

Konjugierte Linolsäuren

DOI: 10.1002/ange.200501852

Direkte Umsetzung von Linolsäure an Silber-Katalysatoren in Gegenwart von H_2 : ein ungewöhnlicher Weg zu konjugierten Linolsäuren

Markus Kreich und Peter Claus*

Professor Gerhard Zimmermann
zum 75. Geburtstag gewidmet

Gegen Ende der achtziger Jahre wurden während der Suche nach antikarzinogenen Substanzen Isomere der Linolsäure in Rindfleisch und Milchprodukten entdeckt, die sich als potenzielle Mutagen-Inhibitoren erwiesen.^[1,2] Aufgrund der in diesen Isomeren vorliegenden konjugierten Doppelbindung wurden sie CLAs (conjugated linoleic acids) genannt. Durch Zugabe von CLAs zu Nahrungsmitteln werden diese so zu funktionellen Lebensmitteln (functional food) modifiziert, dass sie spezifische gesundheitliche Vorteile mit sich bringen.^[3] Funktionelle Lebensmittel stehen schon seit 2000 Jahren im Mittelpunkt der traditionellen chinesischen Medizin, allerdings steigt erst seit dem Nachweis der physiologischen Eigenschaften der CLAs auf den Organismus die Zahl der Forschungsarbeiten an, wobei die meisten aus dem Gebiet der Lebensmittelchemie stammen und auch im Europäischen Rahmenprogramm verankert sind.^[4,5] Diese Arbeiten zeigten, dass CLAs eine Vielzahl von positiven Eigenschaften aufweisen. Dabei sind neben den antikarzinogenen und antioxidativen Eigenschaften auch die Beeinflussung des Körperfett- und Muskelgehaltes und die antiarte-

riosklerotischen Eigenschaften zu nennen. Nach dem letzten Stand der Untersuchungen sind diese Eigenschaften vor allem dem 9-*cis*,11-*trans*- und dem 10-*trans*,12-*cis*-Isomer zuzuordnen.^[6–10] Die Einflüsse der anderen CLA-Isomere auf diese Eigenschaften sind weitgehend unbekannt.

Die gängigste und auch industriell genutzte Art der CLA-Synthese ist die alkalische Isomerisierung, bei der Linolsäure oder ihre Alkylester mit Alkalilaugen oder Kaliumalkanolaten zu CLAs umgesetzt werden.^[11] Dabei ist eine anschließende Neutralisierung mit Säure, im Regelfall Phosphorsäure, vonnöten. Sowohl die Alkalilaugen, die verwendeten Lösungsmittel (wie DMSO oder Propylenglycol) als auch Phosphorsäure haben in ökologischer und ökonomischer Hinsicht Nachteile. Aus der Biochemie ist die CLA-Synthese durch Enzyme bekannt,^[12] wie sie auch in der Natur im Pansen von Rindern mittels *Butyrivibrio fibrisolvens* geschieht.^[13,14] Für die Isomerisierung von Sojabohnenöl wurden auch homogene Katalysatoren wie $[RhCl(C_8H_{14})_2]_2$ und $[RhCl(PPh_3)_3]$ angewendet.^[15]

Im Bereich der heterogenen Katalyse, durch welche die problembehaftete Abtrennung des Katalysators umgangen werden kann, finden sich dagegen nur sehr wenige Arbeiten, die sich mit der CLA-Synthese beschäftigen. Dies liegt zum einen daran, dass die CLAs erst wegen der Untersuchungen in der pharmazeutischen Forschung der letzten Jahre interessant geworden sind; zum anderen liegt es an der Komplexität der direkten CLA-Synthese. Es ist relativ einfach, einen Katalysator zu finden, der Linolsäure auf direktem Wege zur Stearinsäure hydriert. Viel schwieriger dagegen gestaltet sich die Suche nach einem heterogenen Katalysator, der die Isomerisierung zu den physiologisch bedeutsamen 9-*cis*,11-*trans*- und 10-*trans*,12-*cis*-CLA-Isomeren begünstigt (Schema 1).

