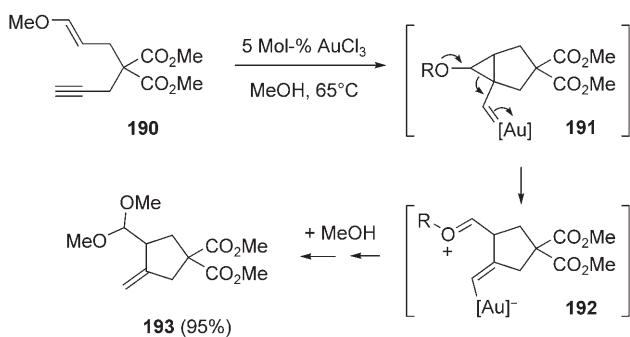
Reaktionspartner des Alkins liefert eine anschließende Ringöffnung **183**. Die Vinylcarben-Zwischenstufe setzt sich im nächsten Schritt mit der Carbonylgruppe zum tautomeren Paar Oxepin und Arenoxid (**184** bzw. **185**) um. Die Ringöffnung des Arenoxids führt zum Phenol **181**.

Hashmi et al. konnten nachweisen, dass Arenoxide Intermediate der Reaktion sind.^[378] Durch Wahl eines N,O-Liganden am Gold-Zentrum konnte das Arenoxid in der Reaktionsmischung zu mehr als 80% akkumuliert werden, was eine vollständige spektroskopische Analyse und ein Abfangen durch eine Diels-Alder-Reaktion möglich machte. Die Reaktion hat sich als sehr erfolgreich für die Synthese von Benzofuranen^[350] und Biarylen,^[379] die Totalsynthese von Jungianol und *epi*-Jungianol^[380] und eine vereinfachte Formalsynthese von Jungianol über eine Domino-Hydroarylierung/Cycloisomerisierung erwiesen.^[381]

Der Einsatz von N,O-Liganden ermöglichte auch den effizienten Ringschluss mit vieratomigen Brücken; interessante Zielverbindungen waren in diesem Zusammenhang Tetrahydroisochinoline.^[382] Während z. B. ein Acceptor-Substituent am Furan nicht toleriert wird,^[383] stellen selbst Mesityl- und Adamantyl-Substituenten kein Problem für die Reaktion dar.^[384] Corma und Hashmi et al.^[385] konnten sogar einen heterogenen Gold-Katalysator, Gold-Nanopartikel auf nanokristallinem Ceroxid, für die Gold-katalysierte Phenolsynthese nutzen. Schließlich gelang Hashmi et al. mit einem neuen Gold(I)-Katalysator zum ersten Mal die *intermolekulare* Initiierung solcher über Gold-Carbenoid-Zwischenstufen verlaufender Reaktionen: Die Umsetzung von **186** mit **187** liefert **188** neben dem Hydroarylierungsprodukt **189** [Gl. (26); Mes = Mesityl].^[386]

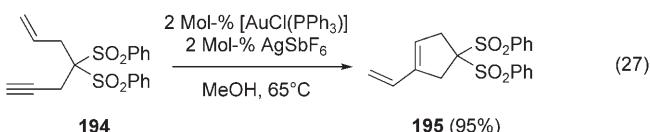


Echavarren et al. untersuchten das Verhalten „normaler“ 1,6-Enine ohne Furanring in Gold-katalysierten Reaktionen. Nach Anfangsproblemen mit $\text{AuCl}_3^{[17,377]}$ wurden in Methanol vielversprechende Resultate mit Substraten erzielt, die immer noch die Enolether-Substruktur des Furans aufweisen.^[387] Beispielsweise wurde aus **190** in sehr guter Ausbeute **193** erhalten (Schema 32).



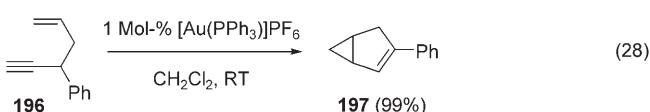
Schema 32. Reaktion von 1,6-Eninen in Gegenwart von Alkoholen als Nucleophilen nach Echavarren et al.

Die Nutzung von Triarylphosphingold(I)-Komplexen erwies sich als äußerst erfolgreich.^[388] Produkte einer Enin-Metathese konnten in hoher Selektivität erhalten werden (z.B. **194** zu **195**) [Gl. (27)]. Andere Produkte waren Methylenencyclohexene; eine intramolekular angebotene Alken-Einheit konnte durch die Goldcarbenoid-Zwischenstufe cyclopropaniert werden (aus Diazoessigsäureethylester und einem Gold(I)-Komplex generierte Goldcarbenoid-Spezies



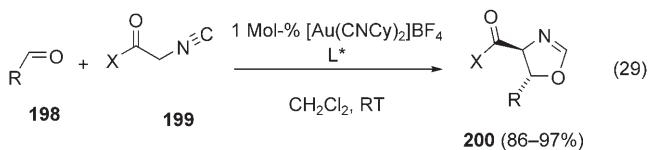
cyclopropanierten ebenfalls Alkene).^[389] War eine zusätzliche Doppelbindung am Alkin vorhanden, wurden bicyclische Produkte erhalten;^[390] für enantioselektive Reaktionen wurden chirale Komplexe untersucht.^[391] Gagosz et al. untersuchten weitere Reaktionspfade für diese Gold-Carbenoide^[392] und eine Serie interessanter Phosphangold(I)-bis(trifluormethansulfonyl)imidat-Katalysatoren.^[393] Diastereoselektive Reaktionen fanden zur Synthese von α -Glucosiden Verwendung (Hotha und Kashyap^[394]).

Siloxyenine cycloisomerisierten zu Cyclohexadienen,^[395] und mit einer nucleophilen Gruppe in Nachbarschaft zur Enin-Struktur wurde eine zweifache Cyclisierung beobachtet (Kozmin, Zhang^[396]). Ein Verkürzen der Brücke zu 1,5-Eninen lieferte interessante Bicyclo[3.1.0]hexene, z. B. **197** [Gl. (28)].^[397]

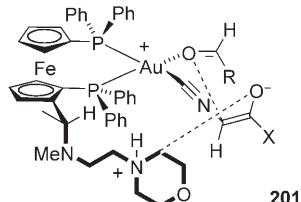


5.6. Elektrophile Aktivierung von Carbonylgruppen

Die katalytisch-asymmetrische Aldolreaktion von Aldehyden **198** mit Isocyanacetaten **199** (Cy = Cyclohexyl) war ein Meilenstein, nicht nur für die Gold-Katalyse, sondern auch für die asymmetrische Katalyse im Allgemeinen. Ito et al. nutzten Gold(I)-Komplexe chiraler Ferrocen-Liganden L* zur Synthese enantiomerenreiner Oxazoline **200** [Gl. (29)].^[8] Das *trans*-Diastereomer von **200** ist das Hauptprodukt, und die Hydrolyse dieses Produktes liefert *syn*- β -Hydroxy- α -aminocarbonsäuren. Der postulierte Übergangszustand **201** erklärt die beobachtete Stereoselektivität sehr gut.^[398] Die Aminogruppe im Seitenarm des Liganden (fettgedruckt) deprotoniert das an das Gold-Zentrum koordinierte (und somit azidifizierte) Isocyanacetat. Eine Ionenpaarbindung^[399] hält das Isocyanacetat auf diesem Koordinationsplatz des Gold-

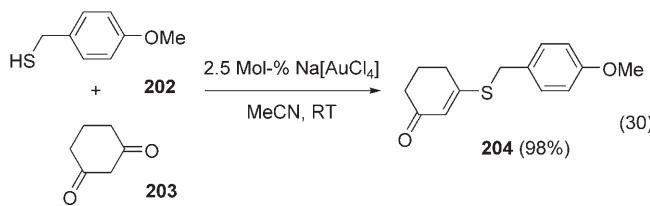


trans/cis bis zu 93:7
bis zu 94% ee

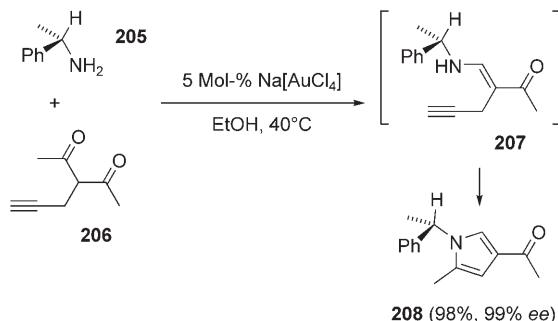


Komplexe, woraufhin das Carbonylsauerstoffatom des Aldehyds über den anderen freien Koordinationsplatz koordiniert, was die faciale Selektivität für das deprotonierte Isocyanacetat steuert. Somit werden sowohl die Carbonylgruppe als auch das Nucleophil durch den Gold-Katalysator aktiviert. Die faciale Selektivität am Aldehyd wird durch die Minimierung der Wechselwirkung der Gruppe R festgelegt. Die absolute Konfiguration wird durch die planare und zentrale Chiralität des Ferrocen-Liganden gesteuert (zur Kooperativität dieser stereochemischen Einheiten; Lit. [400]). Nach der Aldoladdition cyclisiert das Substrat sofort zum Oxazolin. Die Konformation des Ferrocen-Liganden wurde mittels 2D-NMR-Spektroskopie von Togni et al. studiert.^[401] Die vielen auf dieser Reaktion beruhenden Errungenschaften wurden an anderer Stelle zusammengefasst.^[402]

