

# Müller, Kai-Sven: Synthese primärer Amine durch Hydroaminomethylierung und reduktive Aminierung

**Verfasser:** Kai-Sven Müller

**Hauptsachtitel:** Synthese primärer Amine durch Hydroaminomethylierung und reduktive Aminierung

**Erscheinungsjahr:** 2006

## **Abstract:**

Es wird die Synthese primärer Amine durch Hydroaminomethylierung bzw. reduktive Aminierung mit Ammoniak und dessen Äquivalenten untersucht. Bei der rhodiumkatalysierten Hydroaminomethylierung von Monoolefinen und bei der reduktiven Aminierung von Aldehyden mit Ammoniak wird i.Allg. das entsprechende sekundäre Amin als Hauptprodukt gebildet. Um dies zu erklären, wird ein allgemeiner Mechanismus aufgestellt, anhand dessen die Versuchsergebnisse erklärt werden.

Mit Cyclohexen als Modellolefin kann gezeigt werden, dass eine möglichst geringe Temperatur und ein niedriger Wasserstoffpartialdruck gewählt werden müssen, um hohe Anteile am primären Amin zu erreichen. Mit Iridium als Cokatalysator werden dagegen hohe Temperaturen und ein hoher Wasserstoffpartialdruck benötigt.

Bei der heterogen katalysierten reduktiven Aminierung von Cyclohexancarbaldehyd werden die besten Ergebnisse mit deaktivierten Palladiumkatalysatoren erreicht. Die selektive Synthese von Cyclohexylmethylamin gelingt schließlich mit Raney Cobalt bzw. auf Kieselgel abgeschiedenem Cobalt mit Ammoniumacetat in Methanol (10 %  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ ).

Mit Harnstoff als Ammoniakäquivalent werden durch Hydroaminomethylierung selektiv symmetrische tertiäre Amine in hohen Ausbeuten, oder als Nebenprodukt 1,3-bisalkylierte Harnstoffe erhalten. Auch diese Befunde werden anhand eines Mechanismus erklärt.

Ausgehend von geschützten Aminoolefinen werden zahlreiche Polyamine und Polyaminoalkohole in hohen Ausbeuten hergestellt.

Durch *in situ* Eliminierung werden Alkohole als Vorstufe für Olefine zur Hydroaminomethylierung eingesetzt.

**Schlagworte:** Hydroaminomethylierung; reduktive Aminierung; Ammoniak; Harnstoff; Polyamine; primäre Amine; tertiäre Amine