

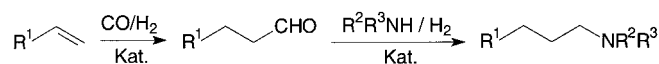
- [4] N. Kimizuka, T. Kawasaki, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4387–4388.
- [5] R. Kramer, J.-M. Lehn, A. deCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 764–766; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 703–705.
- [6] S. I. Stupp, S. Son, H. C. Lin, L. S. Li, *Science* **1993**, *259*, 59–63.
- [7] S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Kesser, A. Amstutz, *Science* **1997**, *276*, 384–389.
- [8] M. Fujita, S. Y. Yu, T. Kusakawa, H. Funaki, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2192–2196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2082–2085.
- [9] K. Chen, N. C. Seeman, *Nature* **1991**, *350*, 631–633.
- [10] Y. Zhang, N. C. Seeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1661–1669.
- [11] E. Winfree, F. Liu, L. A. Wenzler, N. C. Seeman, *Nature* **1998**, *394*, 539–544.
- [12] C. Weiner, M. Sara, U. B. Sleytr, *Biotechnol. Bioeng.* **1994**, *43*, 321–330.
- [13] M. Ahlers, W. Müller, A. Reichert, H. Ringsdorf, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1310–1326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1269–1285.
- [14] W. Müller, H. Ringsdorf, E. Rump, G. Wildburg, X. Zhang, L. Angermaier, W. Knoll, M. Liley, J. Spinke, *Science* **1993**, *262*, 1706–1708.
- [15] K. Koyama, N. Yamaguchi, T. Miyasaka, *Science* **1994**, *265*, 762–765.
- [16] I. J. Goldstein, R. P. Poretz in *The Lectins: Properties, Functions and Applications in Biology and Medicine* (Hrsg.: I. E. Liener, N. Sharon, I. J. Goldstein), Oxford University Press, Oxford, **1986**, S. 33–247.
- [17] C. S. Wright, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 14345–14352.
- [18] W. I. Weis, K. Drickamer, W. A. Hendrickson, *Nature* **1992**, *360*, 127–133.
- [19] Y. Bourne, B. Bolgiano, D. I. Liao, G. Strecker, P. Cantau, O. Herzberg, T. Feizi, C. Cambillau, *Nat. Struct. Biol.* **1994**, *1*, 863–870.
- [20] A. Dessen, D. Gupta, S. Sabesan, C. F. Brewer, J. C. Sacchettini, *Biochemistry* **1995**, *34*, 4933–4942.
- [21] D. Gupta, L. Bhattacharyya, J. Fant, F. Macaluso, S. Sabesan, C. F. Brewer, *Biochemistry* **1994**, *33*, 5614–5622, zit. Lit.
- [22] L. Bhattacharyya, M. I. Khan, J. Fant, C. F. Brewer, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 11543–11545, zit. Lit.
- [23] L. Bhattacharyya, J. Fant, H. Lonn, C. F. Brewer, *Biochemistry* **1990**, *29*, 7523–7530.
- [24] L. Bhattacharyya, M. I. Khan, C. F. Brewer, *Biochemistry* **1988**, *27*, 8762–8767.
- [25] D. K. Mandal, C. F. Brewer, *Biochemistry* **1992**, *31*, 12602–12609.
- [26] D. F. Mowery in *Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. II* (Hrsg.: R. I. Whistler, M. I. Wolfrom), Academic Press, New York, **1963**, S. 328–331.
- [27] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1996**, *276*, 307–326.

Erste effiziente Hydroaminomethylierung mit Ammoniak: mit dualen Metallkatalysatoren und Zweiphasenkatalyse zu primären Aminen**

Burkhard Zimmermann, Jürgen Herwig* und Matthias Beller*

Herrn Professor Rüdiger Selke zum 65. Geburtstag gewidmet

Aliphatische Amine gehören zu den wichtigsten Grund- und Feinchemikalien der chemischen und pharmazeutischen Industrie.^[1] Zu den atomökonomisch effizienten und synthetisch elegantesten Synthesen dieser Verbindungsklasse zählt neben der Hydroaminierung^[2] auch die Hydroaminomethylierung von Olefinen zu Aminen. Bei der Hydroaminomethylierung wird in einer Dominoreaktion eine Reaktionssequenz von Hydroformylierung des Olefins zum Aldehyd mit anschließender reduktiver Aminierung durchlaufen (Schema 1).^[3] Trotz der Vorteile der Hydroaminomethylierung, z. B. Verfügbarkeit der Edukte und Atomeffizienz, sind