Arcadi et al. beschrieben die unter milden Bedingungen ablaufende Kondensation von 1,3-Dicarbonylverbindungen wie **203** mit Aminen, Alkoholen und selbst Thiol **202** durch $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ [Gl. (30)].^[403] Dies ermöglichte die In-situ-Bildung



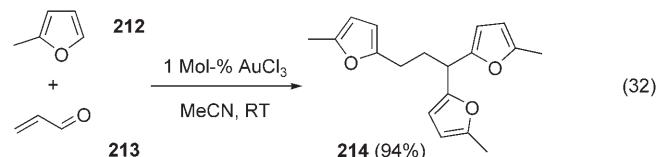
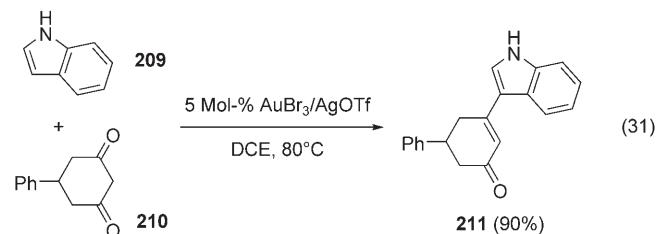
von Enaminen des Typs **207** und ihre Cycloisomerisierung zu Pyrrolen, z.B. zu **208** (Schema 33).^[404,405] Auch die Chinolin-synthese nach Friedländer,^[406] die Pictet-Spengler-Reaktion^[407] und die Dreikomponenten-Mannich-Reaktion können durch $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ katalysiert werden.^[408]



Schema 33. Chirale Pyrrole durch die Kondensation von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit chiralen Aminen.

Andere nucleophile Substituenten, die addieren können, sind Indole wie **209** [Gl. (31)]. Diese können entweder direkt eingesetzt oder in situ aus 2-Alkinylanilinen hergestellt werden (siehe Abschnitt 5.2.). Die üblichen Additions-Eliminierungs-Schritte führen zu Produkten wie **211**.^[409]

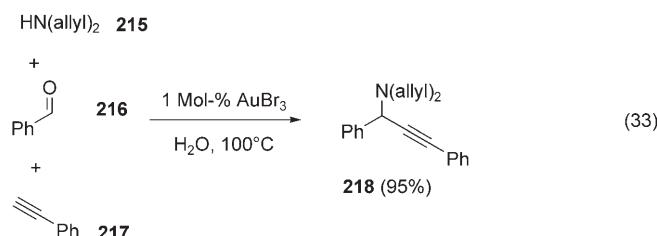
Nach Nair et al. reagieren verwandte α,β -ungesättigte Aldehyde wie **213** mit Indolen oder Furanan wie **212** zu 1:3-Additionsprodukten wie **214** [Gl. (32)].^[410] Aldehyde kondensieren in einem 1:2-Verhältnis.^[411]



Hashmi et al. konnten nachweisen, dass diese Reaktion zum einen nicht auf die reaktiveren Aldehyde beschränkt ist – Ketone wie Aceton reagieren ebenso – und zum anderen nicht spezifisch für Gold als Katalysator ist.^[412] Quecksilber(II), Thallium(III) und selbst eine einfache Brønsted-Säure mit einem nichtnucleophilen Gegenion wie 4-Toluolsulfonsäure sind genauso aktiv. Zudem entsteht bei der zweifachen Reaktion mit einer Carbonylgruppe zunächst ein Benzylalkohol, der anschließend zu einem Benzylkation eliminiert, das sich mit dem zweiten elektronenreichen Aren als Elektrophil umsetzt. Kinetische Studien ergaben, dass dieser Benzylalkohol unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht detektiert werden kann. Dies bedeutet, dass der erste Schritt (die Reaktion der Carbonylverbindung mit dem Aren) geschwindigkeitsbestimmend ist. Angesichts dieser Befunde müssen die Gold-katalysierten Reaktionen von Benzyl-Propargyl-Alkoholen^[413] oder Benzylacetaten^[414] mit Vorsicht interpretiert werden. Es ist gut möglich, dass einfache Säure, aus dem Gold(III)-Salz und Wasser gebildet, der wahre Katalysator ist.

Ein anderes Untergebiet der nucleophilen Additionen an Carbonylverbindungen ist die Gold-katalysierte Aktivierung der Nucleophile. Komiya et al. beschrieben die Nutzung von Triphenylphosphangoldalkoxiden für die Knoevenagel-Reaktion unter milden Bedingungen.^[415] Die Dreikomponenten-Kupplung eines Aldehyds, eines Alkins und eines Amins nach Li und Wei ist ein weiteres Beispiel für die Aktivierung des Nucleophils durch den Gold-Katalysator.^[416] Die Reaktion konnte in Wasser durchgeführt werden, und sogar die Allylgruppe in **215** wurde toleriert [Gl. (33)].

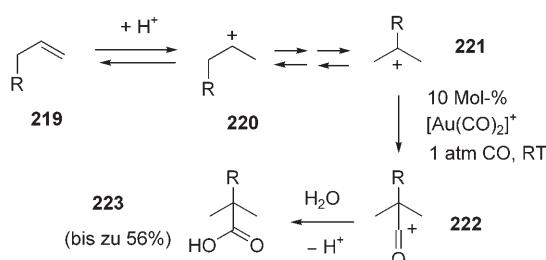
Diese Methode wurde auf Acyliuminiumionen als Elektrophile^[417] und die Addition elektronenreicher Arene an



N-Tosylimine ausgeweitet.^[418] Gold(III)-Salen-Komplexe wurden als Katalysatoren verwendet, und chirale Amine als Substrate gaben exzellente Diastereoselektivitäten.^[419]

5.7. CO als Nucleophil

Xu et al. berichteten, dass terminale Alkene **219** mit einem Au^I-Katalysator, Schwefelsäure und nur 1 atm CO tertiäre Carbonsäuren **223** liefern (Schema 34).^[420] Vermutlich protoniert die Schwefelsäure zuerst das Alken, woraufhin das sekundäre Carbeniumion **220** über eine Wagner-Meerwein-Umlagerung zum tertiären Carbeniumion **221** isomerisiert. Abschließend wird das Kohlenmonoxid auf dieses Carbeniumion übertragen, das resultierende Acylkation **222** wird von Wasser angegriffen, und ein Proton wird abgespalten. Insgesamt ist diese Transformation eine Niederdruckvariante der Koch-Haaf-Reaktion,^[421] die normalerweise einen Druck von bis zu 100 atm CO benötigt.



Schema 34. Gold-katalysierte Niederdruckvariante der Koch-Haaf-Reaktion nach Xu et al.

6. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die hier vorgestellte, umfangreiche Literatur zeigt klar, dass Gold vielfältige Möglichkeiten für die Katalyse bietet, entweder in Lösung als Au^I- oder Au^{III}-Komplex oder an Fest/gasförmig- oder Fest/flüssig/gasförmig-Grenzflächen für Gold in nanokristalliner Form. Dies wurde allerdings erst kürzlich erkannt. Gold ist nicht länger das „Aschenputtel“ des Periodensystems – früher hatte das Vorurteil, dass Gold ein edles, unveränderliches Element sei, den Fortschritt auf diesem Gebiet verhindert. Dies überrascht, gab es doch bereits früh Berichte über eine Katalyse durch Gold. Es dauerte jedoch viele Jahre, bis die Bedeutung dieser Entdeckung wirklich erkannt wurde. Mittlerweile ist die Gold-Katalyse ein wissenschaftlicher Brennpunkt, zu dem wöchentlich mehr als zehn Publikationen erscheinen.

Wir haben die Themenbereiche in diesem Aufsatz in der Reihenfolge angeordnet, in der sie auch in der Literatur erstmals erschienen sind. Der älteste bekannte Reaktionstyp ist die Hydrierung, wo eindeutig das Potenzial für eine selektive Monohydrierung von Alkinen und α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen zu Allylalkoholen besteht. Allerdings sind die Mechanismen der heterogenen Reaktionen noch nicht gut verstanden, wogegen die Mechanismen für homogene Reaktionen bereits gut erforscht sind und sogar enantioselektive Reaktionen möglich sind. Die Erkenntnis, dass

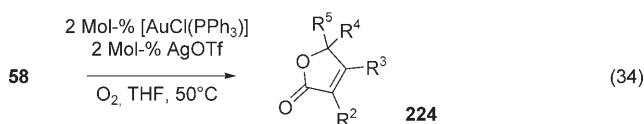
Gold-Katalysatoren Reaktionen unter milden Bedingungen effizient katalysieren, besonders die CO-Oxidation unterhalb der Raumtemperatur, hat die chemische Forschung nachhaltig beeinflusst. Trägerfixierte Gold-Katalysatoren sind außergewöhnlich aktiv für diese Reaktion, und die mögliche Anwendung in Brennstoffzellen hält das Interesse aufrecht. Unser Verständnis des Mechanismus dieser relativ simplen Reaktion und der Natur des aktiven Zentrums ist allerdings nach wie vor gering, und detaillierte mechanistische Studien stehen noch aus.

