

Die Wassergas-Shift-Reaktion in der organischen Synthese

Andrea Ambrosi und Scott E. Denmark*

Stichwörter:

Heterogene Katalyse ·
Homogene Katalyse ·
Kohlenmonoxid ·
Reduktionen ·
Übergangsmetalle



Seit ihrer Entdeckung vor mehr als hundert Jahren hat die Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR) entscheidende Bedeutung in der industriellen Chemie, indem sie den Wasserstoff zur Beschickung grundlegender großtechnischer Prozesse wie der Haber-Bosch-Synthese von Ammoniak liefert. Obwohl die Produktion von Wasserstoff immer noch die Hauptanwendung der WGSR ist, markierte die Einführung der homogenen Katalyse in den 1970er Jahren den Beginn einer Synergie zwischen der WGSR und der organischen Chemie. Dabei wurde das Reduktionsvermögen des CO/H₂O-Paars in der Synthese von Feinchemikalien nicht nur für Hydrierungsreaktionen genutzt, sondern auch für katalytische Prozesse, deren Umsatz einen Reduktionsschritt im Katalysezyklus erfordert. Ungeachtet des Potenzials und der einzigartigen Eigenschaften der WGSR sind ihre Anwendungen in der organischen Synthese bisher noch wenig entwickelt. Dieses Thema wird hier kritisch besprochen in der Hoffnung, dass eine erhöhte Wahrnehmung zu neuen, kreativen Arbeiten auf dem Gebiet anregt.

1. Einleitung

Die Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR) ist eine seit vielen Jahren industriell bedeutende Umwandlung, die ein Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasser in Wasserstoff und Kohlendioxid überführt [Gl. (1)].



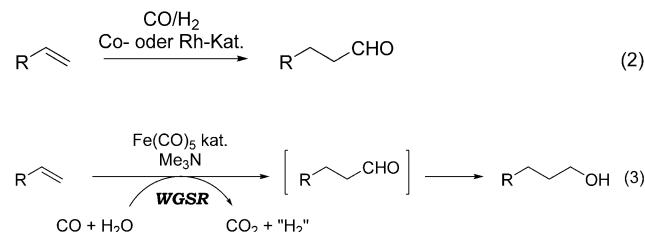
Viele industrielle Herstellungsprozesse beruhen auf Synthesegas (CO + H₂) als Ausgangsmaterial.^[1] Dieses Gemisch ist entweder durch Kohlevergasung oder, häufiger, durch Dampfreformieren von Erdgas erhältlich. Abhängig von der Herstellungsmethode variiert das Verhältnis von CO und H₂ in Synthesegas. Die WGSR wird genutzt, um dieses Verhältnis auf den optimalen Wert einzustellen oder CO durch Überführen in CO₂ völlig zu entfernen. So findet die WGSR Verwendung im Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese,^[2] bei dem aus Synthesegas durch Entfernen von CO (das den Fe-Katalysator für die Ammoniaksynthese vergiften würde) hochreines H₂ erhalten wird. Außerdem wird die WGSR zur Einstellung des H₂/CO-Verhältnisses in der Methanolherstellung^[3] und in der Fischer-Tropsch-Synthese von Kohlenwasserstoffen genutzt.^[4]

Die WGSR ist nicht auf industrielle Anwendungen beschränkt, vereinzelt wurde sie auch in der organischen Synthese als Methode zur Durchführung reduktiver Prozesse genutzt. Hierbei ist H₂ kein direktes Produkt der Reaktion, vielmehr wird das reduktive Potenzial der WGSR auf die Reduktion der organischen Substrate gelenkt oder zur Gewährleistung des Umsatzes der Katalysezyklen genutzt. Ein ausgezeichnetes Beispiel für dieses Konzept ist die Hydroformylierungsreaktion, die in ihrer ursprünglichen Variante terminale Alkene mit einem Gemisch aus CO und H₂ über einem Co- oder Rh-Katalysator in homologe Aldehyde

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	12349
2. Die Wassergas-Shift-Reaktion	12350
3. Die Wassergas-Shift-Reaktion in der organischen Synthese	12352
4. Zusammenfassung und Ausblick	12370

überführt [Gl. (2)].^[5] 1953 führten Reppe und Vetter eine modifizierte Methode mit H₂O anstelle von H₂ und Fe(CO)₅ als Katalysator in basischem Milieu ein [Gl. (3)].^[6] Unter diesen Bedingungen entstehen durch die WGSR intermediente Metallhydridkomplexe, die für den reduktiven Gesamtprozess verantwortlich sind. Formal kann das als In-situ-Bildung von H₂ betrachtet werden.

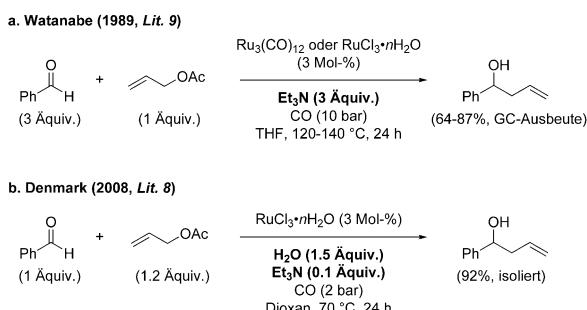


Außer in der Hydroformylierung ist der Ablauf der WGSR auch für mehrere andere reduktive Prozesse belegt, darunter die Reduktion von Nitrogruppen, die reduktive Aminierung und die Hydrierung von Carbonylverbindungen und Alkenen.^[7]

Unser Interesse an der WGSR wurde 2008 geweckt, nachdem wir zufällig entdeckt hatten, dass diese Reaktion in einer von uns untersuchten Umwandlung wirksam war.^[8] Damals wollten wir eine Allylierung von Aldehyden unter echter Metallkatalyse entwickeln (d.h., ohne den stöchiometrischen Einsatz eines Reduktionsmittels für das Metall). Zwanzig Jahre zuvor hatten Watanabe et al. die Bildung von Homoallylalkoholen aus Allylacetat und Aldehyden unter Rutheniumkatalyse mit Triethylamin als stöchiometrischem Reduktionsmittel beschrieben (Schema 1a).^[9] Die Reaktion

[*] A. Ambrosi, Prof. Dr. S. E. Denmark
Department of Chemistry, University of Illinois at Urbana-Champaign
Urbana, IL 61801 (USA)
E-Mail: sdenmark@illinois.edu
Homepage: <http://www.scs.illinois.edu/denmark/>

Die ORCID-Identifizierungsnummern der Autoren sind zu finden unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201601803>.



Schema 1. Katalytische Allylierung von Aldehyden.

erforderte zur Stabilisierung des niedervalenten Ruthenium-carbonyl-Katalysators drastische Bedingungen und hohe CO-Drücke, entsprach aber nicht unserer Forderung nach einer echten Metallkatalyse. Bei dem Versuch, eine zweckmäßige Methode zu ermitteln, untersuchten wir die Reaktionsbedingungen mit einem 6-Well-Autoklav. Zu unserer Überraschung stellte sich heraus, dass die Reaktion sehr viel schneller abließ, nachdem der Autoklav abgekühlt und zur Probenentnahme und Kontrolle an der Luft geöffnet worden war, was auf das Vorhandensein von Sauerstoff oder Wasser zurückgeführt wurde. Kontrollversuche ergaben tatsächlich, dass die Zugabe von Wasser die Reaktion erheblich beschleunigte und mildere Bedingungen ermöglichte (Schema 1b). Außerdem ließ sich die Umwandlung mit einer substöchiometrischen Menge Triethylamin (0.1 Äquiv.) verbessern, das hingegen bei Verwendung im Überschuss von Nachteil war. In unserem Fall war die Base offenbar kein stöchiometrisches Reduktionsmittel, wie Watanabe et al. ursprünglich nachgewiesen hatten.^[10] Daraus schlussfolgerten wir, dass die Ursache für den Umsatz des Katalyzyklus stattdessen die gemeinsame Wirkung von CO und H₂O in der Wassergas-Shift-Reaktion ist.

Über die Entwicklung der WGSR und ihre industriellen Aspekte wurde eingehend berichtet.^[11] Es gibt jedoch zur Anwendung der WGSR in der organischen Synthese nur eine Übersicht aus dem Jahr 1985.^[7] Der vorliegende Aufsatz soll diese Lücke füllen und bietet eine Zusammenfassung von Beispielen, in denen die WGSR – wissentlich oder nicht – als Methode zur Vermittlung organischer Reaktionen genutzt wurde. Zum besseren Verständnis des Kontexts ist der Begründung der WGSR in der organischen Synthese eine geschichtliche und mechanistische Einführung vorangestellt.



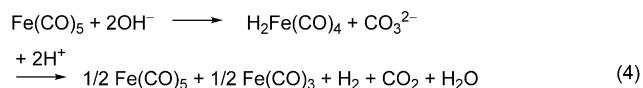
Andrea Ambrosi erhielt die Laurea Triennale (B.S.) von der Universität Turin (Italien) und 2010 die Laurea Magistrale (M.S.) von der Universität Mailand, wo er unter der Anleitung von Prof. Cesare Gennari an der Totalsynthese von Dictyostatin forschte. Derzeit untersucht er in der Arbeitsgruppe von Prof. Denmark an der University of Illinois die Kreuzkupplung von Organosiliciumverbindungen sowie andere Organometallreaktionen.

2. Die Wassergas-Shift-Reaktion

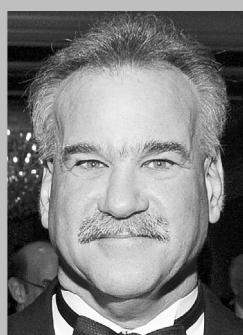
2.1. Historischer Überblick

Die WGSR wurde 1888 erstmals von Ludwig Mond beschrieben,^[12] aber ihre Bedeutung erkannte man erst mit der Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens zur Ammoniaksynthese.^[2,13] Als Quelle für den Wasserstoff wurde das Wassergas (ein aus Dampf und glühender Kohle erhaltenes Gemisch aus CO und H₂) genutzt. Allerdings erwies sich das Entfernen von überschüssigem CO durch Verflüssigung großtechnisch als schwierig. Die WGSR bot eine effiziente Methode zur Entfernung von CO durch Überführung in CO₂ (das durch Lösen in Wasser leichter entfernt werden kann) mit dem Vorteil, weiteres H₂ für die Ammoniaksynthese zu bilden. Mit dem Ziel, den Reaktionsprozess zu optimieren, initiierten Forscher bei der BASF zu Beginn der 1910er Jahre ein intensives Forschungsprogramm und entschieden sich schließlich für einen Fe₂O₃-Cr₂O₃-Heterogenkatalysator. Dieser Hochtemperatur(HT)-Shift-Katalysator arbeitete bei Temperaturen über 400 °C und erreichte CO-Konzentrationen von 2–4 % am Reaktorauslass.^[14] Anfang der 1960er Jahre wurde die CO-Umwandlung weiter verbessert, als eine Reihe von Cu-ZnO-Katalysatoren entdeckt wurde; diese Niedertemperatur(NT)-Shift-Katalysatoren arbeiteten bei niedrigerer Temperatur (200 °C) und lieferten eine Auslasskonzentration von 0.1–0.3 % CO.^[15] Die bei niedrigerer Temperatur auftretende höhere Effizienz ergibt sich unmittelbar aus der Thermodynamik der WGSR (siehe Abschnitt 2.2). Demzufolge bildete die Ermittlung aktiverer Katalysatoren, die bei noch niedrigeren Temperaturen wirksam waren, den Schwerpunkt weiterer Forschungsanstrengungen.

Hieber et al. berichteten 1932, dass Metallcarbonylkomplexe mit wässrigen Basen zu Metallcarbonylhydriden reagieren, die nach dem Ansäuern H₂ und CO₂ freisetzen [Gl. (4)].^[16]



In den 1970er Jahren erkannte man schließlich die Ähnlichkeit zwischen diesen Beobachtungen und den Reakti-



Scott E. Denmark erhielt 1975 seinen S.B. vom MIT und promovierte 1980 an der ETH Zürich unter der Anleitung von Albert Eschenmoser zum D.Sc.Tech. Im selben Jahr begann er seine Laufbahn an der University of Illinois, wo er seit 1991 Reynold C. Fuson Professor of Chemistry ist. Zu seinen Forschungsinteressen gehören die Erfindung neuer Synthesereaktionen, die Organoelementchemie und die Ursache der Stereokontrolle bei fundamentalen C-C-Verknüpfungen.

onsschritten in der WGSR. Dementsprechende Untersuchungen von Metallcarbonylen als potenziellen Niedertemperatur-Homogenkatalysatoren für die WGSR resultierten in einer Reihe von Patenten^[17] sowie vier unabhängigen Publikationen im Jahr 1977. Ford et al.^[18] sowie Pettit et al.^[19] zu folge sind mehrere Übergangsmetallcarbonylkomplexe in Kombination mit organischen oder anorganischen Basen bei einer Temperatur von nur 100°C wirksame Katalysatoren für die WGSR. Dagegen konnten Eisenberg et al.^[20] und Zudin et al.^[21] nachweisen, dass die WGSR auch in saurem Milieu ablaufen kann. Diese wegweisenden Arbeiten begründeten Jahrzehnte intensiver Forschung mit dem Ziel, noch effizientere Homogenkatalysatoren zu finden. Hunderte löslicher Übergangsmetallkomplexe von mehr als 20 d-Block-Elementen wurden bezüglich ihrer Katalysatoreigenschaften für die WGSR untersucht und die Ergebnisse genau dokumentiert.^[22]

Später führte das erneute Interesse an der heterogenen WGSR-Katalyse zur Entdeckung von äußerst wirksamen trägergebundenen Goldkatalysatoren. Die ersten Untersuchungen durch Andreeva et al. ergaben, dass an einen Fe₂O₃-Träger gebundenes Au die WGSR im Bereich 160–200°C katalysiert, Fe₂O₃ allein hingegen kaum reaktiv ist.^[23] An TiO₂,^[24] CeO₂,^[25] oder ZrO₂-Träger^[26] gebundene Goldkatalysatoren sind ebenso wirksam. Die Aktivität trägergebundener Goldkatalysatoren hängt in hohem Maße von der Abscheidungsmethode, der Struktur und der Größe der Nanopartikel ab. Die Untersuchungen auf diesem Gebiet sind noch nicht abgeschlossen, vor allem in Bezug auf den Reaktionsmechanismus, die Art der Wirkstellen und ihre Beziehung zur katalytischen Aktivität.^[27]

Bemerkenswert milde Bedingungen für die WGSR wurden durch Verwendung der Photokatalyse erzielt.^[28] Sato und White berichteten 1980, dass mit UV-Licht bestrahltes Pt/TiO₂ die WGSR bei und sogar unterhalb Raumtemperatur katalysierte.^[29] Nach diesem ersten Bericht wurde eine Reihe löslicher Übergangsmetallkomplexe beschrieben, die aktive Photokatalysatoren für die WGSR bei Umgebungsdruck und Raumtemperatur sind.^[30] Ir-Bipyridinkomplexe, die wegen ihrer photokatalytischen Eigenschaften breite Anwendung finden, wurden von Ziessel auf ihre Fähigkeit zur Vermittlung der WGSR untersucht.^[31]

Trotz der Fortschritte auf dem Gebiet der Niedertemperatur-WGSR, die die Verwendung der homogenen und der Photokatalyse zur Folge hatte, haben diese Systeme bisher nicht die Leistung und Stabilität von Heterogenkatalysatoren erreicht. Daher beruht die Katalyse der WGSR in großtechnischem Maßstab auch heute noch auf HT- und NT-Shift-Katalysatoren, die ursprünglich für die Synthese von Ammoniak vorgesehen waren und im Laufe der Jahre verbessert wurden.

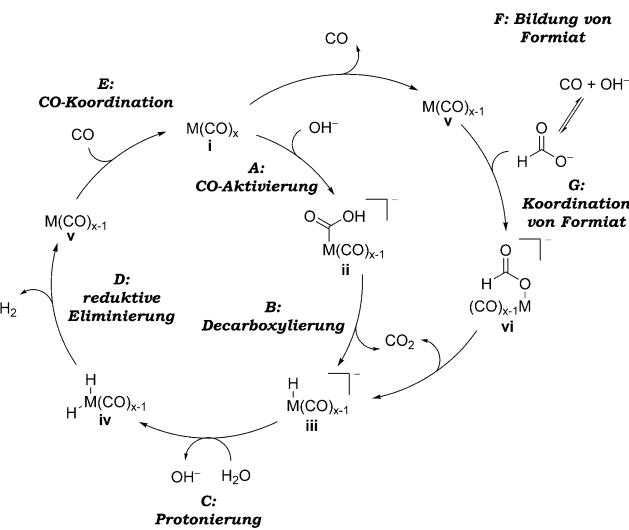
2.2. Thermodynamik und Mechanismus

Die WGSR ist eine reversible, mäßig exotherme Reaktion ($\Delta H^0 = -9.8 \text{ kcal mol}^{-1}$). Demnach nimmt die Gleichgewichtskonstante entsprechend der Van 't-Hoff-Gleichung mit steigender Temperatur ab. Dieser von Haber bereits 1909

experimentell nachgewiesene Aspekt^[32] erklärt die höhere Effizienz der NT-Shift-Katalysatoren – allerdings auf Kosten der Reaktionsgeschwindigkeit. Dem Le-Châtelier-Prinzip zufolge wirkt sich der Druck nicht auf die Gleichgewichtskonstante aus, da die Zahl der Mole an Reaktanten und Produkten unabhängig von der Lage des Gleichgewichts ist.

Die Kinetik und der Mechanismus der WGSR unter heterogener Katalyse wurden eingehend untersucht und über Jahrzehnte diskutiert.^[33] Es wurden zwei Grenzmechanismen vorgeschlagen: 1) der assoziative Mechanismus, der die Adsorption von H₂O und CO, die Bildung einer Zwischenstufe an der Katalysatoroberfläche und ihren Zerfall in CO₂ und H₂ umfasst, und 2) der regenerative oder Redoxmechanismus, der die Reduktion von H₂O zu H₂ bei gleichzeitiger Oxidation der Katalysatoroberfläche und die anschließende Oxidation von CO zu CO₂ beinhaltet. Bezuglich der HT-Katalysatoren besteht zwar Einigkeit, dass die Reaktion über den regenerativen oder Redoxmechanismus abläuft, aber für die NT-Katalysatoren scheint der mechanistische Ablauf weit weniger gut verstanden zu sein und hängt stark vom Metall und den experimentellen Bedingungen ab.^[34]

Die Entdeckung der Homogenkatalysatoren eröffnete die Möglichkeit, reaktive Zwischenstufen nachzuweisen und zu charakterisieren und so ein genaueres und relativ gut verstandenes mechanistisches Bild zu erhalten.^[22b] Der in Schema 2 gezeigte Katalyzyklus entspricht dem allgemein



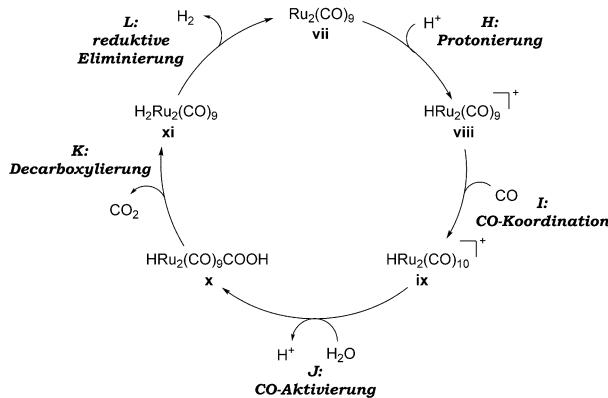
Schema 2. Allgemeiner Katalyzyklus der WGSR unter basischen Bedingungen.

akzeptierten Mechanismus für die durch einen Metallcarbonylkomplex (**i**) katalysierte WGSR unter basischen Bedingungen. Der Zyklus besteht aus fünf Schritten: A) nukleophile Aktivierung von koordiniertem CO unter Bildung des Hydroxycarbonylkomplexes **ii**, B) Decarboxylierung zu dem Metallhydrid **iii**, C) Protonierung, D) reduktive Eliminierung von H₂ aus dem Dihydridokomplex **iv** und E) Bindung von CO an die koordinativ ungesättigte Zwischenstufe **v**.

