

## Ein Eldorado für die homogene Katalyse?

Gerald Dyker\*

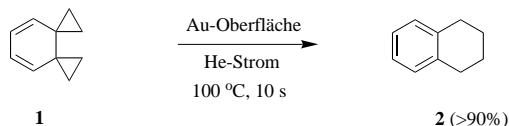
*Nach Golde drängt, am Golde hängt doch alles.*

Goethe: Faust I<sup>[1]</sup>

Gold ist von jeher der Inbegriff von etwas äußerst Wertvollem und übt offenbar eine tief in der Kulturgeschichte der Menschheit verwurzelte Faszination aus. Bekanntlich war das Bestreben, Gold künstlich herzustellen, über einen langen Zeitraum bedeutend für die Entwicklung der Chemie.<sup>[2]</sup> In der Katalysatorforschung führt Gold bislang ein Schattendasein, was vielleicht an der vorgefassten Meinung liegt, Gold sei teuer und inert.

In der Tat ist Gold das edelste Metall und galt vor allem bei Umsetzungen mit Nichtmetallen wie Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff lange Zeit als außerordentlich reaktionsträge.<sup>[3]</sup> Durch Erfolge in der heterogenen Katalyse, die auch von wirtschaftlicher Bedeutung sind, hat sich diese Einschätzung grundlegend geändert.<sup>[4a]</sup> Tetrachlorogoldsäure auf Aktivkohle ist der derzeit beste Katalysator für die Hydrochlorierung von Ethin und Goldcluster mit 2–5 nm Durchmesser auf Eisenoxid sind bei der Oxidation von Kohlenmonoxid von höchster Aktivität.<sup>[4b]</sup> Weitere Anwendungsmöglichkeiten im umweltrelevanten Bereich sind die oxidative Zersetzung halogener Kohlenwasserstoffe und die Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser.<sup>[4c,d,5]</sup>

Überraschenderweise kann Gold auch Gerüstumlagerungen von Kohlenwasserstoffen katalysieren: So gelingt die Isomerisierung von 2,2-Dimethylbutan zu *n*-Hexan nach Schmid mit Hilfe von Au<sub>35</sub>-Clustern auf Titandioxid,<sup>[4c,6]</sup> und die Aromatisierung des Dispirocyclusses **1** zu Tetrahydronaphthalin **2** erfolgt nach de Meijere et al. in einem Reaktor mit Goldoberfläche bei 100 °C in wenigen Sekunden (Schema 1).<sup>[7]</sup>



Schema 1. Gold-katalysierte Gerüstumlagerung eines gespannten Kohlenwasserstoffs.

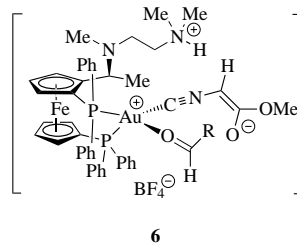
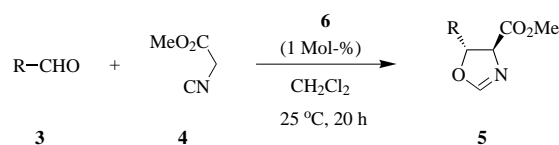
[\*] Prof. Dr. G. Dyker

Fachbereich 6, Organische/Metallorganische Chemie  
Gerhard-Mercator-Universität Duisburg  
Lotharstraße 1, 47048 Duisburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 203-379-4192  
E-mail: dyker@uni-duisburg.de

Im Bereich der homogenen Katalyse sind bisher einige wenige Gold-katalysierte Prozesse bekannt, die sich aber durch eine äußerst geringe benötigte Menge an Goldsalzen auszeichnen. Bei entsprechend hoher katalytischer Aktivität relativiert sich somit auch der höhere Preis für Goldsalze im Vergleich zu dem entsprechender Palladium- und Rutheniumverbindungen.