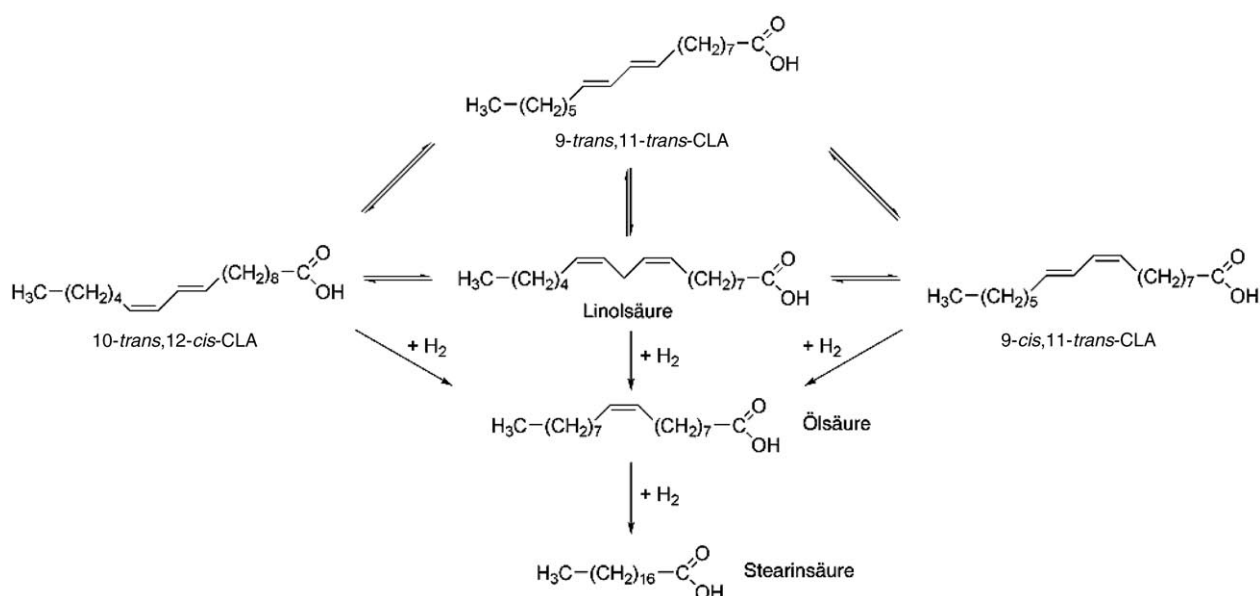
Bei in der Literatur beschriebenen Experimenten mit heterogenen Ruthenium-Katalysatoren auf der Basis von Al_2O_3 - und Kohlenstoff-Trägern wurde der Katalysator zuerst mit Wasserstoff vorbelegt, die Umsetzung von Linolsäure zu CLAs musste anschließend unter Stickstoff stattfinden.^[16] Diese zweiteilige Reaktionsführung ist aufgrund der Katalysatoreigenschaften und der mit der gewünschten Isomerisierung konkurrierenden Folgereaktionen notwendig, damit überhaupt CLAs gebildet werden. Zum einen zeigen sich die für Ruthenium-Katalysatoren bekannten sehr guten Hydrierereigenschaften darin, dass bei Durchführung der Reaktion unter Wasserstoff die Linolsäure vollständig und sehr rasch über Ölsäure zur Stearinsäure hydriert wird. Zum anderen ist für die Isomerisierung von Linolsäure zu CLAs offensichtlich die Gegenwart einer nur geringen Menge von Wasserstoff erforderlich. Wir wandeln also auf einem schmalen Grat zwischen hoher Katalysatoraktivität, aber unter Bildung unerwünschter Hydrierprodukte (Ölsäure, Stearinsäure), und erhöhter Selektivität zu den CLAs, die durch die Oberflächenkonzentration von Wasserstoff auf dem Katalysator gesteuert wird.