King et al. untersuchten das Fe(CO)₅-System, dessen Mechanismus dem allgemeinen Katalyzyklus folgt, wobei

Schritt A umsatzlimitierend ist.^[35] DFT-Untersuchungen sprechen ebenfalls für diesen Katalysezyklus, es wurden aber auch andere Vorschläge formuliert.^[36] Bei Ru-, Os-, Rh- und Ir-Carbonylkomplexen scheint der Mechanismus wegen der Bildung von Metallclustern komplizierter zu sein.^[37] Für Metallcarbonylkomplexe der Gruppe 6 (Cr, Mo, W) wurde ein anderer Reaktionsweg vorgeschlagen. Durch Aktivierung von freiem CO entsteht ein Formiat-Anion (F), das an das Metall koordiniert (G). Danach erfolgt die Decarboxylierung aus dem Formiat-Metallkomplex vi und nicht aus dem Hydroxycarbonyl-Metallkomplex ii.^[38]

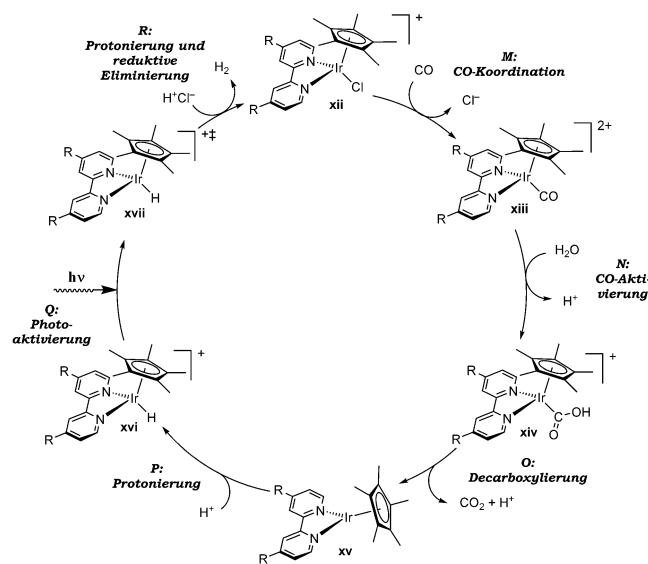
Unter sauren Bedingungen läuft die WGSR weit weniger häufig ab. So sind $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in alkalischer Lösung aktive Katalysatoren, aber von diesen ist in Gegenwart von H_2SO_4 nur $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wirksam.^[22a, 39] Ford et al. haben für $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ einen plausiblen Mechanismus vorgeschlagen, bei dem der aktive $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ -Katalysator vii in situ gebildet wird (Schema 3).^[40]



Schema 3. Katalysezyklus der WGSR unter sauren Bedingungen mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Unter sauren Bedingungen muss koordiniertes CO gegenüber dem nukleophilen Angriff durch Wasser statt durch Hydroxid ausreichend aktiviert sein (Schritt J gegenüber A). Diese Aktivierung lässt sich erreichen, wenn die Protonierung des Metallzentrums (H) vor dem nukleophilen Angriff von CO erfolgt. Die Protonierung erhöht die Oxidationsstufe um zwei, verringert die CO-Rückbindung und macht dadurch das CO empfindlicher gegenüber dem nukleophilen Angriff. Ähnliche Mechanismen wurden für verwandte säurekatalysierte Prozesse vorgeschlagen.^[41]

Den Mechanismus der photokatalytischen WGSR hat Ziessel in einer grundlegenden Untersuchung für $[\text{Ir}(\text{bipy})\text{Cp}^*\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ (**xii**, R = COOH) beschrieben (Schema 4).^[31c] Nach anfänglicher Koordination von CO und Aktivierungsschritten (M und N) liefert die umsatzlimitierende Decarboxylierung den neutralen, koordinativ ungesättigten Komplex xv, dessen intermediäres Auftreten durch direkte Isolierung nachgewiesen wurde. Durch Protonierung des Metallzentrums entsteht die Hydridozwischenstufe **xvi**, die der Photoanregung und Protonierung des angeregten Zustands **xvii** und damit der reduktiven Eliminierung von H_2 (R) unterliegt. Dass Licht für den abschließenden Protonie-



Schema 4. Katalysezyklus der WGSR unter Photokatalyse mit **xii**.

rungsschritt erforderlich ist, beweist die fehlende Reaktivität des Komplexes **xvi** im Dunkeln.

3. Die Wassergas-Shift-Reaktion in der organischen Synthese

Die umfangreiche Forschung zur heterogenen Katalyse seit den 1970er Jahren hat die Möglichkeit aufgezeigt, das Reduktionspotenzial der WGSR für reduktive organische Umwandlungen zu nutzen. Die offenkundigen Vorteile dieser Synergie sind die geringe Abfallbelastung, die Skalierbarkeit der Umsetzung und die Verfügbarkeit der Vorstufen. Aber trotz aller Forschung mit dem Ziel, die Effizienz der WGSR zu verbessern, wird das Verfahren heute hauptsächlich zur Herstellung von Wasserstoff unter heterogener Katalyse genutzt, während die Anwendungen auf die Synthese von Feinchemikalien weiterhin wenig entwickelt sind. Die folgenden Abschnitte veranschaulichen das Potenzial, das die Anwendung der WGSR für eine Vielzahl organischer Umwandlungen hat, und zeigen Gebiete künftiger Entwicklung auf.

In der organischen Synthese lässt sich das Reduktionspotenzial der WGSR auf zwei Arten nutzen. Bei der ersten Methode liefert die WGSR Reduktionsäquivalente, die direkt in das Endprodukt eingebaut werden können (Abbildung 1a). Dies entspricht im Wesentlichen der Freisetzung von H_2 wie bei einer Hydrierung, auch wenn freies H_2 nicht direkt beteiligt ist. In der zweiten Methode wird das Reduktionspotenzial der WGSR auf einen Metallkatalysator angewendet, der zu seiner aktiven Form reduziert werden muss, um wieder in den Katalysezyklus einzutreten (Abbildung 1b). Die Durchführung derartiger Umwandlungen ohne die WGSR würde ein Reduktionsmittel in stöchiometrischer Menge erfordern, normalerweise ein niedervalentes Metall (z. B. Mn, Zn, SmI₂, SnCl₂). Es sollte darauf hingewiesen werden, dass die WGSR bei der ersten Methode nur mäßige

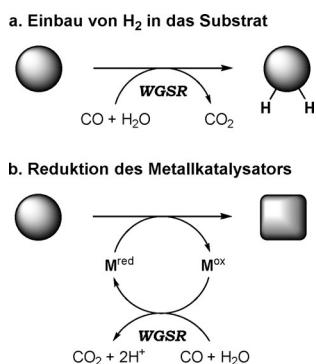


Abbildung 1. Die WGSR in organischen Umwandlungen.

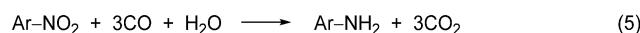
bis gar keine Vorteile gegenüber einer Standardhydrierung bietet, aber bei der zweiten entfällt die Notwendigkeit einer stöchiometrischen Metallmenge, sodass die Abfallmenge verringert und die Atomökonomie erhöht wird.

Ein weiterer wichtiger Unterschied betrifft die Art der erreichten Umwandlung. Die große Mehrzahl an Reaktionen unter Verwendung der WGSR betrifft die Reduktion einer funktionellen Gruppe ohne Bildung einer C-C-Bindung. Diese Umwandlungen gehören im Allgemeinen zur Gruppe des H_2 -Einbaus (wie die Reduktion von Nitrogruppen, Iminen, Alkenen und Carbonylgruppen), es gibt aber auch Ausnahmen (Desoxygenierung von Epoxiden). Nur wenige WGSR-vermittelte Reaktionen bewirken die Bildung einer C-C-Bindung. Einige davon nutzen CO sowohl als Reduktionsmittel als auch als Kohlenstoffquelle (Hydroformylierung und andere Carbonylierungsreaktionen), dagegen wird bei anderen ein externer Synthesebaustein zur Knüpfung der neuen C-C-Bindung verwendet (Allylierung, Alkylierung). Auf dieser Einteilung beruht die Anordnung der folgenden Abschnitte. Dabei werden nur Umwandlungen besprochen, die das CO/H_2O -Paar als Reduktionsmittel in Gegenwart eines Metallkatalysators nutzen. Auf Reduktionen, die nur mit CO durchgeführt werden (ohne Wasser und/oder Hydroxid), wird hier nicht eingegangen. Auch Reaktionen, die mit der stöchiometrischen Menge eines Metallcarbonyls ablaufen, sind nicht Gegenstand dieses Aufsatzes.

3.1. Reaktionen ohne C-C-Bindungsbildung

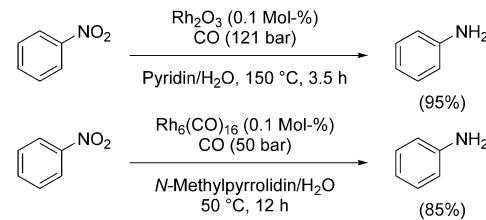
3.1.1. Reduktion von Nitrogruppen

Die Reduktion von Nitroarenen zu Anilinen ist die häufigste Anwendung der WGSR in der organischen Synthese. Diese Umwandlung wird üblicherweise mit der stöchiometrischen Menge eines Reduktionsmittels (z.B. Fe- oder Zn-Pulver, Na_2S , $SnCl_2$) oder durch katalytische Hydrierung über Pd, Pt oder Ni durchgeführt.^[42] Die Verwendung der WGSR als Quelle der Reduktionsäquivalente ermöglicht eine milde und chemoselektive Umsetzung. Da die Umwandlung der Nitrogruppe in ein Amin eine $6e^-$ -Reduktion ist, werden drei Äquivalente CO je Mol Nitroverbindung benötigt [Gl. (5)].

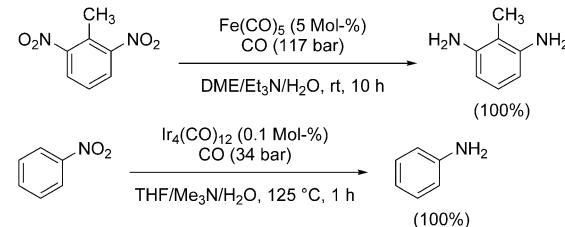


Iqbal beschrieb 1971 erstmals die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin mit CO/H_2O in Gegenwart von Rh-Katalysatoren und organischen Basen (Schema 5a).^[43] 1978 berichteten Pettit et al. über systematische Untersuchungen mit Fe-, Rh-, Ru-, Os- und Ir-Carbonylkomplexen und wässrigen Lösungen von Trialkylaminen (Schema 5b).^[44]

a. Iqbal (1971, Lit. 43)

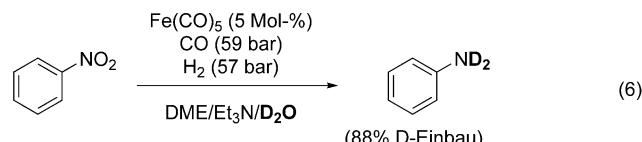


b. Pettit (1978, Lit. 44)



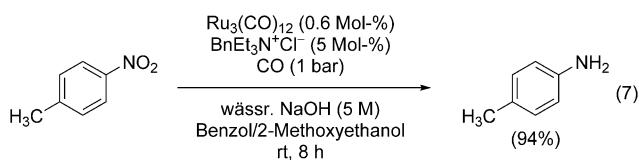
Schema 5. Erste Arbeiten zur Reduktion von Nitroarenen unter WGSR-Bedingungen.

Die untersuchten Metallkomplexe waren aktive Katalysatoren der WGSR und bildeten unter Einwirkung von CO/H_2O Wasserstoff. Pettit et al. schlugen aber im Unterschied zur In-situ-Bildung von H_2 ein intermediäres Metallhydrid $[HM(CO)_n]^-$ als Reduktionsmittel vor (das wie **iii** in Schema 2 durch CO-Aktivierung/Decarboxylierung gebildet wird).^[45] Dies wurde durch den Einbau von Deuterium in das Produkt nachgewiesen, wenn die Reaktion in Gegenwart von $CO/D_2O/H_2$ durchgeführt wurde [Gl. (6)]. Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass H_2 nicht die Reduktion von Nitrobenzol bewirkt, selbst wenn es unter den Reaktionsbedingungen entstehen könnte.



1980 berichteten Alper und Amaralunga über ein Katalysatorsystem, das milde Reaktionsbedingungen ermöglichte (Umgebungsdruck und Raumtemperatur).^[46] Es besteht aus $Ru_3(CO)_{12}$ und $BnEt_3N^+Cl^-$ als Phasentransferkatalysator in einem Gemisch aus 5 M wässriger $NaOH$, Benzol und 2-Methoxyethanol [Gl. (7)]. Die erhöhte Reaktivität wird auf die Löslichkeit der vermuteten Ammoniumruthenat-Zwi-

schenstufe $[\text{BnEt}_3\text{N}]^+[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ in der organischen Phase zurückgeführt.



Diese ersten Berichte regten zu Dutzenden weiteren Arbeiten an,^[47] und noch immer ist das Thema ein aktives Forschungsbereich. In Tabelle 1 sind die beschriebenen Katalysatoren und Reaktionsbedingungen zusammengefasst. Die meisten Methoden nutzen basische oder neutrale Bedingungen, es gibt aber auch Umsetzungen in sauren Reaktionsmedien (Nr. 12 und 14). Im Allgemeinen wurden die Reaktionsbedingungen für Nitrobenzol als Vergleichssubstanz optimiert und auf eine begrenzte Zahl von Nitroarenen angewendet, sodass Schlussfolgerungen bezüglich ihrer allge-

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen für die Reduktion aromatischer Nitrogruppen.

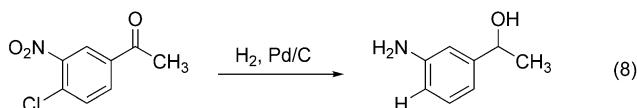
Nr.	Metallkatalysator	Additive	T [°C]	P _{CO} [bar]	Lit.
1	Rh ₂ O ₃ , RhCl ₃ ·3 H ₂ O, Rh-Carbonylkomplexe	Pyridin, N-Methylpyrrolidin	50–150	50–121	[43]
2	Mn-, Re-, Fe-, Ru-, Os-, Rh-, Ir-, Pt-Carbonylkomplexe	Me ₃ N, Et ₃ N	25–187	34–117	[44, 48]
3	Rh ₆ (CO) ₁₆	N,N-Dimethylbenzylamin (DMBA), polymergebundenes DMBA	80–120	7–55	[49]
4	Ru ₃ (CO) ₁₂	NaOH/BnEt ₃ N ⁺ Cl ⁻	25	1	[46]
5	Se	Et ₃ N	80	30	[50]
6	Rh-Carbonylkomplexe	aliphatische Amine und Diamine, Pyridin, substituierte Pyridine, polymergebundene Amine	80	1–8	[51–53]
7	[Ru(cod)py ₄](BPh ₄) ₂	–	80–145	15–61	[54]
8	PtCl ₂ (PPh ₃) ₂	Et ₃ N/SnCl ₄	20–100	15–59	[55, 56]
9	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Alkalimetallcarbonate	300–350	1	[57]
10	Rh ₆ (CO) ₁₆ , Ru ₃ (CO) ₁₂	Phenanthrolin, substituierte Phenanthroline, Bipyridin, TMEDA	165	30	[58, 59]
11	Co ₂ (CO) ₈ /[Rh(1,5-Hexadien)Cl] ₂	NaOH/(C ₁₂ H ₂₅)Me ₃ N ⁺ Cl ⁻	25	1	[60]
12	Ru- und Os-Carbonylkomplexe	KOH, HCl, HBr, HBF ₄ , CH ₃ COOH, CF ₃ COOH	120	69	[61]
13	Co-Carbonylkomplexe	NaOH/(C ₁₆ H ₃₃)Me ₃ N ⁺ Br ⁻	25	1	[62]
14	(η ⁴ -Ph ₄ C ₄ O=C=O)Ru(CO) ₃	Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ , CH ₃ COOH, CF ₃ COOH	105	34	[63]
15	Rh-Carbonylkomplexe/Amine und Diamine	NaOH	25	1	[64]
16	Rh- und Ru-Carbonylkomplexe/Phosphane und Bisphosphane	NaOH	25–50	1	[65]
17	Ru ₃ (CO) ₁₂	Alkylamine	150–180	20	[66–68]
18	Ru ₃ (CO) ₁₂ /N,N'-Diaryldiiminoacenaphthen-Liganden	–	150–180	30	[69]
19	S, CS ₂ , H ₂ S, COS/V ₂ O ₅ , NH ₄ VO ₃	NaOH, NH ₄ OH, NaOCH ₃ , Et ₃ N	70–150	120–140	[70]
20	RhCl ₃ ·3 H ₂ O auf PVP ^[a]	–	100	1	[71]
21	Ru ₃ (CO) ₁₂ /α,α-Dimethylbis(2-benzothiazolyl)methan	–	150–200	10–50	[72]
22	PdCl ₂	NaOH/(3-C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ Na ⁺) ₃ P (TPPTS), BINAS (siehe Abbildung 2)	100	120	[73]
23	Pd, PdCl ₂ /Fe, Fe ₂ O ₃ /I ₂	Pyridin	150–180	25–90	[74]
24	K ⁺ , Cs ⁺ , (PPh ₃) ₂ N ⁺ [Rh(CO) ₄] ⁻	–	200	40–81	[75]
25	[Rh(nbd)(ppy)]ClO ₄ ^[a]	KOH	130	1	[76]
26	Se	Pyridin, Et ₃ N	180–200	4	[77]
27	[Rh(CO) ₂ (Amin) ₂]PF ₆ , [Ir(cod)(Amin) ₂]PF ₆	Pyridin, substituierte Pyridine	60–150	0.5–30	[78, 79]
28	[Rh(CO) ₂ (Amin) ₂]PF ₆ , [Ir(cod)(Amin) ₂]PF ₆ , [Rh(cod)(Amin) ₂]PF ₆ , Rh ₂ (CO) ₄ Cl ₂ auf PVP	–	70–130	0.5–2	[80–83]
29	Rh ₆ (CO) ₁₆ /dimethylaminoethyliertes Hydroxypropylchitosan	–	80	10	[84]
30	Ru ₃ (CO) ₉ (PEO-DPPSA) ₃ ^[a]	–	100–140	20–50	[85]
31	RhCl ₃ ·3 H ₂ O	Alkylamine, 2-Picolin, TMEDA	100	1	[86]
32	Se	NaOAc, Na ₂ CO ₃ , NaOH, Et ₃ N, DBU	85–160	1–10	[87]
33	CuCl ₂ ·2 H ₂ O auf PVP	–	100–150	7–27	[88]
34	Au/Fe(OH) _x	–	100–120	5–15	[89]
35	Au/TiO ₂	–	25	5	[90]
36	Ag, Au, Pd, Rh, Pt auf Hydrotalcit	–	150	9	[91]
37	Ru/MgF ₂	–	175	20	[92]
38	Dendrimer-verkapseltes [Rh ₅ (CO) ₁₅] ⁻	–	80	10	[93]
39	Co ₃ O ₄ /N-dotiertes Graphen	–	125	30	[94]
40	PdCl ₂ (py) ₂ /Fe/I ₂	Pyridin, substituierte Pyridine	100–180	40	[95]

[a] PVP = Poly(4-vinylpyridin); ppy = Polypyridin-Chelatligand; PEO-DPPSA = Poly(ethylenoxid)-substituiertes 4-(Diphenylphosphano)benzolsulfonamid).

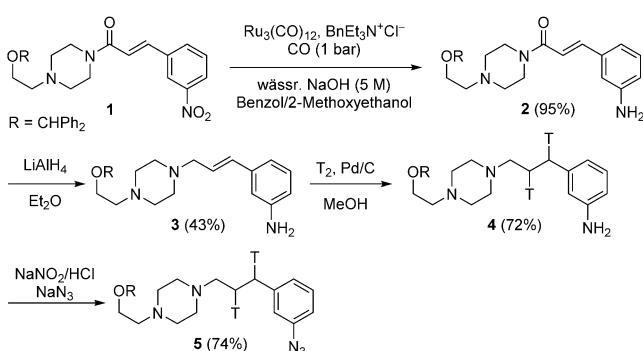
meinen Anwendbarkeit nicht möglich sind. Einige wenige Methoden, die bemerkenswert allgemeingültig und mit funktionellen Gruppen vereinbar sind, werden separat besprochen (Nr. 6, 17, 22, 35, 39). Die benutzerfreundlichsten Methoden scheinen diejenigen zu sein, die unter Phasentransferkatalyse (Nr. 4 und 11) oder mit Additiven wie Aminen oder Phosphanen (Nr. 15 und 16) ablaufen, da sie milde Bedingungen (Raumtemperatur und Umgebungsdruck) und leicht verfügbare Reagentien verwenden. Auch Selen, das unter den Bedingungen der WGSR H_2Se bildet, ist als Katalysator gut bekannt (Nr. 5, 26, 32).

Zu den bemerkenswerten Eigenschaften der Reduktion von Nitrogruppen unter WGSR-Bedingungen gehört die hohe Chemoselektivität, die bei anderen Reduktionsmethoden häufig nicht gegeben ist.^[96] So werden mit einer Standardhydrierung über Pd/C alle drei reduktionsempfindlichen funktionellen Gruppen in 4-Chlor-3-nitroacetophenon unselektiv reduziert [Gl. (8)].^[97] Dagegen wird die Nitrogruppe unter WGSR-Bedingungen selektiv reduziert – auch in Gegenwart anderer, reduktionsempfindlicher funktioneller Gruppen (Alkene, Alkine, Halogenide, Nitrile, Ketone, Aldehyde, Ester usw., Abbildung 2).^[53, 68, 73, 90, 94]

Mit einer interessanten Sequenz aus komplementären Reduktionsmethoden gelang die Synthese des tritierten photoaffinen Liganden **5** für das Transporterprotein der



Dopaminwiederaufnahme (Schema 6).^[98] Die Reduktion der Nitrogruppe in **1** unter den von Alper beschriebenen Phasentransferbedingungen lieferte das Amine **2** ohne Reduktion des ungesättigten Amids. Nach der Desoxygenierung des Amids mit Lithiumaluminiumhydrid wurde die Tritiummarkierung durch Hydrierung von **3** (T_2 , Pd/C) eingeführt.



