

## Katalytische Hydrierung

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201608321  
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201608321**Ein wiederverwendbarer Cobaltkatalysator für die selektive Hydrierung von funktionalisierten Nitroarenen und die direkte Synthese von Iminen und Benzimidazolen aus Nitroarenen und Aldehyden**

Tobias Schwob und Rhett Kempe\*

**Abstract:** Die Nutzung von in großen Mengen verfügbaren Übergangsmetallen in Reaktionen, die bevorzugt von seltenen Edelmetallen vermittelt werden, wie beispielsweise Hydrierungen, ist eine erstrebenswerte Zielstellung in der Katalyse und eine attraktive Strategie zur Ressourcenschonung. Die Beobachtung neuer Selektivitätsmuster mit solchen preiswerten Metallkatalysatoren ist besonders ansprechend. Wir berichten hier über einen robusten und wiederverwendbaren Cobaltkatalysator, der die selektive Hydrierung von Nitroarenen in Gegenwart von hydrieranfälligen funktionellen Gruppen erlaubt, sowie über die direkte Synthese von Iminen aus Nitroarenen und Aldehyden bzw. Ketonen in Gegenwart solcher Substituenten. Weiterhin stellen wir die erste durch ein 3d-Metall vermittelte direkte Synthese von Benzimidazolen aus Nitroarenen und Aldehyden vor. Funktionelle Gruppen, die leicht hydriert werden, werden auch hier toleriert.

Hydrierungen sind von sehr großem Interesse für die chemische Industrie und die akademische Forschung.<sup>[1]</sup> Die Hydrierung von aromatischen Nitroverbindungen durch wiederverwendbare Katalysatoren ist die Methode der Wahl zur Herstellung von Anilinderivaten, einer extrem wichtigen Stoffklasse.<sup>[2]</sup> Corma und Mitarbeiter berichteten über einen Durchbruch hinsichtlich der Toleranz funktioneller Gruppen im Jahre 2006.<sup>[3]</sup> Sie nutzten Goldkatalysatoren und beobachteten eine Selektivität von über 95 % für die Hydrierung der Nitrogruppe in 3-Nitrostyrol, 4-Nitrobenzaldehyd, 4-Nitrobenzonitril und 4-Nitrobenzamid. Beller und Mitarbeiter haben kürzlich gezeigt, dass heterogene Katalysatoren, die auf in großen Mengen verfügbaren Übergangsmetallen wie Eisen<sup>[4]</sup> und Cobalt<sup>[5]</sup> (3d-Metalle) basieren, auch die hochselektive Hydrierung von Nitroarenen vermitteln können. Der Ersatz von teuren und seltenen Edelmetallen ist ein Schlüssel zu einer nachhaltigen Zukunft und trägt zum Schutz unserer Elementressourcen bei. Die Nutzung in großen Mengen verfügbarer Metalle ist besonders attraktiv, wenn neuartige Selektivitätsmuster beobachtet werden.

Wir berichten hier über einen neuen, wiederverwendbaren und robusten Cobaltkatalysator, der die selektive Hydrierung von Nitroarenen in der Gegenwart von funktionellen Gruppen wie Iod-, Olefin-, Aldehyd-, Keton- und Nitrilgruppen erlaubt. Weiterhin bedeutend ist die erste Nutzung

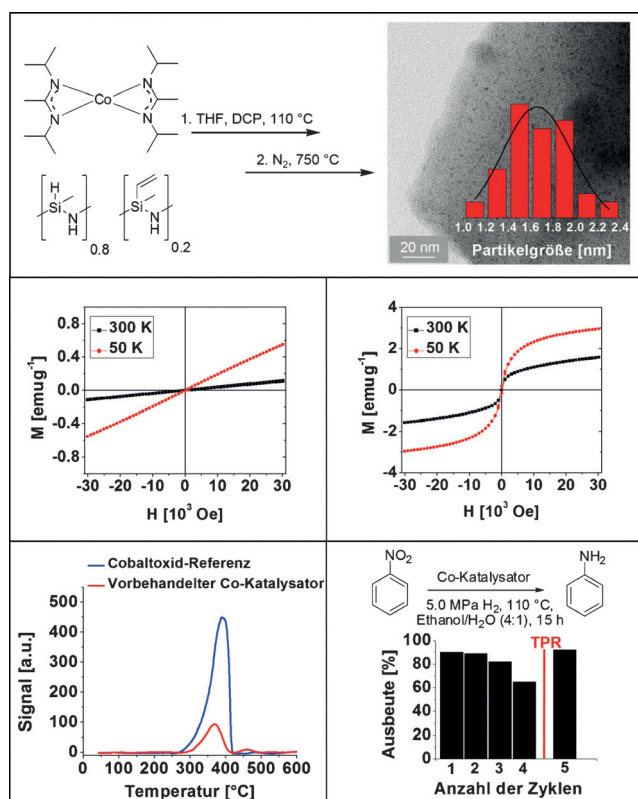
eines 3d-Metall-Katalysators für die direkte Synthese von Iminen aus Nitroarenen und Aldehyden oder Ketonen. In dieser Reaktion werden auch funktionelle Gruppen toleriert, die als sehr hydrieranfällig gelten, beispielsweise Olefine, Nitrile und Ketone. Weiterhin stellen wir die erste durch ein 3d-Metall katalysierte direkte Synthese von Benzimidazolen aus Nitroarenen und Aldehyden vor.