Schema 1. Hydroaminomethylierung von Olefinen ($\text{R}^1 - \text{R}^3 = \text{H}$, Alkyl).

vergleichsweise wenige präparative Anwendungen bekannt. Erst in jüngster Zeit konnten insbesondere Eilbracht und Mitarbeiter das Synthesepotential der Hydroaminomethylierung aufzeigen.^[4] Als Aminkomponente wurden fast ausschließlich primäre sowie sekundäre Amine verwendet. Die Synthese der technisch bedeutenderen primären Amine aus Ammoniak und Olefinen ist nur von Knifton et al. untersucht worden,^[5] wobei mit einem Cobalt-System Selektivitäten von nur 32 % bezüglich des gewünschten primärenamins (bezogen auf 85 % Umsatz) bei außerordentlich geringen Aktivitäten ($\text{TOF} = 9 \text{ h}^{-1}$) und drastischen Reaktionsbedingungen (200°C , 140 bar) erhalten wurden. Die bis dato ungelösten Probleme der Hydroaminomethylierung mit Ammoniak sind die unzureichende *n*/*iso*-Selektivität des Hydroformylierungsschrittes und zahlreiche Nebenreaktionen. Neben der Isomerisierung und der Hydrierung der Olefine

[*] Dr. J. Herwig
Celanese GmbH – Werk Ruhrchemie
D-46128 Oberhausen
Prof. Dr. M. Beller
Institut für Organische Katalyseforschung
an der Universität Rostock e.V.
Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock
Fax: (+49) 381-466-9324
E-mail: Matthias.Beller@ifok.uni-rostock.de
Dipl.-Chem. B. Zimmermann
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

[**] Wir danken der Firma Celanese GmbH für die Bereitstellung von TPPTS und NAPHOS, den Herren Dr. R. Fischer (Celanese GmbH), Dr. H. Geißler (Clariant AG) und Prof. Dr. K. Kühlein (Hoechst AG) für die Unterstützung des Projektes und dem BMBF für finanzielle Förderung. Wir danken weiterhin Prof. Dr. O. Nuyken (TU München) für die Bereitstellung von Arbeitsplatz und weiterer Infrastruktur.

kommt es zur Bildung von Alkoholen und Aldolkondensationsprodukten. Außerdem treten Folgereaktionen des primären Amins zu sekundären und tertiären Aminen auf. Eine zusätzliche Schwierigkeit ist die Katalysatorabtrennung im homogen-einphasigen Reaktionssystem. Um diese Probleme der Hydroaminomethylierung zu lösen, untersuchten wir eine Kombination der folgenden zwei Ansätze: 1. Durch den Einsatz von dualen Metallkatalysatoren (Rh/Ir) sollte eine schnellere Hydrierung des Imins zum Amin und damit weniger Nebenreaktionen von Intermediaten realisiert werden, und 2. durch die Anwendung des Prinzips der Zweiphasenkatalyse^[6] strebten wir eine einfache Katalysatorabtrennung durch Phasenseparation und eine Steuerung der Selektivität bezüglich der Bildung von primären, sekundären und tertiären Aminen an.^[7]

Die Verwendung von dualen Übergangsmetallkatalysatoren entspringt der Überlegung, daß die gängigen Hydroaminomethylierungskatalysatoren auf der Basis von Rhodium und Cobalt zwar aktive Katalysatoren für die Hydroformylierung sind, jedoch bei Verwendung eines Ligandenüberschusses nicht mehr ausreichend aktiv für die Hydrierung der Imin-C-N-Doppelbindung sind. Da Iridium als sehr aktiver Katalysator für die Hydrierung von C-N-Doppelbindungen bekannt ist,^[8] setzten wir erstmalig Rh/Ir-Katalysatorsysteme für Hydroaminomethylierungen ein. Zur Untersuchung des Katalysatorsystems wurde mit 1-Penten als Modellolefin gearbeitet, wobei als Stickstoffquelle ausschließlich Ammoniak verwendet wurde (Tabelle 1).