Scheme 6. Sequentielle Reduktionen in der Synthese von **5**.

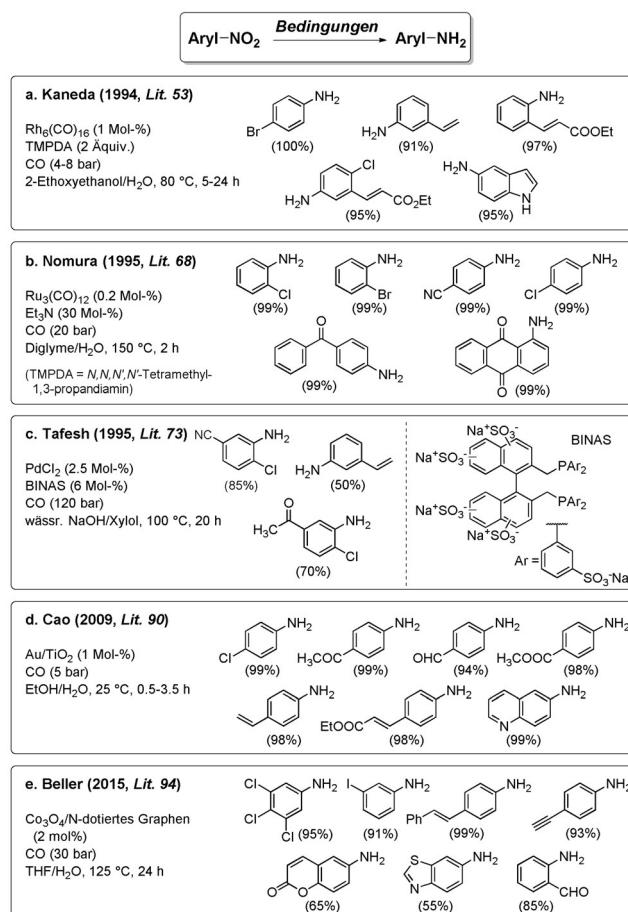


Abbildung 2. Chemoselektive Reduktion von Nitroarenen.

Bei der Reduktion unter WGSR-Bedingungen besteht eine deutliche Präferenz für aromatische Nitrogruppen gegenüber aliphatischen Nitroderivaten, die normalerweise nicht reaktiv sind (Abbildung 3a).^[49, 55] Es wurden jedoch Reaktionsbedingungen für die Reduktion aliphatischer Nitrogruppen zu Aminen (Abbildung 3b)^[46, 90] oder die partielle Reduktion zu Nitriten (Abbildung 3c) entwickelt.^[52, 99]

Es gibt zahlreiche Untersuchungen zum Mechanismus der Reduktion von Nitrogruppen durch $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$. Unter qualitativen Aspekten ist die Mitwirkung von H_2 aufgrund wichtiger Fakten klar ausgeschlossen: 1) Die Reduktion verläuft mit H_2 anstelle von $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ oft weniger effizient;^[61] 2) einige der für die Nitroreduktion verwendeten Systeme sind keine aktiven Katalysatoren der WGSR und bilden in Abwesenheit einer Nitroverbindung kein CO_2 und H_2 ;^[68, 86, 95] 3) Konkurrenz- und Markierungsexperimente ergaben auch für Systeme, die H_2 bilden können, dass die Nitrogruppe nicht direkt durch H_2 reduziert wird;^[44] 4) funktionelle Gruppen, die durch H_2 reduziert werden, reagieren nicht (Abbildung 2).

Der allgemein akzeptierte Katalyzyklus, für den auch die Isolierung einiger reaktiver Zwischenstufen spricht,^[100] enthält zwei sequentielle Desoxygenierungsschritte (Schema 7). Nach der Bildung des Cycloaddukts **xviii** zwischen der Nitrogruppe und gebundenem CO folgt eine Decarboxylierung zum η^2 -Nitrosoarenkomplex **xix**. Aus diesem entsteht durch Insertion von CO das viergliedrige Cycloaddukt **xx**, das unter Bildung des Nitrenoidkomplexes **xi** decarboxyliert. Daraus wird das Anilinprodukt über eine weitere 2e^- -Reduktion erhalten, die entweder WGSR-gesteuert ist (über das Metallhydrid **xxii**)^[101] oder über die Bildung eines

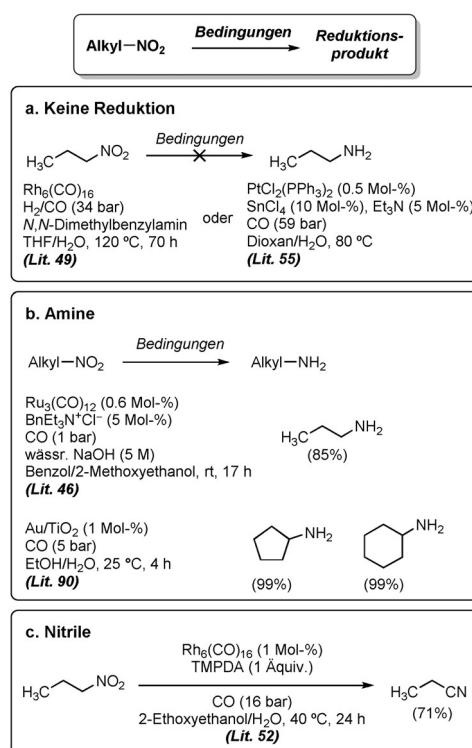
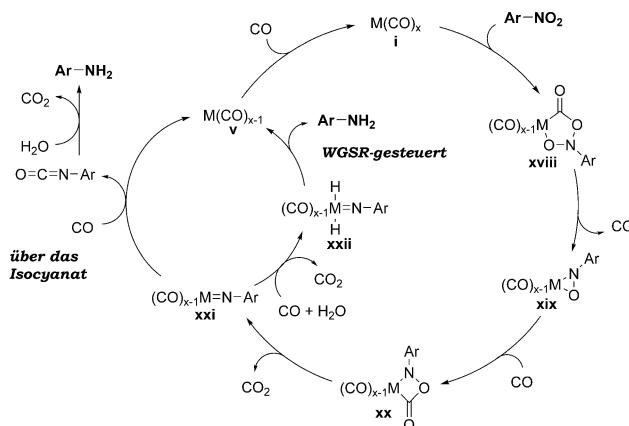


Abbildung 3. Reduktion aliphatischer Nitrogruppen.



Schema 7. Katalysezyklus für die Reduktion von Nitroarenen.

Isocyanats und dessen anschließende Hydrolyse/Decarboxylierung verläuft.^[56, 68, 102] Eine Ausnahme von diesem allgemeinen Katalysezyklus ist die Reduktion mit dem Se/Amin-System. Die Reaktion von Selen mit CO/wässrigem Amin bildet H₂Se,^[103] das als das eigentliche Reduktionsmittel angesehen wird.^[50, 87b]

3.1.2. Nachgelagerte Reaktionen der Nitroreduktion

Die Reduktion von Nitrogruppen zu Aminen ist nur ein kleiner Teil der zahlreichen reduktiven Prozesse von Nitroverbindungen, die sich mit CO als Reduktionsmittel durchführen lassen. Durch Reaktion einer Nitrogruppe mit CO entsteht als Zwischenstufe ein Nitrenoid **xxi**, das in Abwe-

senheit von Wasser verschiedene Reaktionswege eingehen kann (Schema 7).^[97, 104, 105] So können Nitroverbindungen abhängig von den Reaktionsbedingungen in Isocyanate, Azo-verbindingen, Imine, Harnstoffe oder Carbamate überführt werden (Abbildung 4a). Das Nitrenoid kann auch intramo-

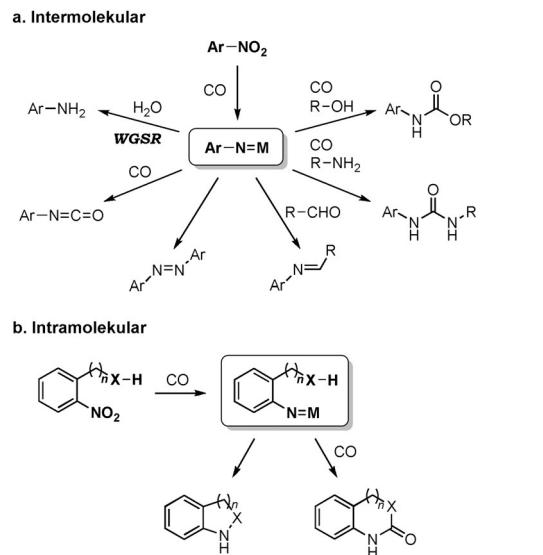
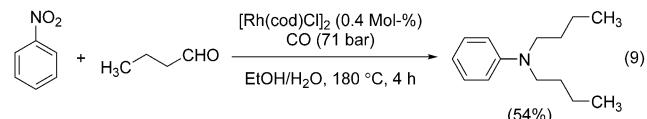


Abbildung 4. Mögliche Reaktionswege nach der CO-vermittelten Reduktion von Nitroarenen.

lekular mit einer angehängten funktionellen Gruppe (olefisches oder aromatisches C-H, Alkohol, Amin usw.) reagieren und somit zur Synthese von Heterocyclen dienen (Abbildung 4b).

Die oben genannten reduktiven Umwandlungen, die nicht auf dem CO/H₂O-Paar beruhen, gehen über den Rahmen dieses Aufsatzes hinaus. Ähnliche Methoden wurden aber in einer Kombination der WGSR-gesteuerten Nitroreduktion mit einer Tandemumwandlung verwendet.

Hierzu gehört die reduktive Aminierung von Nitroarenen und Carbonylverbindungen, bei der ein in situ gebildetes Imin unter WGSR-Bedingungen reduziert wird. Das erste Beispiel für diese Reaktion wurde 1980 von Watanabe et al. beschrieben.^[106] In Gegenwart von [Rh(cod)Cl]₂ oder [Rh(nbd)Cl]₂ werden aus Nitroarenen und linearen aliphatischen Aldehyden durch reduktive Aminierung *N,N*-dialkylierte Aniline in moderaten Ausbeuten erhalten [Gl. (9)].



Park und Chung berichteten kürzlich über eine verbesserte Variante mit höherem Synthesenutzen.^[107] Danach ermöglichte die Verwendung eines Co₂Rh₂/C-Heterogenkatalysators die Synthese einer Reihe sekundärer Amine aus Nitroarenen, aromatischen Aldehyden und Ketonen (Abbil-

dung 5). Unter diesen Bedingungen wird eine Doppelalkylierung vermieden, allerdings bleibt das Substratspektrum auf aromatische Nitroverbindungen und Benzaldehyde beschränkt.

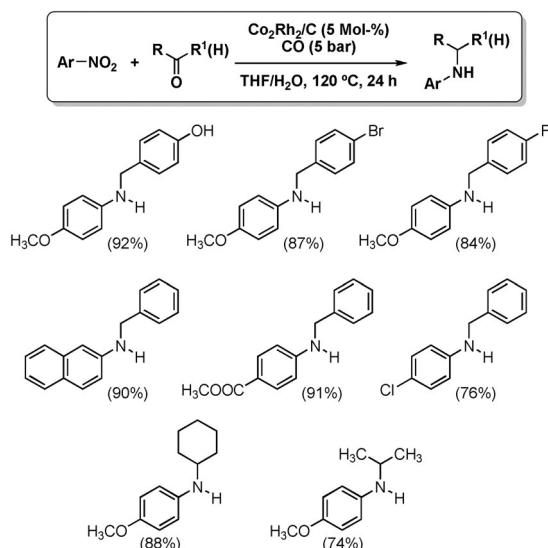
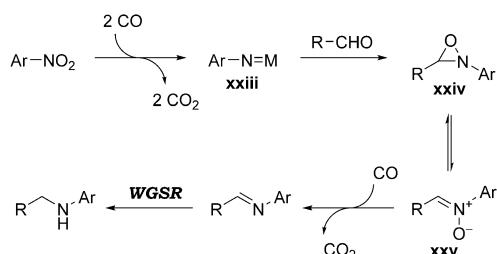


Abbildung 5. Reduktive Aminierung von Nitroarenen und Carbonylverbindungen.

Es liegt nahe zu vermuten, dass die Nitrogruppe zuerst zum Anilin reduziert wird und danach mit dem Aldehyd kondensiert, doch das scheint nicht der Fall zu sein. Tatsächlich bilden sich aus den Nitroarenen und Aldehyden durch CO-vermittelte Reduktion leicht Imine, ohne dass hierzu Wasser nötig ist.^[108] Kontrollversuche, in denen der Aldehyd direkt mit dem Anilin versetzt wurde, lieferten zudem kein Produkt, was beweist, dass das Anilin keine geeignete Zwischenstufe ist.^[106b] Daher nahm man an, dass das Imin direkt aus der Nitrenoid-Zwischenstufe **xxiii** (Schema 8)

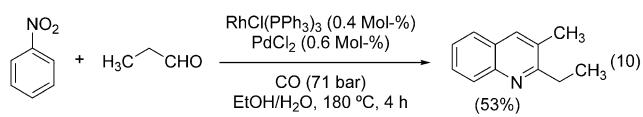


Schema 8. Mechanismus für die Iminbildung durch Reduktion einer Nitroverbindung mit CO.

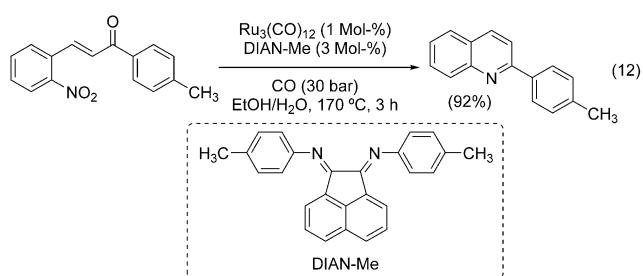
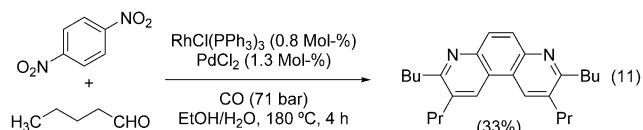
über das Oxaziridin **xxiv** und das Nitron **xxv** entsteht, dessen Reduktion durch CO zum Imin führt.^[109] Das Produkt der reduktiven Aminierung wird anschließend durch WGSR-Reduktion erhalten (Abschnitt 3.1.3).

Im Rahmen ihrer Untersuchungen zur reduktiven Aminierung von Nitroarenen entdeckten Watanabe et al. auch, dass unter modifizierten Bedingungen ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ und

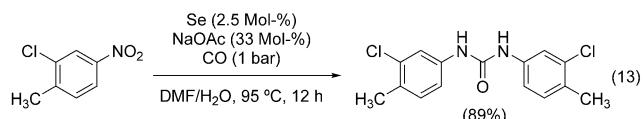
PdCl_2) die Bildung von dialkylierten Anilinen unterdrückt war und stattdessen Chinoline erhalten wurden [Gl. (10)].^[106] Obwohl die Umwandlung insgesamt redoxneutral ist, entspricht die Bildung des Anilins durch WGSR-Reduktion dem Reaktionsmechanismus. Die Chinolinbildung erfolgt durch Selbstkondensation des Aldehyds, konjugierte Addition des Anilins und oxidative Cyclisierung (Skraup-Chinolinsynthese).



Ähnliche Synthesen wurden zur Herstellung von Phenanthrolinen [Gl. (11)]^[110] und Chinolinen aus 2-Nitrochalconen [Gl. (12)]^[111,112] beschrieben. Bei den Chinolinen sprach eine Reihe durchdachter Konkurrenzversuche für das durch WGSR-Reduktion erhaltene Anilin als Zwischenstufe.^[113]



Harnstoffe werden aus Nitroarenen und Aminen im Allgemeinen unter wasserfreien Bedingungen synthetisiert (Abbildung 4), aber symmetrische Arylharnstoffe sind direkt aus den entsprechenden Nitroarenen durch Reduktion/Carbonylierung mit $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ und Selen als Katalysator erhältlich [Gl. (13)].^[114]

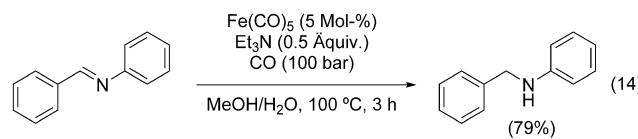


3.1.3. Reduktion von Iminen und reduktive Aminierung

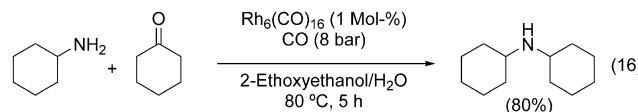
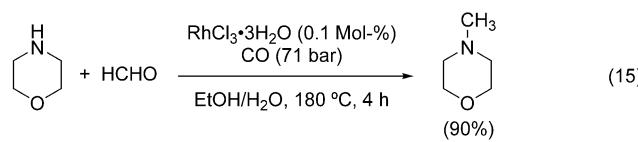
Die reduktive Aminierung von Nitroarenen mit Carbonylverbindungen wurde in Abschnitt 3.1.2 diskutiert. Darüber hinaus gelingt die Synthese substituierter Amine durch

reduktive Aminierung auch direkt aus einer Aminvorstufe und einer Carbonylverbindung, wodurch der erste Reduktionschritt von der Nitro- zur Aminogruppe umgangen wird. Ein klarer Vorteil ist das größere Produktspektrum. Während durch reduktive Aminierung von Nitroverbindungen nur sekundäre Aniline (oder tertiäre Aniline mit zwei gleichen Substituenten) zugänglich sind, bestehen diese Einschränkungen nicht, wenn ein primäres oder sekundäres Amin als Ausgangsverbindung eingesetzt wird.

Wie bei der reduktiven Aminierung von Nitroverbindungen beruht die Reaktion auf der In-situ-Bildung eines Imins (oder Iminium-Ions), das unter WGSR-Bedingungen reduziert wird. Dieser entscheidende Schritt wurde anhand der Reduktion von *N*-Benzylidenanilin mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als Katalysator nachgewiesen [Gl. (14)].^[115]

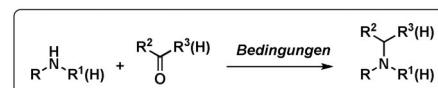


Das erste Beispiel für eine reduktive Aminierung unter WGSR-Bedingungen haben Watanabe et al. 1978 beschrieben.^[116] Demnach reagierte eine Reihe von Aminen mit Formaldehyd oder Benzaldehyd und einem Rhodiumkatalysator in unterschiedlichen Ausbeuten zu den entsprechenden methylierten bzw. benzylisierten Aminen [Gl. (15)]. Die gleiche Umsetzung lässt sich in Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{dppe}$ durchführen und liefert ähnliche Ergebnisse.^[117] Ketone können diese Reaktion ebenfalls eingehen [Gl. (16)].^[52]



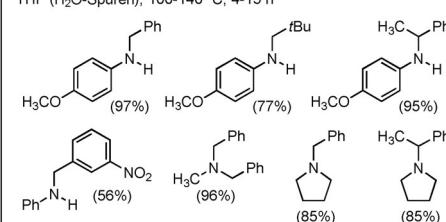
In den beiden vergangenen Jahren nahm das Interesse an der WGSR-gesteuerten reduktiven Aminierung wieder zu und es wurden mehrere verbesserte Varianten entwickelt, die eine Alkylierung von primären und sekundären Aminen mit Aldehyden und Ketonen unter homogener^[118,119] oder heterogener Katalyse^[107,120] ermöglichen. Überraschenderweise werden die oben genannten wegweisenden Beispiele in keiner der neueren Arbeiten erwähnt. Die Reaktionsbedingungen und Beispiele sind in Abbildung 6 zusammengestellt.

