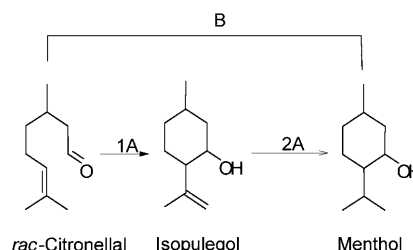


# Eintopfsynthese von Menthol in Gegenwart eines hoch diastereoselektiven Au/MgF<sub>2</sub>-Katalysators\*\*

Alina Negoi, Stefan Wuttke, Erhard Kemnitz,\* Dan Macovei, Vasile I. Parvulescu, C. M. Teodorescu und Simona M. Coman\*

In den letzten zwei Jahrzehnten hat Gold zunehmende Aufmerksamkeit wegen seiner einzigartigen katalytischen Eigenschaften in zahlreichen Reaktionen erlangt.<sup>[1,2]</sup> Es ist bekannt, dass die katalytischen Eigenschaften von Gold-basierten Katalysatoren in besonderem Maße von der Größe der Goldpartikel, der Natur des Trägermaterials, den Synthesebedingungen und der Aktivierungsmethode abhängen.<sup>[3–6]</sup> So sind mehrere Synthesemethoden entwickelt worden, die aktive nanoskopische Goldkatalysatoren liefern.<sup>[7]</sup> Überraschenderweise sind kationische Goldspezies für katalytische Anwendungen bisher wenig beachtet worden. Kürzlich wurde gezeigt, dass sowohl isolierte als auch heterogenisierte Au<sup>n+</sup>-Ionen ( $n = 1$  oder  $3$ ) hoch aktiv Reaktionen wie die selektive Hydrierung von 1,3-Butadienen zu Butenen,<sup>[8]</sup> die Homokupplung von Phenylboronsäuren<sup>[9]</sup> oder die selektive Isomerisierung von Epoxiden zu Allylalkoholen ermöglichen.<sup>[10]</sup>

Erst kürzlich konnten wir zeigen, dass nanoskopische hydroxylierte Fluoride, z. B. MgF<sub>2-x</sub>(OH)<sub>x</sub>, die interessante bi-acide Eigenschaften aufweisen, mithilfe einer neuen Sol-Gel-Synthese hergestellt werden können.<sup>[11]</sup> Diese Fluoridphasen katalysieren die Cyclisierung von Citronellal zu (±)-Isopulegol (Intermediat für die Synthese von (±)-Menthol, Schema 1, Route 1A) mit einer Diastereoselektivität von 91.7%, die besser als die der meisten konventionellen Katalysatoren ist.<sup>[12]</sup> Mechanistisch werden dabei definierte



**Schema 1.** Synthese von Menthol aus Citronellal in zwei Schritten (Route 1A + 2A) und in einem Schritt (Route B).

Mengen an OH-Gruppen in die Oberfläche der nanoskopischen Metallfluoride kontrolliert eingebracht, wodurch infolge des elektronenziehenden Einflusses der dominierenden Fluoridumgebung überraschenderweise Brønsted-saure Mg-OH-Gruppen generiert werden. Eine genaue Einstellung des OH:F-Verhältnisses ermöglicht die Optimierung der katalytischen Eigenschaften für verschiedene katalysierte Synthesen.<sup>[11–13]</sup> Darüber hinaus kennzeichnen diese neuen nanoskopischen Metallfluoride exzellente Katalysatorträgereigenschaften wie große Oberflächen, Mesoporosität und eine große Zahl nicht abgesättigter Oberflächenatome.<sup>[11]</sup>

Die Synthese von (±)-Menthol in einer Eintopfreaktion (Schema 1, Route B) wäre aus ökonomischer wie ökologischer Sicht eine attraktive Alternative zum industriellen Takasago-Prozess, bei dem im ersten Schritt in Gegenwart von ZnBr<sub>2</sub> entweder in organischen Lösungsmitteln wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Benzol oder in einer wässrigen Lösung (+)-Citronellal zu (–)-Isopulegol isomerisiert und dieses dann im zweiten Schritt über Raney-Ni zu Menthol hydriert wird (Schema 1, Route 1A und 2A).<sup>[14]</sup>