Auch wenn wir anfangs mit Ruthenium-Katalysatoren (Ru/C, Ru/ Al_2O_3) in Übereinstimmung mit Literaturbefunden^[16] gute Ergebnisse erzielen konnten, war die Art der zweiteiligen Reaktionsführung (chemisorptive Vorbelegung des Ru-Katalysators mit Wasserstoff, anschließendes Inertisieren und Durchführung der chemischen Reaktion im Semi-

[*] Dipl.-Ing. M. Kreich, Prof. Dr. P. Claus
Ernst-Berl-Institut/Technische Chemie II
Technische Universität Darmstadt
64287 Darmstadt (Deutschland)
Fax: (+49) 6151-16-4788
E-mail: claus@ct.chemie.tu-darmstadt.de



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 1. Reaktionsnetzwerk der Hydrierung/Isomerisierung von Linolsäure.

Batch-Betrieb unter N_2) ein steter Kritikpunkt in unseren Überlegungen. Eine Verwendung von anderen, üblichen Katalysatormetallen (z. B. Ni) versprach zunächst keine Verbesserung, was in der Literatur auch schon ausreichend diskutiert wurde.^[16c]

Wir beschreiben hier einen völlig neuen Weg der CLA-Synthese, die hochselektiv mit heterogenen Silber-Katalysatoren und in permanenter Gegenwart von Wasserstoff gelingt. Nach der Literatur ist Silber das Metall mit der niedrigsten Wasserstoff-Bindungsenergie; experimentelle Befunde und DFT-Rechnungen, beide allerdings für Ag-Einkristalle, sprechen für eine schwache Bindung von Wasserstoff an Ag.^[17,18] Zudem zeigen unsere Arbeiten auf dem Gebiet der Selektivhydrierung mehrfach ungesättigter organischer Verbindungen, dass an Silber die C=C-Hydrieraktivität stark vermindert ist^[19] und damit genau diejenige Voraussetzung erfüllt wird, die entsprechend dem Reaktionsnetzwerk eine Unterdrückung der parallelen und/oder konsekutiven Hydrierungen zu Ölsäure und Stearinsäure fordert. Bei Isome-

risierungsversuchen mit Silber-Katalysatoren analog zu Ruthenium-Katalysatoren, d. h. Reaktionsführung unter Stickstoff nach Präaktivierung des Katalysators mit Wasserstoff, konnten wir erwartungsgemäß keine Umsätze beobachten. Da der Erfolg der Reaktion aber wie oben erwähnt von der Wasserstoff-Oberflächenkonzentration abhängt, lag es nahe, bei einem Metall wie Silber mit schwacher Wasserstoff-Chemisorption die Reaktionsführung zu ändern und die Umsetzung von Linolsäure im Semi-Batch-Betrieb unter Wasserstoff durchzuführen. Die Präaktivierung des Katalysators mit Wasserstoff wie bei den Ru-Katalysatoren wurde zunächst beibehalten.

Dabei erzielten wir überraschend gute Ergebnisse im Hinblick auf die direkte CLA-Synthese (Tabelle 1). Trotz der simplen Reaktionsführung unter Wasserstoff erhielten wir über Ag/SiO₂ beim Einsatz verschiedener Kornfraktionen nach 90 min hohe Linolsäure-Umsätze von durchschnittlich 90 %. Die Selektivität zu den CLAs erreichte bei diesen Experimenten Werte zwischen 60 und 67 %, was zugleich zeigt,

Tabelle 1: Katalytische Eigenschaften von Ag/SiO₂ bei der Umsetzung von Linolsäure.^[a]