Die neuen Goldchlorid-katalysierten C-C und C-O-Verknüpfungen von Hashmi et al.<sup>[8]</sup> geben Anlass, den aktuellen Stand<sup>[9]</sup> der homogenen Katalyse mit Goldsalzen zusammenzufassen und Entwicklungsmöglichkeiten aufzuzeigen.

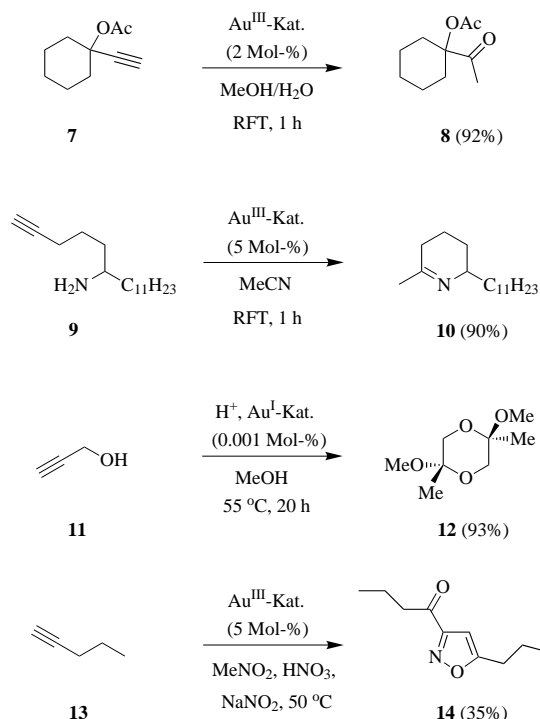
Einen ersten Markstein der Goldkatalyse setzten Ito und Hayashi, als sie 1986 eine asymmetrische Aldolreaktion einführten.<sup>[10]</sup> Aldehyde **3** werden dabei mit Isocyanessigsäureester **4** zu Oxazolin **5** umgesetzt (Schema 2). Der aktive



Schema 2. Synthese von Oxazolin durch Gold-katalysierte asymmetrische Aldol-Reaktion.

Katalysator ist ein Ferrocenylphosphan-Gold(I)-Komplex (Struktur **6** skizziert den Komplex mit koordinativ gebundenen Reaktanten). Bei dieser Umsetzung werden in der Regel nahezu quantitative Ausbeuten und sowohl Diastereo- als auch Enantioselektivitäten von größer 90 % zugunsten des 4*S*,5*R*-konfigurierten *trans*-Produktes **5** erreicht. Als Anwendungsbeispiel ermöglichte diese Methode eine zweistufige Synthese der natürlich vorkommenden Aminosäure *threo*-3-Hydroxylysins aus 4-Phthalimidylbutanal als Aldehydkomponente **3**.<sup>[10d]</sup>

Auch bei der Aktivierung von Alkinen für einen nucleophilen Angriff erweisen sich Goldsalze als weiche, ausgesprochen carbophile Lewis-Säuren, wie die Beispiele in Schema 3 belegen.<sup>[11]</sup> Nach Utimoto und Fukuda wird sowohl die

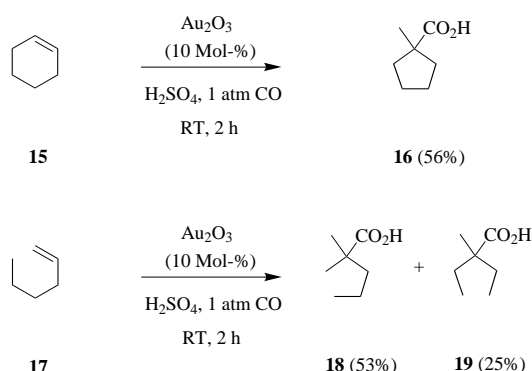


Schema 3. Gold-katalysierte Additionen an Alkinen. RFT = Rückflusstemperatur. Ac = Acetyl.

