

Einfache heterolytische H₂-Aktivierung mit Amininen und B(C₆F₅)₃**

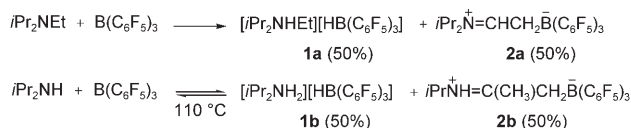
Victor Sumerin, Felix Schulz, Martin Nieger, Markku Leskelä, Timo Repo* und Bernhard Rieger*

In industriellen Reaktionen wie Hydroformulierungen und Hydrierungen dient H₂-Gas als Reduktionsmittel und/oder Quelle für Wasserstoffatome.^[1] Selbst kleine Effizienzsteigerungen bewirken hier große finanzielle Einsparungen. Schlüsselschritt der Umwandlungen ist die Aktivierung von H₂ an einem Übergangsmetall. Wegen der Form der energetisch zugänglichen d-Orbitale des Übergangsmetallzentrums kann dieses direkt mit H₂ in einer konzertierten Reaktion über eine niedrige Aktivierungsbarriere reagieren.^[2] Übergangsmetallkomplexe sind aber nicht nur teuer, sondern bei der Produktion von pharmazeutischen Zwischenstufen müssen aus Toxizitätsgründen generell Metallverunreinigungen vollständig aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden.^[3]

Während unzählige synthetische Komplexe und Enzyme mit Übergangsmetallen im reaktiven Zentrum die H-H-Bindung aktivieren, sind wesentlich weniger Systeme bekannt, in denen diese Aktivierung ausschließlich durch Nichtmetalle gelingt.^[4] Einige Reaktionen von H₂ mit Hauptgruppenelementverbindungen bei tiefen Temperaturen in Matrices wurden beschrieben,^[5] aber die H₂-Aktivierung an Nichtmetallen unter milden Bedingungen wurde bis vor kurzem nur von Power et al. in Produktmischungen von Digermanen, Digermanen und primären Germanen beobachtet.^[6] Kürzlich jedoch berichteten Stephan et al. über die thermische Freisetzung von H₂ aus einem Phosphoniumborat. Dabei entsteht (C₆H₂Me₃)₂P(C₆F₄)B(C₆F₅)₂, das bei 25 °C durch Addition von H₂ erneut das ursprüngliche Salz bildet.^[7] Analog können auch Mischungen von sperrigen Phosphanen und Boranen („frustrierte Lewis-Paare“)^[8] heterolytisch H₂ spalten, wobei die Phosphoniumborate [R₃PH][HB(R')₃] gebildet werden.^[9] Vor noch kürzerer Zeit teilten Bertrand et al. mit, dass einige organische Carbene gerade nucleophil genug sind, um H₂ und NH₃ zu spalten.^[10] Hier erweitern wir die Familie der „frustrierten Lewis-Paare“ und zeigen, dass nicht nur sperrige

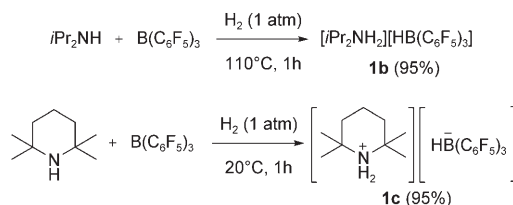
Phosphane und Borane oder organische Carbene H₂ spalten können, sondern auch Kombinationen aus billigen und stabilen Amininen mit B(C₆F₅)₃.

Toluollösungen stöchiometrischer Mischungen der Amine Diisopropylethylamin, Diisopropylamin oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin mit B(C₆F₅)₃ wurden ¹H-, ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Während bei den Reaktionen von Diisopropylethylamin und Diisopropylamin mit B(C₆F₅)₃ erwartungsgemäß Mischungen der Salze **1a** bzw. **1b** und der Zwitterionen **2a** bzw. **2b** entstehen (Schema 1),^[11] wurde für 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin – ein sperriges sekundäres Amin ohne α-Protonen – keine Reaktion beobachtet. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass die Reaktion zwischen Diisopropylamin und B(C₆F₅)₃ bei erhöhter Temperatur reversibel ist, die Mischung von **1a** und **2a** aus der Reaktion mit Diisopropylethylamin jedoch thermisch stabil ist (Schema 1).



