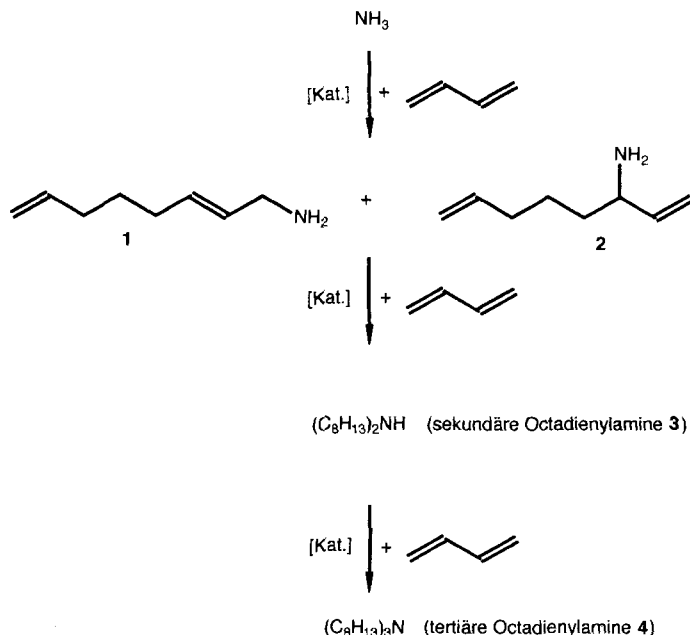


- [10] Für **1** und **4** ist $\tau = 0.07$ bzw. 0.03 , mit 0 oder 1 , entsprechend einer idealen quadratisch-pyramidalen bzw. trigonal-bipyramidalen Geometrie; A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [11] **1**: EPR (1:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$, 77 K, 9.46 GHz): $g_{\parallel} = 2.25$, $A_{\parallel} = 152$ G, $g_{\perp} = 2.03$; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 340$ (3.1×10^3), 520 (1.5×10^3), 710 nm (sh. 440). **2**: EPR (1:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$, 77 K, 9.46 GHz): $g_{\parallel} = 2.26$, $A_{\parallel} = 153$ G, $g_{\perp} = 2.04$; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 350$ (3.0×10^3), 526 (1.2×10^3), 720 nm (sh. 400). **3**: EPR (1:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$, 77 K, 9.46 GHz): $g_{\parallel} = 2.25$, $A_{\parallel} = 152$ G, $g_{\perp} = 2.03$; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 328$ (3.3×10^3), 532 (1.1×10^3), 696 nm (sh. 450). **4**: EPR (1:1 THF/Toluol, 77 K, 9.46 GHz): $g_z = 2.26$, $A_z = 153$ G, $g_y = 2.03$, $g_x = 2.02$; UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 436$ (700), 760 nm (130).
- [12] Die Oxidation von **1** war irreversibel ($E_{\text{ox}} = +0.71$ V vs. SCE bei 100 mV s^{-1} mit $0.2 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ in CH_2Cl_2).
- [13] M. M. Whittaker, J. W. Whittaker, *J. Biol. Chem.* **1988**, 263, 6074–6080.
- [14] E. R. Altwick, *Chem. Rev.* **1967**, 67, 475–531.
- [15] Verbindungen mit Eisen-koordinierten Phenoxyl-Radikalen: J. Hockertz, S. Steenken, K. Wieghardt, P. Hildebrandt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11222–11230.
- [16] T. Steiner, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4540–4547, zit. Lit.
- [17] R. P. Houser, J. A. Halfen, V. G. Young, Jr., N. J. Blackburn, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10745–10746.
- [18] D. A. Moore, P. E. Fanwick, M. J. Welch, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1504–1506.



Schema 1. Telomerisation von Butadien und Ammoniak.

Wir berichten nun, daß die Octadienylamine **1** und **2** tatsächlich in einer katalytischen Zweiphasentelomerisation aus Butadien und Ammoniak selektiv synthetisiert werden können; wichtig ist, daß sie direkt nach ihrer Entstehung mit einem Lösungsmittel geeigneter Polarität aus der wäßrigen Katalysatorphase extrahiert werden. So wird die Konsekutivreaktion in der wäßrigen Katalysatorphase unterbunden. Dazu wird das Katalysatorsystem Palladiumacetat/tppts (Trinatriumsalz der 3,3',3''-Phosphantriylobenzolsulfonsäure) in Wasser gelöst. Als zweite Phase wird beispielsweise Toluol hinzugegeben, und anschließend werden Butadien und Ammoniak zudosiert. In Tabelle 1 wird die bekannte einphasige Verfahrensweise der hier

Tabelle 1. Telomerisation von Butadien und Ammoniak; Vergleich der einphasigen mit der zweiphasigen Verfahrensweise [a].