Reaktionsbedingungen	X_{LS} [%]	$S_{9\text{-cis},11\text{-trans}}$ [%]	$S_{10\text{-trans},12\text{-cis}}$ [%]	$S_{9\text{-trans},11\text{-trans}}$ [%]	$S_{\text{Hydr.}}$ ^[e] [%]	S_{NP} ^[f] [%]	Σ_{CLA} ^[g] [%]	CLA/Hydr.
Variation der Katalysatorpartikelgröße: ^[b]								
< 63 μm	90	15	13	32	19	21	60	3.2
63–200 μm	91	20	14	33	17	16	67	3.9
200–500 μm	86	20	14	33	20	13	67	3.4
Variation der Temperatur: ^[c]								
383 K	35	25	19	15	31	10	59	1.9
398 K	44	29	19	13	33	6	61	1.8
438 K	69	35	26	20	12	7	81	6.8
Variation des Substrat/Katalysator-Massenverhältnisses: ^[d]								
2	16	7	7	14	61	11	28	0.5
0.5	38	29	20	24	27	–	73	2.7
0.24	86	20	13	32	19	16	65	3.4

[a] $t = 90$ min; X_{LS} Umsatz, S , Selektivität. [b] $T = 438$ K, $m_{\text{Kat}} = 0.8$ g. [c] $m_{\text{Kat}} = 0.8$ g, $d_{\text{Kat}} = 200\text{--}500$ μm . [d] $T = 438$ K, $d_{\text{Kat}} = 200\text{--}500$ μm . [e] Selektivität zu Hydrierprodukten (Ölsäure + Stearinsäure). [f] nichtidentifizierte Produkte. [g] Summe CLA.

dass die Katalysatorpartikelgröße keinen merklichen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften hat. Für den untersuchten Bereich von $\leq 500 \mu\text{m}$ liegt somit kein Hinweis auf eine Stofftransportlimitierung vor. Bei hohen Umsätzen wurde bevorzugt das 9-*trans*,11-*trans*-Isomer gebildet. Der Linolsäure-Umsatz nahm mit der Reaktionstemperatur zu, wobei die physiologisch bedeutsamen 9-*cis*,11-*trans*- und 10-*trans*,12-*cis*-Isomere der CLAs stets den Hauptteil der Produkte ausmachten. Außerdem wurde beobachtet, dass mit sinkendem Substrat/Katalysator-Massenverhältnis die Selektivität zu den Hydrierprodukten Ölsäure und Stearinsäure stetig abnahm. Daraus resultiert eine im Hinblick auf den praktischen Nutzen wünschenswerte Zunahme des Verhältnisses Isomerisierung/Hydrierung. Aus den Selektivitäts-/Umsatz-Daten berechnen sich in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen CLA-Ausbeuten von bis zu 60 %. Zusätzlich wurde die Linolsäure-Umsetzung ohne vorherigen Kontakt des Ag-Katalysators mit Wasserstoff durchgeführt; dieser erfolgte erst zu Beginn der Reaktion durch Umschalten von Inertgas auf H_2 . Diese Experimente lieferten die gleichen Umsatzgrade und Selektivitäten wie diejenigen mit Präaktivierung.

Um die in Gegenwart von Wasserstoff unterschiedliche Wirkung des Ru-Katalysators (Hydrierung zu Stearin- und Ölsäure) und des Ag-Katalysators (Isomerisierung zu 9-*cis*,11-*trans*- und 10-*trans*,12-*cis*-CLA) zu verstehen, wurden adsorptionskalorimetrische Experimente mit diesen Katalysatoren durchgeführt. Wie anhand von Abbildung 1a zu er-