Schema 1. Wechselwirkungen zwischen sperrigen Amininen und B(C₆F₅)₃.

Werden die Amin-Boran-Lösungen bei 20 °C einer Wasserstoffatmosphäre (1 atm) ausgesetzt, führt dies interessanterweise nur bei 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin zur quantitativen Bildung des Produkts **1c** (nach Verdampfen des Lösungsmittels; Schema 2).^[12] **1b** wurde mit 95 % Ausbeute bei 1 atm und 110 °C erhalten; vermutlich sind die Konzentrationen des freien Amins und des Borans bei RT zu niedrig. Dagegen führten analoge Reaktionen mit B(C₆H₅)₃ unter 1 atm H₂ weder bei 20 °C noch bei 110 °C zur Produktbildung. Diese Ergebnisse stützen die Sichtweise, dass die Reaktion mit H₂ nur unter günstigen sterischen und elektronischen Bedingungen auftritt. Es reicht nicht aus, dass sterische Einflüsse die Bildung der jeweiligen Amin-Boran-Addukte ver-



Schema 2. Heterolytische Spaltung von H₂ durch sperrige Amine und B(C₆F₅)₃.

[*] V. Sumerin, Dr. M. Nieger, Prof. Dr. M. Leskelä, Prof. Dr. T. Repo
Department of Chemistry, University of Helsinki
P.O. Box 55, 00014 Helsinki (Finnland)
Fax: (+358) 9-191-50198
E-Mail: timo.repo@helsinki.fi

F. Schulz, Prof. Dr. B. Rieger
Wacker-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching bei München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2891-3562
E-Mail: rieger@tum.de

[**] Die Autoren danken Dr. S. Heikkinen für die Hilfe bei der Interpretation von NMR-Spektren sowie dem DAAD (D/05/51658) und der Academy of Finland (123248) für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200800935> zu finden.

hindern, sondern die Lewis-Acidität und -Basizität muss im Hinblick auf kumulative Stärke genau abgestimmt sein, um H_2 erfolgreich heterolytisch zu spalten.

Die NMR-spektroskopischen Daten von **1b** und **1c** waren mit der Formulierung als $[\text{R}_2\text{NH}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ konsistent. Die Kationen von **1b** und **1c** weisen breite ^1H -NMR-Resonanzen bei 4.37 bzw. 4.32 ppm (br, 2H, NH_2) auf. Zusätzlich zeigt das Anion eine ^1H -NMR-Resonanz bei 3.6 ppm (br q, BH) und im ^{11}B -NMR-Spektrum bei -24 ppm mit einer B-H-Kopplung von 80 Hz. Zudem ist die Differenz $\Delta\delta_{p,m}$ der chemischen Verschiebungen für die *para*- und *meta*-F-Atome mit dem Vorhandensein eines vierfach koordinierten Borzentrums in Einklang.^[13] Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von **1c** (Abbildung 1)^[14] bestätigte den Strukturvorschlag und zeigte, dass die Ionen nur durch ein Netzwerk von N–H...F- und C–H...F-Wasserstoffbrücken verknüpft sind. Auch im Fall von **1b** stützte eine Strukturanalyse die Formulierung, aber die mangelhafte Qualität der Kristalle verhinderte eine akzeptable Verfeinerung. (Aufgrund von nichtmeroeidrischer Verzwilligung konnten die Wasserstoffatome nicht lokalisiert werden.)