In der Tat gelingt die Aminomethylierung von 1-Penten mit Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:5$) und Ammoniak in Gegenwart des Rh/Ir/TPPTS(1)-Katalysatorsystems (TPPTS = Trinatrium-3,3',3''-phosphandiyltris(benzolsulfonat)) unter Standardhydroformylierungsbedingungen (130°C ; 120 bar) im wäßrigen Zweiphasensystem in 75 % Ausbeute zu Aminen. Dabei werden im Vergleich zum klassischen Katalysator $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ deutlich bessere Selektivitäten für die primären Amine erzielt (91 vs. 32 %). Neben den primären Hexylaminen werden in geringem Umfang die sekundären Hexylamine Di-*n*-hexylamin, Di(2-methylpentyl)amin und *N*-Hexyl-*N*-(2-methylpentyl)amin gebildet. Tertiäre Amine, Imine, Enamine und höhersiedende Aldolkondensationsprodukte werden allenfalls im Spurenbereich beobachtet. Eine Senkung der Reaktionstemperatur auf 110°C führt zu etwas geringeren Gesamtausbeuten (72 %) und leicht erhöhten Selektivitäten bezüglich des primären Amins (86:14; Tabelle 1, Nr. 1). Bei

Temperaturen über 130°C treten Ligandenabbau und Metallaustrag auf.

Durch die Variation des Olefin/ NH_3 -Verhältnisses können sowohl primäre Amine als auch sekundäre Amine mit > 90 % Selektivität gebildet werden (Tabelle 1, Nr. 2 und 5). Diese einfache Selektivitätssteuerung (Abbildung 1) ist auf die

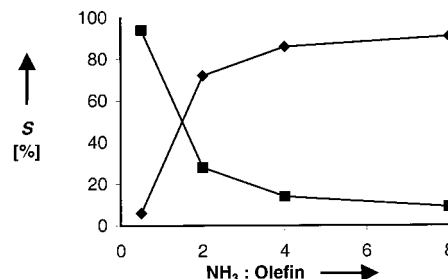
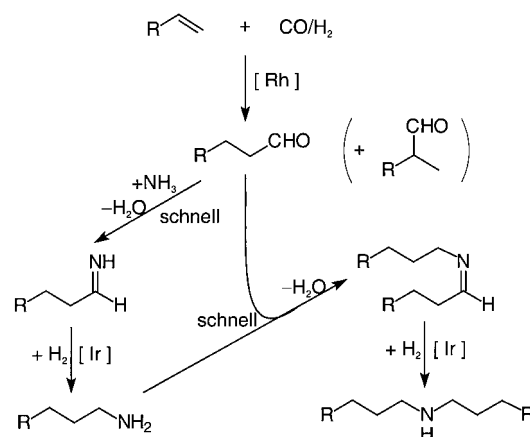


Abbildung 1. Einfluß des NH_3 :Olefin-Verhältnisses auf die Selektivität S (♦ primäres Amin, ■ sekundäres Amin).

Konkurrenz der Reaktion der N-H-Verbindungen mit dem entstehenden Aldehyd zum Imin zurückzuführen. Bei Einsatz von 0.5 Äquivalenten NH_3 pro Äquivalent Olefin reagiert jeweils die Hälfte des Aldehydes mit Ammoniak und dem entstandenen primären Amin, was zur bevorzugten Bildung des sekundären Amins führt (Schema 2).



Schema 2. Bildung von primären und sekundären Aminen durch Hydroaminomethylierung von Olefinen.

