

Oxidative Addition von NH_3 an einen Übergangsmetallkomplex: ein Schlüsselschritt für die metallvermittelte Derivatisierung von Ammoniak?

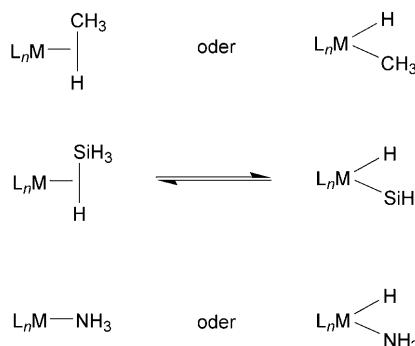
Thomas Braun*

Stichwörter:

Amidokomplexe · Hydroaminierungen · Iridium · N-H-Aktivierung · Oxidative Additionen

Viele Element-Wasserstoff-Bindungen weisen gegenüber Übergangsmetallkomplexen eine geringe Reaktivität auf. Eine oxidative Addition dieser Bindungen ist seit langem eine große Herausforderung.^[1] Ein Schwerpunkt der Untersuchungen liegt dabei auf der C-H-Aktivierung von Alkanen durch Insertion eines Übergangsmetallzentrums in die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung.^[2] Matrix-Isolationstechniken, Laser-Blitzlichtphotolyse, Isotopenmarkierungsexperimente und NMR-spektroskopische Studien liefern deutliche Hinweise auf einen Alkan- σ -Komplex, der sich vor der oxidativen Addition der C-H-Bindung bildet.^[2-4] Prinzipiell sind verschiedene Koordinationsmöglichkeiten eines Alkans denkbar; allerdings wird angenommen, dass dem Schritt der oxidativen Addition eine η^2 -C,H-Wechselwirkung vorausgeht (Schema 1).^[1-3]

IR-spektroskopische Experimente bei tiefer Temperatur in flüssigem Xenon oder Krypton lassen auf die Koordination eines Alkans an eine $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})\}$ -Einheit und nachfolgenden C-H-Bindungsbruch schließen.^[5] Die Koordination von Methan – dem einfachsten Alkan – und eine anschließende C-H-Aktivierung ist bisher nicht beobachtet worden, obwohl die oxidative Addition von Methan bekannt ist.^[1-4] Im Fall von SiH_4 konnte man



Schema 1. Koordination und Aktivierung von CH_4 , SiH_4 und NH_3 ; ein Gleichgewicht wurde nur für SiH_4 gefunden.^[6]

durch NMR-Spektroskopie ein Tautomerengleichgewicht zwischen einem η^2 - SiH -Silan-Komplex und dem Produkt der oxidativen Addition nachweisen (Schema 1).^[6]

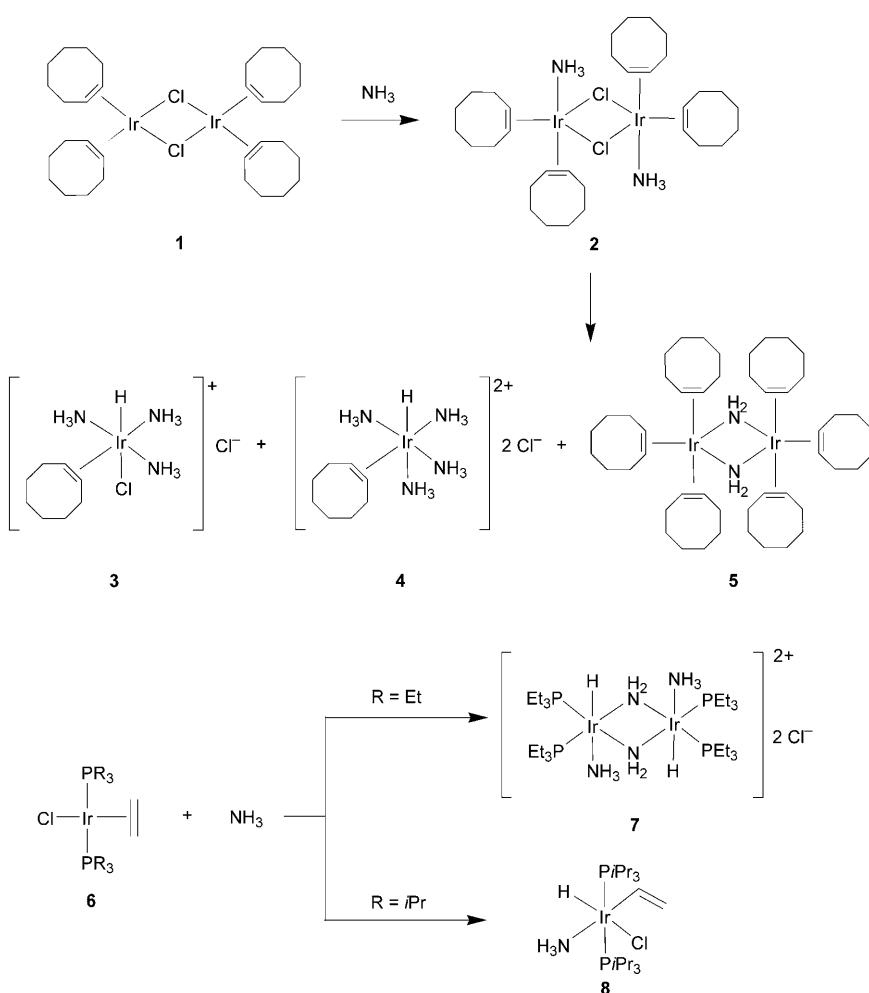
Dagegen entstehen bei der Reaktion von Ammoniak mit Übergangsmetallkomplexen einfache Lewis-Säure-Base-Addukte. Über die Aktivierung von NH_3 an Übergangsmetallen ist nur wenig bekannt,^[7] obwohl bereits über N-H-Bindungsspaltungen durch oxidative Addition von aromatischen Aminen berichtet wurde.^[8] Es gibt kaum Beispiele für eine oxidative Addition der N-H-Bindung von Ammoniak (Schema 1),^[9,10] frühe Arbeiten haben allerdings gezeigt, dass solche Reaktionen an Clustern durchführbar sind.^[9] Oxidative Additionen an Zweikernkomplexe unter Bildung von μ -Amido-Komplexen wurden ebenso beobachtet.^[10] Milstein und Koelliker berichteten über die schrittweise Koordination und Aktivierung von NH_3 am Iridium-Komplex 1.^[10c] Hierbei erhält man zunächst den