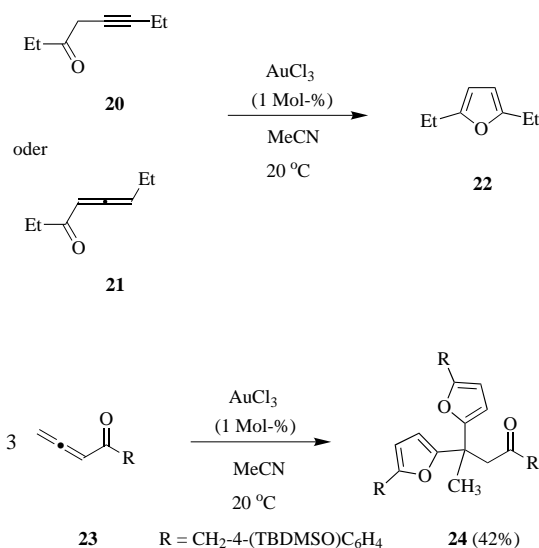
Addition von Wasser als auch von Aminen an Alkine durch Gold(III)-Salze, insbesondere Natriumtetrachloroaurat, katalysiert; Ketone wie **8** und Imine wie das Ameisengift **10** werden als Produkte mit hervorragender Ausbeute erhalten.<sup>[11a-e]</sup> Bei der Cyclisierung zum 1,4-Dioxan **12** nach Teles et al. beeindruckt die kurze Reaktionszeit bei äußerst geringer Katalysatormenge, in diesem Fall Methyl(triphenylphosphan)gold(I).<sup>[11d,e]</sup> Im Falle der Isoxazol-Synthese nach Gasparrini et al. katalysieren Goldsalze die Addition von HNO<sub>3</sub> an Alkine, wobei unter den oxidativen Reaktionsbedingungen Nitriloxide gebildet werden, die eine Cycloaddition zu den Endprodukten wie **14** eingehen.<sup>[11f]</sup>

Bei der Gold-katalysierten Carbonylierung von Olefinen nach Xu et al. werden Gold(I)-Carbonyle als aktive Katalysatoren angenommen; diese Reaktion verläuft in konzentrierter Schwefelsäure bei 1 atm CO-Druck bereits bei Raumtemperatur und führt nach säurekatalysierter Gerüstumlagerung zu tertiären Carbonsäuren wie **16**, **18** und **19** (Schema 4).<sup>[12]</sup>

Hashmi et al. berichten in einer neueren Publikation, dass sich Propargylketone wie **20** und Allenylketone wie **21** katalysiert durch Gold(III)-chlorid zu Furanen wie **22** cyclisieren lassen (Schema 5).<sup>[8]</sup> Dieser Reaktionstyp wurde bereits als Silber(I)-katalysierter Prozess von Marshall et al. beschrieben (typische Reaktionsbedingungen: 20 % Katalysator und mehrere Stunden Reaktionszeit).<sup>[13]</sup> Goldsalze sind aber offenbar die wesentlich aktiveren Katalysatoren, was durch die quantitative Ausbeute nach wenigen Minuten bei



Schema 4. Gold-katalysierte Carbonylierung von Alkenen.

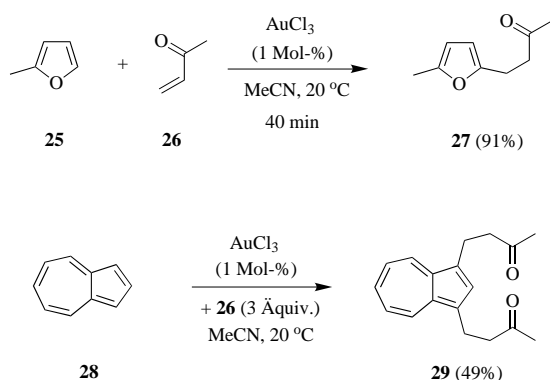


Schema 5. Neue Gold-katalysierte C-C- und C-O-Verknüpfungsreaktionen nach Hashmi et al. TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

Raumtemperatur und lediglich 1 % Katalysatoranteil belegt wird.