Imine sind eine wichtige Stoffklasse. Sie wurden intensiv als Liganden<sup>[6]</sup> und, basierend auf einer vielseitigen Reaktivität, für die Synthese von Materialien,<sup>[7]</sup> Duftstoffen, Fungiziden, Pharmazeutika und Agrochemikalien genutzt.<sup>[8]</sup> Deshalb ist die Entwicklung von neuartigen Iminsynthesen von großem Interesse.<sup>[9,10]</sup> Benzimidazole und die Entwicklung von effizienten Syntheseprotokollen solcher Verbindungen sind ähnlich bedeutend.<sup>[11]</sup> Wir haben in der Vergangenheit eine Reihe von SiCN-Metall-Nanokompositkatalysatoren (SiCN = Silicium-Kohlenstoffnitrid) beschrieben<sup>[12]</sup> und kürzlich hochaktive homogene 3d-Metall-Katalysatoren für Reaktionen vorgestellt, in denen klassischerweise teure Edelmetallkatalysatoren eingesetzt wurden.<sup>[13]</sup>

Unser neuer Cobalt-Nanokompositkatalysator wurde in zwei Schritten hergestellt. Im ersten Schritt wurden ein Amidinato-Cobaltkomplex (Abbildung 1, oben links) und ein kommerziell erhältliches Polysilazan in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und anschließend mit Dicumylperoxid (DCP) quervernetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Feststoff im konstanten Stickstoffstrom bei 750 °C pyrolysiert. Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) ergab 3.8 Gew.-% Cobalt in der pyrolysierten Probe. Der Übergang vom paramagnetischen Verhalten des quervernetzten Polysilazans (Co-Ionen) zu superparamagnetischen Eigenschaften des Cobalt-Nanokomposits wurde durch magnetische Messungen bestätigt (Abbildung 1, Mitte), die in Übereinstimmung sind mit der Gegenwart von isolierten Co<sup>2+</sup>-Ionen nach der Quervernetzung und deren Reduktion zu kleinen metallischen Nanopartikeln (NPs) während der Pyrolyse. Die Gegenwart von kleinen, homogen verteilten Metall-NPs wurde zusätzlich durch Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) verifiziert (Abbildung 1, oben rechts). Die mittlere Größe der Co-Partikel, gemessen mittels TEM, beträgt 1.7 nm. Ihre Größenverteilung ist Abbildung 1 (oben rechts) zu entnehmen. Nach dem Waschen des pyrolysierten Co-SiCN-Nanokompositmaterials mit einer wässrigen basischen Lösung wurde eine spezifische Oberfläche von 320 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Brunauer-Emmett-Teller-Modell) beobachtet (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Die Berechnung der Porengrößen ergab einen Cobaltkatalysator mit Mikro- und Mesoporen. Als nächstes wurde eine temperaturprogrammierte Re-

[\*] T. Schwob, Prof. Dr. R. Kempe  
Anorganische Chemie II – Katalysatordesign, Universität Bayreuth  
95440 Bayreuth (Deutschland)  
E-Mail: kempe@uni-bayreuth.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201608321> zu finden.