Mehrere aktive und selektive heterogene Katalysatoren sind für die Cyclisierung von Citronellal zu Isopulegolen und für die Eintopfsynthese von Mentholen aus Citronellal beschrieben, jedoch ist die Diastereoselektivität der Bildung von (±)-Isopulegol bzw. (±)-Menthol generell niedriger als bei homogenen Katalysatoren (52–76%).<sup>[15–17]</sup> Ausnahmen gibt es nur wenige: So katalysiert der von Corma und Renz<sup>[18]</sup> beschriebene Sn-β-Zeolith die Cyclisierung von Citronellal zu (±)-Isopulegol mit einer Diastereoselektivität von 85 %, und Chuah et al.<sup>[19]</sup> zeigten, dass an einem Zr-β-Zeolith die Cyclisierung von Citronellal zu (±)-Isopulegol mit einer Diastereoselektivität von 93 % möglich ist.

Deshalb suchten wir nach einer einfachen Synthese für bifunktionelle Metallfluoridkatalysatoren, die zum einen die Cyclisierung von Citronellal zu (±)-Isopulegol<sup>[12]</sup> mit hoher Diastereoselektivität bewirken und zum anderen die Hydrierung von (±)-Isopulegol zu (±)-Menthol katalysieren,

[\*] Dipl.-Chem. A. Negoi, Prof. Dr. V. I. Parvulescu, Prof. Dr. S. M. Coman  
Department of Chemical Technology and Catalysis  
Faculty of Chemistry, University of Bucharest  
Bdul Regina Elisabeta 4–12, 030016 Bukarest (Rumänien)  
Fax: (+40) 214-100-241  
E-Mail: simona.coman@g.unibuc.ro

Dr. S. Wuttke, Prof. Dr. E. Kemnitz  
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin  
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-2093-7468  
E-Mail: erhard.kemnitz@chemie.hu-berlin.de

Dr. D. Macovei, Dr. C. M. Teodorescu  
National Institute of Materials Physics, Bukarest (Rumänien)

[\*\*] Die Autoren danken CNCSIS (PNCDI II 40/2007) für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002090> zu finden. – Verwendete Abkürzungen: ICP-AES: Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma; XRD: Röntgenpulverdiffraktometrie; BET: Brunauer, Emmett, Teller; XPS: Photoelektronenspektroskopie; EXAFS: extended x-ray absorption fine structure; TEM: Transmissionselektronenmikroskopie; TG-DTA: Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse.

und berichten nun über die Synthese eines neuartigen Gold/Magnesiumhydroxofluorid-Katalysators (das hydroxylierte Fluorid  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  wird nachfolgend vereinfacht nur als Fluorid  $\text{MgF}_2$  bezeichnet) durch simultane Nassimprägnierung (incipient wetness impregnation). Dieser Katalysator weist unerwartet aktive ionische Goldspezies auf, die mit hoher Selektivität die Hydrierung von Isopulegolen zu Mentholen katalysieren. Zugleich bleiben aber die spezifischen katalytischen Eigenschaften der Fluoride für die diastereoselektive Isomerisierung von Citronellal zu ( $\pm$ )-Isopulegol unverändert, was insgesamt zu einer hohen Diastereoselektivität in der Eintopfsynthese von ( $\pm$ )-Menthol aus Citronellal führt.

Kürzlich ist über iridiumhaltige Zeolithe als aktive Katalysatoren für die Eintopfsynthese von ( $\pm$ )-Menthol berichtet worden.<sup>[17]</sup> Jedoch konnten mit Metallfluoriden als Trägermaterial weder durch Aufbringen des Iridiumsalzes noch durch dessen Reduktion aktive Zentren für die Cyclisierung von Citronellal zu ( $\pm$ )-Isopulegol erhalten werden (siehe Tabelle 2S in den Hintergrundinformationen). Die Reduktion des Iridiumsalzes führt wegen der dafür notwendigen Temperatur (450 °C) zu einer drastischen Veränderung der aktiven Zentren des Metallfluoridträgers durch Kristallisation. Selbst bei einer niedrigeren Reduktionstemperatur (200 °C) kristallisierten die amorphen Metallfluoride teilweise, was mit einer drastischen Abnahme der spezifischen Oberfläche und des Porendurchmessers – belegt durch XRD- und BET-Messungen (hier nicht gezeigt) – einherging. Für die Mentholsynthese bedeutet das, dass der Verlust an sauren Zentren in Kombination mit der Veränderung des Porendurchmessers zu einer deutlichen Aktivitätsabnahme und geringeren Diastereoselektivität bei der ( $\pm$ )-Isopulegol-Synthese führt.