Tabelle 1. Hydroaminomethylierung von 1-Penten mit Ammoniak und dem Rh/Ir/TPPTS(1)-Katalysatorsystem.^[a]

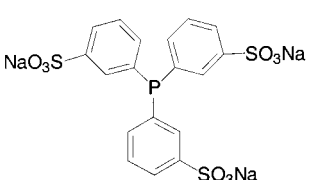
Nr.	T [°C]	t [h]	org. Lösungsm.	NH_3 : Olefin	Umsatz [%]	2-Pentene	Ausb. [%] ^[b] Amine	hochs. ^[c]	<i>n</i> : <i>iso</i> prim.	prim.:sek. Amine
1	110	10	MTBE	8:1	87	12	72	3	86:14	86:14
2	130	5	MTBE	8:1	84	11	69	1	84:16	91:9
3	130	5	MTBE	4:1	90	nb	56	1	87:13	86:14
4	130	5	MTBE	2:1	90	nb	51	1	87:13	72:28
5	130	5	MTBE	0.5:1	95	nb	60	3	84:16	6:94
6	130	10	MTBE	2:1	98	21	78	0	87:13	69:31
7	130	10	Anisol	2:1	97	20	76	0	88:12	78:22
8	130	10	Toluol	2:1	96	26	69	0	88:12	82:18
9	130	10	MTBE/Salz ^[d]	2:1	96	23	68	0	96:4	76:24

[a] Bedingungen: $p(\text{kalt}) = 78$ bar, $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:5$, 0.026 Mol-% Rh, 0.21 Mol-% Ir, TPPTS: P/Rh = 425, P/Ir = 52. nb = nicht bestimmt. [b] GC-Bestimmung (Alkohole < 1 %). [c] Höhsiedende Produkte (Aldolkondensationsprodukte, tertiäre Amine, Imine). [d] 15 % Na_2SO_4 in der Wasserphase.

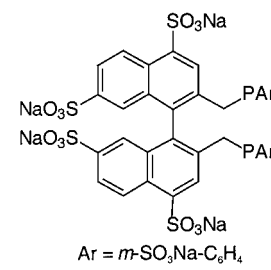
Um die Selektivität zu den primären Aminen über 90% hinaus zu verbessern, wurden verschiedene Zweiphasensysteme als Reaktionsmedium untersucht. Dabei zeigt sich, daß mit sinkender Polarität der organischen Phase die Selektivität bezüglich der primären Amine zunimmt (Tabelle 1, Nr. 6–8). Wir erklären diesen Effekt wie folgt: Durch Extraktion der primären Amine aus der wäßrigen Phase werden diese dem katalysatorhaltigen Reaktionsmedium entzogen und konkurrieren nicht mehr mit Ammoniak in der Wasserphase bei der Iminbildung. Je unpolarer das organische Lösemittel wird, desto besser wird das im Vergleich zum Ammoniak hydrophobere Amin extrahiert, was zur Steigerung der Selektivität führt. Ähnlich verhält es sich, wenn der Wasserphase ein Salz zugesetzt wird, wodurch die Ionenstärke und der Polaritätsunterschied zwischen wäßriger und organischer Phase steigen (Tabelle 1, Nr. 9).

Die Hydroaminomethylierung mit Ammoniak im Zweiphasensystem liefert auch mit den technisch außerordentlich wichtigen Olefinen Propen und 1-Buten (Tabelle 2) sowie

Tabelle 2. Variation der Olefine und Liganden (TPPTS **1**, BINAS **2**)^[a]



TPPTS (1)



BINAS (2)

Ar = *m*-SO₃Na-C₆H₄

Olefin	NH ₃ : Olefin	TPPTS			BINAS		
		Ausb. (Amin) [%]	<i>n</i> : <i>iso</i>	prim.: sek.	Ausb. (Amin) [%]	<i>n</i> : <i>iso</i>	prim.: sek.
Propen	8:1	80	76:24	72:28	90	99:1	77:23
1-Buten	8:1	80	85:15	78:22	85	99:1	78:22
1-Penten	8:1	75	84:16	90:10	75	99:1	87:13
Propen	0.5:1	90	82:18	20:80	95	99:1	1:99
1-Buten	0.5:1	90	87:13	38:62	95	99:1	1:99
1-Penten	0.5:1	85	82:18	48:52	90	99:1	10:90

[a] Bedingungen: $T = 130^\circ\text{C}$, $p(\text{kalt}) = 78$ bar (Penten/Buten) bzw. 60 bar (Propen), $\text{CO:H}_2 = 1:5$, $t = 10$ h, 0.026 Mol-% Rh, 0.21 Mol-% Ir, TPPTS: P/Rh = 425, P/Ir = 52; BINAS: P/Rh = 140, P/Ir = 18.

