Entwicklung einer zweiphasigen Methode zur Hydroaminomethylierung von Olefinen

Dissertation

zur
Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
des Fachbereiches der Universität Dortmund

vorgelegt von

Carsten Mersch
aus Beckum

Dortmund 2000

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund genehmigte Dissertation.

Erstgutachter: Prof. Dr. P. Eilbracht

Zweitgutachter: Prof. Dr. N. Krause

Tag der mündlichen Prüfung: 30.03.2000

Für meine Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Eilbracht in der Zeit von Oktober 1996 bis Dezember 1999 am Lehrstuhl Organische Chemie I der Universität Dortmund angefertigt.

Herrn Prof. Dr. P. Eilbracht danke ich herzlich für die Überlassung des interessanten Themas, die wohlwollende Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sowie für zahlreiche Anregungen und kritische Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. N. Krause danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Bei Herrn B. Clemens, der im Rahmen seiner Ausbildung eine Reihe wertvoller Ausgangsverbindungen hergestellt hat, möchte ich mich hier für seine engagierte Mitarbeit besonders bedanken. Auch Frau E. van Haren gebührt mein Dank für die Herstellung von Ausgangsverbindungen.

Für die Ausführung der analytischen und spektroskopischen Arbeiten danke ich Frau A. Bokelmann, Herrn Dr. B. Costisella, Frau A. Danzmann, Herrn Dipl. Chem. C. Hollmann, Herrn M. Hüffner, Herrn D. Köpke und Herrn P. Urschel. Herrn K. Langner danke ich für seine Bemühungen um die Sicherheit im Drucklabor und die stets zügige und zuverlässige Reparatur defekter Druckbehälteranlagen.

Dank gilt weiterhin der Degussa-Hüls AG für die Bereitstellung von Rhodium- und Iridiumverbindungen. Weiterhin gebührt mein Dank der Bayer AG, insbesondere Herrn Dr. Greiving und Herrn Dr. Gooßen, mit deren Hilfe und Anregung ein Teil dieser Arbeit patentiert worden ist.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen Kollegen im Arbeitskreis und im Fachbereich bedanken, die auf vielfältige Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit und zum angenehmen Arbeitsklima beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. L. Bärfacker, Herrn Dipl. Chem. C. Buß, Herrn Dr. C. Hollmann, Herrn Dipl. Chem. K. Jakobi, Herrn Dipl. Chem. U. König, Herrn Dr. C. L. Kranemann, Herrn Dipl. Chem. R. Kurzhöfer, Herrn K.-U. Mehl, Frau M. Melzer, Herrn Dipl. Chem. R. Roggenbuck, Herrn Dr. T. Rische, Herrn Dipl. Chem. A. Schmidt, Herrn Dr. K. Schürmann sowie Frau S. Mazza.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin meinen Eltern und meiner Schwester für deren Verständnis und liebevolle Unterstützung, ohne die die Durchführung dieser Arbeit sicherlich nicht möglich gewesen wäre.

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
acac	Acetylacetonat
br, s	breites Singulett (NMR)
BMI	3-Butyl-1-methylimidazolium
BTAC	Butyltriethylammoniumchlorid
Bu	Butyl
c	Konzentration [mmol/l]
$C_{ar.}$	aromatisches Kohlenstoffatom (^{13}C-NMR)
CH	Cyclohexan
cod	cis-1,5-Cyclooctadien
Cokat.	Cokatalysator
C_q	quartäres Kohlenstoffatom (^{13}C-NMR)
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
d	Dublett (NMR)
dd	Dublett von Dubletts (NMR)
δ	chemische Verschiebung [ppm] (NMR)
Et	Ethyl
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fourier-Transform
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
HF	Hydroformylierung
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
m	mittelstark (IR), Multiplett (NMR)
M^+	Molekülion (MS)
MS	Massenspektroskopie
MTBE	Methyl-*tert*-butylether

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}] (IR)
n	Stoffmenge [mmol]
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
p	Druck [bar]
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
^{i}Pr	Isopropyl
PTFE	Polytetrafluorethylen
q	Quartett (NMR)
r	Reaktionsweg
R	Alkylrest
RT	Raumtemperatur
s	stark (IR), Singulett (NMR)
$^{sc}CO_2$	überkritisches CO_2
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett (NMR)
t	Reaktionszeit [h]
T	Temperatur [°C]
tert.	tertiär
TMS	Tetramethylsilan
TOF	Turn-over-frequency
TON	Turn-over-number
TPPTS	Triphenylphosphin-trissulfonat
Ver.	Versuch
vs	sehr stark (IR)
vw	sehr schwach (IR)
w	schwach (IR)
X, Y	Anion