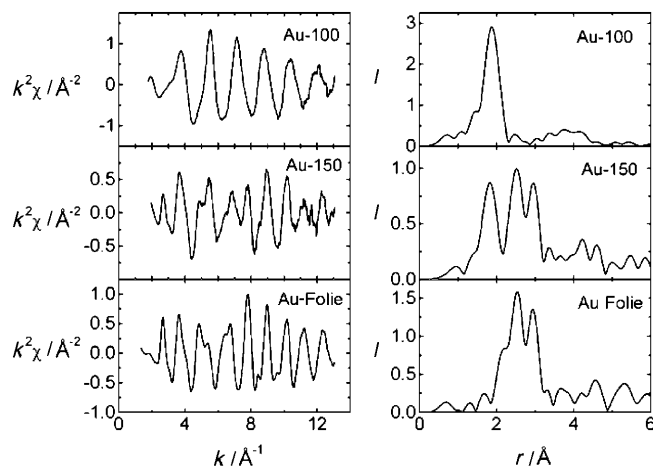
Um die hohe Diastereoselektivität und Acidität der nanoskopischen Fluoride zu bewahren, musste der Reduktionsschritt so optimiert werden, dass die thermisch induzierte Kristallisation, die den Verlust der difunktionellen Eigenschaften zur Folge hat, vermieden wird. Dies wollten wir mithilfe Gold-basierte Metallfluoridkatalysatoren erreichen.

Die Magnesiumfluoridphasen wurden durch Reaktion von Magnesiummethoxid mit alkoholischer Fluorwasserstofflösung erhalten, wobei über den Wassergehalt des Fluorwasserstoffs das Einbringen der OH-Gruppen gesteuert wird. Wenn der OH-Gehalt in den  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ -Phasen sehr klein ist ( $x < 0.1$ ), sind diese OH-Gruppen Brønsted-sauer.<sup>[20]</sup> Auf diese Weise werden di-acide Katalysatoren erhalten, die sowohl Lewis- ( $\text{Mg}^{2+}$ ) wie auch Brønsted-Zentren (OH) aufweisen.

Auf diese Materialien wurde dann mittels simultaner Nassimprägnierung Tetrachlorogoldsäure als Goldvorstufe aufgebracht. Anschließend wurden die Katalysatorvorstufen bei 100 oder 150 °C calciniert. Die so erhaltenen Phasen werden als Au-100 bzw. Au-150 bezeichnet. Wie durch ICP-AES nachgewiesen wurde, gelang so eine vollständige und homogene Beladung des mesoporösen  $\text{MgF}_2$ -Cokatalysators mit der Goldvorstufe (4.0 Gew.-% Au). Die partielle Hydrolyse der Tetrachlorogoldsäure (erkennbar an der Blauverschiebung im UV/Vis-Spektrum) führt zur Bildung eines negativ geladenen Goldkomplexes, der fest an die positiv

geladene  $\text{MgF}_2$ -Oberfläche bindet (siehe die Hintergrundinformationen).

In Abbildung 1 sind die  $k^2$ -gewichteten EXAFS-Spektren der Au-Katalysatoren und einer Goldfolie zusammen mit ihren Fourier-Transformierten (FT) beispielhaft aufgeführt. Im Falle der Goldfolie entspricht das Maximum des FT-



**Abbildung 1.**  $k^2$ -Gewichtete EXAFS-Spektren der Au-Katalysatoren und einer Goldfolie sowie Intensitäten  $I$  (in  $\text{\AA}^{-3}$ ) der zugehörigen Fourier-Transformierten.

Hauptpeaks den nächsten Nachbarn (12 Atome bei  $2.884 \text{\AA}$ ) in der fcc-Struktur des Metalls. Das FT-Spektrum der Probe Au-100 zeigt das Hauptmaximum bei  $1.87 \text{\AA}$ , was für nähere Nachbarn der Au-Atome spricht. Dasselbe Maximum findet sich bei der Probe Au-150, aber es tritt außerdem der für metallisches Gold charakteristische Peak auf. Wie mittels XPS nachgewiesen wurde, enthalten beide Proben noch Spuren von Chlor, zu erkennen an den  $\text{Cl}2p$ -Photoemissionsspeaks im Übersichtsspektrum (nicht gezeigt). Deshalb wurde das Maximum bei  $1.87 \text{\AA}$  benachbarten Cl-Atomen zugeordnet, die in Fragmenten der Vorstufe erhalten sind – für Details zum Modellieren der EXAFS-Spektren sei auf die Hintergrundinformationen verwiesen.

