

# Oxidative Addition von $\text{NH}_3$ an einen Übergangsmetallkomplex: ein Schlüsselschritt für die metallvermittelte Derivatisierung von Ammoniak?

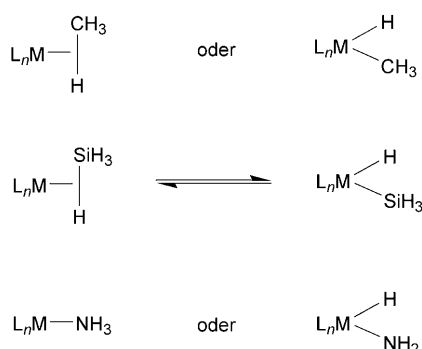
Thomas Braun\*

## 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.<sup>[1]</sup> Ein Schwerpunkt der Untersuchungen liegt dabei auf der C-H-Aktivierung von Alkanen durch Insertion eines Übergangsmetallzentrums in die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung.<sup>[2]</sup> Matrix-Isolationstechniken, Laser-Blitzlichtphotolyse, Isotopenmarkierungsexperimente und NMR-spektroskopische Studien liefern deutliche Hinweise auf einen Alkan- $\sigma$ -Komplex, der sich vor der oxidativen Addition der C-H-Bindung bildet.<sup>[2–4]</sup> Prinzipiell sind verschiedene Koordinationsmöglichkeiten eines Alkans denkbar; allerdings wird angenommen, dass dem Schritt der oxidativen Addition eine  $\eta^2$ -C,H-Wechselwirkung vorausgeht (Schema 1).<sup>[1–3]</sup>

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.<sup>[5]</sup> 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.<sup>[1–4]</sup> Im Fall von  $\text{SiH}_4$  konnte man



**Schema 1.** Koordination und Aktivierung von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  und  $\text{NH}_3$ ; ein Gleichgewicht wurde nur für  $\text{SiH}_4$  gefunden.<sup>[6]</sup>

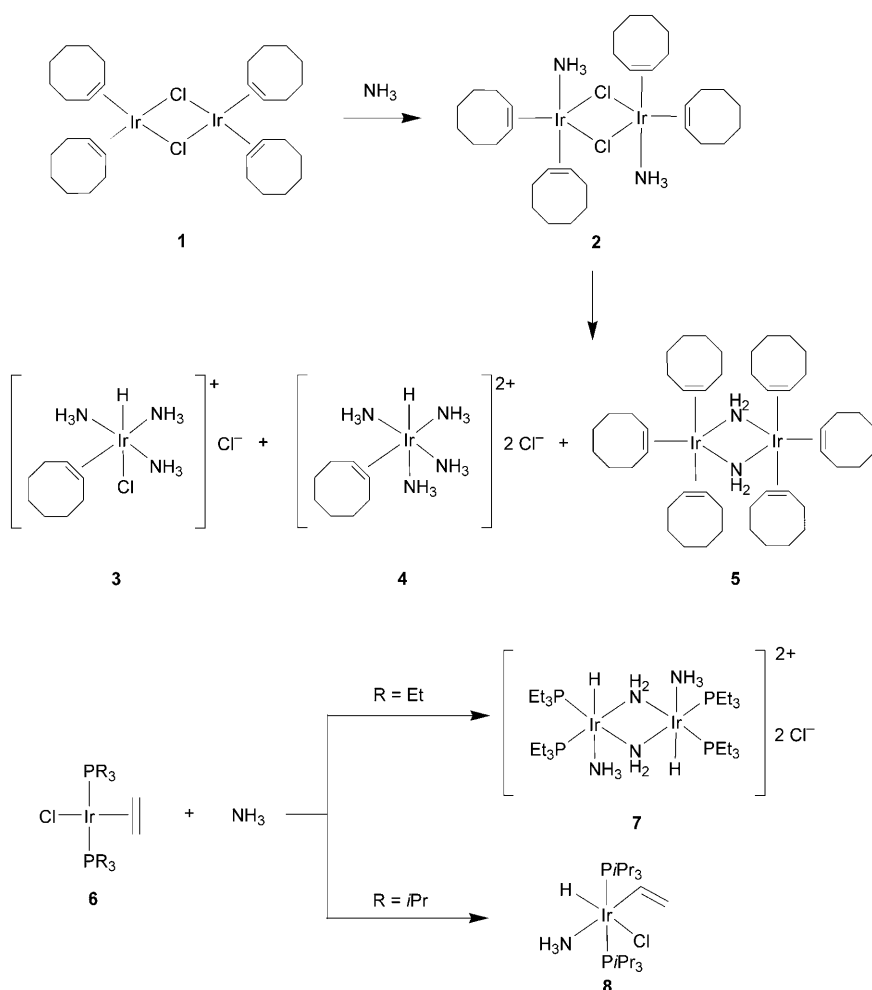
durch NMR-Spektroskopie ein Tautomerengleichgewicht zwischen einem  $\eta^2$ - $\text{Si,H}$ -Silan-Komplex und dem Produkt der oxidativen Addition nachweisen (Schema 1).<sup>[6]</sup>