I Einleitung und Problemstellung

1 Hydroaminomethylierung

Amine sind sowohl in der industriellen Chemie als auch in der Natur wichtige Produkte. Dabei reicht das Anwendungsgebiet technisch dargestellter Amine von Rostschutzmitteln und Antioxidantien bis hin zu Pharmazeutika.[1,2] Aufgrund dieser breiten Verwendbarkeit sind eine Vielzahl von Synthesewegen entwickelt worden. Ihre industrielle Darstellung ist jedoch auf einige wenige Verfahren beschränkt. Bei der großtechnischen Produktion unterscheidet man zwischen aliphatischen und aromatischen Aminen.
Zur Herstellung aliphatischer Amine finden folgende Darstellungsmethoden Anwendung:

a) Substitution von Hydroxylgruppen in Alkoholen durch Ammoniak
b) reduktive Aminierung von Aldehyden und Ketonen
c) Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Ammoniak unter Bildung eines Alkylammoniumhalogenids und Freisetzung des Amins mittels einer Hilfsbase
d) Addition von Ammoniak an eine Doppelbindung (Hydroaminierung)
e) katalytische Hydrierung von Carbonsäurenitrilen
f) katalytische Reduktion von Nitroalkanen mit Wasserstoff

Die Verfahren a)-d) eignen sich auch zur Darstellung von sekundären und tertiären Aminen, wenn anstelle von Ammoniak primäre bzw. Sekundäre Amine verwandt werden. Problematisch bei den Methoden a)-e) ist allerdings die Selektivität der Verfahren: Die Bildung der entsprechenden symmetrischen Di- und Trialkylamine kann nicht vollständig unterdrückt werden. Die Problematik der Methode f) stellt die schlechte Zugänglichkeit der entsprechenden Nitroalkane dar.
Aromatische Amine werden im wesentlichen nach den folgenden drei Methoden erhalten:

a) Substitutionsreaktion am aktivierten Aromaten ($S_{N,\ ar.}$)
b) Reduktion von Nitroaromaten
c) Umlagerungen (Hofmann-, Curtius-, Lossen-Abbau und Schmidt-Reaktion)

Methode b) eignet sich nur zur Darstellung primärer Amine, während Methode a) die Möglichkeit bietet als Stickstoffkomponente sowohl Ammoniak als auch primäre und sekundäre Amine zu verwenden. Umlagerungen c) führen selten zu hohen Ausbeuten und werden daher selten industriell genutzt.[1,2]

Viele industrielle Verfahren haben neben der Bildung von unerwünschten Nebenprodukten den Nachteil, nur auf spezielle Amintypen limitiert zu sein. So ist z.B. die Darstellung unsymmetrisch substituierter oder heterofunktionalisierter Amine nur über mehrstufige Verfahren möglich.

Aus diesem Grund wird intensiv nach alternativen Synthesewegen gesucht, die einen selektiveren Zugang zu Aminen bieten.

Als besonders einfach erscheinen übergangsmetallkatalysierte Kaskaden- bzw. Dominoreaktionen, in denen aus einfachen Ausgangsverbindungen komplexe Amine in Eintopfreaktionen erhalten werden.[3]

Als besonders geeignete Methode zur Darstellung von Aminen hat sich in letzter Zeit die Hydroaminomethylierung von Olefinen in Gegenwart von Aminen erwiesen.[4,5,6] Die Reaktion (4) verläuft über eine Hydroformylierung des Olefins zu den entsprechenden Aldehyden (1). Diese reagieren im zweiten Teilschritt mit dem Amin unter Wasserabspaltung zu Enaminen bzw. Iminen (2). Diese werden dann im abschliessenden Teilschritt zum entsprechenden Amin hydriert (3) (Abb. 1).