Da für die Umsetzungen nur wenig oder kein Wasser verwendet wird, verdient die Rolle des Wassers eine An-



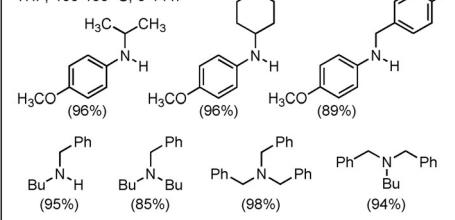
a. Chusov und List (2014, Lit. 118)

$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (0.2-1.1 Mol-%)
 CO (20-100 bar)
 THF (H_2O -Spuren), 100-140 °C, 4-15 h



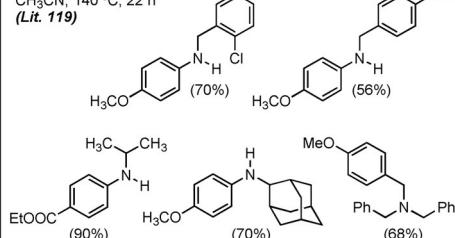
b. Chung (2015, Lit. 107)

$\text{Co}_2\text{Rh}_2/\text{C}$ (5 Mol-%)
 H_2O (1.7 Äquiv.), CO (5 bar)
 THF , 100-130 °C, 6-14 h



c. Chusov (2015)

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.5 Mol-%)
 CO (10 bar)
 CH_3CN , 140 °C, 22 h
(Lit. 119)



Rh/Kohlenstoffmatrix (1 Mol-%)

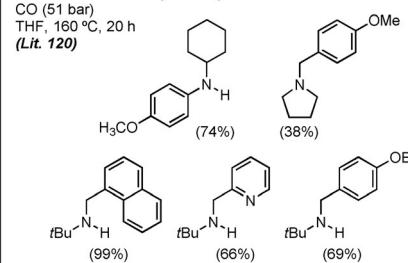


Abbildung 6. Reduktive Aminierung unter WGSR-Bedingungen.

merkung. Durch Kondensation einer Carbonylverbindung mit einem Amin wird ein Äquivalent Wasser frei, das im Prinzip für die nachfolgende Reduktion der Iminkondensation ausreichen sollte. Damit ist die Bildung von Reduktionsprodukten auch ohne die Zugabe von Wasser begründet (Abbildung 6 c). In Gegenwart von Molekularsieb, das aus der Iminkondensation stammendes Wasser bindet, bleibt die Reaktion auf der Iminstufe stehen.^[107] Die Zugabe von

Wasser in höherer als der stöchiometrischen Menge ist dagegen nachteilig.^[118]

Anhand von Markierungs- und Konkurrenzversuchen schlossen Chusov und List die Beteiligung von freiem H₂ aus. Die Reaktion verlief sehr viel langsamer, wenn CO durch H₂ ersetzt wurde. Bei Zugabe von D₂ (1 bar) zum Reaktionsgemisch wurden nur 11 % D eingebaut, dagegen wurden mit N,N-deuteriertem Anilin 74 % D-Einbau erreicht. Zudem wurde durch ¹H-NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktion ein Rh-Hydridkomplex nachgewiesen. Auf der Basis dieser Beobachtungen schlugen die Autoren einen Katalyzyklus vor, der über die oxidative Addition eines Rh-Carbonylkomplexes in die C-OH-Bindung des intermediären Halbaminals verläuft.^[118] Dieser Schritt erscheint ziemlich unwahrscheinlich, da Halbamine zur Abspaltung von Wasser neigen und die oxidative Addition von Rh in C-OH-Bindungen unbekannt ist. Wahrscheinlicher ist, dass das intermediäre Imin durch einen (in situ nachgewiesenen!) Rh-H-Komplex reduziert wird, der über die WGSR entsteht.

3.1.4. Reduktion von Heterocyclen

Die Reduktion von Stickstoffheterocyclen ist mit der WGSR unter verschärften Bedingungen durchführbar. Murahashi et al. berichteten, dass Chinoline und Isochinoline in Gegenwart von Rh₆(CO)₁₆ bei 150 °C und 55 bar CO zu den entsprechenden 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinen und 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinen (diese mit gleichzeitiger N-Formylierung) reduziert werden (Abbildung 7).^[121] Dabei wird nur der Ring mit dem Stickstoffatom reduziert. Diese Eigenschaft ist komplementär zu direkten Hydrierungsmethoden, die selektiv zu 5,6,7,8-Tetrahydrochinolinen führen [Gl. (17)].

Andere Stickstoffheterocyclen werden unter WGSR-Bedingungen ebenfalls reduziert, aber die beschriebenen Methoden haben wegen niedriger Umsatzzahlen oder komplexer Reaktionsgemische nur geringen Nutzen für die Synthese.^[122–124] Sauerstoff- und Schwefelheterocyclen sowie mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe sind unter den Bedingungen der WGSR wenig oder gar nicht reaktiv.^[123,124]

3.1.5. Reduktion von Carbonylverbindungen

Die Reduktion von Carbonylverbindungen zu primären und sekundären Alkoholen unter WGSR-Bedingungen ist eine relativ leichte Umwandlung, für die mehrere Katalyse-

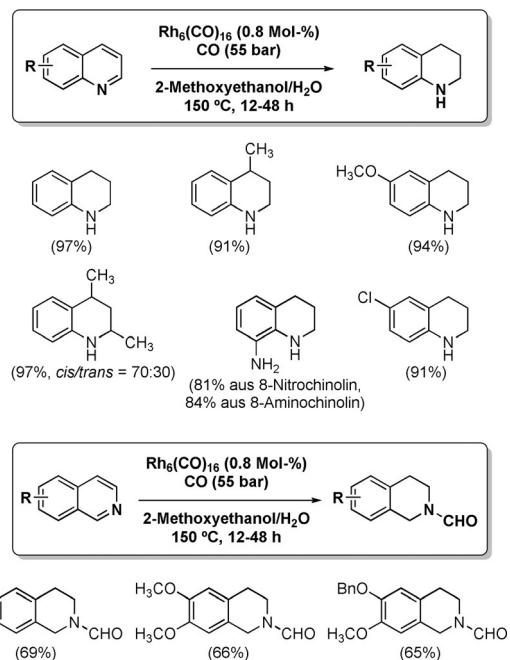
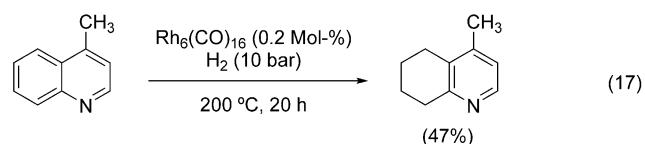


Abbildung 7. Reduktion von Chinolinen und Isochinolinen.



systeme untersucht wurden (Tabelle 2). Die ersten Arbeiten berichteten über drastische Bedingungen mit begrenzter Anwendbarkeit (Nr. 1–4). Aromatische und verzweigte aliphatische Aldehyde wurden zu den entsprechenden Alkoholen reduziert, aber lineare Aldehyde reagierten unter Aldolkondensation/1,2-Reduktion (Nr. 1). Bessere Ergebnisse wurden mit dem von Kaneda et al. beschriebenen System Rh₆(CO)₁₆/TMEDA erhalten, das milder Bedingungen ermöglichte und mit mehreren Aldehydklassen kompatibel, auf Ketone aber nicht so breit anwendbar ist (Nr. 5 und Abbildung 8a). Kürzlich berichteten Beller et al. über die effiziente und skalierbare Reduktion von Aldehyden mit dem von

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen für die Reduktion von Carbonylverbindungen.

Nr.	Metallkatalysator	Additive	T [°C]	P _{CO} [bar]	Substrate	Lit.
1	RhCl ₃ ·3 H ₂ O	Et ₃ N	200	51	aliphatische Aldehyde	[126]
2	Fe-, Ru-, Rh-Carbonylkomplexe	KOH	125	55	aromatische Aldehyde, Acetophenon	[37a]
3	Fe ₃ (CO) ₁₂	Et ₃ N	100	100	Aceton	[127]
4	RhH ₂ (O ₂ COH)[P(iPr) ₃] ₂	—	150	15	Benzaldehyd, Acetophenon	[128]
5	Rh ₆ (CO) ₁₆	TMEDA ^[a]	30–80	5–20	aliphatische und aromatische Aldehyde, Ketone	[129]
6	Rh ₆ (CO) ₁₆ /dimethylaminoethyliertes Hydroxypropylchitosan	—	80	10	Benzaldehyd	[84]
7	Knölker-Katalysator	K ₂ CO ₃	100	10	aliphatische und aromatische Aldehyde	[130]
8	Knölker-Katalysator	Na ₂ CO ₃	120	in situ freigesetzt	aromatische Aldehyde	[131]

[a] TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin.

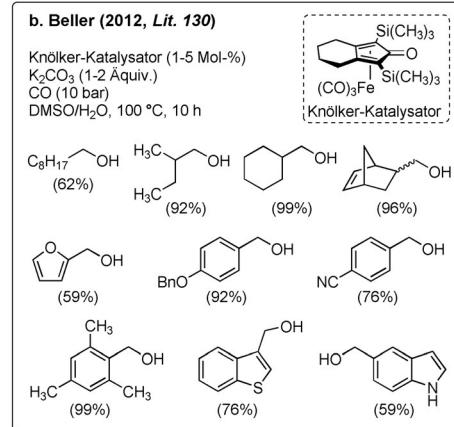
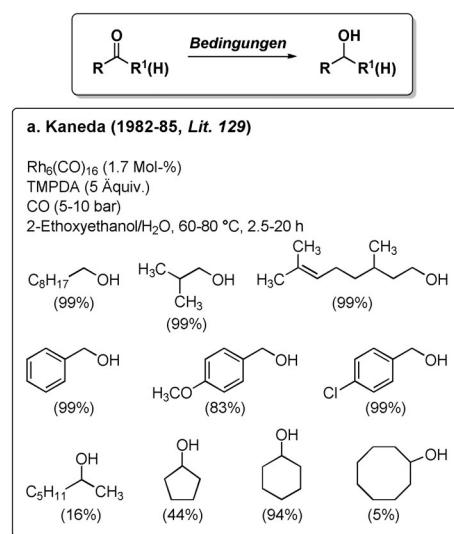
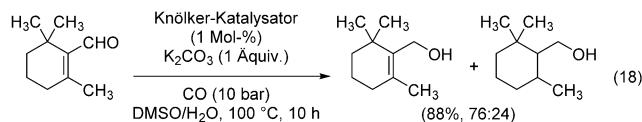


Abbildung 8. Reduktion von Aldehyden und Ketonen.

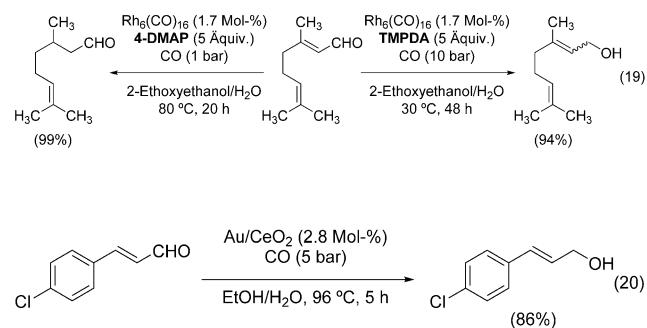
Knölker entwickelten Katalysator (Nr. 7 und Abbildung 8b). Ketone reagieren unter diesen Bedingungen nicht.

Die Reduktion von α,β -ungesättigten Aldehyden ist wegen der konkurrierenden 1,2- und 1,4-Reduktionen schwieriger (siehe Abschnitt 3.1.6). Beispielsweise lieferte die Reduktion von α,β -ungesättigten Aldehyden mit dem Knölker-Katalysator Gemische aus gesättigten und Allylalkoholen [Gl. (18)].^[130]



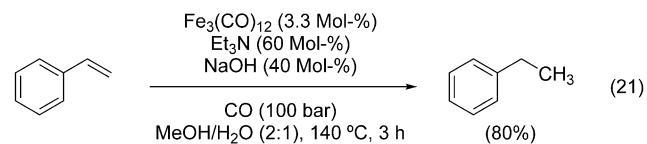
Kaneda et al. gelang die selektive Carbonylreduktion durch Feinabstimmung der Reaktionsbedingungen. Mit $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ als Katalysator wurde eine sehr starke Abhängigkeit der Regioselektivität von der verwendeten Base nachgewiesen. Für eine 1,2-Reduktion ist die Verwendung von TMPDA entscheidend (sogar das ähnliche TMEDA ergab schlechtere Resultate), wohingegen 4-DMAP die Selektivität zugunsten der 1,4-Reduktion umkehrt [Gl. (19)].^[129b] Gute 1,2-Selekti-

vität wurde auch mit Ceroxid-gebundenen Goldnanopartikel-Katalysatoren erhalten [Gl. (20)].^[125] Dagegen verläuft die direkte Hydrierung mit dem gleichen Katalysator unselektiv.



3.1.6. Reduktion von Alkenen und Alkinen

Die Hydrierung von nicht aktivierten Alkenen unter WGSR-Bedingungen ist kaum untersucht und nur für zwei Beispiele beschrieben. Ethen wird mit $\text{K}_2\text{PtCl}_4/\text{SnCl}_2$ in saurem Milieu (HCl/Essigsäure) unter CO (0.4 bar) bei 88 °C zu Ethan hydriert.^[132] Dagegen verlief die Hydrierung von Propen unter den gleichen Bedingungen nicht glatt. Dem Reaktionsgemisch zugesetzter Wasserstoff wurde nicht verbraucht, was für das Auftreten einer aus H_2O gebildeten Pt-H-Zwischenstufe spricht. Styrol wird mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ unter basischen Bedingungen mit guter Ausbeute zu Ethylbenzol reduziert, wobei aber abhängig vom Lösungsmittelgemisch eine konkurrierende Hydrohydroxymethylierung (Abschnitt 3.2.1) abläuft [Gl. (21)].^[133]



Die Hydrierung aktiverter Alkene (α,β -ungesättigte Aldehyde, Ketone, Ester, Amide und Nitrile) wurde hingegen eingehender untersucht. Bereits 1973 hatten Joh et al. nachgewiesen, dass die C-C-Doppelbindung einer Reihe ungesättigter Carbonylverbindungen eine selektive 1,4-Reduktion eingeht, nicht aktivierte Alkene dagegen inert sind.^[134] Anfangs waren die Bedingungen ziemlich harsch (98 bar, 130 °C, Abbildung 9a), konnten aber durch Zugabe von Et_3N gemildert werden (1 bar, 30 °C, Abbildung 9b).^[135] Selen, das in WGSR-gesteuerten Reduktionen häufig als Alternative zu Übergangsmetallen verwendet wird, ist auch ein wirksamer Katalysator für die selektive Reduktion von aktivierten Alkenen (Abbildung 9c).^[136] Andere Rh-Katalysatorsysteme wurden ebenfalls in der 1,4-Reduktion von konjugierten Alkenen verwendet, allerdings war das untersuchte Substrat-Spektrum begrenzt.^[58b, 128, 129b, 137, 138]

Das einzige beschriebene Beispiel für die Hydrierung eines Alkins unter WGSR-Bedingungen betrifft die hetero-

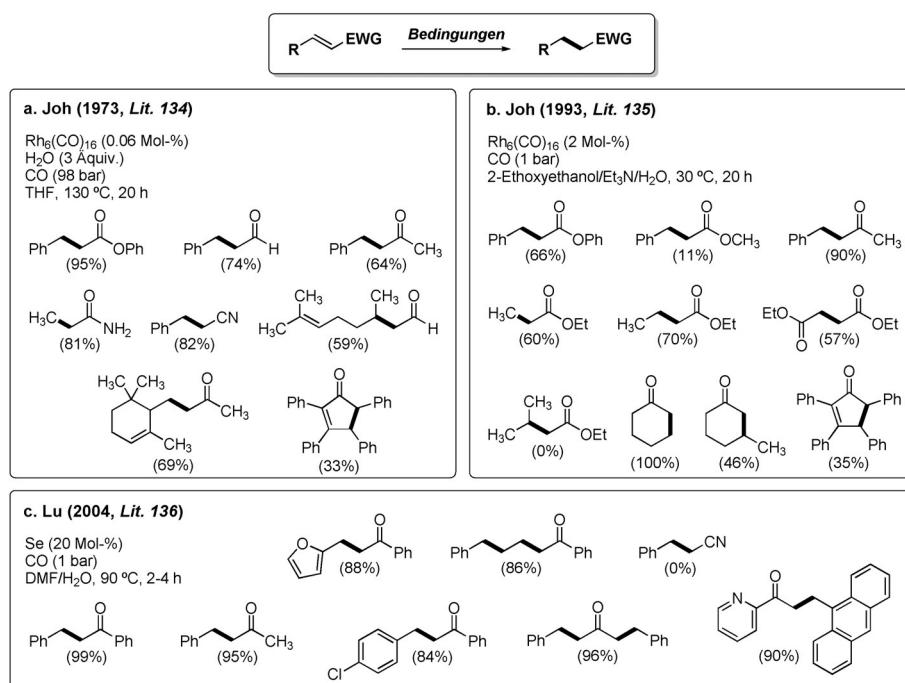


Abbildung 9. Selektive 1,4-Reduktion konjugierter Alkene.

gene Katalyse. Mit TiO_2 -gebundenen Goldnanopartikel-Katalysatoren gelang Cao et al. die chemo- und stereoselektive Reduktion einer breiten Vielfalt von Alkinen zu (*Z*)-Alkenen, die mit hohen Ausbeuten und ohne Weiterreduktion erhalten wurden (Abbildung 10).^[139]

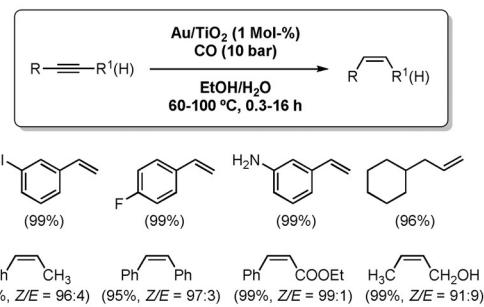


Abbildung 10. Selektive Reduktion von Alkinen zu Alkenen.

3.1.7. Desoxygenierung von Epoxiden

Die Desoxygenierung von Epoxiden zu den entsprechenden Alkenen unter WGSR-Bedingungen ist seit 1968 bekannt, als Watanabe et al. über die Reduktion von Styrol-oxid mit $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ berichteten.^[140] Synthetisch nützliche Reduktionsmethoden wurden hingegen erst in den letzten zehn Jahren mit dem Aufkommen von Nanopartikel-Katalysatoren entwickelt. Silber^[141] und Goldnanopartikel^[142] auf einem Hydrotalciträger sowie TiO_2 -gebundene Goldnanopartikel^[143] sind effiziente Katalysatoren für die Reduktion verschiedener Epoxide (Abbildung 11). Dank dieser Arbeiten gehören die WGSR-Bedingungen zu den bisher mildesten

und wirksamsten katalytischen Methoden für diese Umwandlung.

Bezüglich des Mechanismus sollte betont werden, dass sich die Desoxygenierung von Epoxiden konzeptionell von den oben besprochenen Reaktionen unterscheidet, weil sie nicht zum Einbau von Reduktionsäquivalenten (H) in das Substrat führt. Das Reduktionsvermögen des $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ -Paars sorgt für den Umsatz des Katalysezyklus, indem es die mutmaßliche Metallocxo-Zwischenstufe **xxvii** zur aktiven Form des Metalls **xxvi** reduziert (Schema 9). Metallocxo-Zwischenstufen sind vermutlich an der Desoxygenierung von Epoxiden beteiligt.^[144] Allerdings wurde ihr intermediäres Auftreten bei der Desoxygenierung unter WGSR-Bedingungen nicht explizit nachgewiesen, daher können andere Mechanismen derzeit nicht ausgeschlossen werden.

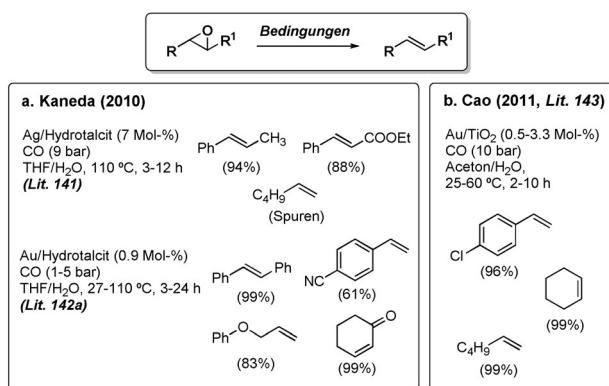
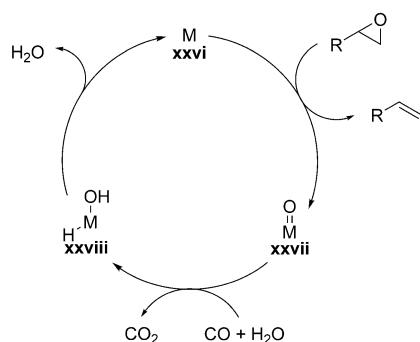
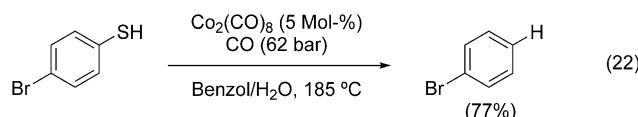


Abbildung 11. Desoxygenierung von Epoxiden mit Nanopartikel-Katalysatoren.

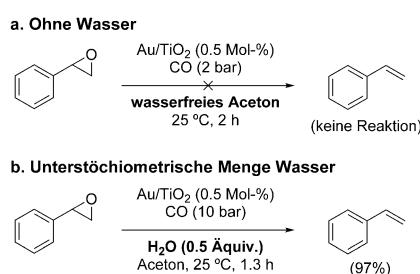
Unabhängig vom Mechanismus spielt Wasser eine wichtige Rolle. In der ausgeglichenen Reaktionsgleichung erscheint Wasser zwar nicht, aber für den Ablauf der WGSR ist es natürlich unabdingbar. Kontrollversuche ergaben, dass die Reaktion unter wasserfreien Bedingungen nicht abläuft (Schema 10a), allerdings ist eine katalytische Menge Wasser notwendig, um die Reaktion zu starten (Schema 10b).^[143]

3.1.8. Andere Desoxygenierungsreaktionen

Mit $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ als Reduktionsmittel wurde auch mehrere andere Desoxygenierungsreaktionen durchgeführt (Tabelle 3).