Die Umgebung der Au-Atome in Au-100 (3.6 Cl bei  $2.281 \text{\AA}$ ) ähnelt der in Tetrachlorogoldsäure (6 Cl-Atome bei  $2.286 \text{\AA}$ ).<sup>[21]</sup> Das spricht für einen partiellen Erhalt der Vorstufenstruktur auch nach der thermischen Behandlung bei 100 °C. Die geringere Zahl an Cl-Nachbarn in der Struktur von Au-100 ist wahrscheinlich der Cl-Defektstruktur der Vorstufe geschuldet und/oder kleinen Partikeln, die die Abnahme der durch EXAFS bestimmten Koordinationszahl beeinflussen.<sup>[22]</sup>

Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 150 °C wird der größte Teil der Vorstufe zu metallischem Gold reduziert. Das wurde bereits im FT-Spektrum von Au-150 sichtbar, das eine Kombination der FTs von Au-100 und metallischem Gold entspricht (Abbildung 1). Die EXAFS-Modellierung belegt die Koordination der Au-Atome durch Cl und Au, wobei ersteres auf noch vorhandene Vorstufe, zweiteres auf die sich bereits bildende metallische Au-Phase hindeutet. Für ein derartiges Phasengemisch werden die für jede Komponente

spezifischen Koordinationszahlen (CNs) in der EXAFS-Analyse mit dem Anteil der Komponente in der Phase gewichtet. Im hier untersuchten System ergibt sich für  $\text{CN}_{\text{Au}} = 6$ , dass etwa die Hälfte der Au-Atome im metallischen Zustand vorliegt, während die Erniedrigung von  $\text{CN}_{\text{Cl}}$  von 3.6 auf 1.3 dafür spricht, dass etwa ein Drittel der Au-Atome noch zur Vorstufe gehört. Die Differenz in beiden Werten ergibt sich möglicherweise aus der ausgeprägteren Unterschätzung von  $\text{CN}_{\text{Cl}}$  bei Au-150 mit kleineren Restpartikeln der Vorstufe als bei Au-100. Die Änderung des chemischen Zustands von Gold mit der Calcinierungstemperatur ist auch an der „weißen Linie“ (WL) der Au- $L_3$ -Kante im Absorptionsspektrum zu erkennen (Abbildung 2S in den Hintergrundinformationen).

Die Bildung größerer Goldpartikel-Agglomerate war auch aus dem Pulverdiffraktogramm von Au-150 ersichtlich. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass der amorphe Charakter des nanoskopischen Fluorids erhalten blieb. Die Bildung von Gold-Agglomeraten war wegen der Chloridionen, die die Beweglichkeit und Agglomeration von Goldspezies fördern, erwartet.<sup>[23]</sup> Nach Literaturangaben weisen derartige Goldpartikel-Agglomerate niedrig indizierte Goldoberflächen auf, die inert und inaktiv gegenüber den meisten Molekülen sind.<sup>[24]</sup> Dieses Verhalten wurde auch für die Eintopfsynthese von Menthol aus Citronellal bestätigt (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Vergleich von  $\text{MgF}_2$  und den Gold-basierten Katalysatoren bezüglich Umsatz (X), Gesamtselektivität (S) und Diastereoselektivität (ds).<sup>[a]</sup>

Probe	X [%]	$S_{\text{Isopulegole}}$ [%]	$ds_{\text{Menthol}}$ [%]
$\text{MgF}_2$ <sup>[b]</sup>	95.0	87.0	–
Au-100	99.0	57.0	43.0
Au-150	0.5	0	0
Au-100 <sup>[c]</sup>	99.0	39.2	60.8
Au-100 <sup>[d]</sup>	99.0	7.5	92.5

[a] Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator, 1.0 mL (860 mg) Citronellal, 5 mL Toluol, 80 °C, 15 atm  $\text{H}_2$ , 22 h. [b] Cyclisierung von Citronellal zu Isopulegol: 100 mg Katalysator, 1.0 mL Citronellal, 5 mL Toluol, 80 °C, 6 h. [c] Zweite Katalysatorcharge. [d] Dritte Katalysatorcharge.