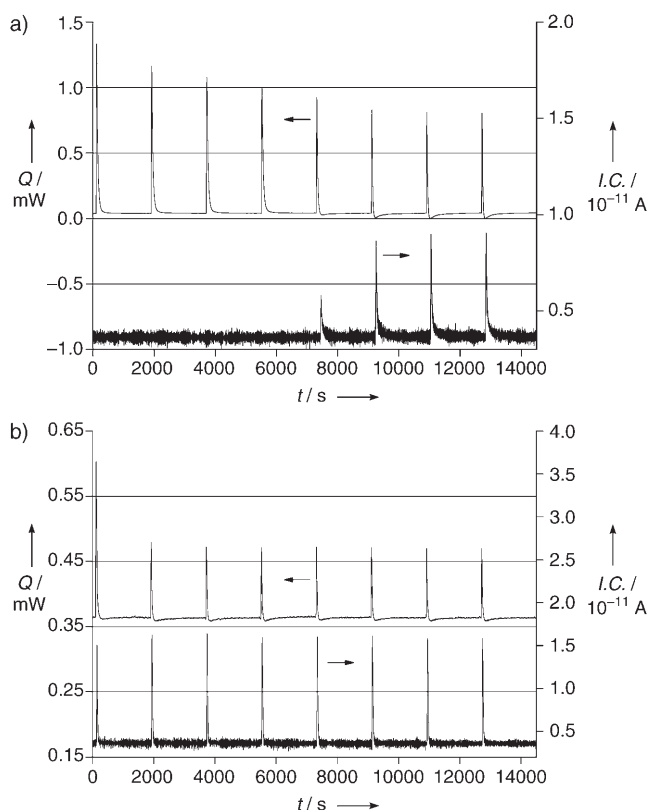
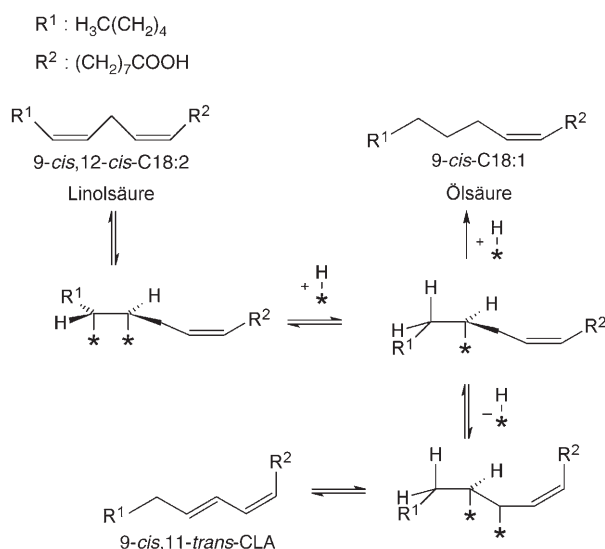


Abbildung 1. Ergebnis der adsorptionskalorimetrischen Untersuchung des Ru/C- (a) und Ag/SiO₂-Katalysators (b) in Gegenwart von H₂ ($T_{\text{ads}} = 293 \text{ K}$ (a), 423 K (b)). Dargestellt sind der Wärmefluss des DSC (linke Ordinate) und das H₂-Signal des Massenspektrometers (rechte Ordinate). DSC = differential scanning calorimeter.

kennen ist, tritt bei dem Ruthenium-Katalysator zunächst eine irreversible Wasserstoffadsorption auf. Erst ab einem Sättigungspunkt (nach dem sechsten Puls) ist eine reversible Adsorption zu erkennen. Die aus den Messungen bestimmte Adsorptionswärme des Wasserstoffs beträgt etwa 90 kJ mol^{-1} , woraus sich eine Ru-H-Bindungsstärke von ca. 260 kJ mol^{-1} abschätzen lässt.^[20] Bei dem Silber-Katalysator (Abbildung 1b) tritt dagegen nur reversible Wasserstoffadsorption auf, eine irreversible Chemisorption ist nicht nachzuweisen.^[21] Wir können also zwischen stark adsorbiertem Wasserstoff auf Ruthenium und schwach adsorbiertem Wasserstoff auf Silber unterscheiden.^[22] Dies lässt darauf schließen, dass die Unterschiede im Reaktionsverhalten (Hydrieraktivität bei Ru gegenüber Isomerisierungsaktivität bei Ag) auf Unterschieden im Adsorptionsverhalten des Wasserstoffs beruhen und dem schwach gebundenen Wasserstoff somit eine Schlüsselrolle bei der selektiven Isomerisierung von konjugierten Doppelbindungen (zu den CLAs) zukommt.