Ammoniak-Komplex 2, der bei Raumtemperatur weiter zu 3, 4 und der Amido-Verbindung 5 reagiert (Schema 2). Verbrückende Amido-Liganden finden sich auch in der Hydrido-Verbindung 7, die durch oxidative Addition von Ammoniak aus dem Ethen-Iridium-Komplex 6 entsteht (Schema 2).^[10a,b] Interessanterweise nimmt die Reaktion bei Austausch von PEt_3 gegen PiPr_3 einen anderen Verlauf: Man erhält dann unter C-H-Aktivierung des Olefins die Verbindung 8.

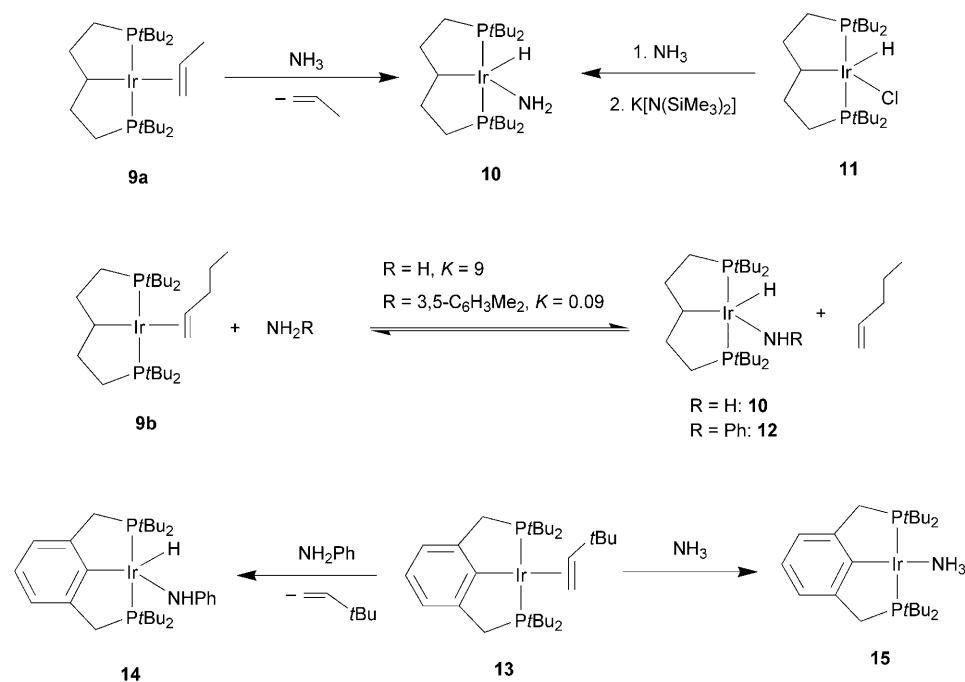
Eine weitere bedeutende Entwicklung auf diesem Gebiet gelang kürzlich Zhao, Goldman und Hartwig, die über die Insertion eines Iridium-Zentrums in die N-H-Bindung von Ammoniak unter Bildung des Hydrido-Amido-Einkernkomplexes 10 berichteten.^[11] Der Iridium-Komplex 9a mit einem dreizähnigen Pinzettlenliganden reagiert schon bei Raumtemperatur mit NH_3 unter oxidativer Addition zu 10 (Schema 3). Verbindung 10 erhält man alternativ durch Reaktion des Chloro-Komplexes 11 mit Ammoniak und anschließende Deprotonierung mit $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$. Die oxidative Addition von 3,5-Dimethylanilin an 9a oder 9b zur Amido-Verbindung 12 ist thermodynamisch weniger begünstigt als die Reaktion mit Ammoniak. Dies konnte durch Messung der Gleichgewichtskonstanten für $9\text{b} \rightleftharpoons 10$ und $9\text{b} \rightleftharpoons 12$ nachgewiesen werden (Schema 3). Der Iridium-Komplex 13 mit einem aromatischen Pinzettlenliganden zeigt die umgekehrte Reaktivität: Die Umsetzung mit Anilin führt zur oxidativen Addition unter Bildung von 14, während bei der Reaktion von Ammoniak mit 13 keine Insertion in die N-H-