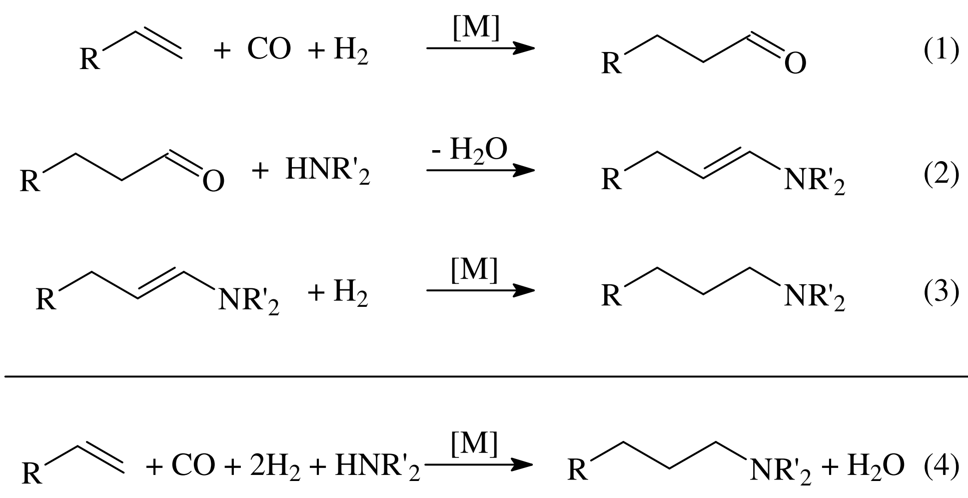


Abb. 1: Teilschritte der Hydroaminomethylierung

Von ersten Beispielen für eine Hydroaminomethylierung wurde 1943[7, 8] und 1947[9] berichtet. Als Katalysatorvorläufer wurde Eisenpentacarbonyl in beinahe stöchiometrischen Mengen und unter drastischen Reaktionsbedingungen verwendet.[10-15] Diese wurden später von Cobaltkatalysatorsystemen verdrängt[16-19], die wiederum durch Rhodium/Eisenpenta-carbonyl-Katalysatoren ersetzt wurden[20-23], die bei wesentlich milderen Bedingungen und geringeren Katalysatorkonzentrationen arbeiten. Erst in jüngerer Zeit konnte durch die Verwendung von Rhodium-[24-38] und Rutheniumkatalysatorvorläufern[39-41] die Selektivität bezüglich der Hydroaminomethylierungsprodukte gesteigert werden.
Die Methode der Hydroaminomethylierung zeichnet sich sowohl durch den ökonomischen als auch durch den ökologischen Vorteil der Einstufigkeit aus. Durch eine weitere Entwicklung der verwendeten Katalysatorsysteme könnte die Hydroaminomethylierung sich in Zukunft zu einer interessanten industriellen Synthese entwickeln.

2 Zweiphasenkatalyse

Bei einer homogen katalysierten Reaktion stellt die Trennung der Produkte vom Katalysator immer noch ein Problem dar. Die dazu notwendigen Verfahrensschritte umfassen zumeist Operationen wie Destillation, Zersetzung, Umwandlung und Rektifikation, welche eine thermische Belastung des Katalysators und der Produkte beinhalten. Damit verbunden sind Abbaureaktionen, die den gewünschten langen Standzeiten des Katalysators entgegenwirken. Darüberhinaus gewähren thermische Trennverfahren selten eine quantitative Trennung von Katalysator und Produkten. Der damit verbundene Metallaustrag in die Produkte führt zu einem Produktivitätsverlust.[42] Dieses Problem hat insbesondere bei teuren oder giftigen Katalysatoren eine weite Verbreitung der homogenen Katalyse in der Industrie verhindert.[43]
In der heutigen umweltbewußten Welt ist ein weiteres Problem mit homogen katalysierten Reaktionen entstanden: Viele Lösungsmittel der traditionellen Übergangsmetallkatalyse wie z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe, Acetonitril oder Dimethylformamid stehen auf der "Schwarzen Liste" der umweltschädigenden Substanzen. Die Wahl der Lösungsmittel in organischen Synthesen sollte also in Zukunft auch nach Gesichtspunkten der Umweltverträglichkeit gestaltet werden. Danach muß die Reaktion für das entsprechend gewählte Lösungsmittel optimiert werden.[44]
Ein geradezu idealer Lösungsansatz für diese Probleme stellt die Reaktionsführung in zwei Phasen dar: Wählt man als Katalysatorphase ein Lösungsmittel, welches umweltunbedenklich

und nicht mit der Produktphase mischbar ist, so kann am Ende der Reaktion die Trennung von Katalysator und Produkten durch einfache Phasentrennung erfolgen. Dazu muß der Katalysator allerdings durch geeignete Liganden katalysatorphasenlöslich und produktphasenunlöslich gemacht werden. Dies sei am Beispiel des Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahrens zur zweiphasigen Hydroformylierung von Propen demonstriert (Fließschema Abb. 2).[45]