Dagegen erfährt ein Gebiet, auf dem Gold eine wesentliche Rolle bei der Entwicklung neuer grüner Technologien spielen kann, derzeit viel weniger Aufmerksamkeit: die selektive Oxidation, besonders die mit molekularem Sauerstoff. Im vorliegenden Aufsatz wurde die Anwendbarkeit von Gold bei neuen Reaktionen aufgezeigt und die Rolle von Dimetall-Katalysatoren, insbesondere von Au/Pd-Legierungen, für die direkte Oxidation von H₂ zu Wasserstoffperoxid und die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden dargelegt. Auf dem Gebiet nucleophiler Additionen wurden in den letzten vier Jahren viele neue Beispiele gefunden, noch aber dominieren Reaktionen mit Alkinen. Reaktionen von Allenen und Alkenen werden nun allerdings untersucht und offenbaren dabei eine reichhaltige Chemie. Es gibt bereits einige Anwendungen in der Synthese, und Domino- oder asymmetrische Reaktionen versprechen die besten Aussichten für zukünftige bedeutende Beiträge auf diesem Gebiet. Wir erwarten, dass die neuartige Chemie der Gold-Katalyse in naher Zukunft auch eine industrielle Anwendung finden wird.

Addendum

Der sich aus Abbildung 1 abzeichnende Trend hat sich fortgesetzt; im Bereich der homogenen Katalyse erschienen beispielsweise in den wenigen Monaten zwischen der Einreichung des Aufsatzes und dem Erhalt der Druckfahne mehr als 60 neue Publikationen. Die meisten davon decken nur in den vorigen Abschnitten bereits behandelte Reaktionen ab, und die Zahl dieser Publikationen erlaubt keine Diskussion in einem solchen Addendum. Nur einige wenige neue Entwicklungen sollen an dieser Stelle erwähnt werden.

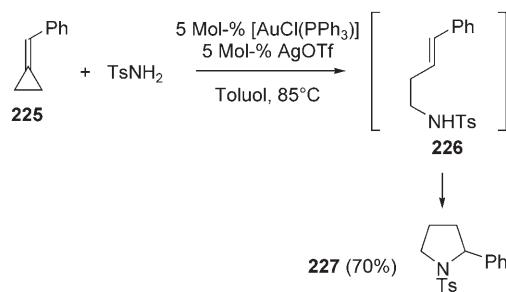
Liu et al. gelang es, die Cyclisierung von Z-Eninolen **58** [vgl. Gl. (11)] mit einer *in situ* erfolgenden, oxidativen Spaltung durch molekularen Sauerstoff zu koppeln, was **224** lieferte [Gl. (34)].^[422]



Die Reaktion von 1,7-Diaryl-1,6-diinen zu interessanten anellierten Systemen aus fünf- und sechsgliedrigen Ringsystemen durch eine [3 + 2]-cycloadditionsartige Reaktion wurde von Liu et al. beschrieben.^[423]

Ein neuer, interessanter Zugang zum Steroidgerüst wurde von Hildebrandt und Dyker entwickelt.^[424] Dieser Zugang basiert auf dem in Schema 18 beschriebenen Reaktionstyp.

Shi et al. nutzten Methylencyclopropane **225** und Sulfonamide zur Herstellung von Pyrrolidin-Derivaten **227** (Schema 35).^[425]



Schema 35.

Schließlich wurde eine Vorschrift für die regioselektive Gold-katalysierte Wasseraddition an terminale Alkine von Tanaka et al. publiziert.^[426]

Eingegangen am 19. Juni 2006

Addendum am 30. Oktober 2006

- [1] a) B. Armer, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 120–133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 101–113; b) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 830–843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 728–740; c) H. Schmidbaur, A. Schier in *Science of Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: I. A. O’Neil), Thieme, Stuttgart, **2004**, S. 691–761; d) M. C. Gimeno, A. Laguna in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 5 (Hrsg.: E. C. Constable, J. R. Dilworth), Elsevier, Oxford, **2004**, S. 911–1145; e) A. Burini, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, *Comments Inorg. Chem.* **2003**, *24*, 253–280.
- [2] „Catalytically dead“ ist ein Begriff, der in der Literatur verwendet wurde. Eine Diskussion findet sich in: H. Schmidbaur, *Naturwiss. Rundsch.* **1995**, *48*, 443–451.
- [3] Eine vollständige Aufzählung dieser frühen Beispiele findet sich in: a) G. C. Bond, *Gold Bull.* **1972**, *5*, 11–13; b) A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 51–65.
- [4] G. C. Bond, P. A. Sermon, G. Webb, D. A. Buchanan, P. B. Wells, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 444–445.
- [5] a) M. Haruta, *Nature* **2005**, *437*, 1098–1099; b) G. J. Hutchings, *Catal. Today* **2005**, *100*, 55–61.
- [6] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 405–408.
- [7] G. J. Hutchings, *J. Catal.* **1985**, *96*, 292–295.
- [8] Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405–6406.
- [9] Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729–3731.
- [10] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475–1478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415–1418.
- [11] M. Haruta, A. Ueda, R. M. Torres Sanchez, K. Tanaka, *Prp. Pet. Div. ACS Symp.*, New Orleans, **1996**; T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *Prp. Pet. Div. ACS Symp.*, New Orleans, **1996**.
- [12] L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* **1998**, *176*, 552–560.
- [13] A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2382–2385; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2285–2288.
- [14] C.-G. Yang, C. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6966–6967.
- [15] Z. Shi, C. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13596–13597.
- [16] A. S. K. Hashmi, T. M. Frost, J. W. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11553–11554.
- [17] B. Martin-Matute, C. Nevado, D. J. Cardenas, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5757–5766.
- [18] P. Landon, P. J. Collier, A. J. Papworth, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* **2002**, 2058–2059.
- [19] W. A. Bone, R. V. Wheeler, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1906**, *206*, 1–67; auf S. 45–50 wird Gold diskutiert.
- [20] In der Publikation von P. A. Sermon, *Gold Bull.* **1976**, *9*, 129–131 ist sogar von einem Bericht von Michael Faraday aus dem Jahr 1834 die Rede, demzufolge Gold effizient die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bei Raumtemperatur katalysiert: M. Faraday, *Experimental Researches in Electricity*, J. M. Dent, London, **1914**, S. 94.
- [21] a) B. M. W. Trapnell, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1953**, *218*, 566–577; b) J. Pritchard, F. C. Tompkins, *Trans. Farad. Soc.* **1960**, *56*, 540–550; c) J. Pritchard, *Trans. Farad. Soc.* **1963**, *59*, 437–452; d) D. J. C. Yates, *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *29*, 194–204; e) A. G. Sault, R. J. Madix, C. T. Campbell, *Surf. Sci.* **1986**, *169*, 347–356; f) G. A. Attard, D. A. King, *Surf. Sci.* **1989**, *223*, 1–12; g) D. M. Cox, R. Brickman, K. Creegan, A. Kaldor, *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 353–355; h) S. D. Lin, M. A. Vannice, *Catal. Lett.* **1991**, *10*, 47–61; i) L. Stobinski, R. Dus, *Czech. J. Phys.* **1993**, *43*, 1035–1040; j) L. Stobinski, R. Dus, *Surf. Sci.* **1993**, *298*, 101–106; k) L. Stobinski, R. Dus, *Vacuum* **1994**, *45*, 299–301.
- [22] A. Couper, D. D. Eley, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *8*, 172–184; A. Couper, D. D. Eley, M. J. Hulatt, D. R. Rossington, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1958**, *67*, 343–357; eine ähnliche Untersuchung: S. J. Holden, D. R. Rossington, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 1061–1067.
- [23] R. J. Mikovsky, M. Boudart, H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3814–3819.
- [24] H. Wise, K. M. Sancier, *J. Catal.* **1963**, *2*, 149–151.
- [25] G. Cocco, S. Enzo, G. Fagherazzi, L. Schiffini, I. W. Bassi, G. Vlaic, S. Galvagno, G. Parravano, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2527–2538.
- [26] G. C. Bond, P. A. Sermon, *Gold Bull.* **1973**, *6*, 102–105.
- [27] P. A. Sermon, G. C. Bond, P. B. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1979**, *75*, 385–394.
- [28] A. Saito, M. Tanimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 832–833.
- [29] J. Erkelens, C. Kemball, A. K. Galway, *Trans. Faraday Soc.* **1963**, *59*, 1181–1191.
- [30] a) B. J. Wood, H. Wise, *J. Catal.* **1966**, *5*, 135–145; b) S. H. Inami, B. J. Wood, H. Wise, *J. Catal.* **1969**, *13*, 397–403; c) R. S. Yolles, B. J. Wood, H. Wise, *J. Catal.* **1971**, *21*, 66–69.
- [31] H. G. Rushford, D. A. Whan, *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67*, 3577–3584.
- [32] M. Boudart, L. D. Ptak, *J. Catal.* **1970**, *16*, 90–96.
- [33] R. P. Dessing, V. Ponec, W. M. H. Sachtleber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 880–881.
- [34] A. Saito, M. Tanimoto, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 4115–4124.
- [35] J. Guzman, B. C. Gates, *J. Catal.* **2004**, *226*, 111–119.
- [36] J. Guzman, B. C. Gates, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 714–717; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 690–693.
- [37] J. Jia, K. Haraki, J. N. Kondo, K. Domen, K. Tamaru, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11153–11156.
- [38] T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, A. Dantye, D. Kumar, W. D. Goodman, *Catal. Lett.* **2003**, *86*, 1–8.
- [39] J. Chou, N. R. Franklin, S.-H. Baeck, T. F. Jaramillo, E. W. McFarland, *Catal. Lett.* **2004**, *95*, 107–111.