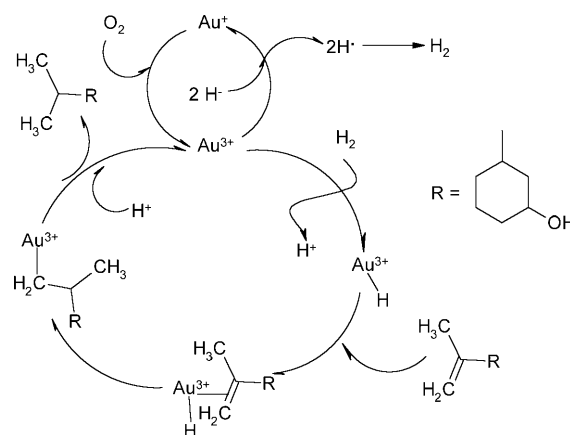
Erstaunlich ist die scharfe Grenze zwischen dem hoch aktiven und diastereoselektiven Katalysator Au-100 und dem katalytisch völlig inaktiven Au-150 (Tabelle 1), die sich lediglich um 50 °C in der Calcinierungstemperatur unterscheiden. Die Werte aus Tabelle 1, Zeile 1 und 2 belegen, dass die Diastereoselektivität des Fluoridträgers auch nach Imprägnierung mit dem Goldsalz erhalten blieb: Au-100 ist in der Isomerisierung von Citronellal zu ( $\pm$ )-Isopulegol<sup>[12]</sup> genauso aktiv wie  $\text{MgF}_2$ . Nach sechs bis sieben Stunden wird derselbe hohe Umsatz (99.0 %) erreicht, lediglich die Hydrierung der gebildeten ( $\pm$ )-Isopulegole zu Mentholen verläuft deutlich langsamer.

Nach einer Reaktionszeit von 22 h erreicht die Selektivität für Menthol 43 %, wobei die Diastereoselektivität für Isopulegol aus dem ersten Schritt erhalten bleibt (Tabelle 1, Eintrag 2). Das Verhältnis ( $\pm$ )-Isopulegol:( $\pm$ )-Neo-isopulegol beträgt laut GC- und  $^1\text{H}$ -MNR-Analyse 87.8:12.2 (Ab-

bildungen 4S und 5S in den Hintergrundinformationen). Zusätzlich stimmen die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten vollständig mit den Literaturdaten überein.<sup>[25]</sup> Ein durch Filtration abgetrennter Katalysator zeigte nach Trocknen an Luft bei Raumtemperatur und einer Wiederverwendung von 16 h eine um 17.8 % verbesserte Selektivität von insgesamt 60.8 % für Menthol. Diese Änderung ist das Ergebnis einer Reoxidation unter Rückbildung von  $\text{Au}^{3+}$ , was durch XPS in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen bestätigt wurde.<sup>[26]</sup> Ausgehend von diesem Befund wurde die Reaktion nach 16 h abgebrochen und das Gemisch an Luft behandelt. Als Folge weiterer Reoxidation erhöhte sich die Selektivität für ( $\pm$ )-Menthol auf 92.5 %. Nach Wiederholung dieser Behandlung blieb die Selektivität für ( $\pm$ )-Menthol stabil im Bereich 91–93 %.

Der reine  $\text{MgF}_2$ -Träger katalysierte ausschließlich die Cyclisierung von Citronellal zu Isopulegol mit einem Umsatz von 95 % und einer Selektivität von 87 % (Tabelle 1). Daneben wurden mehrere Dehydratisierungsprodukte ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ) von Isopulegol identifiziert. Außerdem wurde eine Reihe isomerer Isopulegoether gebildet, die weitere Dehydratisierungs- und Crackreaktionen eingingen (siehe die Hintergrundinformationen). Stärker saure Zentren als die in unseren Katalysatoren hatten jedoch zu höheren Anteilen an diesen Nebenprodukten geführt.<sup>[27]</sup> Eine außerordentlich wichtige Eigenschaft von Au-100 ist die vollständige Unterdrückung der Bildung dieser Nebenprodukte, offensichtlich weil bestimmte stark saure Zentren während der Imprägnierung mit der Goldvorstufe blockiert werden. Der Vergleich des Katalysators Au-100 mit Iridiumkatalysatoren<sup>[17]</sup> ergab, dass Au-100 vollkommen selektiv zu Menthol führt (keine Nebenprodukte wie Citronellol, 3,7-Dimethyloctanol oder 3,7-Dimethyloctanal wurden beobachtet), was unterschiedliche Reaktionsmechanismen nahelegt.