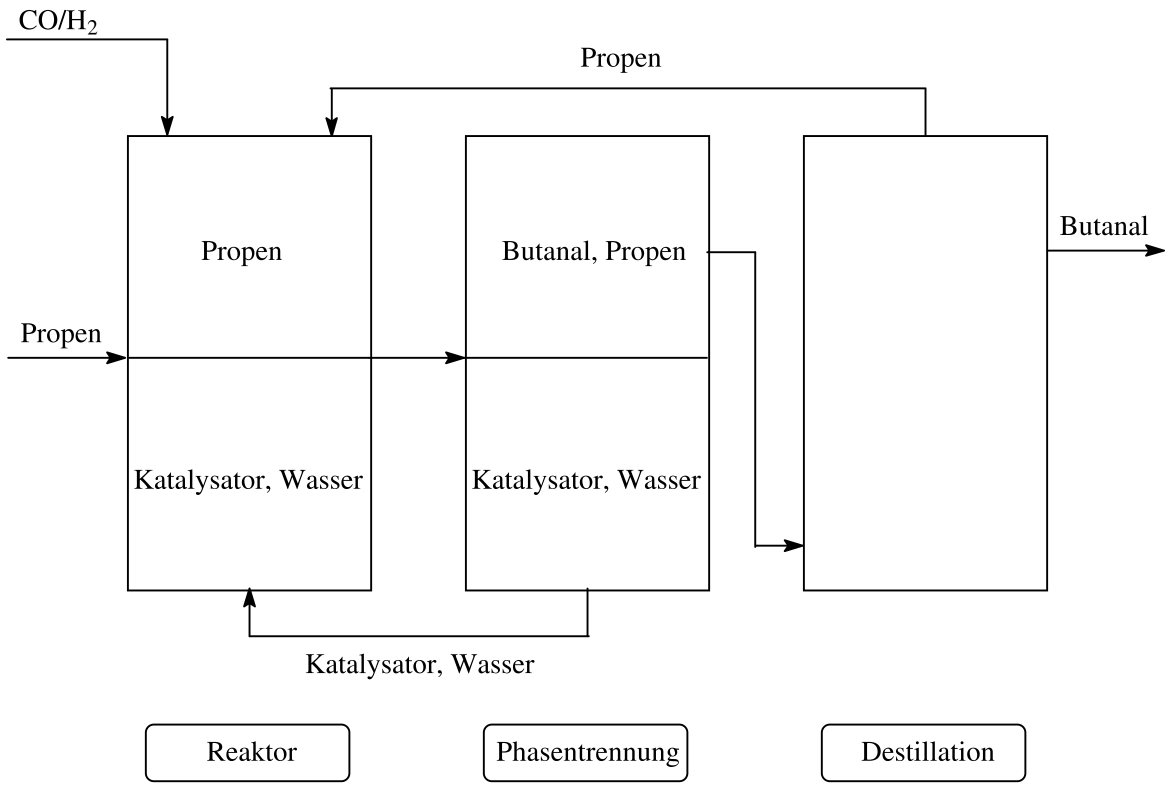


Abb. 2: Vereinfachtes Fließschema für den Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren

Als Katalysatorphase dient das umweltverträgliche Wasser. Die Wasserlöslichkeit des Katalysators wird dadurch gewährleistet, daß die bei der Hydroformylierung üblicherweise als Liganden zugegebenen Phosphine sulfoniert werden.[46-69] Der damit in der organischen Produktphase (Propen/Butanal) unlösliche hydrophile Katalysator bewerkstelligt in der Wasserphase oder an der Phasengrenze die katalytische Hydroformylierung und wird am Ende durch Phasenseparierung vom Produkt abgetrennt und wiederverwertet. Die für die Standfestigkeit der Katalysatoren schädlichen thermischen Trennverfahren unterbleiben und durch die hohe Polarität des wasserlöslichen Katalysators und der dadurch bedingten Unlöslichkeit in der organischen Phase liegt ein Metallaustrag in die Produktphase oftmals unterhalb der Nachweisgrenze.

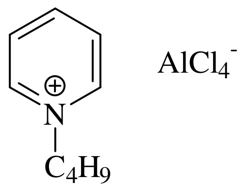
Nachteil dieser Methode ist allerdings die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des eingesetzten Substrates. Wird anstelle des Propens, welches eine relativ hohe Löslichkeit in Wasser besitzt, jedoch 1-Hexen verwandt, so ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Stofftransport zu sehen.[70] Dies führt zu unbefriedigenden Reaktionsgeschwindigkeiten.

Es wurde auch schon versucht zweiphasige Hydroaminomethylierungsreaktionen durchzuführen. Beller er al.[71] hat kurzkettige Olefine (Ethen, Propen, 1-Buten und 1-Penten) mit verschieden konzentrierten Ammoniaklösungen im Sinne einer Hydroaminomethylierung umgesetzt. Als Katalysatorsystem kommt dabei ein Rhodium-Iridium-System zum Einsatz, wobei sulfonierte Phosphine als Liganden dienen. Erhalten werden bei den Umsetzungen Gemische aus primären und sekundären Aminen. Wegen der schlechten Löslichkeit von längerkettigen Olefinen in der wässrigen Phase ist diese Methode aber auf die oben genannten Alkene beschränkt.