[*] Priv.-Doz. Dr. T. Braun

Fakultät für Chemie
Universität Bielefeld
Postfach 100131, 33501 Bielefeld
(Deutschland)
Fax: (+49) 521-106-6026
E-mail: thomas.braun@uni-bielefeld.de



Schema 2. Oxidative Addition von Ammoniak an Übergangsmetallkomplexe.

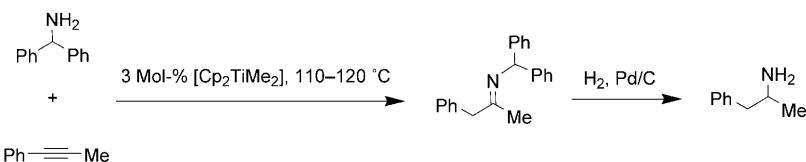


Schema 3. Koordination und Aktivierung von Ammoniak und Anilin-Derivaten an Iridium-Komplexen mit Pinzettengliganden.

Bindung zu beobachten ist;^[8d] stattdessen erhält man den Ammoniak-Komplex **15**.

Zur Entstehung von **10** aus **9b** wurden mechanistische Untersuchungen durchgeführt:^[11] Isotopenmarkierungs-experimente mit $[D_3]$ Ammoniak zeigen keinen Einbau von Deuterium in den Pinzettengliganden. Dies lässt darauf schließen, dass der oxidativen Addition des Ammoniaks keine C-H-Aktivierung des Liganden vorangeht.^[11] Zudem bestätigen kinetische Studien einen Reaktionsverlauf über einen dissoziativen Mechanismus. Dabei reagiert Ammoniak mit einem 14-Elektronen-Komplex, der durch Dissoziation des Olefins aus **9b** entsteht.

Die große Bedeutung der oxidativen Additionsreaktionen von H-H-, Si-H-, C-H- oder B-H-Bindungen in einer Vielzahl katalytischer Prozesse^[1,3,12] weist vergleichbaren N-H-Bindungsspaltungen von Aminen oder Ammoniak eine Rolle als Modellreaktionen für neue katalytische Prozesse zu. Bisher sind nur wenige katalytische Umsetzungen bekannt, die über die Insertion eines elektronenreichen Übergangsmetalls in eine N-H-Bindung verlaufen, z.B. manche homogenkatalytische Hydroaminierungen.^[12a,13–15] So beschrieben Milstein et al. schon früh eine Iridium-katalysierte Hydroaminierung von Norbornen mit Anilin;^[8a] Modellreak-



Ph-CH=CH₂

Schema 4. Dimethyltitanocene-katalysierte Hydroaminierung von Olefinen mit Aminodiphenylmethan als Ammoniak-Äquivalent.

tionen deuten auf eine oxidative Addition der N-H-Bindung als Teilschritt hin. Togni und Mitarbeiter untersuchten die gleiche Reaktion mit Iridium-Komplexen als Katalysatoren unter Verwendung chiraler Diphosphoran-Liganden und einer Quelle für „nacktes Fluorid“ als Cokatalysator.^[14] Kürzlich wurden auch eine Rhodium-katalysierte oxidative Aminierung von Vinylarenen und ihre Hydroaminierung mit ungewöhnlicher Anti-Markownikow-Selektivität sowie eine Palladium-katalysierte oxidative Aminierung von Alkenen entwickelt.^[15] Die Aktivierung von Aminen durch oxidative N-H-Addition und die anschließende Insertion eines Olefins in die Metall-Stickstoff-Bindung werden als Schlüsselschritte in diesen Umwandlungen diskutiert.