Die Hydrierung der C-C-Doppelbindung von Isopulegol erfordert die Aktivierung von molekularem Wasserstoff durch die trägerfixierten Goldspezies (Schema 2). Diese Aktivierung kann durch homo- oder heterolytische Spaltung erfolgen. Die homolytische Spaltung ist sehr unwahrscheinlich, weil die Oxidationsstufe  $\text{Au}^{\text{V}}$  nur sehr schwierig zu erreichen ist. Deshalb ist, in Einklang mit Arbeiten von Comas-Vives et al.,<sup>[28]</sup> eine heterolytische Bindungsspaltung wahr-



**Schema 2.** Postulierter Katalysezyklus.

scheinlicher. Diese Autoren konnten zeigen, dass für eine heterolytische Spaltung von  $H_2$  eine polare Umgebung – durch das Lösungsmittel bereitgestellt – notwendig ist.

Unsere Untersuchungen belegen, dass ein hochpolarer heterogener Katalysator ein polares Lösungsmittel, wie es typischerweise in der homogenen Katalyse erforderlich ist, ersetzen kann. In Gegenwart des Au-100-Katalysators wird der Wasserstoff durch Heterolyse am  $MgF_2$ -Träger aktiviert, wobei das Proton an die polare Oberfläche bindet, während das Hydrid am Metallzentrum gebunden bleibt. Daher können mit diesem neuartigen Katalysator derartige Reaktionen in nichtpolaren Lösungsmitteln wie Toluol durchgeführt werden. Jedoch ist der Hydrierungszyklus durch die Reduktion von  $Au^{III}$  durch das Hydrid als Einelektronendonator zu nichtaktivem  $Au^I$  überlagert, wobei Wasserstoffradikale entstehen, die zu molekularem Wasserstoff rekombinieren (Schema 2).

Um aktive  $Au^{III}$ -Spezies zurückzubilden, muss  $Au^I$  reoxidiert werden. Diese Oxidation kann entweder durch während der Reaktion generierte Protonen erfolgen oder, wesentlich effektiver, durch Luftsauerstoff. Dieser Mechanismus ist im Falle des Katalysators Au-150 wegen des Vorliegens von  $Au^0$  weniger wahrscheinlich, denn dieses ist nicht aktiv und nicht imstande, an einem spontanen Elektronentransferprozess teilzunehmen.

Um die Ergebnisse vergleichen zu können, wurden difunktionelle Katalysatoren nach derselben Präparationsvorschrift mit unterschiedlichen Beladungen an Gold hergestellt, jedoch wurde anstelle von  $MgF_2$  als Träger  $\beta$ -Zeolith verwendet. Die erhaltenen Katalysatoren zeigten hohe Aktivität (Umsätze über 91 %) bezüglich der Cyclisierung von Citronellal zu ( $\pm$ )-Isopulegol, was für den Erhalt der sauren Eigenschaften von  $\beta$ -Zeolith während der Synthese spricht. Jedoch ist unter denselben Reaktionsbedingungen, wie sie bei den Au/Fluorid-Katalysatoren genutzt wurden, die Selektivität für Menthol sehr niedrig (maximal 31.0 % für den Katalysator 4.0 Gew.-% Au/ $\beta$ -Zeolith).

Diese Ergebnisse belegen das einzigartige Potenzial der nanoskopischen hydroxylierten Fluoride nicht nur für ihre Verwendung als Katalysatoren sondern auch als Trägermaterial.

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass über eine einfache simultane Nassimprägnierung interessante difunktionelle Katalysatoren, bestehend aus ionischem Gold auf Magnesiumfluorid, synthetisiert werden können, ohne dass wie sonst üblich hochtoxische Verbindungen wie KCN oder Aktivierungsschritte bei hohen Temperaturen nötig sind, um die isolierten kationischen Goldspezies zu generieren. Mit den neuen Katalysatoren ist erstmals die heterogene Katalyse beider Reaktionsschritte der Synthese von ( $\pm$ )-Menthol – die Cyclisierung von Citronellal zu ( $\pm$ )-Isopulegol und die Hydrierung von ( $\pm$ )-Isopulegol – in einer diastereoselektiven Eintopfreaktion möglich. Darüber hinaus könnten diese Ergebnisse für die Entwicklung von Katalysatorsystemen von Interesse sein, die aus Gold auf porösen Trägermaterialien bestehen und als difunktionelle Katalysatoren genutzt werden könnten. Zudem könnte der vorgestellte Au/ $MgF_2$ -Katalysator auch für andere Reaktionen, die sowohl saure als auch Hydrierungsaktivität erfordern, von Bedeutung sein.