Eine sehr ähnliche Situation liegt bei der Steuerung der intramolekularen Selektivität bei der Hydrierung von konjugierten C=O-C=C-Bindungen vor.^[19] Mit schwach adsorbiertem Wasserstoff kann die Hydrierung der C=O-Bindung gegenüber der C=C-Bindung diskriminiert werden, die von schwächer gebundenem Wasserstoff kaum hydriert wird.^[19,23] Für die Umsetzung von Linolsäure in Gegenwart von H₂ wird ein für die Isomerisierung von C=C-Bindungen (in Alkenen oder Alkadienen) typischer Additions-Eliminierungs-Mechanismus nach Horiuti-Polanyi^[16g,20] angenommen (Schema 2), demzufolge sich die Selektivität der Reaktion durch die Art der Weiterreaktion der halbhydrierten Zwischenstufe entscheidet: Addition eines weiteren chemisorbierten Wasserstoffatoms unter Hydrierung zu unerwünschter Ölsäure im Falle von Katalysatoren mit hoher Wasserstoffchemisorptionsstärke (Ru) gegenüber der Eliminierung eines Wasserstoffatoms unter erwünschter CLA-Bildung im Falle von schwach gebundenem Wasserstoff (Ag). Zurzeit laufen Untersuchungen zur Aktivierung/Adsorption des Wasserstoffs an Silber-Katalysatoren, die gegenüber der aus der Oxidationskatalyse bekannten Sauerstoff-Chemisorption eher ungewöhnlich, aber vergleichbar mit der Katalyse an Gold ist.^[24] Transiente Experimente mit einem mit H₂ vorbehandelten Ag/SiO₂-Katalysator im TAP („temporal analysis of products“-)Reaktor und nachfolgenden D₂-Pulsen zeigen die Bildung von H-D und damit eine H₂-Dissoziation an, wie sie nicht an reinem Silber und SiO₂ beobachtet wird.^[25]

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen nicht nur einen direkten Weg zur Synthese von CLAs, sondern darüber hinaus einen völlig neuen Weg für die Isomerisierung von (konjugierten) Doppelbindungen. Die Perspektiven der Isomerisierung von Linolsäure zu CLAs in Gegenwart von Wasserstoff und Silber-Katalysatoren liegen auf der Hand: Nach Optimierung von wichtigen Katalysatoreigenschaften (unter anderem durch Variation von Träger, Silberpartikelgröße und Beladung) ermöglicht die bereits jetzt schon hohe CLA-Selektivität und -Ausbeute sowie die einfache Führung der Reaktion in Gegenwart von Wasserstoff die Übertragung in den kontinuierlichen Betrieb unter einfacher Abtrennung des Katalysators. Das Produktspektrum ist ungeachtet der hohen CLA-Selektivität im Hinblick auf einen Einsatz für funktio-



Schema 2. Horiuti-Polanyi-Mechanismus der Hydrierung/Isomerisierung von Linolsäure: Schwach gebundener Wasserstoff (an Ag) bewirkt über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus die erwünschte CLA-Bildung, stark gebundener Wasserstoff (an Ru) hingegen die Bildung von Ölsäure über konsequente H-Addition.

nelle Lebensmittel weiter zu optimieren, wobei vor allem der Anteil an 9-*trans*,11-*trans*-CLA gesenkt werden muss. Das hier vorgestellte Prinzip der direkten Umsetzung von Linolsäure zu CLAs an Silber-Katalysatoren in Gegenwart von H_2 bietet sich als Alternative zur alkalischen Isomerisierung an.

Experimentelles

Allgemeines: Die Versuche wurden in einem Quarzglas-Vierhals-Kolben (250 mL) durchgeführt, der mit Rückflusskühler, Tropftrichter, Thermometer, Rührfisch und Gaseinleitungsrohr ausgestattet war. Als Heiz- und Rührelement diente ein Magnetrührer mit Ölbad. Der Ag/SiO₂-Katalysator wurde aus Silberlactat (Fluka 85210) und SiO₂ (Alfa Aesar, „large pore“) durch Incipient-Wetness-Imprägnierung hergestellt (Ag-Gehalt über ICP-OES: 7.7 Ma.-%). Der Katalysator wurde bei 353 K getrocknet und bei 598 K im H_2 -Strom reduziert. Die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung (Philips CM 200 UT) ergab eine mittlere Ag-Partikelgröße von 14 nm. Bei dem Ru/C-Katalysator handelte es sich um ein kommerzielles Produkt (Fluka; Ru-Gehalt: 5 Ma.-%). Die adsorptionskalorimetrischen Untersuchungen wurden mit einem DSC 111 (Setaram) durchgeführt, das an eine Pulsapparatur mit Massenspektrometer (Pfeiffer Vakuum) gekoppelt ist.