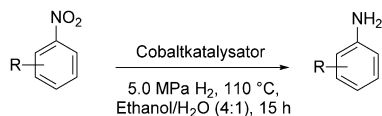
**Abbildung 1.** Oben: Synthese des neuen Cobalt-Nanokomposits. Der Bis(amidinato)-Cobalt(II)-Komplex und das kommerziell erhältliche Polysilazan HTT 1800 werden in THF gelöst, gefolgt von einer Quervernetzung mit DCP (Radikalstarter) bei 110 °C. Die Pyrolyse bei 750 °C ergibt ein amorphes Nanokomposit. Bei einer Pyrolysetemperatur von 750 °C wird das Polysilazan nicht vollständig in eine SiCN-Keramik konvertiert. Die Gegenwart von sehr kleinen Co-NPs mit einer engen Größenverteilung um einen Mittelwert von 1.7 nm wurde durch TEM verifiziert (oben rechts). Mitte: Magnetische Messungen bestätigen die Änderung vom paramagnetischen Verhalten des Grünkörpers (links) zu den superparamagnetischen Eigenschaften des pyrolysierten Nanokomposits (rechts) und belegen damit den Übergang von isolierten  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen zu metallischen Co-NPs. Unten, links: Hochtemperatur- $\text{H}_2$ -Behandlung (TPR), durchgeführt vor der Katalyse: Cobalt-Nanokomposit (rot); Cobaltoxid-Referenz (blau). Die  $\text{H}_2$ -Aufnahme zwischen 300 und 400 °C deutet eine partielle Oxidation der NPs während des Waschens an. Unten, rechts: Wiederverwendbarkeit des Cobaltkatalysators. Die Aktivität kann einfach mittels TPR wiederhergestellt werden.

duktion (TPR) des Cobaltkatalysators durchgeführt (Abbildung 1, unten links). Die Probe wurde in einer reduktiven Atmosphäre (95 %  $\text{N}_2$ , 5 %  $\text{H}_2$ ) mit 5  $\text{K min}^{-1}$  bis 550 °C inklusive einer Haltezeit von einer Stunde erhitzt. Ein Vergleich mit einer Cobaltoxid-Referenzprobe weist auf die Gegenwart von reduzierbaren Cobaltoxid-Spezies im Cobaltkatalysator hin. Das frisch hergestellte Co-SiCN-Nanokomposit zeigte kein TPR-Signal in dieser Region, was auf eine partielle Oxidation des Cobalts beim Waschprozess hinweist. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)-Daten befinden sich in Übereinstimmung mit dieser Beobachtung (Abbildung S6).

Die Hydrierung von Nitrobenzol wurde als Testreaktion zur Optimierung des Cobaltkatalysatorsystems in der Re-

duktion von Nitroaromaten und zur Demonstration der Wiederverwendbarkeit gewählt. Die folgenden Reaktionsbedingungen wurden als optimal identifiziert: 4:1 Ethanol/Wasser mit 5 MPa  $\text{H}_2$ -Druck bei 110 °C. Unser Cobaltkatalysator zeigte eine leichte Abnahme der katalytischen Aktivität bis hin zur 3. Hydrierung und einen signifikanten Einbruch im 4. Experiment (Abbildung 1, unten rechts). Auslaugungsexperimente ergaben lediglich einen Verlust von 0.05 % der Co-Gesamtmenge während der Katalyse. Erfreulicherweise kann die katalytische Aktivität mittels TPR wiederhergestellt werden (Abbildung 1, unten rechts). Diese Methode deutet auch die komplette Reduktion der oxidierten Cobaltspezies an. Der Cobaltkatalysator wurde fünf Mal reaktiviert ohne bemerkenswerte Abnahme der katalytischen Aktivität und mit nur einer geringen Zunahme der Co-Partikelgröße (Abbildung S14). Nach dem Auffinden der optimalen Reaktionsbedingungen interessierten wir uns für die Anwendungsbreite des neuen Katalysators. Halogenierte Substrate wie Chloride und Bromide wurden glatt zu den entsprechenden Anilinen konvertiert (Tabelle 1; Einträge 2–7), nur bei der Hydrierung von 1-Iod-4-nitrobenzol (Tabelle 1; Eintrag 8) wurden Spuren des dehalogenierten Produkts nachgewiesen. Weiterhin wurden verschiedene leicht zu reduzierende funktionelle Gruppen, beispielsweise Nitril-, Keto-, Aldehyd- und sogar Vinylgruppen, erfolgreich toleriert (Tabelle 1; Einträge 9–11, 14, 16). Die Toleranz gegenüber der Aldehydgruppe ist besonders interessant angesichts der mittlerweile vielen Cobaltkatalysatoren, die in der Lage sind,  $\text{C}=\text{O}$ -Bindungen zu hydrieren.<sup>[13a,14]</sup> Die Hydrierung von sterisch anspruchsvollen Nitroarenen (Tabelle 1, Einträge 12 und 13) machte eine geringe Erhöhung der Katalysatorbelastung notwendig, um hohe Umsätze unter den optimierten Bedingungen zu erhalten.