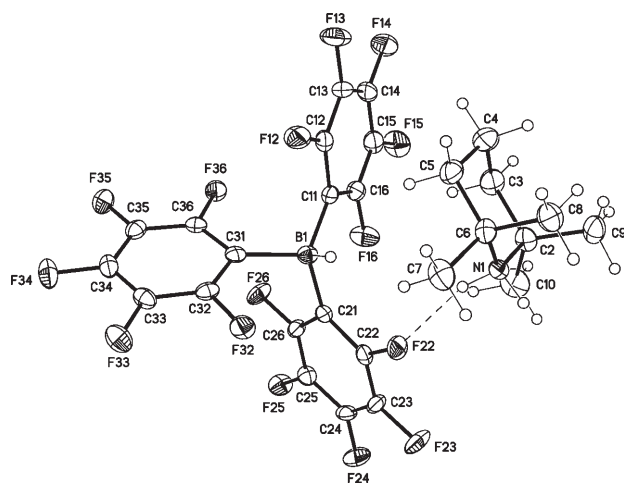
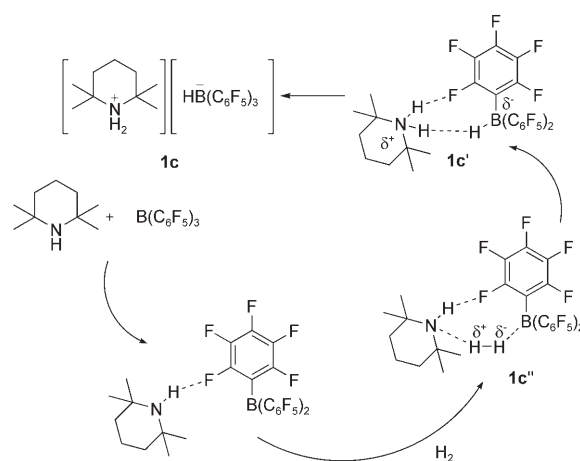


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1c**. Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Um Einblicke in den Mechanismus zu erhalten, wurden $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ -Lösungen äquimolarer Mischungen von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ unter 1 atm H_2 mit ^1H -, ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie untersucht. Es ist anzumerken, dass die Lösungen der Ausgangsverbindungen farblos sind, während die Mischungen eine blassgelbe Färbung aufweisen, die auf die Bildung einer intermolekularen N–H...F-Wasserstoffbrücke zwischen dem Amin und den *ortho*-F-Atomen der Arenringe zurückgeführt werden kann.^[15] Werden diese Amin-Boran-Lösungen bei 20 °C einer H_2 -Atmosphäre von 1 atm ausgesetzt, bildet sich das Intermediat **1c'** (Schema 3), das durch Verdampfen des Lösungsmittels, Aufbewahren bei RT für einen Tag oder Erhitzen in das Produkt **1c** überführt werden kann. NMR-spektroskopische Daten für dieses Intermediat sprechen für eine starke N–H...H–B-Wasserstoffbrücke zwischen dem Kation und dem Anion.^[16,17]

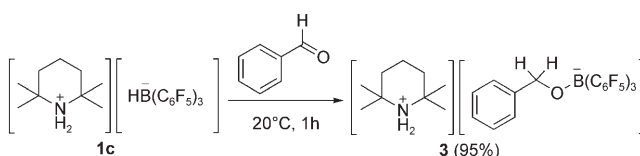


Schema 3. Möglicher Mechanismus für die heterolytische Spaltung von H_2 durch Amine und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Lewis-Basen, unter anderem verschiedene Amine, bilden in Argonmatrices mit molekularem Wasserstoff Van-der-Waals-Komplexe.^[18] H_2 wird vermutlich durch eine End-on-Wechselwirkung mit der Base polarisiert, die ihr freies Elektronenpaar in das σ^* -Orbital von H_2 einschleibt. Weiterhin ist bekannt, dass die Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ein Hydridion von R_3SiH abspalten kann, wobei $[\text{R}_3\text{Si}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ entsteht.^[19] Analog könnten daher Amine und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ gemeinsam H_2 in einer konzertierten Reaktion spalten (Schema 3).^[20] Weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen sollen diesen Mechanismus aufklären.

In ersten Experimenten gelang die Reduktion von Benzaldehyd mit **1c** als stöchiometrischem Reduktionsmittel bei milden Bedingungen (Schema 4). Die NMR-Spektren des Produkts stimmen mit der Formulierung als $[\text{R}_2\text{NH}_2][\text{PhCH}_2\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ überein. Versuche zur katalytischen Hydrierung von Carbonyl- und verwandten Verbindungen und die Entwicklung von Katalysatoren mit fein abgestimmter Lewis-Acidität am Bor sind in Arbeit.