- [40] M. Shibata, N. Kawata, T. Masumoto, H. Kimura, Japan-France Seminar on Catalysis with Metal Compounds, Tokio, **1987**, S. 98–100.
- [41] J. A. Lopez-Sanchez, D. Lennon, *Appl. Catal. A* **2005**, 291, 230–237.
- [42] D. A. Buchanan, G. Webb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1978**, 70, 134–144.
- [43] S. Schimpf, M. Lucas, P. Claus, Proceedings of DGMK-Conference „Creating Value from Light Olefins—Production and Conversion“, 10.–12. Oktober, Hamburg, **2001**, S. 97–102.
- [44] M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, *Catal. Today* **2002**, 74, 265–269.
- [45] P. Mukherjee, C. R. Patra, A. Gosh, R. Kumar, M. Sastry, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1678–1684.
- [46] R. P. Chambers, M. Boudart, *J. Catal.* **1966**, 5, 517–528.
- [47] G. Schmid, H. West, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, C. Grenthe, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1099–1103.
- [48] D. A. Cadenhead, N. G. Masse, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 3558–3566.
- [49] A. M. Venezia, V. La Parola, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A* **2004**, 264, 43–51.
- [50] P. Mukherjee, C. R. Patra, R. Kumar, M. Sastry, *PhysChem-Comm* **2001**, 4, 24–25.
- [51] D. V. Sokol'skii, A. Ualikhanova, *Russ. J. Phys. Chem.* **1982**, 56, 633.
- [52] B. Pawelec, A. M. Venezia, V. La Parola, S. Thomas, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A* **2005**, 283, 165–175.
- [53] M. Bryne, A. T. Kuhn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1972**, 1898–1907.
- [54] P. Claus, *Appl. Catal. A* **2005**, 291, 222–229.
- [55] In einem Übersichtsartikel (G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, 41, 319–388) wird auf S. 366 eine theoretische Arbeit von 1993 kommentiert, die erklärt, warum „Gold in der katalytischen Hydrierung inaktiv ist“: R. L. Augustine, K. M. Lahanas, F. Cole in *Proceeding of 10th International Congress on Catalysis, Vol. B* (Hrsg.: L. Guzci, F. Soltomosi, P. Tetenyi), Elsevier, Amsterdam, **1993**, S. 1567.
- [56] a) C. H. D. Clark, B. Toplet, *J. Phys. Chem.* **1928**, 32, 121–126; b) D. D. Eley, P. Luetic, *Trans. Farad. Soc.* **1957**, 53, 1483–1487; c) W. M. H. Sachtler, N. H. deBoer, *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 1579–1580; d) G. C. Bond, *Catalysis by Metals*, Academic Press, London, **1962**.
- [57] A. F. Kane, J. K. A. Clarke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1980**, 76, 1640–1651.
- [58] Eine verwandte Studie mit Pt/Au-Legierungen: J. R. H. van Schaik, R. P. Dessing, V. Ponec, *J. Catal.* **1975**, 38, 273–282.
- [59] a) G. Parravano, *J. Catal.* **1970**, 18, 320–328; b) S. Galvagno, G. Parravano, *J. Catal.* **1979**, 57, 272–286.
- [60] J. W. A. Sachtler, M. A. van Hove, J. P. Bibérian, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 1601–1603.
- [61] Y. Gault, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 478–479.
- [62] D. I. Bradshaw, R. B. Moyes, P. B. Wells, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 137–138.
- [63] G. Schmid, H. West, H. Mehles, A. Lehnert, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 891–895.
- [64] J. E. Bailie, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* **1999**, 2151–2152.
- [65] J. E. Bailie, H. A. Abdullah, J. A. Anderson, C. H. Rochester, N. V. Richardson, N. Hodge, J.-G. Zhang, A. Burrows, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 4113–4121.
- [66] G. J. Hutchings, F. King, I. P. Okoye, M. B. Padley, C. H. Rochester, *J. Catal.* **1994**, 148, 453–463.
- [67] G. J. Hutchings, F. King, I. P. Okoye, M. B. Padley, C. H. Rochester, *J. Catal.* **1994**, 148, 464–469.
- [68] M. B. Padley, C. H. Rochester, G. J. Hutchings, F. King, *J. Catal.* **1994**, 148, 438–452.
- [69] J. E. Bailie, G. J. Hutchings, *Catal. Commun.* **2001**, 2, 291–294.
- [70] P. Claus, A. Brueckner, C. Mohr, H. Hofmeister, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11430–11439.
- [71] C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **1999**, 71, 869–873.
- [72] C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.* **2000**, 23, 324–328.
- [73] S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerck, A. Bruckner, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus, *Catal. Today* **2002**, 72, 63–78.
- [74] C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, *J. Catal.* **2003**, 213, 86–94.
- [75] C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1905–1911.
- [76] J. Radnik, C. Mohr, P. Claus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 172–177.
- [77] C. Milone, M. L. Tropeano, G. Gulino, G. Neri, R. Ingoglia, S. Galvagno, *Chem. Commun.* **2002**, 868–869.
- [78] C. Milone, R. Ingoglia, M. L. Tropeano, G. Neri, S. Galvagno, *Chem. Commun.* **2003**, 868–869.
- [79] C. Milone, R. Ingoglia, A. Pistone, G. Neri, F. Frusteri, S. Galvagno, *J. Catal.* **2004**, 222, 348–356.
- [80] P. Fordham, M. Besson, P. Gallezot, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 108, 429–436.
- [81] A. Corma, P. Serna, *Science* **2006**, 313, 332–334.
- [82] M. C. Muller, *Gold Bull.* **1974**, 7, 39–40.
- [83] Die meisten Chemiker halten das *Gold Bulletin* für eine exotische Zeitschrift, die von den meisten Bibliotheken nicht angeboten wird – allerdings sind alle Publikationen frei im Internet zugänglich: <http://www.goldbulletin.org/>.
- [84] G. Abbiati, A. Arcadi, G. Bianchi, S. Di Giuseppe, F. Marinelli, E. Rossi, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 6959–6966.
- [85] C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Chem. Commun.* **2005**, 3451–3453.
- [86] A. Comas-Vives, C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, G. Ujaque, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4756–4765.
- [87] Untersuchung von Ringöffnungen in verwandten C-O-Chelaten: G. Marangoni, B. Pitteri, G. Annibale, M. Bortoluzzi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 765–771.
- [88] X. Wang, L. Andrews, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5359–5364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5201–5206.
- [89] M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2373–2375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2269–2271.
- [90] R. T. Baker, P. Nguyen, T. B. Marder, S. A. Westcott, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1451–1452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1336–1338.
- [91] R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 498, 109–117.
- [92] T. N. Mitchell in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, Chichester, **1995**, S. 2664–2666.
- [93] H. Ito, T. Yajima, J.-i. Tateiwa, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7807–7810.
- [94] H. Ito, T. Yajima, J.-i. Tateiwa, A. Hosomi, *Chem. Commun.* **2000**, 981–982.
- [95] H. Ito, K. Takagi, T. Miyahara, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3001–3004.
- [96] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, 115, 301–309.
- [97] D. L. Lahr, S. T. Ceyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1800–1801.
- [98] R. M. Finch, N. A. Hodge, G. J. Hutchings, A. Meagher, Q. A. Pankhurst, M. R. H. Siddiqui, F. E. Wagner, R. Whyman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 485–489.
- [99] S. Golunski, R. Rajaram, N. Hodge, G. J. Hutchings, C. J. Kiely, *Catal. Today* **2002**, 72, 107–113.
- [100] M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Catal.* **1999**, 182, 430–440.
- [101] B. Qiao, Y. Deng, *Chem. Commun.* **2003**, 2192–2193.