Dagegen entstehen bei der Reaktion von Ammoniak mit Übergangsmetallkomplexen einfache Lewis-Säure-Base-Addukte. Über die Aktivierung von  $\text{NH}_3$  an Übergangsmetallen ist nur wenig bekannt,<sup>[7]</sup> obwohl bereits über N-H-Bindungsspaltungen durch oxidative Addition von aromatischen Aminen berichtet wurde.<sup>[8]</sup> Es gibt kaum Beispiele für eine oxidative Addition der N-H-Bindung von Ammoniak (Schema 1).<sup>[9,10]</sup> Frühe Arbeiten haben allerdings gezeigt, dass solche Reaktionen an Clustern durchführbar sind.<sup>[9]</sup> Oxidative Additionen an Zweikernkomplexe unter Bildung von  $\mu$ -Amido-Komplexen wurden ebenso beobachtet.<sup>[10]</sup> Milstein und Koelliker berichteten über die schrittweise Koordination und Aktivierung von  $\text{NH}_3$  am Iridium-Komplex **1**.<sup>[10c]</sup> 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).<sup>[10a,b]</sup> Interessanterweise nimmt die Reaktion bei Austausch von  $\text{PEt}_3$  gegen  $\text{P}i\text{Pr}_3$  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.<sup>[11]</sup> Der Iridium-Komplex **9a** mit einem dreizähligen Pinzettenliganden reagiert schon bei Raumtemperatur mit  $\text{NH}_3$  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  $\text{9b} \rightleftharpoons \text{10}$  und  $\text{9b} \rightleftharpoons \text{12}$  nachgewiesen werden (Schema 3). Der Iridium-Komplex **13** mit einem aromatischen Pinzettenliganden 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

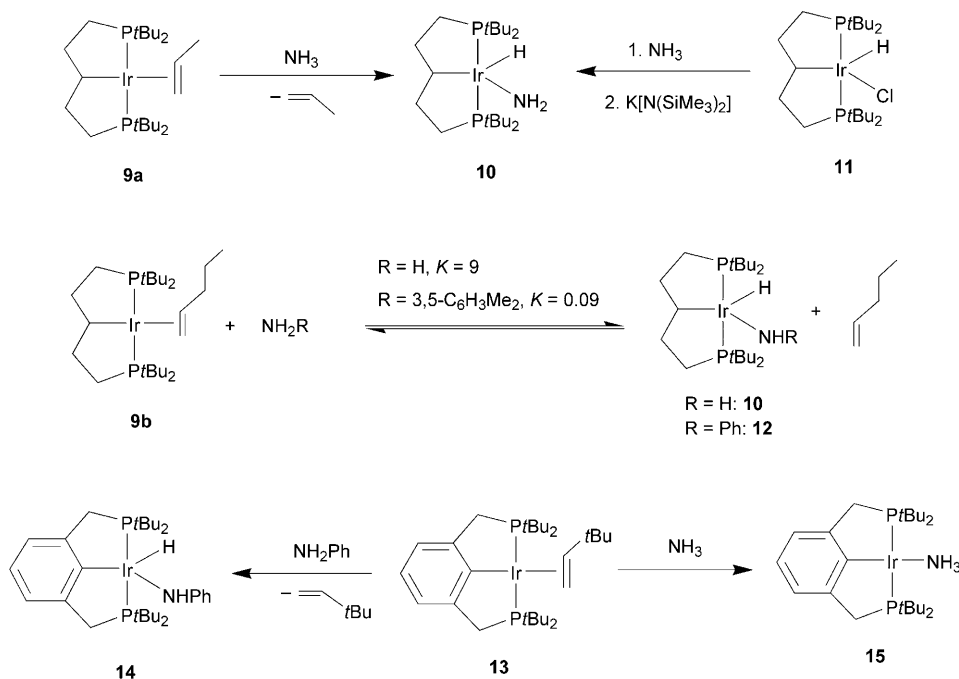


**Schema 2.** Oxidative Addition von Ammoniak an Übergangsmetallkomplexe.

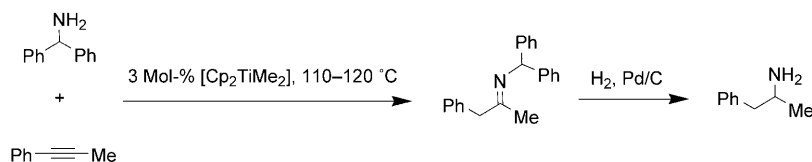
Bindung zu beobachten ist;<sup>[8d]</sup> stattdessen erhält man den Ammoniak-Komplex **15**.

Zur Entstehung von **10** aus **9b** wurden mechanistische Untersuchungen durchgeführt:<sup>[11]</sup> Isotopenmarkierungsexperimente mit  $[D_3]$ Ammoniak zeigen keinen Einbau von Deuterium in den Pinzettenliganden. Dies lässt darauf schließen, dass der oxidativen Addition des Ammoniaks keine C-H-Aktivierung des Liganden vorangeht.<sup>[11]</sup> 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<sup>[1,3,12]</sup> 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.<sup>[12a,13–15]</sup> So beschrieben Milstein et al. schon früh eine Iridium-katalysierte Hydroaminierung von Norbornen mit Anilin;<sup>[8a]</sup> Modellreak-



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



**Schema 4.** Dimethyltitanocen-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 Diphosphan-Liganden und einer Quelle für „nacktes Fluorid“ als Cokatalysator.<sup>[14]</sup> 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.<sup>[15]</sup> 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 Dimethyltitanocen-katalysierten intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen zu primären Aminen eingesetzt werden. Das zunächst erhaltene Imin wird dabei hydriert (Schema 4).<sup>[16]</sup> Die homogenkatalysierte Hydroaminierung von Olefinen mit Ammoniak hingegen bleibt eine Herausforderung.<sup>[7g,12a,13a]</sup> Die Untersuchungen von Zhao, Goldman und Hartwig über die Insertion eines Übergangsmetallzentrums in eine N-H-Bindung von NH<sub>3</sub> 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. 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. 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. Grützmaier), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; b) S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *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. Int. Ed.* **2001**, 40, 2168–2171.
- [13] Aktuelle Übersichten zu Hydroaminierungen: a) C. Hultsch, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 367–391; b) P. W. Roesky, T. E. Müller, *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. Bytschkov, 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. Vasan, E. 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. 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.