Beispiel für ein Isomerisierungsexperiment: Der Katalysator ($m_{\text{Kat}} = 800$ mg, Kornfraktion $d_{\text{Kat}} = 200\text{--}500$ μm) wurde im Vierhalskolben und das Gemisch aus Linolsäure (Aldrich, Reinheit > 99%) und *n*-Dekan im Tropftrichter vorgelegt ($V = 70$ mL, $c_{\text{LS}} = 0.01$ mol L⁻¹). Zur Herstellung einer inerten Atmosphäre und zur Entgasung des Linolsäure/*n*-Dekan-Gemisches wurde 15 min Stickstoff mit 100 mL min⁻¹ durch den Tropftrichter geleitet. Anschließend wurde der Katalysator 1.5 h (inklusive Aufheizzeit) bei 438 K unter Wasserstoffstrom (100 mL min⁻¹) aktiviert. Danach wurde das Linolsäure/*n*-Dekan-Gemisch zugegeben; dies entspricht dem Startpunkt der Reaktion ($t = 0$). Das Reaktionsgemisch wurde unter ständigem Rühren (1100 rpm) bei 438 K Reaktionstemperatur gehalten. Als Reaktionsgas wurden 100 mL min⁻¹ Wasserstoff durch das Gemisch geleitet. Die anschließende Analytik erfolgte gemäß Lite-

raturvorschrift^[16b] mittels temperaturprogrammierter Kapillar-Gaschromatographie (FID-Betrieb) über eine Säule des Typs Agilent HP-5 ($l = 25$ m, $d_i = 0.20$ mm, $t_f = 0.11$ μm). Als interner GC-Standard wurde Heptadecansäure eingesetzt. Die Proben wurden vor der Injektion eingedampft und mit 80 μL Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid (BSTFA) und 40 μL Trimethylchlorsilan (TMCS) silyliert. Die Durchführung der Analyse sowie ein Chromatogrammbeispiel sind in den Hintergrundinformationen enthalten.

Eingegangen am 27. Mai 2005,
veränderte Fassung am 3. August 2005

Stichwörter: Funktionelle Lebensmittel · Heterogene Katalyse · Isomerisierungen · Konjugierte Linolsäuren · Silber · Wasserstoff