- [102] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, C. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H. K. Matralis, *Catal. Today* **2002**, 75, 157–167.
- [103] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. K. Matralis, J. Batista, S. Hocevar, *Catal. Lett.* **2001**, 73, 33–40.
- [104] P. Landon, J. Ferguson, B. E. Solsona, T. Garcia, A. F. Carley, A. A. Herzing, C. J. Kiely, S. E. Golunski, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* **2005**, 3385–3387.
- [105] P. Landon, J. Ferguson, B. E. Solsona, T. Garcia, S. Al-Sayari, A. F. Carley, A. A. Herzing, C. J. Kiely, M. Makkee, J. A. Moulijn, A. Overweg, S. E. Golunski, G. J. Hutchings, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 199–208.
- [106] M. Haruta, *Catal. Surv. Jpn.* **1997**, 1, 61–73.
- [107] M. Haruta, *Osaka Kogyo Gijutsu Kenkyusho Hokoku* **1999**, 393, 69–71.
- [108] M. Haruta, H. Kageyama, N. Kamijo, T. Kobayashi, F. Delanney, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 44, 33–42.
- [109] F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *J. Catal.* **2005**, 231, 105–114.
- [110] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7634–7642.
- [111] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A* **2005**, 291, 62–72.
- [112] R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today* **2005**, 107–108, 768–777.
- [113] W.-C. Li, M. Comotti, F. Schueth, *J. Catal.* **2006**, 237, 190–196.
- [114] M. Comotti, W.-C. Li, B. Spliethoff, F. Schueth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 917–924.
- [115] J. Guzman, S. Carrettin, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3286–3287.
- [116] H. Sakurai, T. Akita, S. Tsubota, M. Kiuchi, M. Haruta, *Appl. Catal. A* **2005**, 291, 179–187.
- [117] C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York, 1976.
- [118] H. G. Raubenheimer, *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*, Wiley, Chichester, 1999.
- [119] R. J. H. Grisel, P. J. Kooyman, B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* **2000**, 191, 430–437.
- [120] „Basic Principles in Applied Catalysis“: in Springer Ser. Chem. Phys. (Hrsg.: M. Baerns), **2004**, S. 75.
- [121] F. Moreau, G. C. Bond, *Appl. Catal. A* **2006**, 302, 110–117.
- [122] W. Yan, B. Chen, S. M. Mahurin, V. Schwartz, D. R. Mullins, A. R. Lupini, S. J. Pennycook, S. Dai, S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 10676–10685.
- [123] Z. Konya, V. F. Puntes, I. Kiricsi, J. Zhu, J. W. Ager III, M. K. Ko, H. Frei, P. Alivisatos, G. A. Somorjai, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1242–1248.
- [124] C.-M. Yang, M. Kalwei, F. Schuth, K.-J. Chao, *Appl. Catal. A* **2003**, 254, 289–296.
- [125] K.-J. Chao, M.-H. Cheng, Y.-F. Ho, P.-H. Liu, *Catal. Today* **2004**, 97, 49–53.
- [126] W. Yan, B. Chen, S. M. Mahurin, S. Dai, S. H. Overbury, *Chem. Commun.* **2004**, 1918–1919.
- [127] C. Aprile, A. Abad, H. Garcia, A. Corma, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4408–4413.
- [128] M. Haruta, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2004**, 7, 163–172.
- [129] J. Guzman, S. Carrettin, J. C. Fierro-Gonzalez, Y. Hao, B. C. Gates, A. Corma, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4856–4859; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4778–4781.
- [130] S. Carrettin, P. Concepción, A. Corma, J. M. Lopez Nieto, V. F. Puntes, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2282–2285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2538–2540.
- [131] J. Guzman, A. Corma, *Chem. Commun.* **2005**, 743–745.
- [132] S. Carrettin, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, *Appl. Catal. A* **2005**, 291, 247–252.
- [133] B. Solsona, M. Conte, Y. Cong, A. Carley, G. Hutchings, *Chem. Commun.* **2005**, 2351–2353.
- [134] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Gold Bull.* **2000**, 33, 41–52.
- [135] H. H. Kung, M. C. Kung, C. K. Costello, *J. Catal.* **2003**, 216, 425–432.
- [136] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, 281, 1647–1650.
- [137] M. Haruta, *Gold Bull.* **2004**, 37, 27–36.
- [138] H. G. Boyen, G. Kaestle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. P. Spatz, S. Riethmueller, C. Hartmann, M. Moeller, G. Schmid, M. G. Garnier, P. Oelhafen, *Science* **2002**, 297, 1533–1536.
- [139] N. Lopez, J. K. Norskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11262–11263.
- [140] R. J. Davis, *Science* **2003**, 301, 926–927.
- [141] M. Comotti, C. Della Pina, R. Matarrese, M. Rossi, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5936–5939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5812–5815.
- [142] A. K. Sinha, S. Seelan, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1572–1574; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1546–1548.
- [143] M. S. Chen, D. W. Goodman, *Science* **2004**, 306, 252–255.
- [144] T. V. Choudhary, D. W. Goodman, *Appl. Catal. A* **2005**, 291, 32–36.
- [145] M. S. Chen, D. W. Goodman, *Catal. Today* **2006**, 111, 22–33.
- [146] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* **2003**, 301, 935–938.
- [147] K. Okazaki, S. Ichikawa, Y. Maeda, M. Haruta, M. Kohyama, *Appl. Catal. A* **2005**, 291, 45–54.
- [148] N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J. K. Norskov, *J. Catal.* **2004**, 223, 232–235.
- [149] C. K. Costello, J. H. Yang, H. Y. Law, Y. Wang, J. N. Lin, L. D. Marks, M. C. Kung, H. H. Kung, *Appl. Catal. A* **2003**, 243, 15–24.
- [150] S. T. Daniells, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Catal. Lett.* **2005**, 100, 39–47.
- [151] M. Jia, Y. Shen, C. Li, Z. Bao, S. Sheng, *Catal. Lett.* **2005**, 99, 235–239.
- [152] L. Fan, N. Ichikuni, S. Shimazu, T. Uematsu, *Appl. Catal. A* **2003**, 246, 87–95.
- [153] M. G. Mason, *Phys. Rev. B* **1983**, 27, 748–762.
- [154] J. C. Fierro-Gonzalez, B. C. Gates, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 16999–17002.
- [155] V. Schwartz, D. R. Mullins, W. Yan, B. Chen, S. Dai, S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 15782–15790.
- [156] J. H. Yang, J. D. Henao, M. C. Raphulu, Y. Wang, T. Caputo, A. J. Groszek, M. C. Kung, M. S. Scurrell, J. T. Miller, H. H. Kung, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 10319–10326.
- [157] U. Heiz, E. L. Bullock, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 564–577.
- [158] C. Lemire, R. Meyer, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 121–124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 118–121.
- [159] K. Okazaki, Y. Morikawa, S. Tanaka, K. Tanaka, M. Kohyama, *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 235404.
- [160] K.-C. Wu, Y.-L. Tung, Y.-L. Chen, Y.-W. Chen, *Appl. Catal. B* **2004**, 53, 111–116.
- [161] M. Khoudiakov, M. C. Gupta, S. Deevi, *Appl. Catal. A* **2005**, 291, 151–161.
- [162] H.-Y. Lin, Y.-W. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 4569–4576.
- [163] C.-T. Wang, S.-H. Ro, *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, 352, 35–43.
- [164] S. T. Daniells, A. R. Overweg, M. Makkee, J. A. Moulijn, *J. Catal.* **2005**, 230, 52–65.
- [165] G. J. Hutchings, M. S. Hall, A. F. Carley, P. Landon, B. E. Solsona, C. J. Kiely, A. Herzing, M. Makkee, J. A. Moulijn, A. Overweg, J. Carlos Fierro-Gonzalez, J. Guzman, B. C. Gates, *J. Catal.* **2006**, 242, 71–81.
- [166] D. Boyd, S. Golunski, G. R. Hearne, T. Magadzu, K. Mallick, M. C. Raphulu, A. Venugopal, M. S. Scurrell, *Appl. Catal. A* **2005**, 292, 76–81.