**Schema 9.** Die WGSR in der Desoxygenierung von Epoxiden.**3.1.10. Dehalogenierung**

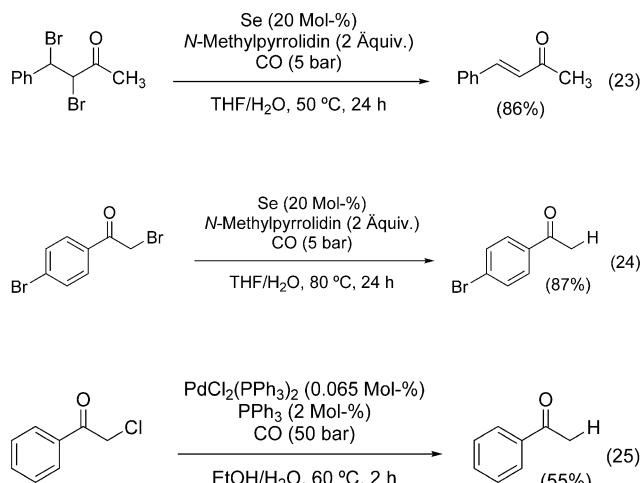
Die Beispiele in Abbildung 2 und danach verdeutlichen die geringe Tendenz von Kohlenstoff-Halogen-Bindungen gegenüber einer Reduktion unter WGSR-Bedingungen. Tatsächlich sind nur wenige Beispiele für diese Hydrodehalogenierung bekannt. 1990 beschrieben Sonoda et al. die Verwendung von Se/Et₃N zur Debromierung/Eliminierung von vicinalen Dibromiden [Gl. (23)] sowie zur Dehalogenierung von α -Halogenketonen [Gl. (24)].^[148] Auf ähnliche Weise wird α -Chloracetophenon in Gegenwart von PdCl₂(PPh₃)₂ dechloriert [Gl. (25)].^[149]

**Schema 10.** Kontrollversuche mit Wasser.**Tabelle 3:** Desoxygenierungen mit dem CO/H₂O-Paar.

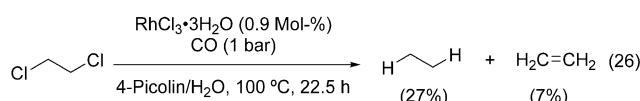
Reaktion	Metallkatalysator	Lit.
Hydroxylamin zum Amin	Rh ₆ (CO) ₁₆	[52, 99]
Amin-N-oxid zum Amin	Rh ₆ (CO) ₁₆ Au/TiO ₂ [Ru(cod)py] ₄ (BPh ₄) ₂	[52, 99] [143] [145]
α -Hydroxycarbonsäure zur Carbonsäure	Pd/C, PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	[146]
Sulfoxid zum Sulfid	Au/TiO ₂	[143]

3.1.9. Desulfurierung

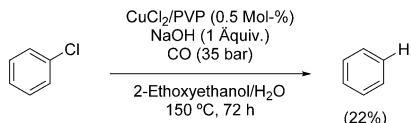
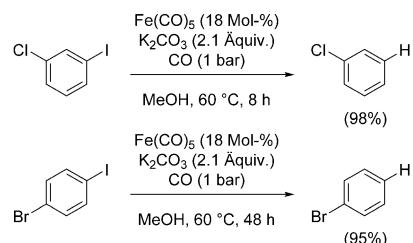
Die Desulfurierung von Thiophenolen und Benzylmercaptanen mit Co₂(CO)₈ unter recht drastischen Bedingungen haben Alper et al. 1985 beschrieben [Gl. (22)].^[147] Der vorgeschlagene Mechanismus verläuft interessanterweise nicht über die Bildung von Kohlendioxid, sondern von Carbonylsulfid, das auch direkt nachgewiesen wurde.



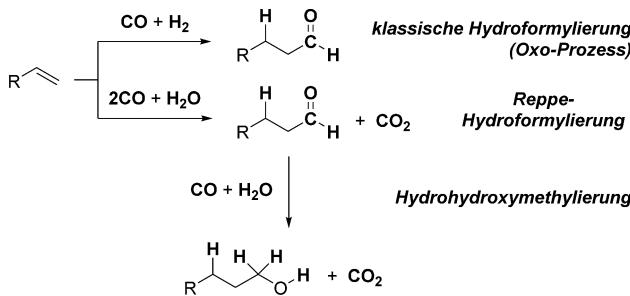
Ford et al. berichteten über die Dechlorierung von 1,2-Dichlorethan mit RhCl₃/4-Picolin zu einem Gemisch aus Ethan und Ethen [Gl. (26)].^[150] Das bei fortschreitender Reaktion sinkende Verhältnis Ethen:Ethan führte zu dem Schluss, dass über einen Reduktions-/Eliminierungsmechanismus zunächst Ethen entsteht, das anschließend durch das gleiche katalytische System zu Ethan weiterreduziert wird.



Die Dechlorierung von Chlorbenzol erforderte drastische Bedingungen und gelang mit CuCl₂ auf einem Poly(4-vinylpyridin)-Träger – allerdings mit niedriger Ausbeute (Schema 11 a).^[151] Dagegen verläuft die Deiodierung von Aryliodiden leicht bei 60 °C und 1 bar CO (Schema 11 b).^[152]

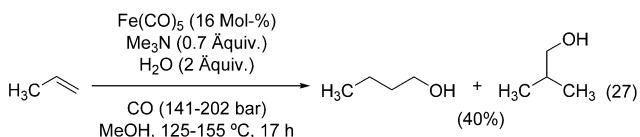
a. Pardey (2005, Lit. 151)**b. Brunet (1988, Lit. 152)****Schema 11.** Hydrodehalogenierung von Arylhalogeniden.**3.2. Bildung von C-C-Bindungen****3.2.1. Hydroformylierung und Hydrohydroxymethylierung**

Die Hydroformylierung ist eine wirkungsvolle Methode zur Knüpfung von C-C-Bindungen und hat umfangreiche technische Anwendungen. Die für diese Umwandlungen üblichen Co- und Rh-Katalysatoren können Alkene mit Synthesegas in homologe Aldehyde überführen.^[5] Die Möglichkeiten einer Verwendung des CO/H₂O-Paars haben Reppe und Vetter bereits 1953 untersucht.^[6] Die Reppe-Hydroformylierung gehört nicht nur zu den frühesten Anwendungen der WGSR in der organischen Synthese, sie bildet auch eine Ausnahme unter den WGSR-gesteuerten organischen Reaktionen, weil CO sowohl als Kohlenstoffquelle als auch als Reduktionsmittel wirkt (Schema 12).

**Schema 12.** Reduktionsäquivalente in Hydroformylierungen.

Die wegweisende Arbeit von Reppe, die Teil einer eingehenden Untersuchung zur Chemie von Hydrido-Metallcarbonylkomplexen ist, erläutert die Umwandlung von terminalen Alkenen in homologe Alkohole (über die entsprechenden Aldehyde) unter Verwendung von Fe(CO)₅ in Kombination mit Trimethylamin [Gl. (27)]. Strenggenommen wäre für diese Umwandlung daher der Begriff Hydrohydroxymethylierung passender.

Diese Ergebnisse bildeten die Basis für weitere Arbeiten, die in den 1970er Jahren zeitgleich mit der Entwicklung der homogenen Katalyse für die WGSR begannen. So unter-



suchten Pettit et al. die Verwendung anderer Metallcarbonylkomplexe in der Reppe-Hydroformylierung von Propen und erhielten den linearen Aldehyd **6** mit höherer Effizienz und Selektivität verglichen mit dem Fe(CO)₅-System (Tabelle 4).^[19]

Tabelle 4: Leistung von Metallcarbonylen in der Reppe-Hydroformylierung.

Nr.	Metallkatalysator	T [°C]	TON ^[a]	Verhältnis
				6:7
1	Fe(CO) ₅	110	5.2	1:1
2	Ru ₃ (CO) ₁₂	100	47	11.5:1
3	H ₄ Ru ₄ (CO) ₁₂	100	79	11:1
4	Os ₅ (CO) ₁₂	180	13	1.9:1
5	Rh ₆ (CO) ₁₆	125	300	1.4:1
6	Ir ₄ (CO) ₁₂	125	250	1.8:1
7	(Bu ₄ N)[Pt ₃ (CO) ₆] ₅	125	0.5	1.9:1

[a] Umsatzzahl (Turnover number, TON) = [mmol(**6**) + mmol(**7**)]/mmol(Katalysator)

Auf ähnliche Weise verglich Laine die Effizienz von Ru- und Rh-Carbonylen in alkalischer Lösung und stellte fest, dass die Selektivität von Ru-Carbonylen für den linearen Aldehyd höher ist und Rh-Carbonyle weniger selektiv sind und das Aldehydprodukt zum Alkohol reduzieren können.^[153] Zahlreiche Varianten der Reppe-Hydroformylierungsreaktion wurden beschrieben, sie umfassen ein breites Spektrum an Metallkatalysatoren und laufen unter basischen, neutralen oder sauren Bedingungen ab (Tabelle 5). Im Unterschied zu einigen anderen WGSR-gesteuerten Reaktionen ist die Hydroformylierung unter WGSR-Bedingungen aber keine etablierte Synthesemethode, denn sie erfordert meist drastische Bedingungen und der gewünschte Aldehyd wird sogar aus einfachen linearen Alkenen nur in niedriger Ausbeute erhalten. Die Methode ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden, die von der Kontrolle der Regioselektivität über die Hydrierung des Alkens und die Weiterreduktion des Aldehyds zum Alkohol bis zur Aldolkondensation reichen. Demgegenüber scheinen herkömmliche Hydroformylierungsmethoden (mit CO/H₂) wesentlich unempfindlicher und synthetisch nützlicher zu sein.^[154]

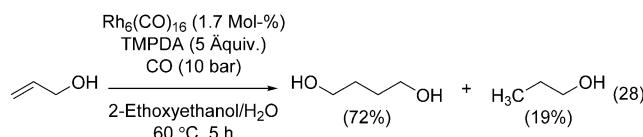
Hydroformylierung und Hydrohydroxymethylierung sind nicht klar voneinander abgegrenzt. Die Hydroformylierung geht häufig mit einer Weiterreduktion des Aldehyds zum Alkohol einher. Die leichte Reduktion der Carbonylgruppe unter den verschärften Bedingungen, die für eine Hydroformylierung erforderlich sind, wurde zur Erarbeitung von Methoden genutzt, die vorwiegend Produkte der Hydrohy-

Tabelle 5: Reaktionsbedingungen für die Hydroformylierung.

Nr.	Metallkatalysator	Additive	T [°C]	P _{CO} [bar]	Lit.
1	Rh ₂ O ₃ /Fe(CO) ₅	N-Methylpyrrolidin	100–200	203	[158]
2	Fe-, Ru-, Os-, Rh-, Ir-, Pt-Carbonylkomplexe	Me ₃ N	100–180	24	[19]
3	Ru ₃ (CO) ₁₂ , H ₄ Ru ₄ (CO) ₁₂ , Rh ₆ (CO) ₁₆	KOH	135–150	55	[153]
4	Co ₂ (CO) ₈ /dppe, andere Phosphane	keine, Et ₃ N	135–195	12–150	[159]
5	RhH ₂ (O ₂ COH)[P(iPr) ₃] ₂	–	115	15	[128]
6	Rh ₆ (CO) ₁₆	aliphatische Amine und Diamine, Pyridin, substituierte Pyridine	80	5	[137]
7	Rh ₂ (CO) ₃ (dppm) ₂	LiCl, p-TsOH	90	0.4	[160]
8	Fe(CO) ₅	NaOH, Et ₃ N	110–140	10–27	[161]
9	Rh ₂ (StBu) ₂ (CO) ₂ (TPPTS) ₂ , [Rh(cod)(TPPTS) ₂](ClO ₄) ₂ , RhH(CO)(TPPTS) ₃ ^[a]	–	80	8	[162]
10	K[Ru(EDTA-H)Cl] ₂ ·2H ₂ O	–	110–130	10–40	[163]
11	RhCl ₃ ·3H ₂ O auf PVP ^[a]	–	85–120	0.3–1.7	[164]
12	[Rh(cod)(Amin) ₂]PF ₆ , [Rh(CO) ₂ (Amin) ₂]PF ₆ auf PVP	–	100–140	10–56	[165]
13	[Ru(OCOEt)(CO) ₂] _n	EtCOOH/EtCOONa	140	18–88	[166]
14	[Rh ₂ (μ-S ₂ CBn ₂)(cod) ₂]	–	80	1.3–22	[167]

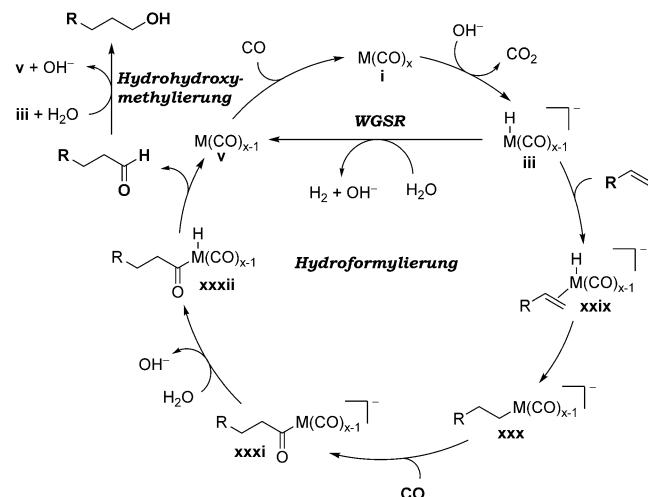
[a] TPPTS = (3-C₆H₄SO₃⁻Na⁺)₃P; PVP = Poly(4-vinylpyridin).

droxymethylierung liefern. Das gilt für die ursprüngliche Arbeit von Reppe ebenso wie für eine Reihe anderer Beispiele.^[153, 155, 156] So lässt sich Allylalkohol unter WGSR-Bedingungen in Gegenwart von Rh₆(CO)₁₆ und TMPDA zu 1,4-Butandiol umsetzen [Gl. (28)].^[155a] Allerdings haben auch diese Methoden wegen des begrenzten Substratspektrums und der schlechten Effizienz nur wenig Nutzen für die Synthese.

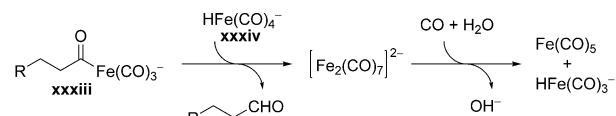


Der Mechanismus der Reppe-Hydroformylierung wurde durch den Nachweis reaktiver Zwischenstufen und mit kinetischen Studien untersucht. Er gleicht dem früheren Vorschlag von Heck und Breslow für die Hydroformylierung mit Co₂(CO)₈ und CO/H₂.^[157] mit dem einzigen Unterschied, dass das reaktive Metallhydrid **iii** über die WGSR und nicht durch oxidative Addition of H₂ gebildet wird (Schema 13).^[19] Die Zwischenstufe **iii** ist nicht nur an der Koordination/migrativen Insertion des Alkens unter Bildung von **xxx** beteiligt, sondern erklärt auch die Reduktion des Aldehyds zum Alkohol.^[153] Zudem kann das Intermediat **iii** über den üblichen WGSR-Weg reagieren und H₂ bilden, das in den Reaktionsgemischen nachgewiesen wurde.^[164, 165]

Zu den wichtigen Beobachtungen gehört der Nachweis, dass die Reaktion im Fall von Fe(CO)₅ kinetisch zweiter Ordnung in Bezug auf Fe(CO)₅ ist.^[164] Dies ist in Einklang mit einem anderen mechanistischen Vorschlag, wonach die Acyleisen-Zwischenstufe **xxxii** das Produkt nicht durch Protierung/reduktive Eliminierung freisetzt (wie in Schema 13), sondern durch den Angriff des Eisenhydrids **xxxiv** (Schema 14).^[168]



Schema 13. Katalysezyklus für die Reppe-Hydroformylierung.

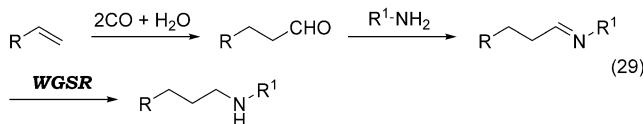


Schema 14. Alternativer Mechanismus der Hydroformylierung über einen zweikernigen Komplex.

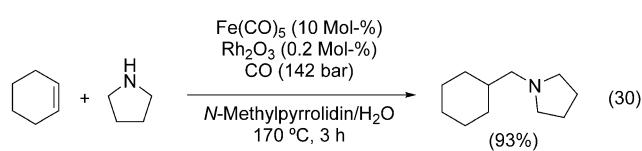
3.2.2. Hydroaminomethylierung

Wird der durch Hydroformylierung gebildete Aldehyd von einem Amin abgefangen, kann das in situ entstehende Imin (oder Iminium-Ion) reduziert werden, sodass als Gesamtreaktion eine Hydroaminomethylierung resultiert [Gl. (29)].

Die Hydroaminomethylierungssequenz wurde interessanterweise zuerst von Reppe und Vetter im Rahmen ihrer wegweisenden Arbeit zur CO/H₂O-vermittelten Hydro-



formylierung beschrieben^[6] und erst später unter Verwendung von Synthesegas erneut untersucht (und erheblich ausgearbeitet).^[169] Die von Reppe anfangs genutzten Bedingungen waren recht drastisch ($\text{Fe}(\text{CO})_5$, 105–145 °C, 100–200 bar), und die Methode war ineffizient, weitere Untersuchungen führten aber zu wirksameren Katalysatoren und Reaktionsbedingungen. Iqbal erhielt mit einem gemischten $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Rh}_2\text{O}_3$ -System bessere Ergebnisse [Gl. (30)].^[170]



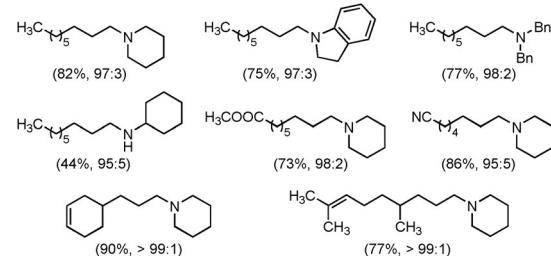
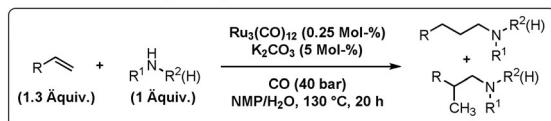
Andere Katalysatoren (Metallcarbonyle^[171,172] und kationische Rh-Komplexe)^[173] wirken ähnlich. Die Steuerung der Regioselektivität (lineär oder verzweigt) und die verschärften Bedingungen blieben jedoch Hauptschwierigkeiten, die weitere Entwicklungen für Synthesezwecke jahrzehntelang erschwerten.

In den beiden letzten Jahren wurden dank der Beiträge von Beller et al. beträchtliche Fortschritte erzielt. Mit einer Kombination aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und K_2CO_3 verläuft die Hydroaminomethylierung zahlreicher Alkene mit primären und sekundären Aminen glatt (Abbildung 12a).^[174] Bemerkenswert ist die auch ohne Liganden hohe Regioselektivität für das lineare Produkt (normalerweise >95:5). Unter diesen Bedingungen wirkt der Katalysator selektiv für terminale Alkene, innere Alkene reagieren dagegen nicht. Bei einer modifizierten Methode mit einem Phosphanoimidazol-Liganden werden innere Alkene reaktiv und isomerisieren, sodass nach Möglichkeit das lineare Amin entsteht (Abbildung 12b).^[175]

3.2.3. Andere Carbonylierungsreaktionen

Sehr viele Carbonylierungsreaktionen wurden mit Gemischen aus CO und H_2O durchgeführt, darunter die Hydroxycarbonylierung von Alkenen,^[176] Alkinen^[177] und Halogeniden^[47b] (einschließlich dem Monsanto-Prozess).^[178] Allerdings muss im Hinblick auf die Wirkungen von CO und H_2O sorgfältig unterschieden werden. Die genannten Umwandlungen sind redoxneutral und nutzen CO und H_2O als Reaktionspartner und nicht als Reduktionspaar. Da die WGSR nicht involviert ist, werden diese Umwandlungen hier nicht besprochen. Außer der Hydroformylierung und verwandten Reaktionen sind nur wenige Carbonylierungen mit $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ reduktiv und beruhen auf der WGSR. Hierzu ge-

a. Terminale Alkene (Lit. 174)



b. Interne Alkene (Lit. 175)

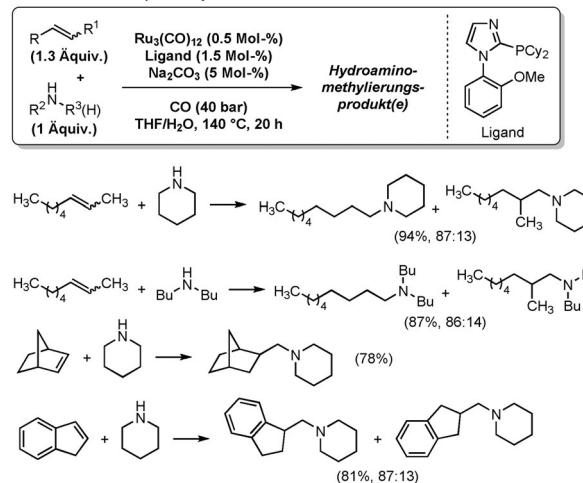
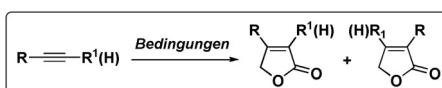


Abbildung 12. Hydroaminomethylierung unter WGSR-Bedingungen.