## Experimentelles

Die nanoskopischen Fluoride sind wie in Lit. [11,29,30] beschrieben unter Verwendung 71-proz. wässriger Flußsäure synthetisiert worden. Mittels XRD, MAS-NMR-Spektroskopie, TEM, DTA und Elementaranalyse wurden Phasenzusammensetzung, Topologie und thermisches Verhalten untersucht. XPS und FT-IR-Spektroskopie in Gegenwart von Sondenmolekülen und  $N_2$  sowie Ar-Adsorptions-/Desorptionsmessungen wurden ausgeführt, um die Oberflächeneigenschaften zu bestimmen.<sup>[11]</sup>

Die Ir-haltigen Katalysatoren wurden durch simultane Nassimprägnierung mit  $[Ir(acac)_3]$  als Metallvorstufe und H- $\beta$ -Zeolith (Südchemie,  $SiO_2/Al_2O_3 = 21.6$ , BET-Oberfläche =  $739\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) als Träger hergestellt. Für Details sei auf die Hintergrundinformationen verwiesen.

Die Au-haltigen  $MgF_2$ -Katalysatoren wurden ebenfalls durch simultane Nassimprägnierung hergestellt. Dazu wurde die für eine Probe mit 4 Gew.-% Au notwendige Menge an  $HAuCl_4$  in der dem freien zugänglichen Porenvolumen des Trägers entsprechenden Menge Wasser gelöst. Die Imprägnierlösung wurde tropfenweise unter intensivem Rühren zum Träger gegeben. Nach vollständiger Zugabe dieser Lösung hatte die Probe eine leicht feuchte Konsistenz.

Die erhaltene Katalysatorvorstufe wurde in zwei Chargen aufgeteilt, die 4 h bei 100 °C bzw. 150 °C im Vakuum getempert wurden. Nach derselben Methode wurde H- $\beta$ -Zeolith als Träger mit  $HAuCl_4$  so beladen, dass der Au-Gehalt 0.5, 1.0, 3.0, 4.0 oder 5.0 Gew.-% betrug. Die erhaltenen Produkte (Au-100 und Au-150) wurden 4 h bei 100 °C getempert.

Zur Charakterisierung der Katalysatoren wurden mehrere konventionelle Analysenmethoden genutzt: ICP-AES, XRD, XPS, EXAFS, TG-DTA und UV/Vis-Spektroskopie unter diffuser Reflexion. Die Röntgenbeugung wurde mit einem Siemens-D5000-Diffraktometer mit Nickel-gelilterter  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$ ) und einer Scan-Geschwindigkeit von  $0.1\text{ min}^{-1}$  im 2 $\theta$ -Bereich von 10–80° durchgeführt. Die lokale Au-Umgebung wurde mit EXAFS-Spektroskopie an der Au- $L_{3}$ -Kante untersucht. Die Absorptionsspektren der Katalysatoren und der Goldfolie wurden mittels Synchrotronstrahlung im Transmissionsmodus am Strahl CEMO des HASYLAB (Hamburg) gemessen. Für Details zur Berechnung der EXAFS-Spektren sei auf die Hintergrundinformationen verwiesen. Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden an einem SDT-Q600-Gerät von TA Instruments durchgeführt. Die im Korund-Probenhalter platzierten Proben wurden mit einer Heizgeschwindigkeit von  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  von Raumtemperatur bis 300 °C in einem  $N_2$ -Gasstrom mit einer Fließgeschwindigkeit von  $100\text{ mL min}^{-1}$  untersucht. Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Specord 250 (Analytik Jena) aufgenommen.

Die Aktivitätsuntersuchungen wurden in einem Druckreaktor nach folgender Vorschrift durchgeführt: Racemisches Citronellal ( $d = 0.855\text{ g mL}^{-1}$ , 1.0 mL, 5.6 mmol, 860 mg) wurde in 5 mL Toluol gelöst. Danach wurde der Katalysator (100 mg) zugegeben. Nach dem Verschließen des Reaktors wurden 15 bar Wasserstoffgas gegeben und das Reaktionsgemisch unter Rühren 22 h bei 80 °C gehalten. Nach erfolgter Reaktion wurde der Katalysator abfiltriert und das erhaltene Filtrat mittels Gaschromatographie sowie  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie analysiert. Die Diastereoselektivität ist die Selektivität für ( $\pm$ )-Isopulegol im Verhältnis zu den anderen Isopulegol-Isomeren.