3 Zweiphasenkatalyse mit ionischen Flüssigkeiten als Katalysatorphase

Bei Raumtemperatur geschmolzene Salze stellen vielseitig verwendbare Lösungsmittel dar. Sie können niedrige Viskositäten, hohe thermische und Luftstabiltät, gute elektrische Leitfähigkeit, niedrigen Dampfdruck besitzten und haben die Fähigkeit, Reagenzien und Katalysatoren zu lösen. Sie besitzen einen großen Flüssigkeitsbereich und erlauben damit eine gute kinetische Kontrolle von Reaktionen.[72]

Erste Entwicklungen in Richtung auf bei Raumtemperatur geschmolzene Salze (im folgenden mit Ionic Liquids abgekürzt) wurden am System 1-Butylpyridiniumchlorid/ Aluminiumtrichlorid[73] **1** durchgeführt (Abb. 3). Es kann sehr einfach dargestellt werden und ist eingehend untersucht worden.[74]



1

*Abb. 3: 1-Butylpyridinium-tetrachloroaluminat **1***

Neben der Verwendung von Pyridiniumionen werden auch Imidazoliumionen als Kation verwandt. Eine Darstellung der bei Raumtemperatur flüssigen Ionic Liquid 3-Alkyl-1-methylimidazoliumchlorid/Aluminiumchlorid-Mischung **4** ist ebenfalls sehr einfach (Abb. 4).[75] Dazu wird im ersten Schritt Methylimidazol **2** alkyliert und das resultierende Imidazoliumchlorid **3** mit Aluminiumtrichlorid gemischt.

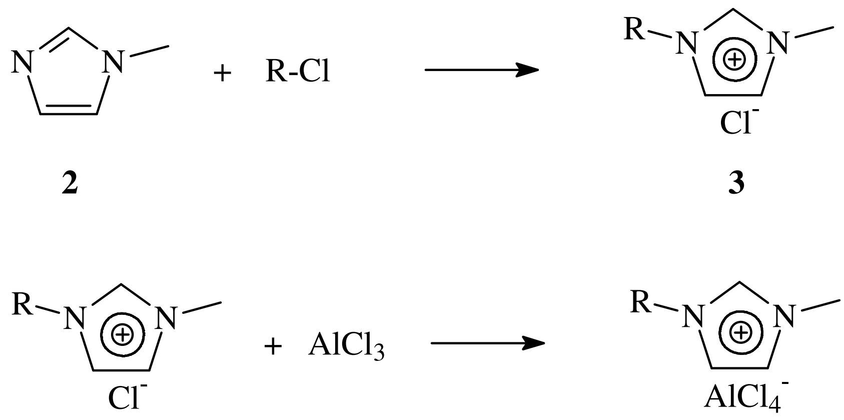


*Abb. 4: Darstellung von 3-Alkyl-1-methylimidazoliumtetrachloroaluminat **4***

Ionic Liquids können in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen als Katalysatorphase eingesetzt werden. So konnte z. B. gezeigt werden, daß Hydrierungen[76, 77] und Hydroformylierungen[76] in Ionic Liquids möglich sind.

Eine Verwendung der Imidazoliumchlorid/Aluminiumchlorid-Mischungen ist jedoch nicht in Verbindung mit allen Substraten möglich: Bei dem Versuch der Hydrierung von Cyclohexen mit dem Wilkinsonkatalysator Tris-Triphenyl-rhodium(I)-chlorid in 3-Butyl-1-methylimidazoliumchlorid **3** mit einer Beimischung von 56 Mol-% Aluminiumchlorid kommt es vermutlich durch die hohe Lewisacidität des Aluminiumchlorids zur Polymerisation des Cyclohexens. Erst bei einer Verringerung des molaren Anteils des Aluminiumchlorids auf 45 % erfolgt eine selektive Hydrierung des Cyclohexens.[77] Bei Verwendung eines anderen, nichkoordinierenden Gegenions wie etwa Hexafluorophosphat oder Tetrafluoroborat wird jedoch eine selektive Hydrierung der Olefine beobachtet.[76,77] Die Darstellung dieser modifizierten Imidazoliumsalze[77,78] ist dabei ebenso einfach wie die der Tetrachloroaluminate. 3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluroborat **5** kann z.B. durch

Umsetzung des entsprechenden Chlorids **4** mit Natriumtetrafluoroborat in Aceton erhalten werden. Die Darstellung von 3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **6** gelingt durch Reaktion des Imidazoliumchlorids **4** mit Hexafluorophosphorsäure in Wasser (Abb. 5).