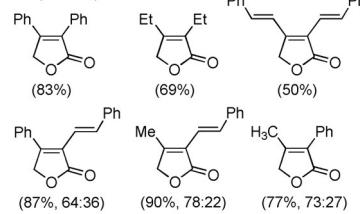
hören Cyclocarbonylierungsreaktionen und die Carbonylierung von Alkenen zu symmetrischen Ketonen.

Takahashi et al. haben die reduktive Cyclocarbonylierung unter WGSR-Bedingungen eingeführt und erheblich weiterentwickelt. In einer ersten Arbeit berichteten sie über die Umsetzung von inneren Alkinen mit CO und $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ unter basischen Bedingungen zu Furanonen (Abbildung 13a).^[179] Später wurde die Reaktion unter modifizierten Bedingungen auf terminale Alkine angewendet (Abbildung 13b).^[180] Dieser Reaktionsweg ist dem $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ -System vorbehalten, denn mit CO/H_2 erfolgen die Hydrierung des Alkins und die Hydrohydroxymethylierung.^[181] Unter diesen Bedingungen ist die Regioselektivität schlecht und hauptsächlich substratinduziert, später konnte aber gezeigt werden, dass sich die Selektivität durch Verwendung polarerer Lösungsmittel erheblich verbessern ließ, wenn auch auf Kosten der Umwandlung.^[182]

Die Beteiligung der WGSR als Quelle der Reduktionsäquivalente wurde zunächst nachgewiesen, indem die Reaktion mit D_2O durchgeführt wurde, wobei der vollständige Einbau von Deuterium in 5-Stellung des Furanons resultierte.^[179] Danach wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der über eine doppelte Carbonylierung des Alkins und Umlagerung zu **xxxviii**, die Bildung einer Rhodiumhydrid-Zwi-

**a. Interne Alkine (1987, Lit. 179)**

$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ (0.6–1.2 Mol-%)
 Et_3N (3 Äquiv.), H_2O (12 Äquiv.)
 CO (101–152 bar)
 $\text{THF}, 100^\circ\text{C}, 5\text{--}16\text{ h}$

**b. Terminale Alkine (1992, Lit. 180)**

$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ (0.06 Mol-%)
 Et_3N (15 Mol-%), H_2O (6 Äquiv.)
 CO (101 bar)
Dioxan, 50–80 °C, 5 h

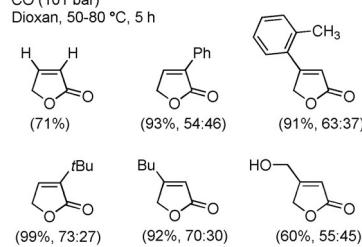
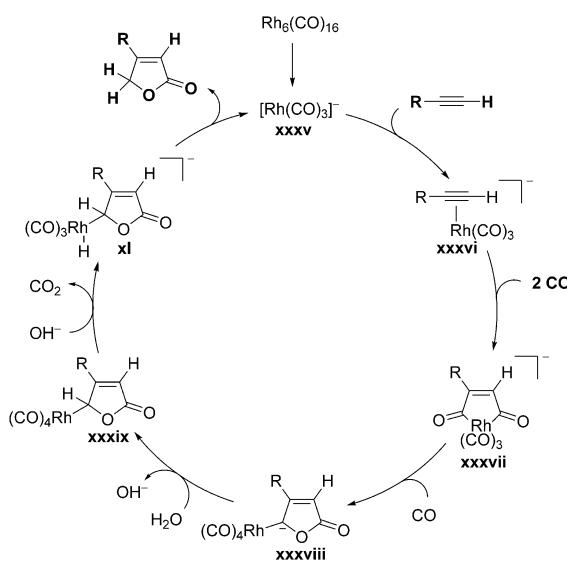


Abbildung 13. Synthese von Furanonen durch reduktive Cyclocarbonylierung.

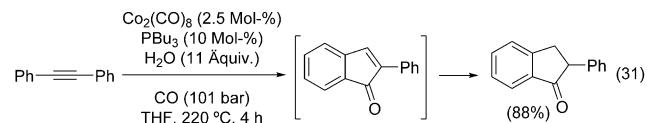
schenstufe **xI** durch WGSR und die nachfolgende reduktive Eliminierung zum Produkt verläuft (Schema 15).^[182]

Ähnliche Methoden zur Synthese von Furanonen mit PdI_2 ,^[183] $\text{Co}_2\text{Rh}_2/\text{Cl}$,^[184] und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ^[185] haben auch andere Arbeitsgruppen beschrieben. Takahashi et al. machten die interessante Entdeckung, wonach $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zwar nicht die



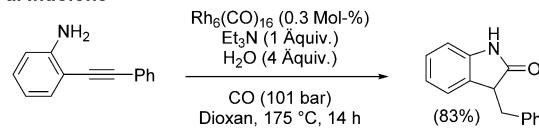
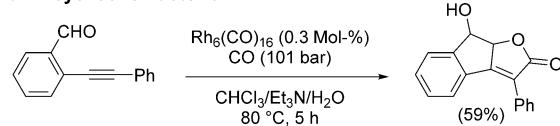
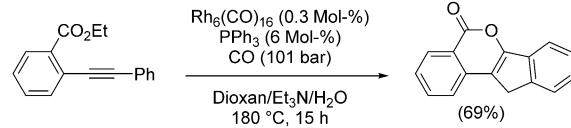
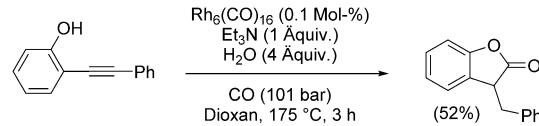
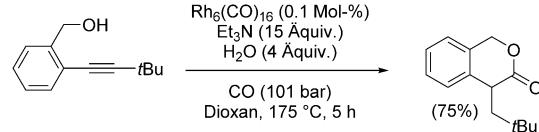
Schema 15. Katalysezyklus für die Bildung von Furanonen.

Bildung von Furanonen bewirkt, bei höheren Temperaturen aber die Bildung von Indanon aus arylsubstituierten Alkinen durch C-H-Insertion fördert [Gl. (31)].^[186] Die Reaktion verläuft über das entsprechende Indenon, das unter WGSR-Bedingungen reduziert wird und als wichtige Zwischenstufe nachgewiesen wurde.^[187]



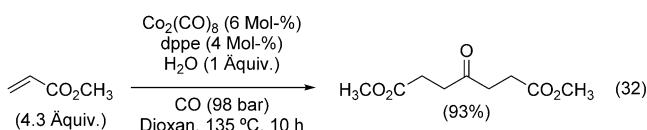
Die Tendenz von Alkinen zur reduktiven Cyclocarbonylierung war ausschlaggebend für die Synthese verschiedener anderer cyclischer Verbindungen.^[188] So konnten vor allem durch Einführung einer reaktiven angehängten funktionellen Gruppe anellierte cyclische Verbindungen wie Indolone,^[189] tricyclische Lactone,^[190] Isocumarine,^[191] Benzofuranone^[192] und Isochromanone^[193] synthetisiert werden (Schema 16).

Die Synthese von symmetrischen Ketonen aus Alkenen ist ein weiteres Beispiel für eine reduktive Carbonylierung, die unter WGSR-Bedingungen durchgeführt werden kann. Diese Umwandlung ist ein alternativer Reaktionsweg zur Hydroformylierung und wird zur vorherrschenden Reaktion, wenn das Alken im Überschuss eingesetzt wird.

a. Indolone**b. Tricyclische Lactone****c. Isocumarine****d. Benzofuranone****e. Isochromanone**

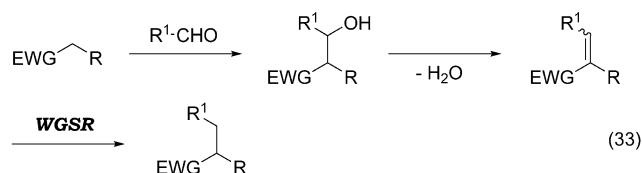
Schema 16. Synthese anderer anelliierter Ringsysteme durch Cyclocarbonylierung.

Durch die Verknüpfung mit der Hydroformylierung gibt es Einschränkungen, beispielsweise die erforderlichen drastischen Bedingungen und die geringe Regioselektivitätskontrolle. Tatsächlich ist die Methode kaum entwickelt, und es sind nur wenige Beispiele bekannt.^[194] So wurde Dimethyl-4-oxopimelat aus Methylacrylat mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{dppe}$ in 93 % Ausbeute bezogen auf H_2O (das limitierende Reagens) synthetisiert [Gl. (32)].^[194d]

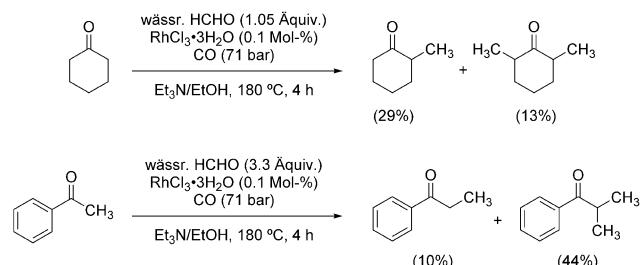


3.2.4. Reduktive Alkylierung

Wie an der reduktiven Aminierung verdeutlicht wurde, können stabilisierte Carbanionen mit Aldehyden unter WGSR-Bedingungen alkyliert werden. Die Reaktion verläuft unter Bildung eines Aldoladdukts, Eliminierung von Wasser und Reduktion der aktivierte Doppelbindung [Gl. (33)].



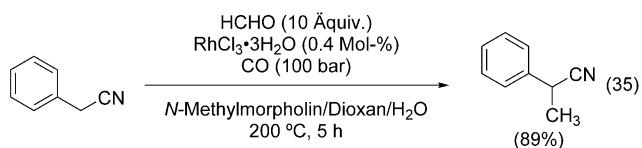
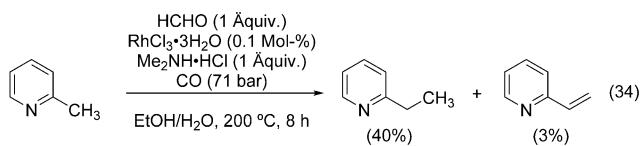
Das erste Beispiel für diese Umwandlung wurde 1978 von Watanabe et al. beschrieben.^[195] Demnach wurden mehrere Ketone mit wässrigem Formaldehyd in Gegenwart von $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ α -methyliert. Die Ausbeuten waren niedrig, und es wurden Gemische aus mono- und dimethylierten Produkten erhalten (Schema 17).



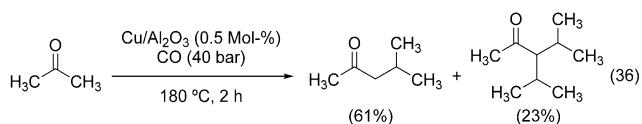
Schema 17. Reduktive Alkylierung von Ketonen.

Analog können Picoline mit Formaldehyd zu den homologen Ethylpyridinen [Gl. (34)] reagieren^[196] und Arylacetonitrile zu Arylpropionitrilen α -methyliert werden [Gl. (35)].^[197]

Bei dem Versuch, die Synthese von Methylisobutylketon aus Aceton zu rationalisieren, entdeckten Rossi et al., dass



hierfür die WGSR-Bedingungen mit einem $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator genutzt werden konnten [Gl. (36)].^[198]



Synthetisch nützlicher ist eine Methode, bei der aktive Methylenverbindungen mit Carbonylgruppen in einer Reaktion, die formal als reduktive Knoevenagel-Kondensation zu betrachten ist, umgesetzt werden. Chusov et al. berichteten, dass Methylcyanoacetat mit Aldehyden und Ketonen unter homogener (Abbildung 14a)^[199] oder heterogener (Abbildung 14b)^[120] Rh-Katalyse mit guten Ausbeuten alkyliert werden kann.

Wie bei der reduktiven Aminierung ist eine Zugabe von Wasser nicht erforderlich, weil die Kondensationsreaktion ein Äquivalent Wasser freisetzt. Tatsächlich wurde die Estereinheit im Produkt decarboxyliert, wenn dem Reaktionsgemisch Wasser zugefügt wurde (Abbildung 14c). Auch hier vermuten die Autoren einen Katalyzyklus, der die oxidative Addition von Rh in die C-OH-Bindung des Aldoladdukts beinhaltet,^[199] aber dieser Vorschlag ist nicht begründet und ohne experimentelle Hinweise, wie in Abschnitt 3.1.3 besprochen wurde. Wahrscheinlicher ist, dass das Addukt der Knoevenagel-Kondensation durch eine über die WGSR gebildete Rh-H-Spezies reduziert wird.

3.2.5. Allylierung von Carbonylverbindungen

Die Allylierung von Carbonylverbindungen ist wegen ihrer Vielseitigkeit und der Fähigkeit, benachbarte Chiralitätszentren hoch stereokontrolliert aufzubauen, eine grundlegende Reaktion in der organischen Synthese.^[200] Die Reaktion erfolgt im Allgemeinen mit einer vorher gebildeten Allyelmetallspezies, normalerweise einem allylischen Boran, Silan oder Stannan. Auch katalytische Varianten wurden entwickelt. Einige katalytische Methoden nutzen ein allylisches Halogenid- oder Alkoholderivat in Kombination mit einem Metallkatalysator und der stöchiometrischen Menge eines sich verbrauchendes metallischen Reduktionsmittels.

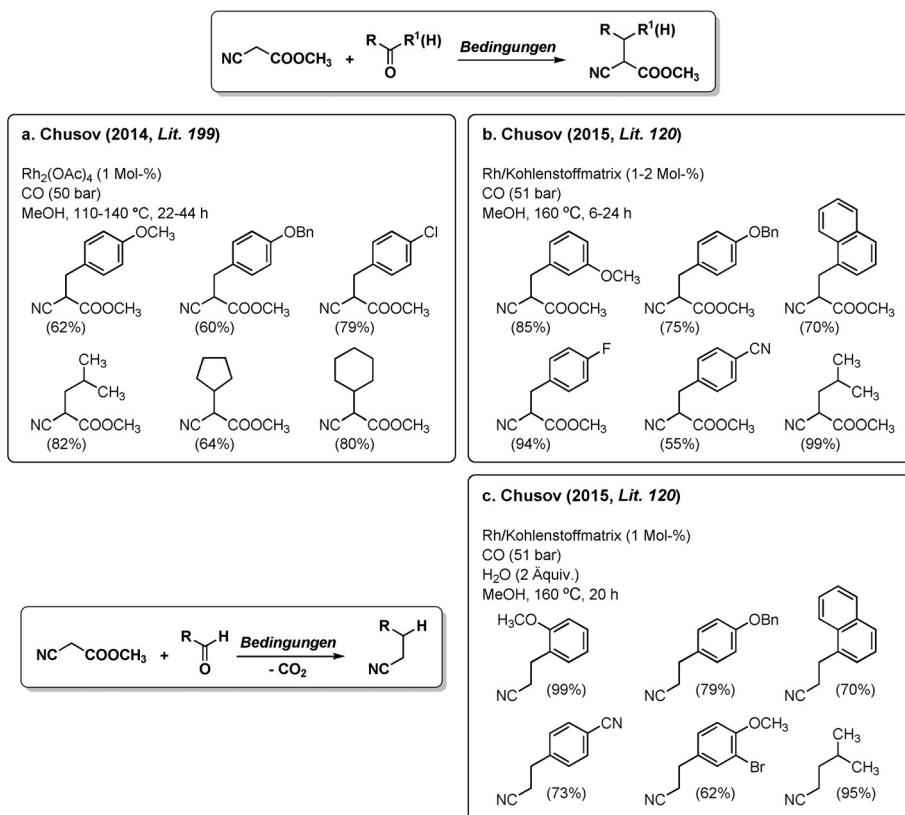


Abbildung 14. Reduktive Knoevenagel-Kondensation.

Ein Beispiel ist die Allylierung unter Nozaki-Hiyama-Kishi/Fürstner-Bedingungen, bei der CrCl_2 (oder CrCl_3) in katalytischer Menge sowie überstöchiometrische Mengen Mangan eingesetzt werden.^[201] Methoden dieser Art sind zwar katalytisch in Bezug auf das Metall, das die eigentliche Allylierungsreaktion durchführt, de facto sind sie aber nicht katalytisch, weil sie noch die stöchiometrische Menge des Metallreduktionsmittels erfordern. Zu den echten katalytischen Methoden gehört die von Krische beschriebene Carbonylallylierung durch Transferhydrierung.^[202] Angesichts der Bedeutung und der häufigen Verwendung von Allylierungsreaktionen bei Arbeiten an Totalsynthesen bedeutet die Entdeckung, dass die Katalyse mithilfe der WGSR möglich ist, einen wichtigen Fortschritt, vor allem im Hinblick auf die Atomökonomie und ökologische Belange. Die einzigen Nebenprodukte unter WGSR-Bedingungen sind tatsächlich CO_2 und die konjugierte Base der Allyl-Abgangsgruppe!

In einer ersten Arbeit aus dem Jahr 2008 ermittelten wir die optimalen Reaktionsbedingungen für die Allylierung von Aldehyden mit Allylacetat in Gegenwart von RuCl_3 -Hydrat.^[8] Die Allylierung einer Reihe aromatischer, aliphatischer und α,β -ungesättigter Aldehyde gelang unter milden Bedingungen ($70\text{--}80^\circ\text{C}$ und 2 bar CO) und tolerierte eine Vielzahl funktioneller Gruppen (Abbildung 15).

Zu den wichtigsten Ergebnissen gehört, dass nur 10 Mol-% Et₃N benötigt werden und seine Verwendung in stöchiometrischer Menge (oder mehr) nachteilig ist. Andererseits läuft die Reaktion nicht ab, wenn die Base ganz fehlt. Diese Resultate sprechen klar gegen eine Wirkung von Triethyl-

amin als stöchiometrischem Reduktionsmittel. Die Base scheint vielmehr an der Reduktion von RuCl₃ zu dem katalytisch wirksamen Ru⁰ beteiligt zu sein und/oder wirkt als Puffer für die als Nebenprodukt frei werdende Säure. Eine weitere wichtige Beobachtung betrifft die Wirkung des Halogenids. Mit Ru₃(CO)₁₂ anstelle von RuCl₃·nH₂O verläuft die Reaktion sehr viel langsamer, aber durch Zugabe von Bu₄N⁺Cl⁻ wird die ursprüngliche Geschwindigkeit wiederhergestellt. Der neutrale Ru⁰-Carbonylkomplex scheint für die Bildung einer π-Allylruthenium-Zwischenstufe nicht wirksam zu sein, er kann aber durch Zugabe einer Chloridquelle in den reaktiveren anionischen Ru⁰-Cl-Komplex überführt werden. Diese Ergebnisse führten zur Formulierung des in Schema 18 wiedergegeben Katalysezyklus.

Die mutmaßliche katalytisch aktive Verbindung **xli** entsteht entweder über den Austausch von CO

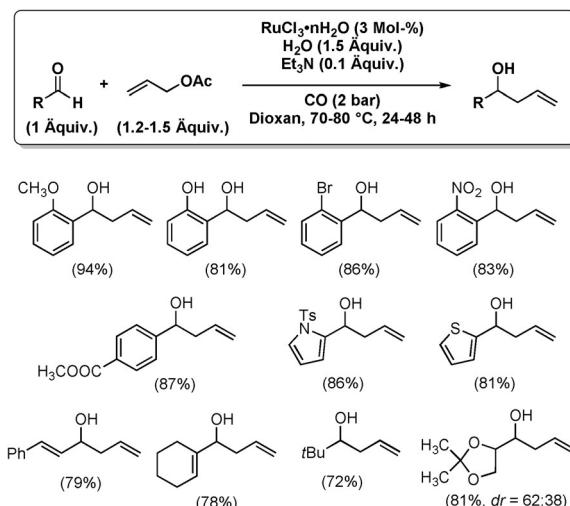
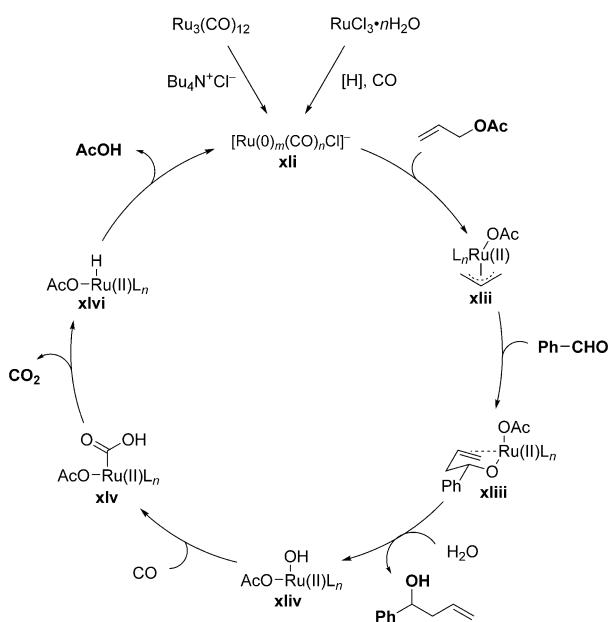


Abbildung 15. Allylierung von Aldehyden.

in $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ durch Chlorid oder über eine Reduktion von RuCl_3 zu Ru^0 durch die WGSR oder vielleicht Et_3N^+ .^[203] Die oxidative Addition von Allylacetat an Ru^0 führt zum π -Allylruthenium(II)-Komplex **xlii**, der an den Aldehyd addiert (**xliii**) und nach der Protonolyse das Produkt bildet. Dabei bleibt ein Ru^{II} -Hydroxidkomplex **xliv** zurück, der zu migratorischer CO-Insertion unter Bildung der Ru-Hydroxycarbonyl-Zwischenstufe **xlv** neigt. Aus **xlv** wird der aktive Ru^0 -Katalysator zusammen mit den Nebenprodukten Kohlendi-



Schema 18. Katalyzyklus für die Allylierungsreaktion.

oxid und Essigsäure über die üblichen WGSR-Schritte (De-carboxylierung, reduktive Eliminierung) regeneriert.