- [167] J. T. Calla, R. J. Davis, *Catal. Lett.* **2005**, *99*, 21–26.
- [168] P. Concepción, S. Carrettin, A. Corma, *Appl. Catal. A* **2006**, *307*, 42–45.
- [169] J. C. Fierro-Gonzalez, B. G. Anderson, K. Ramesh, C. P. Vinod, J. W. Niemantsverdriet, B. C. Gates, *Catal. Lett.* **2005**, *101*, 265–274.
- [170] J. C. Fierro-Gonzalez, V. A. Bhirud, B. C. Gates, *Chem. Commun.* **2005**, 5275–5277.
- [171] K. Okumura, K. Yoshino, K. Kato, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12380–12386.
- [172] A. Pestryakov, I. Tuzovskaya, E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, F. C. Jentoft, A. Knop-Gericke, *Int. J. Mod. Phys. B* **2005**, *19*, 2321–2326.
- [173] C. Rhodes, G. J. Hutchings, A. M. Ward, *Catal. Today* **1995**, *23*, 43–58.
- [174] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, *J. Catal.* **1996**, *158*, 354–355.
- [175] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, R. Giovannoli, *Appl. Catal. A* **1996**, *134*, 275–283.
- [176] D. Andreeva, T. Tabakova, V. Idakiev, P. Christov, R. Giovannoli, *Appl. Catal. A* **1998**, *169*, 9–14.
- [177] F. Bocuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Catal.* **1999**, *188*, 176–185.
- [178] T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva, I. Mitov, *Appl. Catal. A* **2000**, *202*, 91–97.
- [179] F. Bocuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Idakiev, *Catal. Today* **2002**, *75*, 169–175.
- [180] D. Andreeva, *Gold Bull.* **2002**, *35*, 82–88.
- [181] A. Venugopal, M. S. Scurrell, *Appl. Catal. A* **2004**, *258*, 241–249.
- [182] A. Venugopal, J. Aluha, D. Mogano, M. S. Scurrell, *Appl. Catal. A* **2003**, *245*, 149–158.
- [183] A. Venugopal, M. S. Scurrell, *Appl. Catal. A* **2003**, *245*, 137–147.
- [184] J. Hua, Q. Zheng, Y. Zheng, K. Wei, X. Lin, *Catal. Lett.* **2005**, *102*, 99–108.
- [185] H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi, M. Haruta, *Chem. Commun.* **1997**, 271–272.
- [186] V. Idakiev, T. Tabakova, Z. Y. Yuan, B. L. Su, *Appl. Catal. A* **2004**, *270*, 135–141.
- [187] Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catal. Lett.* **2001**, *77*, 87–95.
- [188] H. Sakurai, S. Tsubota, M. Haruta, *Shokubai* **2002**, *44*, 416–418.
- [189] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today* **2002**, *72*, 51–57.
- [190] Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Chem. Eng. J.* **2003**, *93*, 41–53.
- [191] T. Tabakova, F. Bocuzzi, M. Manzoli, D. Andreeva, *Appl. Catal. A* **2003**, *252*, 385–397.
- [192] T. Tabakova, F. Bocuzzi, M. Manzoli, J. W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, *Appl. Catal. B* **2004**, *49*, 73–81.
- [193] D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M. V. Abrashev, *Appl. Catal. A* **2006**, *302*, 127–132.
- [194] C. H. Kim, L. T. Thompson, *J. Catal.* **2005**, *230*, 66–74.
- [195] Z.-P. Liu, S. J. Jenkins, D. A. King, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 196102.
- [196] D. Tibiletti, A. Amieiro-Fonseca, R. Burch, Y. Chen, J. M. Fisher, A. Goguet, C. Hardacre, P. Hu, D. Thompsett, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22553–22559.
- [197] D. Cameron, R. Holliday, D. Thompson, *J. Power Sources* **2003**, *118*, 298–303.
- [198] M. M. Maye, J. Luo, L. Han, N. N. Kariuki, C.-J. Zhong, *Gold Bull.* **2003**, *36*, 75–83.
- [199] J. Zhang, Y. Wang, B. Chen, C. Li, D. Wu, X. Wang, *Energy Convers. Manage.* **2003**, *44*, 1805–1815.
- [200] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 429–435.
- [201] G. Panzera, V. Modafferri, S. Candamano, A. Donato, F. Frusteri, P. L. Antonucci, *J. Power Sources* **2004**, *135*, 177–183.
- [202] T. Tabakova, V. Idakiev, K. Tenchev, F. Bocuzzi, M. Manzoli, A. Chiorino, *Appl. Catal. B* **2006**, *63*, 94–103.
- [203] M. Bowker, L. Millard, J. Greaves, D. James, J. Soares, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 170–173.
- [204] M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Catal.* **1997**, *171*, 93–105.
- [205] S. Ozkara, A. E. Aksoylu, *Appl. Catal. A* **2003**, *251*, 75–83.
- [206] P. V. Snytnikov, V. A. Sobyanin, V. D. Belyaev, P. G. Tsyrulnikov, N. B. Shitova, D. A. Shlyapin, *Appl. Catal. A* **2003**, *239*, 149–156.
- [207] S. Kandoi, A. A. Gokhale, L. C. Grabow, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, *Catal. Lett.* **2004**, *93*, 93–100.
- [208] R. M. T. Sanchez, A. Ueda, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* **1997**, *168*, 125–127.
- [209] M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta, *Catal. Lett.* **1998**, *51*, 53–58.
- [210] B. Grigorova, J. Mellor, A. Palazov, F. Greyling, (Anglo American Research Laboratories (Proprietary) Limited, S. Afr.), WO 2000/059631, **2000**, S. 14.
- [211] B. Schumacher, Y. Denkwitz, V. Plzak, M. Kinne, R. J. Behm, *J. Catal.* **2004**, *224*, 449–462.
- [212] J. T. Calla, R. J. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5403–5410.
- [213] S. S. Pansare, A. Sirijaruphan, J. G. Goodwin, *J. Catal.* **2005**, *234*, 151–160.
- [214] A. Jain, X. Zhao, S. Kjergaard, S. M. Stagg-Williams, *Catal. Lett.* **2005**, *104*, 191–197.
- [215] M. Lomello-Tafin, A. A. Chaou, F. Morfin, V. Caps, J.-L. Rousset, *Chem. Commun.* **2005**, 388–390.
- [216] C. Rossignol, S. Arrii, F. Morfin, L. Piccolo, V. Caps, J.-L. Rousset, *J. Catal.* **2005**, *230*, 476–483.
- [217] M. M. Schubert, A. Venugopal, M. J. Kahlich, V. Plzak, R. J. Behm, *J. Catal.* **2004**, *222*, 32–40.
- [218] G. Boxhoorn (Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Nederland), EP 255975, **1988**, S. 8.
- [219] O. P. H. Vaughan, G. Kyriakou, N. Macleod, M. Tikhov, R. M. Lambert, *J. Catal.* **2005**, *236*, 401–404.
- [220] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* **1998**, *178*, 566–575.
- [221] M. Haruta, M. Date, *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 427–437.
- [222] T. A. Nijhuis, T. Visser, B. M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19309–19319.
- [223] B. S. Uphade, S. Tsubota, T. Hayashi, M. Haruta, *Chem. Lett.* **1998**, 1277–1278.
- [224] T. A. Nijhuis, B. J. Huizinga, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 884–891.
- [225] T. A. Nijhuis, T. Q. Gardner, B. M. Weckhuysen, *J. Catal.* **2005**, *236*, 153–163.
- [226] N. Yap, R. P. Andres, W. N. Delgass, *J. Catal.* **2004**, *226*, 156–170.
- [227] A. Zwijnenburg, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. A* **2004**, *270*, 49–56.
- [228] C. Qi, T. Akita, M. Okumura, K. Kuraoka, M. Haruta, *Appl. Catal. A* **2003**, *253*, 75–89.
- [229] B. Taylor, J. Lauterbach, W. N. Delgass, *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 188–198.
- [230] A. K. Sinha, S. Seelan, M. Okumura, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3956–3965.
- [231] B. Chowdhury, J. J. Bravo-Suarez, M. Date, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 426–429; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 412–415.
- [232] M. D. Hughes, Y.-J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D. I. Enache, A. F. Carley, G. A. Attard, G. J. Hutchings, F. King,