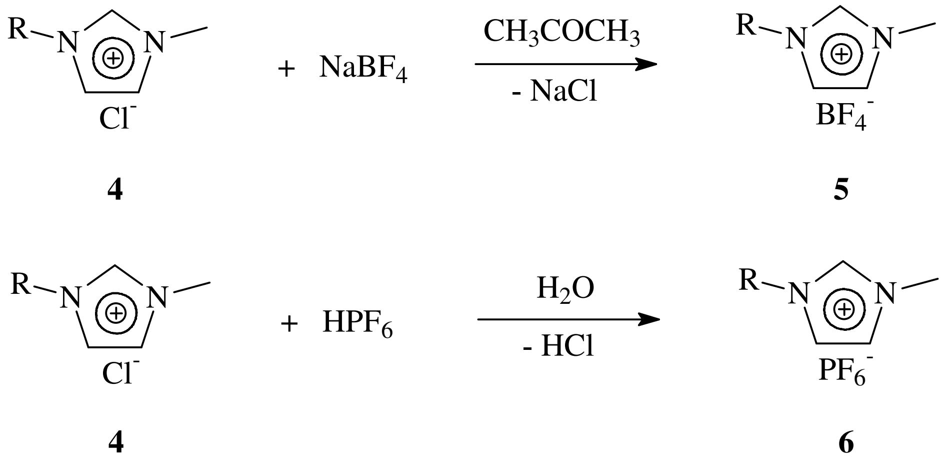


Abb. 5: Darstellung von 3-Alkyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat und -hexafluorophosphat

Die Hydroformylierung von 1-Penten in Ionic Liquids gelingt ebenso, da Hexanale in Imidazoliumsalzen nur wenig löslich sind. Erste Versuche mit dem ungeladenen Katalysatorsystem Acetylacetonato-rhodium(I)-dicarbonyl/Triphenylphosphin ergaben eine hohe katalytische Aktivität in 3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **6**. Die ionische Phase kann nach dem Abtrennen der Produkte mit nahezu gleicher Aktivität wieder eingesetzt werden. Jedoch gelangen geringe Mengen an Katalysator in die organische Phase, so daß das Katalysatormetall anders als bei den Hydrierungen mit einem polaren Liganden (z.B. Na_3TPPTS) im Salz immobilisiert werden muß.[76] Die Hydroformylierung von Olefinen in Ionic Liquids ist inzwischen zu einem Patent ausgebaut worden.[79]

Weiterhin können Dimerisierungen von Butadien durch Nickelkatalysatoren[80, 81] und Hydrodimerisierungen von Butadien durch Palladiumkatalysatoren[82] in Ionic Liquids durchgeführt werden. Auf diese Reaktionen soll im weiteren jedoch nicht eingegangen werden.

4 Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine zweiphasige Methode für die Hydroaminomethylierungsreaktion entwickelt werden. Die Methode soll mit einer breiten Palette an Substraten durchführbar sein. Neben kurzkettigen Olefinen sollen vor allem auch längerkettige Alkene einsetzbar sein. Problematisch kann dies werden, wenn Wasser als Katalysatorphase gewählt wird, da die Löslichkeit der langkettigen Olefine in Wasser gering ist.

Im weiteren sollen Ionic Liquids als katalysatortragende Phase eingesetzt werden. Löslichkeitsprobleme sollten hier nur in geringerem Maße auftreten, da längerkettige Olefine in Ionic Liquids löslicher als in Wasser sind.

Falls sich Ionic Liquids als geeignete Lösungsmittel für Hydroaminomethylierungen herausstellen, soll versucht werden auch andere übergangsmetallkatalysierte Reaktionssequenzen, die einen Hydroformylierungsschritt beinhalten, in diesen vielseitigen Lösungsmitteln durchzuführen.

II Theoretischer Teil

1 Hydroaminomethylierung von Olefinen mit Wasser als Lösungsmittel

In den letzten Jahren ist ein Wandel im Umweltbewußtsein der chemischen Industrie eingetreten. Deutlich wird er insbesondere in der Tendenz, ältere umweltschädigende technische Großprozesse durch umweltverträglichere Verfahren zu ersetzen. Als Beispiel seien hier die verschiedenen Verfahren der Chloralkalielektrolyse genannt: Während früher häufig das Amalgamverfahren mit seinem die Umwelt stark belastenden Quecksilber genutzt worden ist[83], sind in neuerer Zeit Verfahren entwickelt worden, die auf die Verwendung von Quecksilber verzichten (z.B. das Membranverfahren). Aber auch im Bereich der übergangsmetallkatalysierten Reaktionen wird versucht auf umweltschädigende Lösungsmittel oder Reagenzien weitestgehend zu verzichten. Paradebeispiel hierfür ist sicherlich das Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren zur zweiphasigen Hydroformylierung von Propen. Als Lösungsmittel für die Katalysatorphase dient hier Wasser (siehe Einleitung).