Die einfache heterolytische Spaltung von H_2 wird unter milden Bedingungen durch das Zusammenwirken der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit Lewis-basischen Aminen erreicht. Die erfolgreiche Reduktion von Benzaldehyd lässt auf die Eignung von Amin- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Systemen für katalytische Hydrierungen hoffen. Die Reaktivität und der Nutzen dieser bemerkenswert einfachen Systeme zur Aktivierung von kleinen Molekülen sind das Thema weiterführender Studien.



Schema 4. Stöchiometrische Reduktion von Benzaldehyd mit **1c**.

Experimentelles

Alle Experimente wurden an Schlenk-Apparaturen (unter H_2 oder Ar) oder in einer mit Argon gefüllten Glovebox (MBraun Labmaster 130) ausgeführt. Lösungsmittel wurden mithilfe eines Reinigungssystems (MB SPS-800, Fa. MBraun) getrocknet, Wasserstoffgas von

AGA Ab gekauft und vor der Verwendung durch eine Trocknungseinheit geleitet. Alle organischen Reagentien wurden von Acros Organics, Sigma-Aldrich oder Strem gekauft und mit gebräuchlichen Methoden gereinigt.^[21] NMR-spektroskopische Experimente wurden an einem Bruker-ARX-300- (¹H, ¹³C, ¹⁹F) oder einem Bruker-DPX-400-Spektrometer (¹H) ausgeführt. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren beziehen sich auf SiMe₄ unter Verwendung des Lösungsmittelsignals. ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-Spektren beziehen sich auf die externen Standards BF₃·Et₂O (0 ppm) bzw. CF₃CO₂H (−78.5 ppm relativ zu CFCl₃ bei 0 ppm).

Ein ausgeheiztes 25-mL-Schlenk-Rohr mit Rührfisch, Teflonhahn und Glasstopfen (anstelle Fett wurden Glinde-mann-Dichtungsringe verwendet) wurde in einer Glovebox mit B(C₆F₅)₃ (0.2 mmol, 102.4 mg), 1 mL wasserfreiem Toluol und Amin (0.2 mmol) befüllt. Die Lösung wurde einmal durch Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast und mit H₂ (1 atm) befüllt. Die Mischung wurde bei einer geeigneten Temperatur 1 h mit 1000 Umdrehungen pro Minute gerührt. Alle flüchtigen Anteile wurden im Vakuum entfernt, um das Produkt als weißen Feststoff zu erhalten. Für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Kristalle wurden durch Übersichten der Toluollösung mit Pentan bei 20 °C erhalten.

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **1c** wurde auf einem Bruker-Nonius-KappaCCD-Diffraktometer bei 123(2) K unter Verwendung von MoK_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å) durchgeführt.^[14] Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-97)^[22] gelöst, und alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert („Full-Matrix-least-Squares“-Verfeinerung auf F² (SHELXL-97)).^[22] Wasserstoffatome wurden durch Differenzelektronendichtebestimmung lokalisiert und mithilfe eines Reitermodells verfeinert. Die H-Atome am B- und N-Atom wurden frei verfeinert. Die absolute Struktur konnte nicht zuverlässig bestimmt werden (Flack-Parameter: x = 0.1(4)).^[23] CCDC-678875 (**1c**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 26. Februar 2008