Von besonderem Interesse ist auch die Beobachtung, dass in speziellen Fällen Dominoprodukte wie **24** gebildet werden: Nach der Furanbildung kann bei unsubstituierter 5-Position offenbar eine zweifache Michael-artige Addition dieser Zwischenprodukte an verbliebenes Ausgangsmaterial **23** erfolgen.

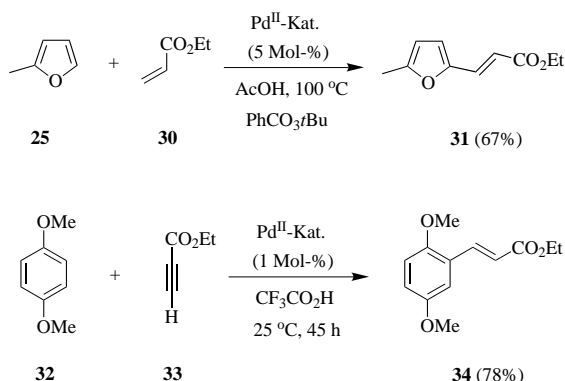
Erste orientierende Versuche zu Perspektiven und Grenzen solcher Additionen in Gegenwart von Goldsalzen bestätigen auch die Anwendbarkeit auf die Funktionalisierung anderer elektronenreicher Arene (Schema 6): Neben Furanen sind Azulen **28** und Di- und Trialkoxybenzole als Nucleophile zur Umsetzung mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen geeignet.<sup>[14]</sup> So reagiert 2-Methylfuran **25** an der reaktiven 5-Position mit Methylvinylketon **26** zum Additionsprodukt **27**, und bei Azulen **28** tritt sogar eine Mehrfachalkylierung zu **29** ein. Im Unterschied zur Katalyse dieser Reaktionen mit Salzsäure und anderen Protonen- und Lewis-Säuren<sup>[15]</sup> gewährleistet Gold(III)-chlorid in Acetonitril hinreichend schonende Reaktionsbedingungen, so dass die insbesondere bei Furanen sonst typischen Zersetzungs- und Polymerisationsreaktionen ausbleiben. Beim derzeitigen Stand der Unter-



Schema 6. Michael-artige Additionen elektronreicher Arene an Methylvinylketon.

suchungen ist davon auszugehen, dass das saure Hydrat des Gold(III)-chlorids oder Tetrachlorogoldsäure als protische Katalysatoren fungieren.<sup>[14]</sup>

Zu ähnlichen Produkten führen Reaktionssequenzen aus elektrophiler Metallierung elektronreicher Arene und anschließender C-C-Verknüpfung durch Carbometallierung, die bisher eine Domäne der Palladiumkatalyse waren (Schema 7).<sup>[16, 17]</sup> Wie die Kupplungsreaktion von 2-Methylfuran **25** mit dem Acrylat **30** nach Tsuji zeigt,<sup>[18]</sup> wird wegen der



Schema 7. Palladium-katalysierte C-C-Verknüpfungsreaktionen durch C-H-Aktivierung an elektronreichen Arenen.

ausgeprägten Neigung von Alkylpalladium-Zwischenstufen zur  $\beta$ -H-Eliminierung das ungesättigte Produkt **31** erhalten; die damit in der Regel verbundene Reduktion des aktiven Palladium(II)-Katalysators macht den Zusatz eines Oxidationsmittels wie eines Persäureesters erforderlich. Erst kürzlich berichteten Fujiwara et al.,<sup>[19]</sup> dass entsprechende Kupplungsreaktionen mit Alkinen wie **33** in Trifluoressigsäure als Lösungsmittel bereits bei Raumtemperatur mit Reaktionszeiten im Stundenbereich ablaufen.

Ob auch Goldsalze elektronreiche Arene unter C-H-Aktivierung metallieren können, müssen detaillierte Reaktivitätsuntersuchungen zeigen. Nachgewiesen ist schon jetzt eine bereits unter moderaten Bedingungen beachtliche katalytische

Aktivität der Goldsalze, die eine fulminante Entwicklung der Goldkatalyse mit zahlreichen neuen Anwendungsmöglichkeiten erwarten lässt.