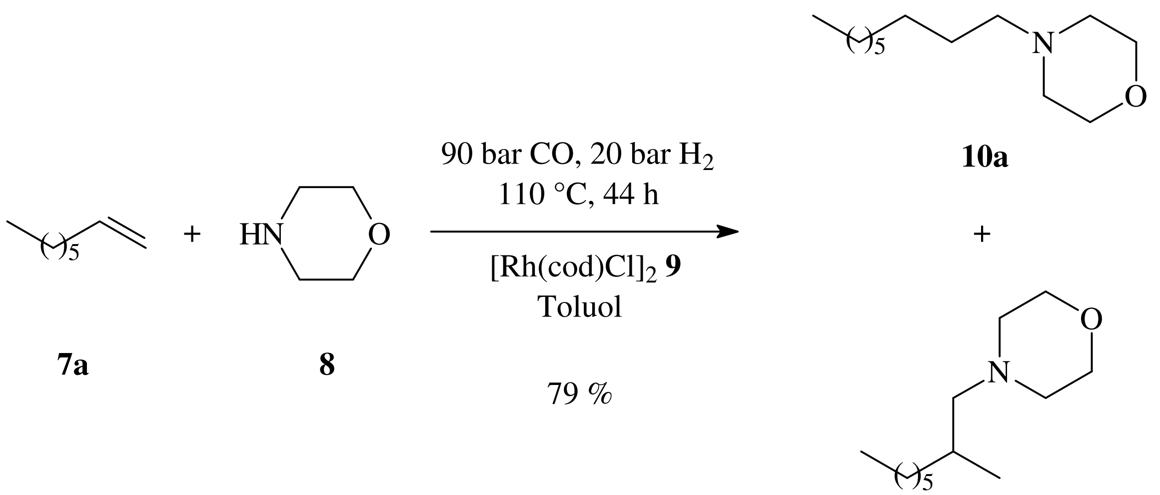
Eine Übertragung der bisher homogen geführten Hydroaminomethylierung zur Darstellung von Aminen in eine zweiphasig geführte Variante wäre ebenfalls wünschenswert. Zu den Vorteilen der homogen geführten Hydroaminomethylierung (preiswerte Edukte, Atomökonomie und als einziges "Abfallprodukt" entsteht Wasser) käme noch hinzu, daß bei Anlehnung an das Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren der relativ teure Katalysator rezyklisiert werden könnte. Durch die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel würde eine Umweltbelastung minimiert. Gerade im Hinblick auf ein preiswertes Verfahren zur Darstellung von Grundchemikalien ist auf die Vermeidung von Entsorgungskosten zu achten, da sie zumindest am Standort Bundesrepublik Deutschland relativ hoch sind. Ein entsprechendes Verfahren mit geringen Entsorgungskosten kann einen entscheidenden Marktvorteil gegenüber klassischen Verfahren bedeuten.

Einen ersten Schritt zur Übertragung der Hydroaminomethylierung in ein zweiphasiges Lösungsmittelgemisch gelang erstmals **Beller et al.**[71]. Unter Verwendung von einem organischen Lösungsmittel und Ammoniakwasser konnten aus kurzkettigen Olefinen mit einem Rhodium/Iridium-Katalysatorsystem primäre und sekundäre Amine dargestellt werden.

1.1 Umsetzungen im Zweiphasensystem Toluol/Wasser

Als erstes Lösungsmittelsystem soll ein zweiphasiges Gemisch aus Toluol und Wasser verwendet werden. Toluol wurde als organisches Lösungsmittel ausgewählt, da es relativ umweltunschädlich und durch den geringen Siedepunkt eine einfache destillative Trennung von den zu erwartenden Produkten gewährleistet ist. Die "Immobilisierung" des Rhodiumkatalysators soll über sulfonierte Phosphinliganden erfolgen, die auf einfache Weise zugänglich sind. So bietet sich im Besonderen die Verwendung des käuflichen Natrium-triphenylphosphin-trissulfonats an.

Zunächst soll in einem ersten einphasigen Versuch Toluol als Lösungsmittel verwendet werden, um einen Vergleich zwischen einphasiger und zweiphasiger Reaktionsführung zu erlauben. Dazu wird 1-Octen **7a** mit Morpholin **8** unter Hydroformylierungsbedingungen in Toluol umgesetzt (Abb. 6, Versuch 1). Es resultieren das zu erwartende 4-Nonylmorpholin **10a** und 4-(2-Methyloctyl)-morpholin **11a** in 79 %-iger Ausbeute im Verhältnis 1.2:1.