Vor kurzem wurde der Anwendungsbereich der Allylierungsreaktion auf substituierte allylische Acetate erweitert. So reagieren Allylacetate mit verschiedenen Substituenten in 2-Stellung (Methyl, Phenyl, Ester, Keton, Acetal) mit Aldehyden unter ähnlichen Bedingungen und mit guten Ausbeuten (Abbildung 16).^[204] Ketone sind unter diesen Bedingungen als elektrophile Reaktionspartner nicht geeignet.

Des Weiteren beschreibt eine neuere Arbeit von Vasylyev und Alper die Verwendung von $[\text{Rh}(\text{TMEDA})(\text{CO})_2]^+$ - $[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$ als Allylierungskatalysator in Gegenwart von

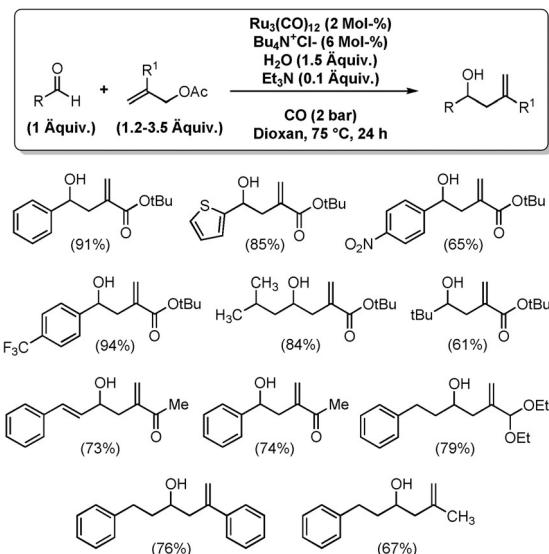
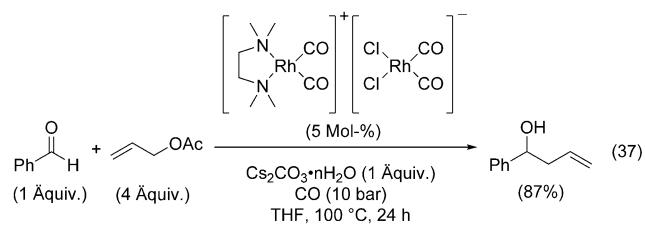


Abbildung 16. Verlängerung von 2-substituierten Allylacetaten.

$\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, das als Base und auch als Quelle für Wasser dient [Gl. (37)].^[205]



3.3. Künftige Möglichkeiten

Die Wassergas-Shift-Reaktion hat in einer Vielzahl von organischen Reaktionen Anwendung gefunden. Zu den interessantesten, bisher noch unzureichend entwickelten Aspekten gehört, dass das $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ -Paar als terminales Reduktionsmittel wirken und damit den Umsatz von katalytischen Zyklen ermöglichen kann. Dieser Zugang wird in der Carbonylallylierung realisiert, wobei ein atomökonomischer und im Wesentlichen abfallfreier Reaktionsverlauf resultiert. In dieser Hinsicht ist die WGSR in Einklang mit der ersten der „Grand Challenges“ im NRC-Bericht „Sustainability in the Chemical Industry“, der die Abfallverringerung und umweltfreundliche Strategien fordert.^[206] Angesichts der Zahl reduktiver Umwandlungen, die derzeit mit zuvor hergestellten Organometallverbindungen oder Reduktionsmitteln in zumindest stöchiometrischer Menge durchgeführt werden, könnte die WGSR vor allem in der Verfahrenschemie weitreichende Bedeutung haben.

Bei der Entwicklung neuer Methoden unter Nutzung der WGSR müssen die vom $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ -Paar vorgegebenen elektrochemischen Einschränkungen berücksichtigt werden. Mit einem Halbzellen-Reduktionspotential von $E^\circ = -0.53$ V hat die WGSR etwa das gleiche Reduktionsvermögen wie Gallium(0). Daher wird sie stark elektropositive Metalle ($E^\circ < 0$ V) wahrscheinlich nicht regenerieren können. Dagegen sind Metalle mit positiven Reduktionspotentialen gut geeignet, da sie eine insgesamt positive (und damit thermodynamisch günstige) elektromotorische Kraft ΔE° bilden (Schema 19).

Dieser Bereich entspricht in etwa der rechten Hälfte der d-Block-Übergangsmetalle und erklärt, warum die Allylierungsreaktion mit Ru ($E^\circ_{\text{Ru}(II)/\text{Ru}(0)} = 0.45$ V, $\Delta E^\circ = 0.98$ V) effizient ablief, mit Fe ($E^\circ_{\text{Fe}(II)/\text{Fe}(0)} = -0.45$ V, $\Delta E^\circ = 0.08$ V) oder Mn ($E^\circ_{\text{Mn}(II)/\text{Mn}(0)} = -1.19$ V, $\Delta E^\circ = -0.66$ V) dagegen

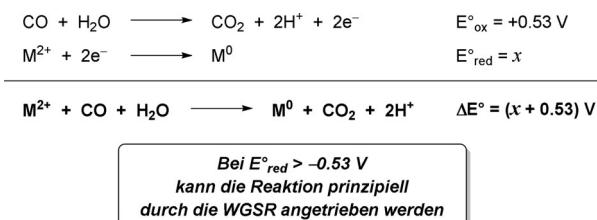


Abbildung 19. Elektrochemische Grenzen für WGSR-gesteuerte Reduktionen.

nicht.^[207] Angesichts dieser elektrochemischen Voraussetzungen sind weitere Anwendungsmöglichkeiten der WGSR auf viele andere reduktive Prozesse vorstellbar, darunter Additionen an Carbonylverbindungen und Imine, konjugierte Additionen, Epoxidöffnungen, Pinakolkupplungen, reduktive Homo- und Heterokupplungen von Halogeniden usw.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Abgesehen von ihrer industriellen Verwendung zur Herstellung von Wasserstoff wird das Potenzial der WGSR noch unterschätzt. In diesem Aufsatz wurde die breite Anwendbarkeit der WGSR in der organischen Synthese aufgezeigt, die von großtechnischen Reduktionen bis zur Synthese von Feinchemikalien reicht. Dennoch sind die Methoden unter Beteiligung der WGSR oft unzureichend entwickelt und wenig robust. Das mangelnde Interesse an der Entwicklung besserer Methoden mit CO/H₂O ist darin begründet, dass ihre hydrierenden (oder stöchiometrischen) Pendants so zuverlässig und gut eingeführt sind, dass keine Notwendigkeit besteht, nach anderen Möglichkeiten zu suchen. Zudem sind die Bedingungen, die das Einleiten der WGSR erfordert, oft drastisch und mit empfindlichen Substraten inkompatibel, obwohl die Feinabstimmung von Reaktionsbedingungen und eine Belebung der heterogenen Katalyse (in Form von Nanopartikel-Katalysatoren) belegen, dass milde, praktikable und einfach durchzuführende Methoden zu erreichen sind.

Gleichwohl hat die WGSR einige erwünschte spezielle Eigenschaften. Zum einen die Fähigkeit, als atomökonomisches, abfallarmes terminales Reduktionsmittel zu wirken, die sich in verschiedenen reduktiven Umwandlungen nutzen ließe. Zum anderen die hohe Chemoselektivität wie bei der Reduktion von Nitroarenen, konjugierten Carbonylverbindungen und Alkinen. Und schließlich der Zugang zu Reaktionswegen, die mit herkömmlichen Methoden nicht zugänglich sind, beispielsweise bei Cyclocarbonylierungen.

Aus unserer Sicht gibt es zahlreiche kreative Anwendungsmöglichkeiten der WGSR in der organischen Synthese. Wir hoffen, dass dieser Überblick sein Ziel erreicht, Forscher zu begeistern und zu neuen Forschungswegen anzuregen, die das Potenzial der WGSR nutzen.

Danksagung

Wir danken der National Science Foundation (NSF CHE-1151566) für großzügige finanzielle Förderung. A.A. dankt der University of Illinois und Eli Lilly and Co. für Promotionsstipendien.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12164–12189
Angew. Chem. **2016**, *128*, 12348–12374

- [1] H. W. Häring in *Industrial Gases Processing*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 135–184.
- [2] K. Tamaru in *Catalytic Ammonia Synthesis* (Hrsg.: J. R. Jennings), Springer, New York, **1991**, S. 1–18.
- [3] „Methanol“: J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.

Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.

- [4] „Coal Liquefaction“: T. Kaneko, F. Derbyshire, E. Makino, D. Gray, M. Tamura, K. Li in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [5] I. Ojima, C.-Y. Tsai, M. Tzamarioudaki, D. Bonafoux, *Org. React.* **2000**, *56*, 1–354.
- [6] W. Reppe, H. Vetter, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 133–161.
- [7] P. Escaffre, A. Thorez, P. Kalck, *J. Mol. Catal.* **1985**, *33*, 87–118.
- [8] S. E. Denmark, S. T. Nguyen, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 781–784.
- [9] Y. Tsuji, T. Mukai, T. Kondo, Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, C51–C53.
- [10] T. Kondo, H. Ono, N. Satake, T. Mitsudo, Y. Watanabe, *Organometallics* **1995**, *14*, 1945–1953.
- [11] a) D. S. Newsome, *Catal. Rev.* **1980**, *21*, 275–318; b) L. Lloyd, D. E. Ridler, M. V. Twigg in *Catalyst Handbook* (Hrsg.: M. V. Twigg), Manson, London, **1996**, S. 283–339; c) K.-O. Hinrichsen, K. Kochloefl, M. Muhrer in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; d) C. Ratnasamy, J. P. Wagner, *Catal. Rev.* **2009**, *51*, 325–440; e) D. Mendes, A. Mendes, L. M. Madeira, A. Iulianelli, J. M. Sousa, A. Basile, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2010**, *5*, 111–137; f) R. J. B. Smith, M. Loganathan, S. S. Murthy, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2010**, *8*, R4; g) *Water Gas Shift Reaction. Research, Developments and Applications* (Hrsg.: G. K. R. G. Smirniotis), Elsevier, Amsterdam, **2015**.
- [12] L. Mond, C. Langer, British Patent 12608, **1888**.
- [13] G. K. Reddy, P. G. Smirniotis in *Water Gas Shift Reaction* (Hrsg.: G. K. R. G. Smirniotis), Elsevier, Amsterdam, **2015**, S. 1–20.
- [14] G. K. Reddy, P. G. Smirniotis in *Water Gas Shift Reaction* (Hrsg.: G. K. R. G. Smirniotis), Elsevier, Amsterdam, **2015**, S. 21–45.
- [15] G. K. Reddy, P. G. Smirniotis in *Water Gas Shift Reaction* (Hrsg.: G. K. R. G. Smirniotis), Elsevier, Amsterdam, **2015**, S. 47–100.
- [16] W. Hieber, F. Leutert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, *204*, 145–164.
- [17] a) D. M. Fenton, US Patent 3490872, **1970**; b) D. M. Fenton, US Patent 3539298, **1970**; c) D. M. Fenton, US Patent 3781364, **1973**.
- [18] R. M. Laine, R. G. Rinker, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 252–253.
- [19] H. Kang, C. H. Mauldin, T. Cole, W. Slegeir, K. Cann, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8323–8325.
- [20] C.-H. Cheng, D. E. Hendriksen, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2791–2792.
- [21] V. N. Zudin, V. A. Likholobov, Y. I. Yermakov, N. K. Yermenko, *Kinet. Katal.* **1977**, *18*, 524.
- [22] a) P. C. Ford, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 31–37; b) R. M. Laine, E. J. Crawford, *J. Mol. Catal.* **1988**, *44*, 357–387; c) P. C. Ford, A. Rokicki, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 139–217; d) R. B. King, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *586*, 2–17; e) G. Jacobs, B. H. Davis, *Catalysis* **2007**, *20*, 122–285; f) G. K. Reddy, P. G. Smirniotis in *Water Gas Shift Reaction* (Hrsg.: G. K. R. G. Smirniotis), Elsevier, Amsterdam, **2015**, S. 169–205.
- [23] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, R. Giovannoli, *Appl. Catal. A* **1996**, *134*, 275–283.
- [24] H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi, M. Haruta, *Chem. Commun.* **1997**, 271–272.
- [25] Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catal. Lett.* **2001**, *77*, 87–95.
- [26] V. Idakiev, T. Tabakova, A. Naydenov, Z. Y. Yuan, B. L. Su, *Appl. Catal. B* **2006**, *63*, 178–186.
- [27] a) F. Tao, Z. Ma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 15260–15270; b) J. A. Rodriguez, S. D. Senanayake, D. Stacchiola, P.

- Liu, J. Hrbek, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 773–782; c) M. Flytzani-Stephanopoulos, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 783–792; d) X. Liu, L. He, Y.-M. Liu, Y. Cao, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 793–804.
- [28] G. K. Reddy, P. G. Smirniotis in *Water Gas Shift Reaction* (Hrsg.: G. K. R. G. Smirniotis), Elsevier, Amsterdam, **2015**, S. 207–223.
- [29] S. Sato, J. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7206–7210.
- [30] a) D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1213–1215; b) A. D. King, R. B. King, Jr., E. L. Sailors III, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1867–1868; c) D. Choudhury, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1885–1893; d) H. Nagorski, M. J. Mirbach, M. F. Mirbach, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 171–176; e) C. Pac, K. Miyake, T. Matsuo, S. Yanagida, H. Sakurai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1115–1116.
- [31] a) R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 16–17; b) R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 844–847; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 863–866; c) R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 118–127.
- [32] F. Haber, *Z. Phys. Chem.* **1909**, *68*, 726–752.
- [33] C. Rhodes, G. J. Hutchings, A. M. Ward, *Catal. Today* **1995**, *23*, 43–58.
- [34] a) R. Burch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5483–5500; b) G. K. Reddy, P. G. Smirniotis in *Water Gas Shift Reaction* (Hrsg.: G. K. R. G. Smirniotis), Elsevier, Amsterdam, **2015**, S. 225–261.
- [35] a) A. D. King, R. B. King, Jr., D. B. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1028–1032; b) L. S. Sunderlin, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 337–343.
- [36] a) M. Torrent, M. Solà, G. Frenking, *Organometallics* **1999**, *18*, 2801–2812; b) S. E. Barrows, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8236–8238; c) X. Rozanska, R. Vuilleumier, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8635–8640; d) Y. Chen, F. Zhang, C. Xu, J. Gao, D. Zhai, Z. Zhao, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 2529–2535; e) H. Schulz, A. Görling, W. Hieringer, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4786–4794.
- [37] a) W. J. Thomson, R. M. Laine, *ACS Symp. Ser.* **1981**, *152*, 133–145; b) J. C. Bricker, C. C. Nagel, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1444–1445; c) D. M. Vandenberg, T. M. Suzuki, P. C. Ford, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 309–320; d) D. C. Gross, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 585–593; e) R. J. Trautman, D. C. Gross, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2355–2362; f) H. Ishida, K. Tanaka, M. Morimoto, T. Tanaka, *Organometallics* **1986**, *5*, 724–730.
- [38] a) A. D. King, R. B. King, D. B. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2699–2704; b) R. B. King, A. D. King, Jr., D. B. Yang, *ACS Symp. Ser.* **1981**, *152*, 123–132; c) B. H. Weiller, J.-P. Liu, E. R. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1595–1604.
- [39] P. C. Ford, R. G. Rinker, C. Ungermann, R. M. Laine, V. Landis, S. A. Moya, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4595–4597.
- [40] a) P. C. Ford, P. Yarrow, H. Cohen, *ACS Symp. Ser.* **1981**, *152*, 95–105; b) P. Yarrow, H. Cohen, C. Ungermann, D. Vandenberg, P. C. Ford, R. G. Rinker, *J. Mol. Catal.* **1983**, *22*, 239–256.
- [41] a) E. C. Baker, D. E. Hendriksen, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1020–1027; b) D. Mahajan, C. Creutz, N. Sutin, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2063–2067.
- [42] „Synthesis of anilines“: J. F. Hartwig, S. Shekhar, Q. Shen, F. Barrios-Landeros in *Patai's Chemistry of Functional Groups*, Wiley, New York, **2009**.
- [43] A. F. M. Iqbal, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 3385–3388.
- [44] K. Cann, T. Cole, W. Slegeir, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3969–3971.
- [45] a) J. M. Landesberg, L. Katz, C. Olsen, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 930–936; b) Y. Watanabe, T.-A. Mitsudo, M. Yamashita, Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 1478–1479; c) H. Des Abbayes, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 98–101.
- [46] H. Alper, S. Amaratunga, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2603–2604.
- [47] a) K. Nomura, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *130*, 1–28; b) K. Nomura, *Catal. Surv. Jpn.* **1998**, *2*, 59–69.
- [48] T. Cole, R. Ramage, K. Cann, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6182–6184.
- [49] R. C. Ryan, G. M. Wilemon, M. P. Dalsanto, C. U. Pittman, Jr., *J. Mol. Catal.* **1979**, *5*, 319–330.
- [50] T. Miyata, K. Kondo, S. Murai, T. Hirashima, N. Sonoda, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 1008; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1040–1041.
- [51] K. Kaneda, M. Hiraki, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Mol. Catal.* **1981**, *12*, 385–387.
- [52] K. Kaneda, K. Fujita, T. Takemoto, T. Imanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 602–612.
- [53] K. Kaneda, H. Kuwahara, T. Imanaka, *J. Mol. Catal.* **1994**, *88*, L267–L270.
- [54] T. Okano, K. Fujiwara, H. Konishi, J. Kiji, *Chem. Lett.* **1981**, *10*, 1083–1086.
- [55] Y. Watanabe, Y. Tsuji, T. Ohsumi, R. Takeuchi, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4121–4122.
- [56] Y. Watanabe, Y. Tsuji, T. Ohsumi, R. Takeuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2867–2870.
- [57] Y. Takemura, K. Onodera, K. Ouchi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1983**, *22*, 539–542.
- [58] a) E. Alessio, G. Zassinovich, G. Mestroni, *J. Mol. Catal.* **1983**, *18*, 113–116; b) E. Alessio, F. Vinzi, G. Mestroni, *J. Mol. Catal.* **1984**, *22*, 327–339.
- [59] E. Alessio, G. Clauti, G. Mestroni, *J. Mol. Catal.* **1985**, *29*, 77–98.
- [60] a) K. E. Hashem, J.-F. Petrigiani, H. Alper, *J. Mol. Catal.* **1984**, *26*, 285–287; b) F. Joó, H. Alper, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1157–1160.
- [61] R. A. Sanchez-Delgado, B. A. Oramas, *J. Mol. Catal.* **1986**, *36*, 283–291.
- [62] M. Miura, M. Shinohara, M. Nomura, *J. Mol. Catal.* **1988**, *45*, 151–153.
- [63] Y. Shvo, D. Czarkie, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 357–365.
- [64] a) K. Nomura, M. Ishino, M. Hazama, *J. Mol. Catal.* **1991**, *66*, L1–L3; b) K. Nomura, M. Ishino, M. Hazama, *J. Mol. Catal.* **1991**, *66*, L11–L13; c) K. Nomura, M. Ishino, M. Hazama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2624–2628.
- [65] a) K. Nomura, M. Ishino, M. Hazama, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, L5–L7; b) K. Nomura, M. Ishino, M. Hazama, *J. Mol. Catal.* **1991**, *66*, L19–L21; c) K. Nomura, M. Ishino, M. Hazama, *J. Mol. Catal.* **1993**, *78*, 273–282.
- [66] K. Nomura, *Chem. Lett.* **1991**, *20*, 1679–1682.
- [67] K. Nomura, *J. Mol. Catal.* **1992**, *73*, L1–L4.
- [68] K. K. Nomura, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *95*, 203–210.
- [69] a) F. Ragaini, S. Cenini, S. Tollari, *J. Mol. Catal.* **1993**, *85*, L1–L5; b) F. Ragaini, S. Cenini, M. Gasperini, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *174*, 51–57; c) M. Vigandò, F. Ragaini, M. G. Buonomenna, R. Lariccia, A. Caselli, E. Gallo, S. Cenini, J. C. Jansen, E. Drioli, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1150–1164.
- [70] V. Macho, L. Vojček, M. Schmidlová, M. Haruštiak, *J. Mol. Catal.* **1994**, *88*, 177–184.
- [71] M. M. Mdleleni, R. G. Rinker, P. C. Ford, *J. Mol. Catal.* **1994**, *89*, 283–294.
- [72] F. Ragaini, M. Pizzotti, S. Cenini, A. Abbotto, G. A. Pagani, F. Demartin, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, 107–112.
- [73] A. M. Tafesh, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9305–9308.
- [74] a) J. Skupińska, G. Smółka, W. Kaźmierowicz, J. Ilmużyńska, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1995**, *54*, 59–64; b) J. Skupińska, A. Zukowska, A. Chajewski, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2001**, *72*, 21–27.
- [75] F. Ragaini, S. Cenini, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *105*, 145–148.