Online veröffentlicht am 4. Juli 2008

Stichwörter: Amine · Borane · Lewis-Basen · Lewis-Säuren · Wasserstoff

- [1] J. G. De Vries, C. J. Elsevier in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [2] J. W. Tye, Y. Darensbourg, M. B. Hall in *Activation of Small Molecules* (Hrsg.: W. B. Tolman), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 121–158.
- [3] C. E. Garrett, K. Prasad, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 889–900.
- [4] A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 38–42; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 38–41.
- [5] a) Z. L. Xiao, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 642–646; b) H. J. Himmel, J. Vollet, *Organometallics* **2002**, *21*, 5972–5977; c) H. J. Himmel, *Dalton Trans.* **2003**, 3639–3649.
- [6] G. H. Spikes, J. C. Gettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232–12233.
- [7] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [8] Das Konzept der „frustrierten Lewis-Paare“ sieht vor, dass sterische Blockaden an den Donor- und Akzeptorstellen die Bildung von Lewis-Säure-Base-Addukten verhindern: a) J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5056–5059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4968–4971; b) G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407–3414.
- [9] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881.
- [10] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.
- [11] a) F. Focante, P. Mercandelli, A. Sironi, L. Resconi, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 170–188; b) N. Millot, C. C. Santini, B. Fenet, J. M. Basset, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3328–3335.
- [12] Verschiedene sperrige Amine mit Trimethylsilyl(TMS)-Gruppen können ebenfalls H₂ spalten.
- [13] a) J. M. Blackwell, E. R. Sonmor, T. Scoccitti, W. E. Piers, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3921–3923; b) A. D. Saverio, F. Focante, I. Camurati, L. Resconi, T. Beringhelli, G. D’Alfonso, D. Donghi, D. Maggioni, P. Mercandelli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5030–5041.
- [14] Kristallstrukturdaten für **1c**: farblose Kristalle, C₂₇H₂₁BF₁₅N, *M* = 655.26, Kristallgröße 0.35 × 0.25 × 0.10 mm³, orthorhombisch, Raumgruppe *P*₂₁₂₁₂ (Nr.19): *a* = 11.057(1), *b* = 13.826(2), *c* = 17.599(3) Å, *V* = 2690.4(6) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.618 Mg m^{−3}, *F*(000) = 1320, μ = 0.167 mm^{−1}, 45807 Reflexe (2θ_{max} = 50°), 4702 unabhängige Reflexe [*R*_{int} = 0.047], 406 Parameter, *R1* (*I* > 2σ(*I*)) = 0.033, *wR2* (alle Daten) = 0.067, GOF = 1.08, max. und min. Restelektronendichte 0.195 und −0.191 e Å^{−3}.
- [15] a) A. J. Mountford, S. J. Lancaster, S. J. Coles, P. N. Norton, D. L. Hughes, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5921–5933; b) In Mischungen von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und B(C₆F₅)₃ ist die NMR-Resonanz der NH-Gruppe zu niedrigerem Feld (0.30 zu 0.42 ppm) verschoben, und das breite Singulett wurde zu einem scharfen Singulettsignal. Ein partieller Elektronentransfer ist aber weiterhin zu diskutieren.
- [16] Die NMR-chemische Verschiebung der NH₂-Gruppe von **1c'** ist zu höherem Feld (von 4.32 nach 3.76 ppm) verschoben, die BH-Protonenresonanz zu tieferem (von 3.74 nach 4.24 ppm). Die Borresonanz ist tieffeldverschoben, das ¹⁹F-NMR-Signal von C₆F₅ hochfeldverschoben (von −162.12 nach −163.13 ppm {*para*-C₆F₅}; von −165.95 nach −166.58 ppm {*meta*-C₆F₅}), und die Kopplungskonstanten von **1c'** und **1c** sind im ¹⁹F-NMR-Spektrum identisch: a) E. W. Randall, C. A. Mitsopoulou in *Amino, Nitroso, Nitro and Related Groups* (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**, S. 295–335; b) T. E. Cole, „¹¹B NMR Chemical shifts“, siehe: <http://www.chemistry.sdsu.edu/research/BNMR/>, **2008**.
- [17] Es wird angemerkt, dass die NH···HB- und NH···HB-Abstände (2.97 Å und 4.36 Å) im Fall von **1c** viel größer als für typische intermolekulare H-Brücken sind (1.7–2.2 Å): G. R. Desiraju, T. Steiner in *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Chichester, **1999**, S. 283–287.
- [18] A. Moroz, R. L. Sweany, S. L. Whittenburg, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1352–1357.
- [19] D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098.
- [20] Eine kürzlich erschienene theoretische Studie zum Mechanismus der heterolytischen Wasserstoffspaltung durch frustrierte Lewis-Paare stimmt vollständig mit dem vorgeschlagenen Synchronmechanismus überein: T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2469–2472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435–2438.
- [21] Die Verbindungen **1b** und **1c** sind wasserempfindlich, wobei das Ammoniumsalz des bekannten Anions [HOB(C₆F₅)₃][−] entsteht.
- [22] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [23] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876–881.