- E. H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, *Nature* **2005**, *437*, 1132–1135.
- [233] S. Biella, M. Rossi, *Chem. Commun.* **2003**, 378–380.
- [234] M. Comotti, C. Della Pina, R. Matarrese, M. Rossi, A. Siani, *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 204–209.
- [235] P. Beltrame, M. Comotti, C. Della Pina, M. Rossi, *Appl. Catal. A* **2006**, *297*, 1–7.
- [236] N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *Catal. Lett.* **2005**, *99*, 181–185.
- [237] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* **2002**, 696–698.
- [238] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, G. A. Attard, G. J. Hutchings, *Top. Catal.* **2004**, *27*, 131–136.
- [239] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1329–1336.
- [240] L. Prati, M. Rossi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *110*, 509–516.
- [241] L. Prati, G. Martra, *Gold Bull.* **1999**, *32*, 96–101.
- [242] S. Coluccia, G. Martra, F. Porta, L. Prati, M. Rossi, *Catal. Today* **2000**, *61*, 165–172.
- [243] L. Prati, F. Porta, S. Biella, M. Rossi, *Catal. Lett.* **2003**, *90*, 23–29.
- [244] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, G. Scari, *J. Catal.* **2002**, *211*, 464–469.
- [245] C. Bianchi, F. Porta, L. Prati, M. Rossi, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 231–236.
- [246] C. Bianchi, S. Biella, A. Gervasini, L. Prati, M. Rossi, *Catal. Lett.* **2003**, *85*, 91–96.
- [247] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *197*, 207–212.
- [248] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 253–257.
- [249] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* **2002**, *206*, 242–247.
- [250] S. Biella, G. L. Castiglioni, C. Fumagalli, L. Prati, M. Rossi, *Catal. Today* **2002**, *72*, 43–49.
- [251] L. Prati, F. Porta, *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 199–203.
- [252] F. Porta, L. Prati, *J. Catal.* **2004**, *224*, 397–403.
- [253] C. Basheer, S. Swaminathan, H. K. Lee, S. Valiyaveettil, *Chem. Commun.* **2005**, 409–410.
- [254] P. G. N. Mertens, M. Bulut, L. E. M. Gevers, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, *Catal. Lett.* **2005**, *102*, 57–61.
- [255] P. G. N. Mertens, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, *Gold Bull.* **2005**, *38*, 157–162.
- [256] H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9374–9375.
- [257] A. Abad, P. Concepción, A. Corma, H. García, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4134–4137; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4066–4069.
- [258] A. Corma, M. E. Domíne, *Chem. Commun.* **2005**, 4042–4045.
- [259] K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10657–10666.
- [260] D. I. Enache, J. K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A. F. Carley, A. A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, D. W. Knight, G. J. Hutchings, *Science* **2006**, *311*, 362–365.
- [261] M. Comotti, C. Della Pina, E. Faletta, M. Rossi, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 313–316.
- [262] B. Guan, D. Xing, G. Cai, X. Wan, N. Yu, Z. Fang, L. Yang, Z. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18004–18005.
- [263] C. L. Hill, I. A. Weinstock, *Nature* **1997**, *388*, 332–333.
- [264] S. A. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **2002**, *212*, 39–45.
- [265] M. Nowotny, L. N. Pedersen, U. Hanefeld, T. Maschmeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3724–3731.
- [266] R. Raja, G. Sankar, J. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11926–11927.
- [267] R. Zhao, D. Ji, G. Lu, G. Qian, L. Yan, X. Wang, J. Suo, *Chem. Commun.* **2004**, 904–905.
- [268] G. Lue, R. Zhao, G. Qian, Y. Qi, X. Wang, J. Suo, *Catal. Lett.* **2004**, *97*, 115–118.
- [269] Y.-J. Xu, P. Landon, D. Enache, A. F. Carley, M. W. Roberts, G. J. Hutchings, *Catal. Lett.* **2005**, *101*, 175–179.
- [270] H. T. Hess, I. Kroschwitz, M. Howe-Grant, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Engineering*, Vol. 13, Wiley, New York, **1995**, S. 961.
- [271] H. Henkel, W. Weber, US 1108752, **1914**.
- [272] G. A. Cook, (Carbide & Carbon Chemicals Corp.), US 2368640, **1945**.
- [273] M. Nyström, J. Wanngard, W. Herrmann (Akzo Nobel N. V., Nederlande; Eka Chemicals AB), WO 99/32399, **1999**, S. 17.
- [274] J. Van Weynbergh, J. P. Schoebrechts, J. C. Colery, (Interox International S. A., Belg.), WO 92/15520, **1992**, S. 19.
- [275] B. Zhou, L.-K. Lee (Hydrocarbon Technologies, Inc., USA), US 6168775, **2001**, S. 11.
- [276] P. Landon, P. J. Collier, A. F. Carley, D. Chadwick, A. J. Papworth, A. Burrows, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1917–1923.
- [277] M. Okumura, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 822–823.
- [278] T. Ishihara, Y. Ohura, S. Yoshida, Y. Hata, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 215–221.
- [279] J. K. Edwards, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *J. Catal.* **2005**, *236*, 69–79.
- [280] J. K. Edwards, B. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4595–4600.
- [281] A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.* **2003**, *36*, 3–9.
- [282] a) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7150–7154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6990–6993; b) S. Ma, S. Yu, Z. Gu, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 206–209; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 200–203.
- [283] R. O. C. Norman, W. J. E. Parr, C. B. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1976**, 1983–1987.
- [284] a) G. J. Hutchings, *Gold Bull.* **1996**, *29*, 123–130; b) G. J. Hutchings, *Catal. Today* **2002**, *72*, 11–17; c) G. J. Hutchings, *Spec. Chem. Mag.* **2003**, *23*, 12–14.
- [285] a) Y. Fukuda, K. Utimoto, H. Nozaki, *Heterocycles* **1987**, *25*, 297–300; b) Y. Fukuda, K. Utimoto, *Synthesis* **1991**, 975–978.
- [286] a) T. E. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5961–5962; b) T. E. Müller, M. Grosche, E. Herdtweck, A.-K. Pleier, E. Walter, Y.-K. Yan, *Organometallics* **2000**, *19*, 170–183.
- [287] Y. Fukuda, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2013–2015.
- [288] A. Arcadi, G. Cerichelli, M. Chiarini, S. Di Giuseppe, F. Marinelli, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9195–9198.
- [289] E. Mizushima, K. Sato, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4745–4747; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4563–4565.
- [290] M. Detlefs, H. G. Raubenheimer, M. W. Esterhuysen, *Catal. Today* **2002**, *72*, 29–41.
- [291] R. Casado, M. Contel, M. Laguna, P. Romero, S. Sanz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11925–11935.
- [292] S. K. Schneider, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2363–2370.
- [293] P. Roembke, H. Schmidbaur, S. Cronje, H. Raubenheimer, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *212*, 35–42.
- [294] M. Bardají, A. Laguna, P. G. Jones, *Organometallics* **2001**, *20*, 3906–3912.
- [295] Y. Liu, F. Song, Z. Song, M. Liu, B. Yan, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5409–5412.
- [296] S. Antoniotti, E. Genin, V. Michelet, J.-P. Genêt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9976–9977.
- [297] J. Barluenga, A. Diéguez, A. Fernández, F. Rodríguez, F. J. Fananás, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1–4; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2091–2093.
- [298] H. H. Jung, P. E. Floreancig, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1949–1951.
- [299] P. Wessig, J. Teubner, *Synlett* **2006**, 1543–1546.

- [300] J. Roithová, J. Hrusák, D. Schröder, H. Schwarz, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4287–4292.
- [301] E. Mizushima, T. Hayashi, M. Tanaka, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3349–3352.
- [302] D. Kadzimirsz, D. Hildebrandt, K. Merz, G. Dyker, *Chem. Commun.* **2006**, 661–662.
- [303] E. Genin, P. Y. Tullec, S. Antoniotti, C. Brancour, J.-P. Genêt, V. Michelet, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3112–3113.
- [304] a) S. Shin, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 1925–1926; b) J.-E. Kang, S. Shin, *Synlett* **2006**, 717–720.
- [305] M. T. Reetz, K. Sommer, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3485–3496.
- [306] Z. Shi, C. He, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3669–3671.
- [307] Z. Li, Z. Shi, C. He, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5049–5054.
- [308] a) C. Nevado, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3155–3164. Aktuelle intermolekulare Beispiele; b) A. S. K. Hashmi, M. C. Blanco, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4340–4342.
- [309] C. Ferrer, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1123–1127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1105–1109.
- [310] a) J. J. Kennedy-Smith, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4526–4527; b) S. T. Staben, J. J. Kennedy-Smith, F. D. Toste, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5464–5466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5350–5352; c) B. K. Corkey, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17168–17169.
- [311] A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3737–3740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3590–3593.
- [312] a) A. Hoffmann-Röder, N. Krause, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2537–2538; b) N. Krause, A. Hoffmann-Röder, J. Cansius, *Synthesis* **2002**, 1759–1774.
- [313] A. S. K. Hashmi, M. C. Blanco, D. Fischer, J. W. Bats, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1387–1389.
- [314] N. Morita, N. Krause, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4121–4123.
- [315] H. Ohno, Y. Kadoh, N. Fujii, T. Tanaka, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 947–950.
- [316] P. H. Lee, H. Kim, K. Lee, M. Kim, K. Noh, H. Kim, D. Seo-moon, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1874–1877; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1840–1843.
- [317] N. Nishina, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3392–3395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3314–3317.
- [318] N. Morita, N. Krause, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1930–1933; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1897–1899.
- [319] R. O. C. Norman, W. J. E. Parr, C. B. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1976**, 811–817.
- [320] M. S. Kharash, T. M. Beck, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 2057–2060.
- [321] a) Y. Fuchita, H. Ieda, M. Yasutake, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 271–274; b) Y. Fuchita, Y. Utsunomiya, M. Yasutake, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2330–2334.
- [322] G. Dyker, E. Muth, A. S. K. Hashmi, L. Ding, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1247–1252.
- [323] K. A. Porter, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2003**, *22*, 4922–4927.
- [324] Z. Shi, C. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5964–5965.
- [325] A. S. K. Hashmi, R. Salathé, T. M. Frost, L. Schwarz, J.-H. Choi, *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 238–246.
- [326] A. Arcadi, G. Bianchi, M. Chiarini, G. D'Anniballe, F. Marinelli, *Synlett* **2004**, 944–950.
- [327] M. Alfonsi, A. Arcadi, G. Bianchi, F. Marinelli, A. Nardini, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2393–2402.
- [328] S. Kobayashi, K. Kakumoto, M. Sugiura, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1319–1322.
- [329] R.-V. Nguyen, X. Yao, C.-J. Li, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2397–2399.
- [330] M. A. Cinelli, G. Minghetti, F. Cocco, S. Stoccero, A. Zucca, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7052–7055; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6892–6895.
- [331] J. Zhang, C.-G. Yang, C. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1798–1799.
- [332] C. Brouwer, C. He, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1776–1779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1744–1747.
- [333] a) X. Han, R. A. Widenhoefer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1779–1781; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1747–1749; b) D. C. Rosenfeld, S. Shekhar, A. Takemiyia, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4179–4182.
- [334] a) X. Yao, C.-J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6884–6885; b) R.-V. Nguyen, X.-Q. Yao, D. S. Bohle, C.-J. Li, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 673–675; c) Koordinationsweisen von 1,3-Dicarbonylverbindungen an Gold: M. A. Cinelli, G. Minghetti, M. V. Pinna, S. Stoccero, A. Zucca, M. Manassero, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2823–2831.
- [335] C.-Y. Zhou, P. W. H. Chan, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 325–328.
- [336] A. W. Sromek, M. Rubina, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10500–10501.
- [337] J.-E. Kang, E.-S. Lee, S.-I. Park, S. Shin, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7431–7433.
- [338] a) T. Yao, X. Zhang, R. C. Larock, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11164–11165; b) T. Yao, X. Zhang, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7679–7685.
- [339] N. Asao, K. Takahashi, S. Lee, T. Kasahara, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12650–12651.
- [340] B. Straub, *Chem. Commun.* **2004**, 1726–1728.
- [341] N. Asao, T. Nogami, S. Lee, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10921–10925.
- [342] G. Dyker, D. Hildebrandt, J. Liu, K. Merz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4536–4538; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4399–4402.
- [343] N. Asao, H. Aikawa, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7458–7459.
- [344] G. Dyker, D. Hildebrandt, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6093–6096.
- [345] K. Sato, N. Asao, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8977–8981.
- [346] N. Asao, K. Sato, Meggenbauer, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3682–3685.
- [347] N. Kim, Y. Kim, W. Park, D. Sung, A. K. Gupta, C. H. Oh, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5289–5291.
- [348] A. K. Gupta, C. Y. Rhim, C. H. Oh, R. S. Mane, S.-H. Han, *Green Chem.* **2006**, *8*, 25–28.
- [349] J. Zhu, A. R. Germain, J. A. Porco, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1259–1263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1239–1243.
- [350] A. S. K. Hashmi, T. M. Frost, J. W. Bats, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3769–3771.
- [351] A. Arcadi, G. Bianchi, F. Marinelli, *Synthesis* **2004**, 610–618.
- [352] M. Alfonsi, A. Arcadi, M. Aschi, G. Bianchi, F. Marinelli, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2265–2273.
- [353] S. Kamijo, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4764–4771.
- [354] H. Kusama, Y. Miyashita, J. Takaya, N. Iwasawa, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 289–292.
- [355] J. W. Dankwardt, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5809–5812.
- [356] A. Fürstner, V. Mamane, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6264–6267.
- [357] V. Mamane, P. Hannen, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4556–4575.
- [358] A. S. K. Hashmi, P. Sinha, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 432–438.
- [359] J. P. Markham, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9708–9709.
- [360] a) K. Miki, K. Ohe, S. Uemura, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2019–2022; b) K. Miki, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8505–8513.
- [361] M. J. Johansson, D. J. Gorin, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18002–18003.
- [362] a) A. Fürstner, P. Hannen, *Chem. Commun.* **2004**, 2546–2547; b) A. Fürstner, P. Hannen, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3006–3019.
- [363] V. Mamane, T. Gress, H. Krause, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8654–8655.