Aminodiphenylmethan kann als Ammoniak-Äquivalent in der Dimethyltitanocene-katalysierten intermolekularen Hydroaminierung von Alkenen zu primären Aminen eingesetzt werden. Das zunächst erhaltene Imin wird dabei hydriert (Schema 4).^[16] Die homogenkatalysierte Hydroaminierung von Olefinen mit Ammoniak hingegen bleibt eine Herausforderung.^[7g,12a,13a] Die Untersuchungen von Zhao, Goldman und Hartwig über die Insertion eines Übergangsmetallzentrums in eine N-H-Bindung von NH₃ unter Bildung eines einkernigen Amido-Hydrido-Komplexes eröffnen neue Perspektiven für Ammoniak als Substrat in katalytischen Reaktionen. Diese Entdeckung ist daher ein bedeutender Fortschritt in der Entwicklung neuer N-C-Kupplungsreaktionen, die auf der oxidativen Addition einer N-H-Bindung von Ammoniak beruhen.

Online veröffentlicht am 12. Juli 2005

[1] a) „Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis“: S. Murai, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, 3; b) C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2003**, S. 276–292.

- [2] a) W. D. Jones, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, 3, 9–46; b) W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 91–100; c) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, 417, 507–510; d) R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2437–2450; e) A. E. Shilov, G. B. Shul’pin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2879–2932; f) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4083–4091.
- [3] C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3125–3146.
- [4] a) W. D. Jones, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 140–146; b) M. W. Holtcamp, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 848–849.
- [5] a) B. H. Weiler, E. P. Wasserman, R. G. Bergman, C. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8288–8290; b) A. A. Bengali, R. H. Schultz, C. B. Moore, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9585–9589; c) R. H. Schultz, A. A. Bengali, M. J. Tauber, B. H. Weiler, E. P. Wasserman, K. R. Kyle, C. B. Moore, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7369–7377.
- [6] X.-L. Luo, G. J. Kubas, C. J. Burns, J. C. Bryan, C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1159–1160.
- [7] a) M. M. B. Holl, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7989–7994; b) J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1986**, 5, 443–450; c) H. W. Roesky, Y. Bai, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 788–789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 754–755; d) J. N. Armor, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 203–213; e) G. L. Hillhouse, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5472–5478; f) D. Connor, K. N. Jayaprakash, T. R. Cundari, T. B. Gunnoe, *Organometallics* **2004**, 23, 2724–2733; g) D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1–27; h) M. V. Ovchinnikov, E. LeBlanc, I. A. Gutzei, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11494–11495.
- [8] a) A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6738–6744; b) J. Fornies, M. Green, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1006–1009; c) S. Park, D. Hedden, D. M. Roundhill, *Organometallics* **1986**, 5, 2151–2152; d) M. Kanzelberger, X. Zhang, T. J. Emge, A. S. Goldman, J. Zhao, C. In- carvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13644–13645.
- [9] a) G. Süß-Fink, *Z. Naturforsch. B* **1980**, 35, 454–457; b) E. G. Bryan, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1328–1330.
- [10] a) A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 971–973; b) M. Schulz, D. Milstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 318–319; c) R. Koelliker, D. Milstein, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 724–726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 707–709.
- [11] J. Zhao, A. S. Goldman, J. F. Hartwig, *Science* **2005**, 307, 1080–1082.
- [12] a) *Catalytic Heterofunctionalization from Hydroamination to Hydrozirconation* (Hrsg.: A. Togni, H. Grützmacher), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; b) S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2298–2311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2180–2192; c) H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, 287, 1995–1997; d) W. D. Jones, *Science* **2000**, 287, 1942–1943; e) S. Shimada, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2226–2229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2168–2171.
- [13] Aktuelle Übersichten zu Hydroaminierungen: a) C. Hultzsch, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 367–391; b) P. W. Roesky, T. E. Müller, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2812–2814; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2708–2710; c) J. Seayad, A. Tillack, G. C. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 795–813; d) I. Bytschko, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935–946; e) F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 104–114; f) S. Doye, *Synlett* **2004**, 1653–1672.
- [14] a) R. Dorta, P. Egli, F. Zürcher, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10857–10858; b) D. Vasen, A. Salzer, F. Gerhards, H.-J. Gais, R. Stürmer, N. H. Bieler, A. Togni, *Organometallics* **2000**, 19, 539–546.
- [15] a) M. Utsunomiya, R. Kuwano, M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5608–5609; b) M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, J. Herwig, T. E. Müller, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1306–1318; c) M. Beller, M. Eichberger, H. Trauthwein, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2306–2308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2225–2227; d) M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, T. E. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1121–1132; e) J. L. Brice, J. E. Harang, V. I. Timokhin, N. R. Anastasi, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2868–2869.
- [16] E. Haak, H. Siebeneicher, S. Doye, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1935–1937.