Nr.	Verfahren	Selektivitäten [%]			Verhältnis (1+2):3:4	Gesamtausbeute [%] [b]
		1+2	3	4		
1	einphasig	2	4	61	1:2:31	21
2	zweiphasig	31.5	25.5	1.5	21:17:1	24

[a] Versuchsbedingungen: einphasig: $T = 100^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$, Butadien:Ammoniak = 10:1, Pd:Butadien = 1:1000; 20 mL *tert*-Butylalkohol; Pd:PPh₃ = 1:3.4; zweiphasig: $T = 100^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$, Butadien:Ammoniak = 10:1, Pd:Butadien = 1:1000; H₂O:CH₂Cl₂ = 2:1; Pd:tppts = 1:4. [b] Gesamtausbeute bezogen auf Ammoniak.

beschriebenen zweiphasigen Verfahrensweise gegenübergestellt. Führt man die Telomerisation einphasig in *tert*-Butylalkohol (Reaktionszeit 1 h) durch, so erhält man bei einem Gesamtumsatz von 21 % die tertiären Amine **4** als Hauptprodukt mit einer Selektivität von 61 % (Tabelle 1, Nr. 1). Die zweiphasige Verfahrensweise führt bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen bevorzugt zu den primären Aminen **1** und **2** (Tabelle 1, Nr. 2). Die hohe Selektivität von 25.5 %, mit der die sekundären Amine **3** gebildet werden, ist auf die hohe Reaktionstemperatur von 100°C und auf den geringen Ammoniakanteil zurückzuführen. Führt man die Zweiphasentelomerisation bei 60°C , hohem Ammoniakanteil und sonst identischen Bedingungen durch, so erhält man die sekundären Amine **3** nur mit einer Selektivität von 1 %.

Zweiphasenkatalyse: eine Strategie zur Vermeidung von Konsekutivreaktionen am Beispiel der Telomerisation von Butadien und Ammoniak **

Thomas Prinz, Wilhelm Keim und
Birgit Drießen-Hölscher*

Flüssig/Flüssig-Zweiphasenverfahren bilden heute einen bedeutenden Anteil in der homogenen Katalyse^[1–4] und haben den Durchbruch zur technischen Anwendung erreicht^[5–7]. Auch die homogen katalysierte Telomerisation, darunter versteht man die Dimerisierung eines Diens unter gleichzeitiger Anlagerung eines Nucleophils, wurde in einigen Fällen auf Zweiphasensysteme übertragen^[8–12]. Unter diesen Verfahren hat die Darstellung von 1,7-Octadienol ausgehend von Butadien und Wasser bereits industrielle Bedeutung erlangt^[7]. Die katalytische Telomerisation von Butadien und Ammoniak ist bisher nur in einphasiger Arbeitsweise beschrieben worden^[13–15] und führt zu den in Schema 1 gezeigten Produkten. Da die primären und die sekundären Octadienylamine **1/2** bzw. **3** nucleophiler sind als Ammoniak und deshalb schnell weiterreagieren, ist es nicht möglich, sie in guten Ausbeuten und Selektivitäten durch Telomerisation herzustellen. Selbst bei niedrigen Umsätzen werden die primären Octadienylamine **1** und **2** nur mit schlechten Selektivitäten gebildet (vgl. Tabelle 1, Nr. 1). Wenn es gelänge, diese Telomerisation so zu steuern, daß nur die Primärprodukte entstünden, so wären auf diesem Weg primäre Octadienylamine zugänglich. 2,7-Octadienylamin **1** ergibt nach Hydrierung das technisch bedeutsame *n*-Octylamin, das zur Herstellung von Weichspülern, Korrosionsinhibitoren und Flotationshilfsmitteln verwendet wird.

[*] Dr. B. Drießen-Hölscher, Dipl.-Chem. T. Prinz, Prof. Dr. W. Keim
Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, D-52056 Aachen
Telefax: Int. +241/8888177
E-mail: driessen-hoelscher@itc.its.rwth-aachen.de

[**] Wir danken der Bayer AG (Leverkusen) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. B. D.-H. dankt dem Land Nordrhein-Westfalen für ein Stipendium (Hochschulsonderprogramm II).