- [364] C. Fehr, J. Galindo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2967–2970; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2901–2904.
- [365] X. Shi, D. J. Gorin, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5802–5803.
- [366] O. N. Faza, C. S. López, R. Álvarez, A. R. de Lera, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2434–2437.
- [367] L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16804–16805.
- [368] L. Zhang, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1442–1443.
- [369] B. D. Sherry, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15978–15979.
- [370] M. H. Suhre, M. Reif, S. F. Kirsch, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3925–3927.
- [371] J. T. Binder, S. F. Kirsch, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2151–2153.
- [372] a) R. Lok, R. E. Leone, A. J. Williams, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3289–3297; b) R. Lok, A. J. Williams, US 5,576,432, **1996**; CAN 126:59961.
- [373] M. D. Milton, Y. Inada, Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Chem. Commun.* **2004**, 2712–2713.
- [374] a) A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, W. Frey, J. W. Bats, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4391–4394. Nutzung von Gold(I)-Katalysatoren und Beispiele mit den isomeren Imidaten; b) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, S. Schymura, J. Visus, W. Frey, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4905–4909.
- [375] D. Dorsch, L. T. Burgdorf, R. Gericke, N. Beier, W. Mederski, PCT Int. Appl. WO 2005123688A2, **2005**; CAN 144:69837.
- [376] A. Buzas, F. Gagasz, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 515–518.
- [377] a) B. Martín-Matute, D. J. Cardenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4890–4893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4754–4757; b) M. Méndez, M. P. Muñoz, C. Nevade, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10511–10520.
- [378] A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, J. P. Weyrauch, M. Wölfle, W. Frey, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2858–2861; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2798–2801.
- [379] A. S. K. Hashmi, T. M. Frost, J. W. Bats, *Catal. Today* **2001**, *72*, 19–27.
- [380] a) A. S. K. Hashmi, L. Ding, J. W. Bats, P. Fischer, W. Frey, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4339–4345; die durch diese Untersuchung ermöglichte Zuordnung wurde bereits für den Vergleich mit berechneten Verschiebungen verwendet: G. V. J. da Silva, Á. C. Neto, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7763–7767.
- [381] A. S. K. Hashmi, L. Grundl, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6231–6236.
- [382] a) A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, M. Rudolph, E. Kurpejovic, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6707–6709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6545–6547; b) A. S. K. Hashmi, P. Haufe, C. Schmid, A. Rivas Nass, W. Frey, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5376–5382.
- [383] A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, E. Kurpejovic, T. M. Frost, B. Miehlich, W. Frey, J. W. Bats, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5806–5814.
- [384] A. S. K. Hashmi, R. Salathé, W. Frey, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6991–6996.
- [385] S. Carrettin, M. C. Blanco, A. Corma, A. S. K. Hashmi, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1283–1288.
- [386] A. S. K. Hashmi, M. C. Blanco, E. Kurpejović, Wolfgang Frey, J. W. Bats, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 709–713.
- [387] C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2627–2635.
- [388] C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2456–2460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2402–2406.
- [389] M. R. Fructos, T. R. Belderrain, P. de Frémont, N. M. Scott, S. P. Nolan, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5418–5422; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5284–5288.
- [390] C. Nieto-Oberhuber, S. López, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6178–6179.
- [391] M. P. Muñoz, J. Adrio, J. C. Carretero, A. M. Echavarren, *Organometallics* **2005**, *24*, 1293–1300.
- [392] F. Gagasz, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4129–4132.
- [393] N. Mezaillies, L. Ricard, F. Gagasz, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4133–4136.
- [394] S. Kashyap, S. Hotha, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2012–2023.
- [395] L. Zhang, S. A. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11806–11807.
- [396] L. Zhang, S. A. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6962–6963.
- [397] M. R. Luzung, J. P. Markham, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10858–10859.
- [398] M. Sawamura, Y. Nakayama, T. Kato, Y. Ito, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1727–1732.
- [399] M. Sawamura, Y. Ito, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 857–871.
- [400] a) S. D. Pastor, A. Togni, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 905–933; b) A. Togni, S. D. Pastor, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1649–1664.
- [401] A. Togni, R. E. Blumer, P. S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1533–1543.
- [402] M. Sawamura, Y. Ito in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: I. Ojima), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 493–512.
- [403] A. Arcadi, G. Bianchi, S. Di Giuseppe, F. Marinelli, *Green Chem.* **2003**, *5*, 64–67.
- [404] A. Arcadi, S. Di Giuseppe, F. Marinelli, E. Rossi, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 443–446.
- [405] A. Arcadi, S. Di Giuseppe, F. Marinelli, E. Rossi, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 2715–2720.
- [406] A. Arcadi, M. Chiarini, S. Di Giuseppe, F. Marinelli, *Synlett* **2003**, 203–206.
- [407] S. W. Yuon, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2521–2523.
- [408] L.-W. Xu, C.-G. Xia, L. Li, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8482–8484.
- [409] A. Arcadi, M. Alfonsi, G. Bianchi, G. D'Anniballe, F. Marinelli, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 331–338.
- [410] V. Nair, N. Vidya, K. G. Abhilash, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2871–2873.
- [411] V. Nair, K. G. Abhilash, N. Vidya, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5857–5859.
- [412] A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, P. Rubenbauer, M. C. Blanco, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 705–708.
- [413] J. Liu, E. Muth, U. Flörke, G. Henkel, K. Merz, J. Sauvageau, E. Schwake, G. Dyker, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 456–462.
- [414] K. Mertins, I. Iovel, J. Kischel, A. Zapf, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 691–695.
- [415] S. Komiya, T. Sone, Y. Usui, M. Hirano, A. Fukuoka, *Gold Bull.* **1996**, *29*, 131–136.
- [416] C. Wei, C.-J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9584–9585.
- [417] C. Wei, C.-J. Li, *Lett. Org. Chem.* **2005**, *2*, 410–414.
- [418] Y. Luo, C.-J. Li, *Chem. Commun.* **2004**, 1930–1931.
- [419] V. K.-Y. Lo, Y. Liu, M.-K. Wong, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1529–1532.
- [420] a) Q. Xu, Y. Imamura, M. Fujiwara, Y. Souma, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1594–1598; b) Q. Xu, Y. Souma, US 6,011,171, **2000**; CAN 132:49750.
- [421] H. Koch, W. Haaf, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 311–311.
- [422] Y. Liu, F. Song, S. Guo, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11332–11333.
- [423] J.-J. Lian, P.-C. Chen, Y.-P. Lin, H.-C. Ting, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11372–11373.
- [424] D. Hildebrandt, G. Dyker, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6728–6733.
- [425] M. Shi, L.-P. Liu, J. Tang, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4043–4046.
- [426] E. Mizushima, D.-M. Cui, D. Chandra, D. Nath, T. Hayashi, M. Tanaka, *Org. Synth.* **2006**, *83*, 55–60.