- [76] S. A. Moya, R. Pastene, R. Sariego, R. Sartori, P. Aguirre, H. Le Bozec, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1823–1827.
- [77] J. Skupińska, G. Smółka, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1998**, *63*, 313–316.
- [78] a) C. Linares, M. Mediavilla, A. J. Pardey, P. Baricelli, C. L. Pardey, S. A. Moya, *Catal. Lett.* **1998**, *50*, 183–185; b) C. Longo, J. Alvarez, M. Fernández, A. J. Pardey, S. A. Moya, P. J. Baricelli, M. M. Mdleleni, *Polyhedron* **2000**, *19*, 487–493; c) C. Fernández, E. Lujano, U. Macias, J. Marcano, P. J. Baricelli, C. Longo, S. A. Moya, M. G. Solórzano, M. C. Ortega, A. J. Pardey, *Catal. Lett.* **2004**, *95*, 143–150; d) M. Bartolini, J. Molina, M. C. Ortega, P. Sojo, A. J. Pardey, C. Longo, S. A. Moya, R. P. Feazell, *J. Chil. Chem. Soc.* **2007**, *52*, 1254–1256.
- [79] C. Linares, M. Mediavilla, A. J. Pardey, C. Longo, P. Baricelli, S. A. Moya, *Bol. Soc. Chil. Quim.* **1998**, *43*, 55–59.
- [80] M. Mediavilla, M. Fernández, A. J. Pardey, P. Baricelli, C. Longo, R. Sartori, S. A. Moya, *Bol. Soc. Chil. Quim.* **1998**, *43*, 359–362.
- [81] A. J. Pardey, M. Fernández, C. Longo, E. Lujano, P. Baricelli, J. Guerrero, S. A. Moya, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1998**, *65*, 315–320.
- [82] a) A. J. Pardey, M. Fernández, J. Alvarez, C. Urbina, D. Moronta, V. Leon, C. Longo, P. J. Baricelli, S. A. Moya, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *164*, 225–234; b) J. Mayora, M. Fernandez, J. Alvarez, M. Ortega, A. J. Pardey, C. Longo, P. J. Baricelli, E. Lujano, S. A. Moya, *Bol. Soc. Chil. Quim.* **2001**, *46*, 121–129; c) M. E. Farkas, E. Rodríguez, C. Longo, M. Monasterios, M. C. Ortega, A. B. Rivas, A. J. Pardey, R. López, S. A. Moya, *J. Chil. Chem. Soc.* **2006**, *51*, 829–835.
- [83] A. J. Pardey, M. Fernández, A. B. Rivas, M. C. Ortega, C. Urbina, D. Moronta, C. Longo, M. Mediavilla, P. J. Baricelli, S. A. Moya, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *329*, 22–30.
- [84] H. Zhu, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 447–453.
- [85] J. Jiang, J. Mei, Y. Wang, F. Wen, Z. Jin, *Appl. Catal. A* **2002**, *224*, 21–25.
- [86] M. M. Mdleleni, R. G. Rinker, P. C. Ford, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *204*, 125–131.
- [87] a) X.-z. Liu, S.-w. Lu, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 1142–1143; b) X. Liu, S. Lu, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *212*, 127–130; c) X.-z. Liu, S.-w. Lu, *J. Mol. Catal. A* **2009**, *300*, 36–40.
- [88] a) A. J. Pardey, A. D. Rojas, J. E. Yáñez, P. Betancourt, C. Scott, C. Chinea, C. Urbina, D. Moronta, C. Longo, *Polyhedron* **2005**, *24*, 511–519; b) J. E. Yáñez, A. B. Rivas, J. Alvarez, M. C. Ortega, A. J. Pardey, C. Longo, R. P. Feazell, *J. Coord. Chem.* **2006**, *59*, 1719–1728.
- [89] L. Liu, B. Qiao, Z. Chen, J. Zhang, Y. Deng, *Chem. Commun.* **2009**, *653*–655.
- [90] L. He, L.-C. Wang, H. Sun, J. Ni, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9538–9541; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9702–9705.
- [91] Y. Mikami, A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 223–225.
- [92] M. Pietrowski, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1633–1635.
- [93] Z. Maeno, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6526–6529.
- [94] F. A. Westerhaus, I. Sorribes, G. Wienhöfer, K. Junge, M. Beller, *Synlett* **2015**, *26*, 313–317.
- [95] A. Krogul, G. Litwinienko, *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19*, 2017–2021.
- [96] a) H.-U. Blaser, H. Steiner, M. Studer, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 210–221; b) M. Pietrowski, *Curr. Org. Synth.* **2012**, *9*, 470–487.
- [97] A. M. Tafesh, J. Weiguny, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2035–2052.
- [98] A. Thurkauf, B. de Costa, P. Berger, S. Paul, K. C. Rice, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **1991**, *29*, 125–129.
- [99] a) K. Kaneda, T. Mori, M. Kobayashi, T. Imanaka, S. Teranishi, *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 1339–1342; b) K. Kaneda, T. Takemoto, T. Imanaka, *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 1759–1762; c) K. Kaneda, T. Takemoto, K. Kitaoka, T. Imanaka, *Organometallics* **1991**, *10*, 846–850.
- [100] a) M. Pizzotti, F. Porta, S. Cenini, F. Demartin, N. Masciocchi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 265–278; b) S. H. Han, G. L. Geoffroy, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2331–2339; c) P. Leconte, F. Metz, A. Mortreux, J. A. Osborn, F. Paul, F. Petit, A. Pillot, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, *1616*–1617; d) D. S. Glueck, J. Wu, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2041–2054; e) J. D. Gargulak, A. J. Berry, M. D. Noirot, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8933–8945; f) F. Ragaini, S. Cenini, F. Demartin, *Organometallics* **1994**, *13*, 1178–1189; g) S. J. Skoog, J. P. Campbell, W. L. Gladfelter, *Organometallics* **1994**, *13*, 4137–4139; h) S. J. Skoog, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11049–11060.
- [101] S. Bhaduri, K. S. Gopalkrishnan, W. Clegg, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, *1765*–1767.
- [102] F. Paul, J. Fischer, P. Ochsenbein, J. A. Osborn, *Organometallics* **1998**, *17*, 2199–2206.
- [103] N. Sonoda, K. Kondo, K. Nagano, N. Kambe, F. Morimoto, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 308–309; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 317–318.
- [104] F. Ragaini, S. Cenini, E. Gallo, A. Caselli, S. Fantauzzi, *Curr. Org. Chem.* **2006**, *10*, 1479–1510.
- [105] S. Cenini, F. Ragaini, *Catalytic Reductive Carbonylation of Organic Nitro Compounds*, Springer, Dordrecht, **1997**.
- [106] a) Y. Watanabe, N. Suzuki, S. C. Shim, M. Yamamoto, T.-a. Mitsudo, Y. Takegami, *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 429–430; b) Y. Watanabe, N. Suzuki, Y. Tsuji, S. C. Shim, T.-a. Mitsudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 1116–1120.
- [107] J. W. Park, Y. K. Chung, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4846–4850.
- [108] S. Cenini, F. Ragaini in *Catalytic Reductive Carbonylation of Organic Nitro Compounds*, Springer, Dordrecht, **1997**, S. 132–176.
- [109] A. F. M. Iqbal, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2791–2793.
- [110] Y. Watanabe, N. Suzuki, Y. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2445–2449.
- [111] S. Cenini, E. Bettettini, M. Fedele, S. Tollari, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *111*, 37–41.
- [112] R. Umeda, H. Kouno, T. Kitagawa, T. Okamoto, K. Kawashima, T. Mashino, Y. Nishiyama, *Heteroat. Chem.* **2014**, *25*, 698–703.
- [113] F. Ragaini, P. Sportiello, S. Cenini, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 283–291.
- [114] a) X. Wang, S. Lu, Z. Yu, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 929–932; b) X. Wang, P. Li, X. Yuan, S. Lu, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *253*, 261–264.
- [115] M. A. Radhi, G. Pályi, L. Markó, *J. Mol. Catal. A* **1983**, *22*, 195–203.
- [116] Y. Watanabe, M. Yamamoto, T.-a. Mitsudo, Y. Takegami, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1289–1290.
- [117] Y. Sugi, A. Matsuda, K.-i. Bando, K. Murata, *Chem. Lett.* **1979**, *8*, 363–364.
- [118] D. Chusov, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5199–5201; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5299–5302.
- [119] P. N. Kolesnikov, N. Z. Yagafarov, D. L. Usanov, V. I. Maleev, D. Chusov, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 173–175.
- [120] N. Z. Yagafarov, D. L. Usanov, A. P. Moskovets, N. D. Kagramanov, V. I. Maleev, D. Chusov, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 2590–2593.
- [121] a) S.-I. Murahashi, Y. Imada, Y. Hirai, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 77–80; b) S.-I. Murahashi, Y. Imada, Y. Hirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2968–2976.
- [122] R. M. Laine, D. W. Thomas, L. W. Cary, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4964–4966.

- [123] R. H. Fish, A. D. Thormodsen, G. A. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5234–5237.
- [124] a) T. J. Lynch, M. Banah, M. McDougall, H. D. Kaez, C. R. Porter, *J. Mol. Catal.* **1982**, *17*, 109–113; b) T. J. Lynch, M. Banah, H. D. Kaez, C. R. Porter, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1266–1270.
- [125] L. He, F.-J. Yu, X.-B. Lou, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1553–1555.
- [126] Y. Watanabe, K. Takatsuki, Y. Takegami, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 3369–3370.
- [127] L. Markó, M. A. Radhi, I. Ötvös, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 369–376.
- [128] T. Okano, T. Kobayashi, H. Konishi, J. Kiji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3799–3805.
- [129] a) K. Kaneda, M. Yasumura, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 935–936; b) K. Kaneda, M. Kobayashi, T. Imanaka, S. Teranishi, *Nippon Kagaku Kaishi* **1985**, 494–502.
- [130] A. Tlili, J. Schranck, H. Neumann, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15935–15939.
- [131] K. Natte, W. Li, S. Zhou, H. Neumann, X.-F. Wu, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1118–1121.
- [132] C.-H. Cheng, L. Kuritzkes, R. Eisenberg, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, C21–C24.
- [133] J. Palágyi, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *236*, 343–347.
- [134] a) T. Kitamura, N. Sakamoto, T. Joh, *Chem. Lett.* **1973**, 379–382; b) T. Kitamura, T. Joh, N. Hagihara, *Chem. Lett.* **1975**, 203–206.
- [135] T. Joh, K. Fujiwara, S. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 978–980.
- [136] F. Tian, S. Lu, *Synlett* **2004**, 1953–1956.
- [137] K. Kaneda, M. Yasumura, M. Hiraki, T. Imanaka, S. Teranishi, *Chem. Lett.* **1981**, 1763–1766.
- [138] J. Kaspar, R. Spogliarich, A. Cernogoraz, M. Graziani, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 371–376.
- [139] S.-S. Li, X. Liu, Y.-M. Liu, H.-Y. He, K.-N. Fan, Y. Cao, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5626–5628.
- [140] Y. Takegami, Y. Watanabe, T. Mitsudo, I. Kanaya, H. Masada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 158–161.
- [141] Y. Mikami, A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5466–5468.
- [142] a) T. Mitsudome, A. Noujima, Y. Mikami, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11818–11821; b) A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Molecules* **2011**, *16*, 8209–8227.
- [143] J. Ni, L. He, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 812–814.
- [144] a) J. E. Baeckvall, F. Boekman, M. R. A. Blomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 534–538; b) S. Bi, J. Wang, L. Liu, P. Li, Z. Lin, *Organometallics* **2012**, *31*, 6139–6147.
- [145] T. Okano, K. Fujiwara, H. Konishi, J. Kiji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 1975–1976.
- [146] a) G. Cavinato, L. Ronchin, L. Toniolo, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *102*, 129–134; b) G. Cavinato, L. Toniolo, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *105*, 9–15.
- [147] S. C. Shim, S. Antebi, H. Alper, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1935–1938.
- [148] Y. Nishiyama, S. Katsuen, H. Jounen, S. Hamanaka, A. Ogawa, N. Sonoda, *Heteroat. Chem.* **1990**, *1*, 467–474.
- [149] G. Cavinato, M. Pasqualetto, L. Ronchin, L. Toniolo, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *125*, 15–22.
- [150] E. Trabuco, P. C. Ford, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *148*, 1–7.
- [151] A. J. Pardey, B. Morillo, J. Alvarez, J. E. Yanez, M. Ortega, C. Longo, *Catal. Lett.* **2005**, *104*, 141–150.
- [152] J.-J. Brunet, M. Taillefer, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, C5–C8.
- [153] R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6451–6454.
- [154] a) R. Franke, D. Selent, A. Börner, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5675–5732; b) J. Pospech, I. Fleischer, R. Franke, S. Buchholz, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2852–2872; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2922–2944.
- [155] a) K. Kaneda, T. Imanaka, S. Teranishi, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 1465–1466; b) K. Kaneda, H. Kuwahara, T. Imanaka, *J. Mol. Catal.* **1992**, *72*, L27–L30.
- [156] P. Hirva, T. Venalainen, T. A. Pakkanen, *J. Catal.* **1994**, *148*, 722–728.
- [157] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4023–4027.
- [158] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Transition Met. Chem.* **1976**, *1*, 77–93.
- [159] a) K. Murata, A. Matsuda, K.-I. Bando, Y. Sugi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 785–786; b) K. Murata, A. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 245–248.
- [160] C. P. Kubiak, C. Woodcock, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2119–2129.
- [161] R. Massoudi, J. H. Kim, R. B. King, A. D. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7428–7433.
- [162] P. Escaffre, A. Thorez, P. Kalck, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 146–147.
- [163] M. M. T. Khan, S. B. Halligudi, S. H. R. Abdi, *J. Mol. Catal.* **1988**, *48*, 7–9.
- [164] M. M. Mdleleni, R. G. Rinker, P. C. Ford, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 345–352.
- [165] a) F. Hung-Low, G. C. Uzcátegui, M. C. Ortega, A. B. Rivas, J. E. Yanez, J. Alvarez, A. J. Pardey, C. Longo, *Catal. Today* **2005**, *107*–*108*, 273–281; b) A. J. Pardey, G. C. Uzcátegui, F. Hung-Low, A. B. Rivas, J. E. Yáñez, M. C. Ortega, C. Longo, P. Aguirre, S. A. Moya, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *239*, 205–214.
- [166] G. Fachinetti, T. Funaioli, F. Marchetti, *Chem. Commun.* **2005**, 2912–2914.
- [167] R. Vargas, A. B. Rivas, J. D. Suárez, I. Chaparro, M. C. Ortega, A. J. Pardey, C. Longo, J. J. Pérez-Torre, L. A. Oro, *Catal. Lett.* **2009**, *130*, 470–475.
- [168] J. C. Barborak, K. Cann, *Organometallics* **1982**, *1*, 1726–1728.
- [169] a) P. Eilbracht, L. Bärfacker, C. Buss, C. Hollmann, B. E. Kitsos-Rzychon, C. L. Kranemann, T. Rische, R. Roggenbuck, A. Schmidt, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3329–3366; b) D. Crozet, M. Urrutigoity, P. Kalck, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1102–1118.
- [170] A. F. M. Iqbal, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 1440–1445.
- [171] R. M. Laine, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3370–3372.
- [172] K. Murata, A. Matsuda, T. Masuda, *J. Mol. Catal.* **1984**, *23*, 121–132.
- [173] F. Jachimowicz, J. W. Rakis, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 445–447.
- [174] S. Gürk, L. Wu, Q. Liu, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7320–7323; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7448–7451.
- [175] J. Liu, C. Kubis, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *ACS Catal.* **2016**, *907*–912.
- [176] G. Kiss, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3435–3456.
- [177] S. Quintero-Duque, K. M. Dyballa, I. Fleischer, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 2634–2650.
- [178] „Acetic Acid“: C. Le Berre, P. Serp, P. Kalck, G. P. Torrence in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [179] K. Doyama, T. Joh, K. Onitsuka, T. Shiohara, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 649–650.
- [180] T. Joh, H. Nagata, S. Takahashi, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 1305–1308.
- [181] T. Joh, K. Doyama, K. Onitsuka, T. Shiohara, S. Takahashi, *Organometallics* **1991**, *10*, 2493–2498.
- [182] T. Joh, H. Nagata, S. Takahashi, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 45–53.
- [183] a) B. Gabriele, G. Salerno, M. Costa, G. P. Chiusoli, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 989–990; b) G. P. Chiusoli, M. Costa, L.

- Cucchia, B. Gabriele, G. Salerno, L. Veltri, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *204–205*, 133–142.
- [184] K. H. Park, S. Y. Kim, Y. K. Chung, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 395–398.
- [185] Q. Huang, R. Hua, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1031–1035.
- [186] K. Doyama, K. Fujiwara, T. Joh, K. Maeshima, S. Takahashi, *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 901–904.
- [187] T. Joh, K. Boyama, K. Fujiwara, K. Maeshima, S. Takahashi, *Organometallics* **1991**, *10*, 508–513.
- [188] a) S.-W. Zhang, T. Kaneko, E. Yoneda, T. Sugioka, S. Takahashi, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *296*, 195–203; b) S.-W. Zhang, T. Sugioka, S. Takahashi, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *143*, 211–228; c) Q. Huang, R. Hua, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3817–3822.
- [189] K. Hirao, N. Morii, T. Joh, S. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6243–6246.
- [190] T. Sugioka, S.-W. Zhang, N. Morii, T. Joh, S. Takahashi, *Chem. Lett.* **1996**, *25*, 249–250.
- [191] T. Sugioka, E. Yoneda, K. Onitsuka, S.-W. Zhang, S. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4989–4992.
- [192] E. Yoneda, T. Sugioka, K. Hirao, S.-W. Zhang, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 477–483.
- [193] E. Yoneda, T. Kaneko, S.-W. Zhang, S. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5061–5064.
- [194] a) K. Murata, A. Matsuda, *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 11–12; b) K. Murata, A. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 249–252; c) K. Murata, A. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 2089–2092; d) K. Murata, A. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2195–2199.
- [195] Y. Watanabe, Y. Shimizu, K. Takatsuki, Y. Takegami, *Chem. Lett.* **1978**, *7*, 215–216.
- [196] Y. Watanabe, K. Takatsuki, M. Yamamoto, F. Sakamoto, Y. Tsuji, *Nippon Kagaku Kaishi* **1985**, 507–511.
- [197] K. Takeuchi, Y. Sugi, T. Matsuzaki, H. Arakawa, K.-I. Bando, *Cl Mol. Chem.* **1986**, *1*, 407–410.
- [198] C. D. Pina, E. Falletta, M. Rossi, M. Gargano, P. Giannoccaro, R. Ciriminna, M. Pagliaro, *Appl. Catal. A* **2007**, *321*, 35–39.
- [199] P. N. Kolesnikov, D. L. Usanov, E. A. Barablina, V. I. Maleev, D. Chusov, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5068–5071.
- [200] a) S. E. Denmark, N. G. Almstead in *Modern Carbonyl Chemistry* (Hrsg.: J. Otera), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 299–401; b) S. E. Denmark, J. Fu, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2763–2794; c) M. Yus, J. C. González-Gómez, F. Foubelo, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7774–7854; d) M. Yus, J. C. González-Gómez, F. Foubelo, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5595–5698.
- [201] a) A. Fürstner, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 991–1045; b) K. Takai, *Org. React.* **2004**, *64*, 253–597.
- [202] a) R. L. Patman, J. F. Bower, I. S. Kim, M. J. Krische, *Aldrichimica Acta* **2008**, *41*, 95–104; b) J. F. Bower, I. S. Kim, R. L. Patman, M. J. Krische, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 34–46; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 36–48; c) J. Bower, M. J. Krische, *Top. Organomet. Chem.* **2011**, *34*, 107–138; d) J. Moran, M. J. Krische, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 1729–1739.
- [203] M. Saito, H. Nakagawa, T. Shigetomi, K. Goto, US patent 0344510, **2015**.
- [204] S. E. Denmark, Z. D. Matesich, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5970–5986.
- [205] M. Vasylyev, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2710–2713.
- [206] Sustainability in the Chemical Industry: Grand Challenges and Research Needs. A Workshop Report; The National Academies Press, Washington, DC, **2005**.
- [207] Z. Matesich, A. Ambrosi, unveröffentlichte Ergebnisse.

Eingegangen am 20. Februar 2016

Online veröffentlicht am 6. September 2016

Übersetzt von Dr. Kathrin-M. Roy, Langenfeld