Als nächstes interessierten wir uns für katalytische Umsetzungen, welche einen Nitroaren-Hydrierschritt einschließen, und identifizierten die direkte Synthese von Iminen aus Nitroarenen und Aldehyden als interessante Anwendung. Die reduktive Verknüpfung von Nitrobenzol und Benzaldehyd wurde als Testreaktion gewählt, um die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden. Interessanterweise verläuft die Hydrierung von Benzaldehyd unter unseren Reaktionsbedingungen mit ungefähr 14 % Umsatz. Wenn Nitrobenzol hinzugegeben wird, ist keine Alkoholbildung nachweisbar (Abbildung S12). Die reduktive Verknüpfung von verschiedenen Aldehyden und Nitroarenen wurde als nächstes untersucht, um die Anwendungsbreite zu demonstrieren. Die Verwendung halogener Substrate (Tabelle 2; Einträge 1c,d, 3a–c) ergab die entsprechenden Imine mit 71–87 % isolierter Ausbeute. Die Nutzung von sterisch anspruchsvollen Aldehyden hatte keinen negativen Einfluss auf die Katalyse (Tabelle 2; Einträge 2a,b, 3e). Nitroisochinolin konnte mit Benzaldehyd zur Herstellung eines mit einem N-Heterocyclus substituierten Imins in 76 % Ausbeute verknüpft werden (Tabelle 2; Eintrag 4). Keto-, Nitril- und sogar Vinyl-Funktionen wurden toleriert und die entsprechenden Produkte konnten in 70–86 % isolierter Ausbeute erhalten werden (Tabelle 2; Einträge 3d, 5a,b, 6). Iminbildung unter Verwendung von Ketonen verläuft unter leicht drastischeren Bedingungen (Tabelle 2; Einträge 7a–c, 8a,b).

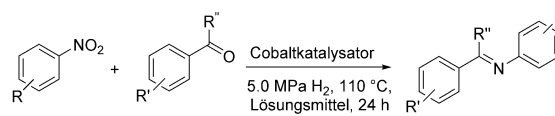
**Tabelle 1:** Chemoselektive Hydrierung von substituierten Nitroarenen – Anwendungsbreite.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Produkt	Ausb. <sup>[b]</sup> [%]
1		R = H > 99
2		92
3		96
4		> 99
5		90
6		> 99
7		> 99
8		76
9		> 99
10		82
11		> 99
12		84 <sup>[c]</sup>
13		87 <sup>[c]</sup>
14		> 99
15		91
16		> 99
17		> 99

[a] Reaktionsbedingungen: 110 °C, 5.0 MPa H<sub>2</sub>, 4.8 Mol-% Katalysator (1.4 mg Co, 0.024 mmol, 35 mg), 2 mL Ethanol, 0.5 mL H<sub>2</sub>O, 15 h.

[b] Bestimmt durch GC mit Dodecan als internem Standard. [c] 6 Mol-% Katalysator.

Schließlich untersuchten wir die direkte Synthese von Benzimidazolen aus Nitroarenen und Aldehyden. 4,5-Dimethyl-2-nitroanilin wurde mit Benzaldehyd in der Testreaktion verknüpft. Das Produkt, 5,6-Dimethyl-2-phenyl-1*H*-benzo-*[d]*imidazol, wurde in exzellenter Ausbeute unter den optimierten Bedingungen erhalten (Tabelle 3; Eintrag 1a). Die Einführung von Halogensubstituenten (Tabelle 3; Eintrag 1b) ist ähnlich gut möglich wie die eines heterocyclischen