Ethen^[10] die Produkte in guten Ausbeuten und Selektivitäten. Dabei ist ein deutlicher Einfluß der Kettenlänge des Olefins auf die Selektivität der Bildung des primären Amins zu beobachten. Der Anteil an primärem Amin sinkt mit abnehmender Kettenlänge des Olefins, was mit der erhöhten Wasserlöslichkeit des gebildeten Amins und somit einem geringerem Extraktionseffekt des organischen Lösemittels einhergeht.

Die in Gegenwart des Liganden TPPTS **1** erhaltenen Regioselektivitäten der primären Amine (*n*/*iso*-Selektivität 76:24 bis 87:13) sind im Vergleich zu denen bei Hydroformylierungen geringfügig niedriger. Für industrielle Anwendungen des Verfahrens sind höhere Regioselektivitäten nicht unbedingt notwendig, da auch die verzweigten primären

Produkte eine kommerzielle Bedeutung haben. Trotzdem ist es grundsätzlich interessant, Regioselektivitäten über 95% zu erzielen. Da die Struktur des verwendeten Phosphanliganden die entscheidende Einflußgröße auf die *n*/*iso*-Selektivität von Hydroformylierungen ist, verwendeten wir den von Herrmann et al.^[9] entwickelten und als hochregioselektiv bekannten Liganden BINAS **2** in der Hydroaminomethylierung von Propen, 1-Buten und 1-Penten (Tabelle 2). Dabei werden in allen Fällen ausgezeichnete *n*/*iso*-Selektivitäten von 99:1 erzielt!

Wir haben damit erstmals die hochselektive Hydroaminomethylierung von Olefinen mit Ammoniak zu linearen primären und sekundären aliphatischen Aminen auf der Basis eines neuen Rh/Ir-Systems beschrieben. Die hier vorgestellte Methode ist insbesondere für die Herstellung industriell wichtiger niedermolekularer Amine bedeutsam. Erstmals erscheinen damit auch technische Anwendungen der Hydroaminomethylierung von Olefinen realisierbar. Eine Ausweitung der Synthesemethode auf Styrollderivate und andere funktionalisierte Olefine für die organische Synthese ist vielversprechend und wird momentan von uns untersucht.

Experimentelles

Hydroaminomethylierung von 1-Penten (Tabelle 1, Nr. 2): 2.5 g 1-Penten (3.9 mL, 35.7 mmol), 2.3 mg $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (4.6 μmol , 0.026 Mol-%; cod = 1,5-Cyclooctadien), 25.0 mg $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (0.037 mmol, 0.21 Mol-%), 7.2 g wäßrige TPPTS-Lösung (0.55 mol kg⁻¹, 3.96 mmol, P:Rh = 425:1, P:Ir = 52:1), 21.5 mL wäßrige NH₃-Lösung (25proz., 288 mmol, Olefin:NH₃ = 1:8), 20 mL entgaste Methyl-*tert*-butylether (MTBE) und 2.5 mL entgastes Isooctan (interner GC-Standard) werden unter Schutzgas in einen 200-mL-Edelstahlautoklaven mit Glaseinsatz, Strömungsbrecherleisten und magnetischer Rührung gefüllt. Der Autoklav wird verschlossen und einmal mit Synthesegas gespült. Anschließend werden 13 bar CO und 65 bar H₂ aufgepreßt (Gesamtdruck (kalt): 78 bar, CO:H₂ = 1:5) und eine Reaktionstemperatur von 130°C eingestellt (Gesamtdruck (warm): 120 bar). Nach einer Reaktionszeit von 10 h wird der Autoklav auf 0°C abgekühlt und langsam entspannt. Die organische Phase wird gaschromatographisch (HP5860 Series; Säule: Optima-1, Macherey-Nagel, 50 m, 0.23 mm, 5.0 μm) untersucht (Penten-Quantifizierung), die wäßrige Phase wird nach Phasentrennung mit 0.5 g NaOH versetzt und zweimal mit je 2 mL MTBE nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gaschromatographisch untersucht (Aminquantifizierung).