Typische Ergebnisse, die in der Zweiphasenelomerisation mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln als zweite Phase erhalten wurden, sind in Tabelle 2 aufgeführt. Ohne den Zusatz der organischen Phase und in Wasser als Katalysatorphase (Tabelle 2, Nr. 1) werden, unter sonst gleichen Bedingungen, bevorzugt primäre (**1**, **2**) und sekundäre Amine **3** gebildet. Die Löslichkeit von Butadien in der wäßrigen Katalysatorphase reicht aus, um mittlere Umsätze zu gewährleisten. Jedoch sind die Octadienylamine **1** und **2** geringfügig in der wäßrigen Phase löslich, so daß in beträchtlichem Ausmaß die Konsekutivreaktion zu den sekundären Aminen **3** stattfindet. Ähnliche Ergebnisse erhält man mit Ethylacetat als zweite Phase (Tabelle 2, Nr. 4), da Ethylacetat besser mit Wasser mischbar ist als die übrigen organischen Lösungsmittel und sich nicht zur Extraktion der primären Octadienylamine eignet. Toluol erweist sich als gutes Extraktivlösungsmittel; die primären Amine werden mit einer Selektivität von 88 % gebildet.

Tabelle 2. Telomerisation von 1,3-Butadien und Ammoniak in Zweiphasensystemen; Einfluß des organischen Lösungsmittels [a].

Nr.	zweite Phase	Selektivitäten [%]			Gesamtausbeute [%] [b]
		1+2	3	4	
1	–	60,5	30	–	41
2	Toluol	88	6	–	55
3	Pentan	79	16	–	61
4	Ethylacetat	53	18	–	40

[a] Versuchsbedingungen: 0.15 mmol Pd(OAc)₂, 0.6 mmol tppts, 20 mL Wasser, 12.5 mL organisches Lösungsmittel, 300 mmol Ammoniak, 75 mmol Butadien, T=80 °C, t=1.5 h. [b] Gesamtausbeute bezogen auf Butadien.

Die Gesamtumsätze zeigen, daß die zweite Phase einen signifikanten Einfluß auf den Stofftransport der Edukte und Produkte zwischen der wäßrigen und der organischen Phase ausübt. Es ist bekannt, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten bei Zweiphasenprozessen durch den Stofftransport limitiert werden^[16].

In einer halbkontinuierlichen Versuchsanlage, bestehend aus einem 900 mL-Reaktor und einem gekoppeltem Abscheider, konnte die wäßrige Katalysatorphase bisher bis zu zehnmal mit geringem Aktivitäts- und ohne Selektivitätsverlust recycelt werden. Unsere Ergebnisse zeigen, daß die Zweiphasenkatalyse geeignet ist, um Konsekutivreaktionen kaum wasserlöslicher Primärprodukte zu vermeiden. Weitere Anwendungen – etwa auf dem Gebiet der Hydroformylierung von Alkinen – sind denkbar.

Experimentelles

In einem typischen Experiment wurden 0.15 mmol Palladium(II)acetat und 0.6 mmol tppts (hergestellt nach der Vorschrift von Gärtner et al. [17]), in 5 mL Wasser in einem mit Inertgas gespülten Autoklaven (75 mL) vorgelegt. Zu dieser wäßrigen Phase wurden direkt 20 mL einer 27.13 molaren wäßrigen Ammoniaklösung (300 mmol) und 12.5 mL organische Phase (meist Toluol) gegeben. Anschließend wurden 5.8 mL (4.1 g) Butadien (75 mmol) in den Autoklaven einkondensiert. Der Autoklav wurde in ein auf 80 °C vorgeheiztes Ölbad gehängt und das Gemisch mit einem Magnetkern gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Autoklav gekühlt und entspannt. Die beiden Phasen wurden in einem Scheidetrichter getrennt und die wäßrige Phase mit 10 mL organischem Lösungsmittel extrahiert. In die vereinigten organischen Phasen wurde der interne Standard *n*-Hexanol eingewogen und eine Probe entnommen, die über Molsieb getrocknet wurde. Diese Probe wurde gaschromatographisch analysiert (PONA, 50 m, 1.5 bar Helium). In der wäßrigen sowie in der Gasphase konnten in keinem Fall Produkte nachgewiesen werden. Die Versuchsergebnisse sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

Eingegangen am 19. Februar 1996 [Z 8830]