- [1] Eine Aufforderung an die Katalysatorforschung aus Faust II: *Man greife nun nach ... Gold, dem Greifenden ist meist Fortuna hold.*
- [2] a) O. Krätz, *7000 Jahre Chemie*, Nikol Verlagsgesellschaft, Hamburg, **1999**; b) H. Schmidbaur, *Naturwiss. Rundsch.* **1995**, *48*, 443–451; c) A. Grohmann, H. Schmidbaur, *Organogold Chemistry in: Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1994**, S. 1–56; d) „Gold: Organometallic Chemistry“: H. Schmidbaur in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, **1994**, S. 1226–1234; e) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391–401; f) *Gold – Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, New York, **1999**.
- [3] L. Jaenicke, *Chem. Unserer Zeit* **1995**, *29*, 272–273.
- [4] a) J. Schwank, *Gold Bull.* **1985**, *18*, 2–10; b) D. Thompson, *Gold Bull.* **1998**, *31*, 111–118; c) D. Thompson, *Gold Bull.* **1999**, *32*, 12–19; d) G. C. Bond, D. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, *41*, 319–388.
- [5] a) T. Aida, R. Higuchi, H. Niiyama, *Chem. Lett.* **1990**, 2247–2250; b) T. M. Salama, T. Shido, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2749–2750.
- [6] G. Schmid, *Progress in the Science and Technology of Gold*, Hanau, **1996**, siehe G. Schmid, *Gold Bull.* **1996**, *29*, 105.
- [7] L.-U. Meyer, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 497–500.
- [8] A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2382–2385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2285–2288.
- [9] Der Vollständigkeit halber seien zwei weitere Gold(I)-katalysierte Prozesse erwähnt; a) Diborierung von Vinylarenen: 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; b) dehydrogenative Dimerisierung von Trialkylzinn-Verbindungen: H. Ito, T. Yajima, J. Tateiwa, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7807–7810.
- [10] a) Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405–6406; b) T. Hayashi, M. Sawamura, Y. Ito, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1999–2012; c) A. Togni, S. D. Pastor, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1649–1664; d) P. F. Hughes, S. H. Smith, J. T. Olson, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5799–5802.
- [11] a) Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729–3731; b) Y. Fukuda, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2013–2015; c) Y. Fukuda, K. Utimoto, *Synthesis* **1991**, 975–978; d) J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475–1478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415–1418; e) J. H. Teles, M. Schulz (BASF AG), WO-A 97/21648, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, *127*, 121499u]; f) F. Gasparini, M. Giovannoli, D. Misiti, G. Natile, G. Palmieri, L. Maresca, *J. Org. Chem.* **1993**, *115*, 4401–4402.
- [12] Q. Xu, Y. Imamura, M. Fujiwara, Y. Souma, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1594–1598.
- [13] J. A. Marshall, G. S. Bartley, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7169–7171.
- [14] A. S. K. Hashmi, G. Dyker, E. Muth, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] a) K. Alder, C.-H. Schmidt, *Chem. Ber.* **1943**, *76*, 183–205; b) M. Cattalini, S. Cossu, F. Fabris, O. De Lucchi, *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 637–647; c) M. Yamaguchi, M. Shirota, T. Watanabe, *Heterocycles* **1990**, *31*, 1699–1704; d) C. Rogers, B. A. Keay, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 611–622.
- [16] G. Dyker, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1808–1822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1698–1712.
- [17] Die Addition von Carbonyl-funktionalisierten Aromaten an elektronreiche Alkene und Alkine gelingt Ruthenium-katalysiert (Murai-Reaktion): S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature* **1993**, *366*, 529–531.
- [18] J. Tsuji, H. Nagashima, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2699–2702.
- [19] C. Jia, D. Piao, J. Oyamada, W. Lu, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Science* **2000**, *287*, 1992–1995.