Für niedrigere Ammoniakkonzentrationen werden entsprechende Maßlösungen verwendet, und das Volumen der Wasserphase wird mit entgastem Wasser auf 20 mL ergänzt.

Die Flüssiggase (Ethen, Propen, 1-Buten) werden zunächst in einen Stahlzylinder kondensiert und unter Druck in den Autoklaven gebracht.

Alle Produkte wurden eindeutig durch GC/MS identifiziert. Nach destillativer Aufarbeitung der Produkte wurden mit Literaturangaben konsistente NMR-Spektren erhalten.

Eingegangen am 10. März 1999 [Z13136]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2372–2375

Stichwörter: Amine • Hydrierungen • Hydroaminomethylierungen • Hydroformylierungen • Zweiphasenkatalyse

[1] G. Heilen, H. J. Mercker, D. Frank, A. Reck, R. Jäckh in *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A2, 5. Aufl., VCH, Weinheim, **1985**, S. 1.

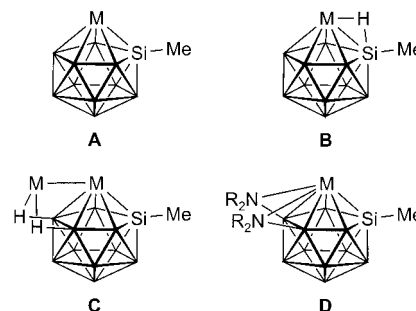
[2] Übersichtsartikel zur Hydroaminierung: a) T. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 675; b) J.-J. Brunet, D. Neubecker, F. Niedercorn,

- J. Mol. Catal.* **1989**, 49, 253; c) D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1; d) D. Steinborn, R. Taube, *Z. Chem.* **1986**, 26, 349.
- [3] Literatur zur Hydroaminomethylierung: a) W. Reppe, H. Vetter, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 582, 133; b) A. F. M. Iqbal, *Chim. Acta* **1971**, 45, 1440; c) R. M. Laine, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3370; d) K. Murata, A. Matsuda, T. Matsuda, *J. Mol. Catal.* **1984**, 23, 121; e) F. Jachimowicz, J. W. Raksis, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 44; f) E. MacEntire, J. F. Knifton (Texaco Inc.), EP-B 240193, **1987** [*Chem. Abstr.* **1989**, 110, 134785h]; g) J. J. Brunet, D. Neibecker, F. Agbossou, R. S. Srivastava, *J. Mol. Catal.* **1994**, 87, 233; h) E. Drent, A. J. M. Breed (Shell Int. Res. M.), EP-B 457386, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, 116, 83212h]; i) S. Törös, I. Gemes-Pesci, B. Heil, S. Maho, Z. Tuber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 585; j) T. Baig, P. Kalck, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1373; k) T. Baig, J. Molinier, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 455, 219; l) M. D. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 366, 403; m) G. Diekhaus, D. Kampmann, C. Kniep, T. Müller, J. Walter, J. Weber (Hoechst AG), DE-B 4334809, **1993** [*Chem. Abstr.* **1995**, 122, 314160g]; n) H. Schaffrath, W. Keim, *J. Mol. Catal.* **1999**, 140, 107.
- [4] a) T. Rische, L. Bärfacker, P. Eilbracht, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 653; b) T. Rische, B. Kitsos-Rzychon, P. Eilbracht, *Tetrahedron* **1998**, 54, 2723; c) C. L. Kranemann, P. Eilbracht, *Synthesis* **1998**, 71; d) T. Rische, P. Eilbracht, *Synthesis* **1997**, 1331; e) B. Breit, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5163.
- [5] a) J. F. Knifton, *Catal. Today* **1997**, 36, 305; b) J.-J. Lin, R. Rock, J. F. Knifton (Texaco Inc.), US-A 4794199, **1988** [*Chem. Abstr.* **1989**, 110, 215203u].
- [6] Neuere Übersichten zur Zweiphasenkatalyse: a) *Aqueous Phase Organometallic Catalysis Concepts and Applications* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**; b) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524; c) *J. Mol. Catal.* **1997**, 116(1–2); d) P. Kalck, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, 34, 219.
- [7] T. Prinz, W. Keim, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1708.
- [8] a) Y. N. C. Chan, D. Meyer, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 869; b) A. Benyei, F. Joo, *J. Mol. Catal.* **1990**, 58, 151; c) R. V. Chaudhari, B. M. Bhanage, S. S. Divekar, R. M. Deshpande (Council Sci. Ind. Res.), US-A 5650546, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, 127, 161588d]; d) F. Spindler, B. Pugin, H.-U. Blaser, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 558.
- [9] Der Ligand BINAS wurde aus 1,1'-Binaphthanlin-2,2'-diylbis(methylen)bis(diphenylphosphan) (NAPHOS) durch Direktsulfonierung nach Herrmann et al. (W. A. Herrmann, G. P. Albanese, R. B. Manetsberger, P. Lappe, H. Bahrmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 811) erhalten.
- [10] Auch mit Ethen konnte die Reaktion erfolgreich durchgeführt werden, wobei die Selektivität zwischen primärem und sekundärem Amin 38:63 (NH_3 :Olefin = 8:1) sowie 5:95 (NH_3 :Olefin = 0.5:1) betrug. Aus apparatetechnischen Gründen war eine exakte Bestimmung der Hydriernebenreaktion bisher nicht möglich.