Stichworte: Amine • Homogene Katalyse • Palladiumverbindungen • Telomerisation • Zweiphasenkatalyse

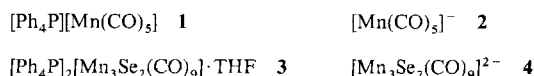
- [1] A. Behr, W. Keim, *Erdoel Erdgas Kohle* **1987**, 3, 126.
- [2] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524.
- [3] P. Kalck, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, 34, 219.
- [4] T. Horvath, F. Joo, *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis*, Kluwer, Dordrecht, **1995**.
- [5] B. Cornils, E. Wiebus, *CHEMTECH* **1995**, 25, 33.
- [6] W. Keim, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, 56, 850.
- [7] Y. Noriaki, T. Masuliko (Kuraray), US-A 4356333, **1982**.
- [8] A. Durocher, W. Keim, *Erdoel Kohle* **1976**, 29, 31.
- [9] E. Kuntz (Rhône-Poulenc), DE-B 2733516, **1978**.
- [10] G. Pfeiffer, S. Chan, A. Bendayan, B. Waegell, J.-P. Zahra, *J. Mol. Catal.* **1990**, 59, 1.
- [11] J. Pennequin, A. Mortreux, F. Petit, J. Mentech, B. Thiriet, FR 2 693 188, **1994**.
- [12] E. Monflier, P. Bourdauducq, J.-L. Couturier, J. Kervennal, A. Mortreux, *J. Mol. Catal.* **1995**, 97, 29.
- [13] a) T. Mitsuyasu, M. Hara, J. Tsuji, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 345; b) J. Tsuji, M. Takahashi, *J. Mol. Catal.* **1981**, 10, 107.
- [14] R. N. Fakhretdinov, G. A. Tolstikov, U. M. Dzhemilev, *Neftekhimiya (Engl. Trans.)* **1979**, 19, 468.
- [15] C. F. Hobbs, D. E. McMackins (Monsanto), US-A 4100194, **1978** und US-A 4130590, **1978**.
- [16] S. S. Divekar, B. M. Bhanage, R. M. Deshpande, R. V. Gholap, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.* **1994**, 91, 1, 1.
- [17] R. Gärtner, B. Cornils, H. Springer, P. Lappe (Ruhrchemie), DE-B 3235030, **1982** [*Chem. Abstr.* **1984**, 101, P55331t].

[Mn(CO)₅][–], der erste quadratisch-pyramidale Pentacarbonylkomplex im Komplexsalz [Ph₄P][Mn(CO)₅][–], und [Mn₃Se₂(CO)₉]^{2–}, der erste Mangankomplex mit einer gemischten Carbonyl-Selenido-Ligandsphäre**

Renate Seidel, Birgit Schnautz und Gerald Henkel*

Professor Hans Georg von Schnering
zum 65. Geburtstag gewidmet

Während die Chemie schwefelhaltiger Übergangsmetallkomplexe sehr weit entwickelt ist^[1], gibt es vergleichsweise wenige analoge Selenido- und Tellurido-Verbindungen^[2]. Bei Synthesen von Chalkogenido-Komplexen mit neuartigen chemischen Eigenschaften konnten wir kürzlich die Verbindungen [Co₁₁Te₇(CO)₁₀]^{2–} und [Co₄Te₂(CO)₁₁] durch Oxidation von [Co₂(CO)₈] mit Na₂Te₂ herstellen und charakterisieren^[3]. Wir berichten nun über eine überraschende Disproportionierung von [Mn₂(CO)₁₀], die bei der Umsetzung mit Na₂Se in Lösungsmitteln wie Methanol oder THF eintritt. Dabei entsteht neben [Mn(CO)₅][–] **2** mit [Mn₃Se₂(CO)₉]^{2–} **4** der erste Mangankomplex mit einer gemischten Carbonyl-Selenido-Ligandsphäre. **2** und **4** wurden als Tetraphenylphosphoniumsalze **1** bzw. **3** isoliert und durch vollständige Röntgenstrukturanalysen bei –120 °C charakterisiert^[4].



[*] Prof. Dr. G. Henkel, Dipl.-Chem. R. Seidel, Dipl.-Chem. B. Schnautz
Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität
Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg
Telefax: Int. +203/3792110
E-mail: biohenkel@uni-duisburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) sowie dem Fonds der chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. E. Bill (Mülheim an der Ruhr) herzlich für die magnetischen Messungen.