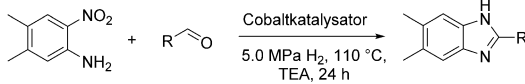
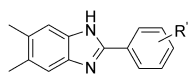
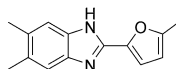
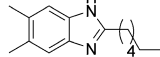
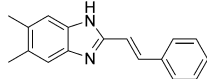
**Tabelle 2:** Selektive Synthese von substituierten Iminen – Anwendungsbreite.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Produkt	Ausb. <sup>[b]</sup> [%]
1		1a: R = H 82 1b: R = Me 74 1c: R = F 87 1d: R = Cl 81
2		2a: R <sup>1</sup> = OH, R <sup>2</sup> = OMe, R <sup>3</sup> = H 86 2b: R <sup>1</sup> = OH, R <sup>2</sup> = t-Bu, R <sup>3</sup> = t-Bu 91
3		3a: R = 3-Cl 71 3b: R = 4-Cl 82 3c: R = 4-Br 86 3d: R = 3-CN 70 3e: R = 2-Ph 74
4		76
5		5a: R <sup>1</sup> = OH, R <sup>2</sup> = t-Bu, R <sup>3</sup> = t-Bu, R <sup>4</sup> = CN, R <sup>5</sup> = H 86 5b: R <sup>1</sup> = OH, R <sup>2</sup> = t-Bu, R <sup>3</sup> = t-Bu, R <sup>4</sup> = vinyl, R <sup>5</sup> = H 82
6		79
7		7a: R <sup>1</sup> /R <sup>2</sup> = H 75 7b: R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Cl 71 7c: R <sup>1</sup> /R <sup>2</sup> = Me 78
8		8a: R <sup>1</sup> = Br, R <sup>2</sup> = H 67 8b: R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Me 72

[a] Reaktionsbedingungen: R' = H: 110 °C, 5.0 MPa H<sub>2</sub>, 1.5 mmol Nitroderivat, 3.0 mmol Aldehyd, 5.0 Mol-% Katalysator (4.4 mg Co, 0.075 mmol, 110 mg), 4 mL Triethylamin, 24 h. R' = Me: 115 °C, 5.0 MPa H<sub>2</sub>, 1.5 mmol Nitroderivat, 3.0 mmol Keton, 8.0 Mol-% Katalysator (7.0 mg Co, 0.119 mmol, 175 mg), 10 mg Amberlyst 15, Molsieb-3 Å, 4 mL Toluol, 48 h. [b] Isolierte Ausbeuten.

Aldehyds (Tabelle 3; Eintrag 2). Die reduktive Verknüpfung mit aliphatischen Aldehyden ist schwerer. Die Verwendung von *n*-Heptanal ergab trotzdem das gewünschte Produkt in 68 % Ausbeute. Benzimidazole, die funktionelle Gruppen wie eine C-C-Doppelbindung oder eine Nitrilgruppe besitzen,

Tabelle 3: Synthese von Benzimidazolen – Anwendungsbreite.<sup>[a]</sup>

	
Eintrag	Produkt
1	 1a: R' = H 91 1b: R' = 4-F 87 1c: R' = 4-OMe 81 1d: R' = 3-Cl 79 1e: R' = 4-CN 72
2	 84
3	 71
4	 68

[a] Reaktionsbedingungen: 110 °C, 5.0 MPa H<sub>2</sub>, 1.5 mmol Nitroderivat, 3.0 mmol Aldehyd, 5.0 Mol-% Katalysator (4.4 mg Co, 0.075 mmol, 110 mg), 4 mL Triethylamin, 24 h. [b] Isolierte Ausbeuten.

konnten ebenfalls hergestellt werden (Tabelle 3; Einträge 1e, 4).

Aus den durchgeführten Arbeiten lassen sich diverse Schlussfolgerungen ziehen. Unser neuer Cobalt-Nanokompositkatalysator erlaubt die selektive Hydrierung von Nitroarenen. Der Katalysator ist in einer einfachen zweistufigen Synthese zugänglich, kann an Luft gelagert werden und wird mittels H<sub>2</sub>-Behandlung bei rund 400 °C (re)aktiviert. Der Katalysator vermittelt die selektive direkte Synthese von Iminen aus Nitroarenen und Aldehyden oder Ketonen mittels Hydrierung. Zum ersten Mal werden in solchen Reaktionen funktionelle Gruppen, die leicht hydriert werden, toleriert. Auch erstmalig konnte ein 3d-Metall-Katalysator erfolgreich zur direkten Synthese von Benzimidazolen aus aromatischen Nitroverbindungen und Aldehyden eingesetzt werden. Wir erwarten eine breite Anwendbarkeit für wiederverwendbare und robuste 3d-Metall-Katalysatoren, wie hier vorgestellt, in diversen direkten reduktiven Synthesen, die erst möglich werden durch die außergewöhnliche Toleranz hydrieranfälliger funktioneller Gruppen.

## Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 840, Projekt B1) für finanzielle Unterstützung sowie Katja Dankhoff und Prof. Dr. Birgit Weber für die magnetischen Messungen und Max Männel für die XPS-Messungen.

**Stichwörter:** Cobaltkatalyse · Benzimidazole · Hydrierungen · Imine · Nitroarene

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15175–15179  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15400–15404

- [1] *Catalysis from A to Z*, 2nd ed. (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Hermann, R. Schlögl, C. H. Wong), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [2] H.-U. Blaser, H. Steiner, M. Studer, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 210–221.
- [3] a) A. Corma, P. Serna, P. Concepcion, J. J. Calvino, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8748–8753; b) A. Corma, P. Serna, *Science* **2006**, *313*, 332–334.
- [4] a) R. V. Jagadeesh, A.-E. Surkus, H. Junge, M.-M. Pohl, J. Radnik, J. Rabeah, H. Huan, V. Schunemann, A. Brückner, M. Beller, *Science* **2013**, *342*, 1073–1076; b) R. V. Jagadeesh, T. Stemmler, A.-E. Surkus, H. Junge, K. Junge, M. Beller, *Nat. Protoc.* **2015**, *10*, 548–557; für ein kürzlich erschienenen Beispiel einer Reduktion mit Hydrazin, siehe: c) Y. Li, Y.-X. Zhou, X. Ma, H.-L. Jiang, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 4199–4202.
- [5] a) F. A. Westerhaus, R. V. Jagadeesh, G. Wienhofer, M.-M. Pohl, J. Radnik, A.-E. Surkus, J. Rabeah, K. Junge, H. Junge, M. Nielsen, A. Brückner, M. Beller, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 537–543; b) R. V. Jagadeesh, T. Stemmler, A.-E. Surkus, M. Bauer, M.-M. Pohl, J. Radnik, K. Junge, H. Junge, A. Brückner, M. Beller, *Nat. Protoc.* **2015**, *10*, 916–926; für weitere Beispiele hochselektiver Co-basierter Katalysatoren für die Hydrierung von Nitroarenen, siehe: c) Z. Wei, J. Wang, S. Mao, D. Su, H. Jin, Y. Wang, F. Xu, H. Li, Y. Wang, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4783–4789; d) L. Liu, P. Concepción, A. Corma, *J. Catal.* **2016**, *340*, 1–9; e) B. Chen, F. Li, Z. Huang, G. Yuan, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1132–1138.
- [6] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–315.
- [7] A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665–1688.
- [8] D. J. Hadjipavlou-Litina, A. A. Geronikaki, *Drug Des. Discovery* **1998**, *15*, 199–206.
- [9] Für ausgewählte Beispiele katalytischer Iminsynthesen, siehe: (Oxidation von Aminen) a) H. Yuan, W.-J. Yoo, H. Miyamura, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13970–13973; b) T. Sonobe, K. Oisaki, M. Kanai, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3249–3255; (Selbstkondensation primärer Amine mittels Oxidation) c) B. Chen, L. Wang, S. Gao, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5851–5876; d) B. Chen, L. Wang, W. Dai, S. Shang, Y. Lv, S. Gao, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2788–2794; e) F. Su, S. C. Mathew, L. Mohlmann, M. Antonietti, X. Wang, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 657–660; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 683–686; (oxidative Verknüpfung von Alkoholen und Aminen) f) M. Tamura, K. Tomishige, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 864–867; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 878–881; (akzeptorlose dehydrierende Verknüpfung von Alkoholen und Aminen) g) A. Mukherjee, A. Nerush, G. Leitun, L. J. W. Shimon, Y. Ben David, N. A. Espinosa Jalapa, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4298–4301; h) M. Mastalir, M. Glatz, N. Gorgas, B. Stoger, E. Pittenauer, G. Allmaier, L. Veiros, K. Kirchner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12316–12320; i) J. Bain, P. Cho, A. Voutchkova-Kostal, *Green Chem.* **2015**, *17*, 2271–2280; j) S. Ruch, T. Irrgang, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13279–13285; k) B. Gnanaprakasam, J. Zhang, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1468–1471; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1510–15131.
- [10] Für ausgewählte Beispiele der reduktiven Synthese von Iminen aus Nitroarenen und Aldehyden, siehe: a) Y.-Z. Chen, Y.-X. Zhou, H. Wang, J. Lu, T. Uchida, Q. Xu, S.-H. Yu, H.-L. Jiang, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2062–2069; b) F. G. Cirujano, A. Leyva-Pérez, A. Corma, F. X. Lladrós i Xamena, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 538–549; c) L. L. Santos, P. Serna, A. Corma, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8196–8203; d) Y. Zheng, K. Ma, H. Li, J. Li, J. He, X. Sun, R. Li, J. Ma, *Catal. Lett.* **2009**, *128*, 465–474.
- [11] Ausgewählte Beispiele aktueller Publikationen zur katalytischen Synthese von Benzimidazolen: a) D. Mahesh, P. Sadhu, T. Punniyamurthy, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3227–3234; b) C. Xu, Z.-Q. Xiao, H.-M. Li, X. Han, Z.-Q. Wang, W.-J. Fu, B.-M. Ji, X.-Q. Hao, M.-P. Song, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 7427–7432; c) C.