- [1] Y. L. Ha, N. K. Grimm, M. W. Pariza, *Carcinogenesis* **1987**, 8, 1881–1887.
- [2] Y. L. Ha, N. K. Grimm, M. W. Pariza, *J. Agric. Food Chem.* **1989**, 37, 75–81.
- [3] *Ernährungsumschau* **1995**, 42, 452.
- [4] „Lebensmittelchemie 2000“: J. Fritsche, *Nachr. Chem.* **2001**, 49, 374–381.
- [5] European Commission, Fifth Framework Program, KA1 – FOOD, NUTRITION & HEALTH EUR 19422: FUNCLA: Conjugated linoleic acid (CLA) in functional food: A potential benefit for overweight middle-aged Europeans, <http://europa.eu.int/comm/research/quality-of-life/ka1/volume2/qlk1-1999-00076.htm>.
- [6] P. R. O’Quinn, J. L. Nelssen, R. D. Goodband, M. D. Tokach, *Anim. Health Res. Rev.* **2000**, 1, 35–46.
- [7] L. D. Whigham, M. E. Cook, R. L. Atkinson, *Pharmacol. Res.* **2000**, 42, 503–510.
- [8] S. F. Chin, W. Liu, M. Storkson, Y. L. Ha, M. W. Pariza, *J. Food Compos. Anal.* **1992**, 5, 185–197.
- [9] V. Mougios, A. Matsakas, A. Petridou, S. Ring, A. Sagredos, A. Melissopoulou, N. Tsigilis, M. Nikolaidis, *J. Nutr. Biochem.* **2001**, 12, 585–594.
- [10] J. D. Palombo, A. Ganguly, B. R. Bistran, M. P. Menard, *Cancer Lett.* **2002**, 177, 163–172.
- [11] a) S. Busch, L. Zander, W. Albiez, P. Horlacher, A. Westfechtel (Cognis), DE 102 36 086A1, **2002** [*Chem. Abstr.* **2004**, 140, 183582]; b) P. Horlacher, K.-H. Ruf, F. Timmermann, W. Adams, R. von Kries (Cognis), DE 102 59 157A1, **2002** [*Chem. Abstr.* **2004**, 141, 73307].
- [12] M. W. Pariza, X.-Y. Yang, US 5 856 149, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, 130, 94531].
- [13] J. R. Kepler, K. P. Hirons, J. J. McNeill, S. B. Tove, *J. Biol. Chem.* **1966**, 241, 1350–1354.
- [14] T. Y. Lin, C.-W. Lin, Y.-J. Wang, *Food Chem.* **2003**, 83, 27–31.
- [15] X. Dong, S. Chung, Ch. K. Reddy, L. E. Ehlers, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, 78, 447–453.
- [16] a) A. Bernas, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, E. Laine, B. Holmbom, T. Salmi, D. Murzin, *Chem. Commun.* **2002**, 10, 1142–1143; b) A. Bernas, P. Laukkanen, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, J. Väyrynen, E. Laine, B. Holmbom, T. Salmi, D. Murzin, *J. Catal.* **2002**, 210, 354–366; c) A. Bernas, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, N. V. Kul’kova, B. Holmbom, T. Salmi, D. Murzin, *Appl. Catal. A* **2003**, 245, 257–275; d) A. Bernas, P. Mäki-Arvela, N. Kumar, B. Holmbom, T. Salmi, D. Murzin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 718–727; e) A. Bernas, D. Murzin, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2003**, 78, 3–10; f) A. Bernas, N. Kumar, P. Laukkanen, J. Väyrynen, T. Salmi, D. Murzin, *Appl. Catal. A* **2004**, 267, 121–133; g) A. Bernas, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, B. Holmbom, T. Salmi, D. Murzin, *Org. Process Res. Dev.* **2004**, 8, 341–352.
- [17] J. Greeley, M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 3460–3471.

- [18] „Hydrogen Sorption on Pure Metal Surfaces“: C. Christmann in *Hydrogen Effects in Catalysis, Fundamentals and Practical Applications* (Hrsg.: Z. Paál, P. G. Menon), Marcel Dekker, New York, **1988**, S. 12.
- [19] P. Claus, *Top. Catal.* **1998**, 5, 51–62.
- [20] *The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: J. A. Dumesic, D. F. Rudd, L. M. Aparicio, J. E. Rekoske, A. A. Trevino), ACS Professional Reference Book, Washington, DC, **1993**.
- [21] Die detaillierte quantitative Auswertung zeigt, dass die Flächen unter den Peaks für Adsorption (exothermes Signal) und Desorption (endothermes Signal) identisch sind.
- [22] Dies wird auch durch TPD-Messungen bestätigt: Während bei dem Ruthenium-Katalysator ein Wasserstoff-Desorptionspeak bei 125 °C auftritt, zeigt der Silber-Katalysator kein entsprechendes Signal.
- [23] T. Takeuchi, T. Asano, *Z. Phys. Chem.* **1963**, 36, 118–125.
- [24] Sonderausgabe „Catalysis by Gold“ (Hrsg.: G. Hutchings, M. Haruta), P. Claus, *Appl. Catal. A* **2005**, 251, 222–229.
- [25] M. Bron, E. Kondratenko, A. Trunschke, P. Claus, *Z. Phys. Chem.* **2004**, 218, 405–423.
-