Der abgetrennte Katalysator wurde bei Raumtemperatur an Luft bis zur Trockene gelagert. Das trockene Pulver wurde dann erneut in den Druckreaktor zum flüssigen Reaktionsgemisch des ersten Umsatzzyklus gegeben und unter denselben Bedingungen 22 h zur Reaktion gebracht. Nach dem zweiten Reaktionszyklus wurde das Reaktionsprodukt abgetrennt, analysiert und wieder in den Reaktor für



den nächsten Reaktionszyklus mit dem gleichen Katalysator eingefüllt.

Eingegangen am 8. April 2010

Online veröffentlicht am 20. September 2010

**Stichwörter:** Diastereoselektive Synthesen · Goldkatalysatoren · Heterogene Katalyse · Magnesiumfluorid · Menthol

- [1] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, *41*, 319–388.
- [2] F. Z. Su, Y. M. Liu, L. C. Wang, Y. Cao, H. Y. He, K. N. Fan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 340–343; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 334–337.
- [3] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, *281*, 1647–1650.
- [4] A. Grirrane, A. Corma, H. Garcia, *Science* **2008**, *322*, 1661–1664.
- [5] A. Wolf, F. Schüth, *Appl. Catal. A* **2002**, *226*, 1–13.
- [6] 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.
- [7] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* **2002**, *206*, 242–247.
- [8] X. Zhang, H. Shi, B.-Q. Xu, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7294–7297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7132–7135.
- [9] S. Carrettin, J. Guzman, A. Corma, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2282–2285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2242–2245.
- [10] C. Raptis, H. Garcia, M. Stratakis, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3179–3182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3133–3136.
- [11] S. Wuttke, S. M. Coman, G. Scholz, H. Kirmse, A. Vimont, M. Daturi, S. L. M. Schroeder, E. Kemnitz, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11488–11499.
- [12] S. M. Coman, P. Patil, S. Wuttke, E. Kemnitz, *Chem. Commun.* **2009**, 460–462.
- [13] S. M. Coman, V. I. Parvulescu, S. Wuttke, E. Kemnitz, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 92–97.
- [14] Y. Nakatani, K. Kawashima, *Synthesis* **1978**, 147–148.
- [15] C. Milone, A. Parri, A. Pistone, G. Neri, S. Galvagno, *Appl. Catal. A* **2002**, *233*, 151–157.
- [16] K. Arata, C. Matsuura, *Chem. Lett.* **1989**, 1797–1798.
- [17] F. Neațu, S. Coman, V. I. Părvulescu, G. Poncelet, D. de Vos, P. A. Jacobs, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1292–1300.
- [18] A. Corma, M. Renz, *Chem. Commun.* **2004**, 550–551.
- [19] Z. Yongzhong, N. Yuntong, S. Jaenicke, G. K. Chuah, *J. Catal.* **2005**, *229*, 404–413.
- [20] S. Wuttke, S. M. Coman, J. Kröhnert, F. C. Jentoft, E. Kemnitz, *Catal. Today* **2010**, *152*, 2–10.
- [21] D. E. O'Reilly, E. M. Peterson, C. E. Scheie, J. M. Williams, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 5629–5635.
- [22] R. B. Gregor, F. W. Lytle, *J. Catal.* **1980**, *63*, 476–486.
- [23] H. H. Kung, M. C. Kung, C. K. Costello, *J. Catal.* **2003**, *216*, 425–432.
- [24] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Nature* **1995**, *376*, 238–240.
- [25] K. H. Schulte-Elte, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 153–165.
- [26] F. Neațu, Z. Li, R. Richards, P. Y. Toullec, J.-P. Genêt, K. Dumbuya, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, V. I. Părvulescu, V. Michelet, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9412–9418.
- [27] G. K. Chuah, S. H. Liu, S. Jaenicke, L. J. Harrison, *J. Catal.* **2001**, *200*, 352–359.
- [28] A. Comas-Vives, C. Gonzalez-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, G. Ujaque, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4756–4765.
- [29] S. Rüdiger, U. Groß, E. Kemnitz, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 353–368.
- [30] S. M. Coman, S. Wuttke, A. Vimont, M. Daturi, E. Kemnitz, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2517–2524.