- Chaudhari, S. H. Siddiki, K.-i. Shimizu, *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 4885–4888; d) Z. Sun, G. Bottari, K. Barta, *Green Chem.* **2015**, 17, 5172–5181; e) T. Hille, T. Irrgang, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5569–5572; f) N. T. Jui, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11624–11627; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 11838–11841; g) K. Bahrami, M. M. Khodaei, A. Nejati, *Green Chem.* **2010**, 12, 1237–1241; h) T. B. Nguyen, L. Ermolenko, A. Al-Mourabit, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 118–121.
- [12] a) D. Forberg, T. Schwob, M. Zaheer, M. Friedrich, N. Miyajima, R. Kempe, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 13201; b) S. Sachau, M. Zaheer, A. Lale, M. Friedrich, C. Denner, U. B. Demirci, S. Bernard, G. Motz, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 15508–15512; c) G. Hahn, J.-K. Ewert, C. Denner, D. Tilgner, R. Kempe, *ChemCatChem* **2016**, 8, 2461–2465; d) J.-K. Ewert, D. Weingarth, C. Denner, M. Friedrich, M. Zeiger, A. Schreiber, N. Jäckel, V. Presser, R. Kempe, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 18906–18912; e) M. Zaheer, J. Hermannsdörfer, W. P. Kretschmer, G. Motz, R. Kempe, *ChemCatChem* **2014**, 6, 91–95; f) D. Forberg, J. Obenauf, M. Friedrich, S.-M. Hühne, W. Mader, G. Motz, R. Kempe, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 4188–4192; g) M. Zaheer, T. Schmalz, G. Motz, R. Kempe, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5102–5116.
- [13] a) S. Rösler, J. Obenauf, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 7998–8001; b) S. Rösler, M. Ertl, T. Irrgang, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15046–15050; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 15260–15264; c) F. Kallmeier, T. Irrgang, T. Dietel, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11806–11809; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 11984–11989; d) N. Deibl, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 10786–10789.
- [14] Ausgewählte Beispiele für homogene Katalysatoren: a) D. Sri-mani, A. Mukherjee, A. F. G. Goldberg, G. Leitius, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, Y. Ben David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 12357–12360; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 12534–12537; b) T. J. Korstanje, J. I. van der Vlugt, C. J. Elsevier, B. de Bruin, *Science* **2015**, 350, 298–302; c) D. Gärtner, A. Welther, B. R. Rad, R. Wolf, A. Jacobi von Wangelin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3722–3726; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3796–3800; d) G. Zhang, K. V. Vasudevan, B. L. Scott, S. K. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8668–8681; e) G. Zhang, B. L. Scott, S. K. Hanson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12102–12106; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 12268–12272; Ausgewählte Beispiele heterogener Katalysatoren: f) F. Chen, C. Topf, J. Radnik, C. Kreyenschulte, H. Lund, M. Schneider, A.-E. Surkus, L. He, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8781–8788; g) C. Ando, H. Kurokawa, H. Miura, *Appl. Catal. A* **1999**, 185, L181–L183; h) Y. Nitta, K. Ueno, T. Imanaka, *Appl. Catal.* **1989**, 56, 9–22.

Eingegangen am 25. August 2016

Online veröffentlicht am 31. Oktober 2016