Ein neuer Koordinationsmodus von 7-Methyl-7-sila-nido-undecaborat(1–)**

Lars Wesemann,* Michael Trinkaus und Michael Ruck

Der erste Übergangsmetallkomplex eines Silaborats wurde vor zwei Jahren mit 7-Methyl-7-sila-nido-undecaborat(1–) ($\text{MeSiB}_{10}\text{H}_{12}^-$), dem höheren Homologen des Carbolldiligan- den, beschrieben.^[1] In Analogie zum Carboran wird der Silaboratligand im folgenden als Sillolidligand bezeichnet. Die bislang bekannten Koordinationsmodi, die sämtlich durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert wurden, sind in Schema 1 dargestellt.



Schema 1. Koordinationsmodi von 7-Methyl-7-sila-nido-undecaborat(1–).

Typ **A** stellt den typischen η^5 -Koordinationsmodus dar, wie er auch aus vielen Komplexen mit dem Dicarbolldi- (*nido*- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$)^[2] und dem Carbolldiligan- den (*nido*- $\text{CB}_{10}\text{H}_{13}^-$) bekannt ist.^[3, 4] Für den Silaboratliganden wurde er sowohl in den gemischten Sandwichkomplexen $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{MeSiB}_{10}\text{H}_{10})]^-$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$)^[5] als auch in den Carbonylkomplexen $[(\text{CO})_3\text{M}(\text{MeSiB}_{10}\text{H}_{10})]^-$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Fe}$) nachgewiesen.^[6] Die Koordinationsstypen **B** und **C** wurden beim zweikernigen Eisenkomplex $[\text{NBu}_4]_2[\{\text{HFe}(\text{MeSiB}_{10}\text{H}_{10})_2\}]$ charakterisiert.^[1] Verbindungen des Typs **D** weisen eine in der Chemie der Borane und Heteroborane bislang unbekannte Koordinationsform auf, die aus einer unerwarteten B,H-Aktivierung resultiert und im folgenden vorgestellt werden soll.

Jordan^[7] und Mitarbeiter haben die Synthese von Metallkomplexen ausgehend von Übergangsmetallamiden, die von Chandra und Lappert^[8] entwickelt worden ist, auf die Herstellung von Carbolldikomplexen übertragen. Durch Anwendung dieser Reaktion auf den Sillolidliganden wurden ausgehend von $[\text{Nb}(\text{NMe}_2)_5]$ und $[\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5]$ die gegenüber

[*] Priv.-Doz. Dr. L. Wesemann, Dipl.-Chem. M. Trinkaus
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen
Fax: (+49) 241-8888-288
E-mail: lars.wesemann@ac.rwth-aachen.de
Priv.-Doz. Dr. M. Ruck
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Gebäude 30.45, D-76128 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-Schwerpunktprogramm „Polyeder“) unterstützt.

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