7a **8** **10a** **11a**

n:iso = 1.2:1

*Abb. 6: Homogene Hydroaminomethylierung von 1-Octen **7a** mit Morpholin **8***

Um die prinzipielle Durchführbarkeit der Reaktion im zweiphasigen Toluol/Wasser-Gemisch zu testen, wird in einem ersten orientierenden Versuch 1-Penten **7b** als Olefin gewählt. Dies hat den Vorteil, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine ausreichende Löslichkeit des gewählten Olefins nicht vom Stofftransport abhängt, wie es bei einem längerkettigen Olefin der Fall wäre[70]. Als Katalysatorvorläufer dient Rhodiumtrichloridhydrat **12** in Verbindung mit

Na_3TPPTS **13**. Als Katalysatorkonzentration wird 1 Mol-% bezogen auf das eingesetzte Olefin und ein Rhodium-Phosphorverhältnis von 1:6 gewählt. Das entsprechende 4-Hexylmorpholin **10b** und 4-(2-Methylpentyl)-morpholin **11b** können in einer Ausbeute von 85 % in einem Verhältnis von 1.2:1 (Abb. 7, Versuch 2) erhalten werden. Eine Übertragung der Hydroaminomethylierung in ein wässriges System ist also prinzipiell möglich.

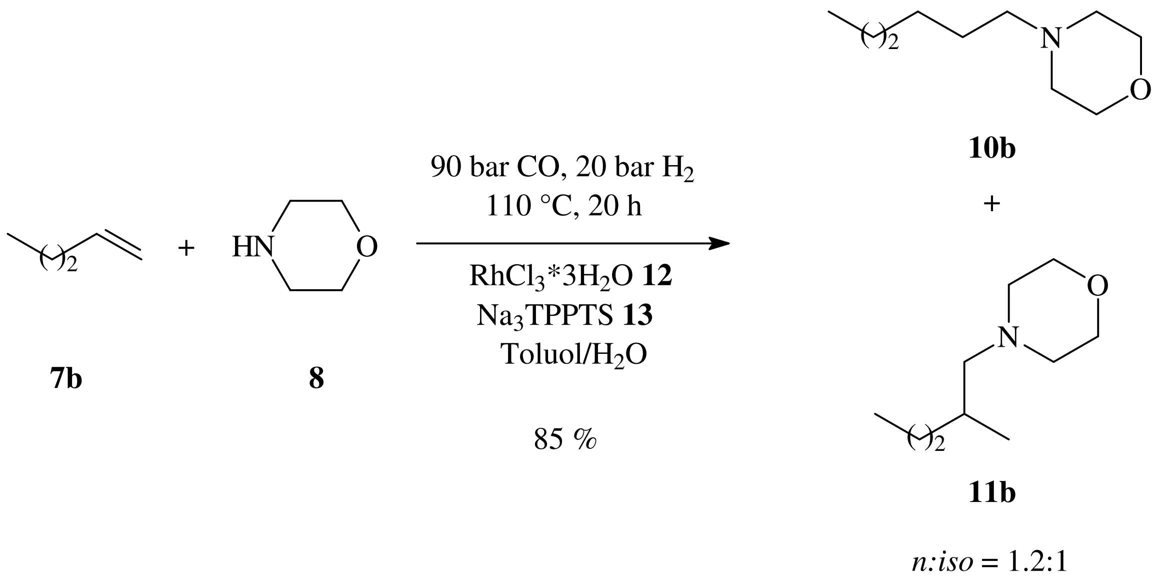


*Abb. 7: Umsetzung von 1-Penten **7b** und Morpholin **8** im Zweiphasensystem Toluol/H_2O*

Als nächstes soll nun 1-Octen **7a** mit Morpholin **8** umgesetzt werden. Unter gleichen Reaktionsbedingungen soll geprüft werden, ob trotz der schlechteren Löslichkeit des höheren Homologen in Wasser eine Hydroaminomethylierung möglich ist (Abb. 8, Tabelle 1). Neben der Bildung der gewünschten Hydroaminomethylierungsprodukte **10a/11a** (GC-Anteil 39 %, *n/iso* = 7.5:1) können noch nicht umgesetzte Nonanale **14/15** (GC-Anteil 48 %, *n/iso* = 1:1) und Nonanole **16/17** (GC-Anteil 7 %, *n/iso* = 1:1) nachgewiesen werden. Der im Bezug auf die homogene Führung der Reaktion hohe Anteil an *n*-Produkten läßt sich durch den Zusatz von Phosphinen in der zweiphasigen Variante erklären: Ein Zusatz von Phosphinen als Liganden bei der Hydroformylierung führt ebenfalls zu einer Erhöhung der *n*-Selektivität.[84] Die Rohausbeute nach Entfernen der Lösungsmittel ist mit 35 % relativ gering (Versuch 3). Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 66 h (Versuch 4) sorgt zwar für das vollständige Abreagieren der Nonanale **14/15** zu den 4-Nonylmorpholinen **10a/11a** (GC-Anteil 90 %, *n/iso* = 6:1) und Nonanolen **16/17** (GC-Anteil 9 %, *n/iso* = 1:1), allerdings ist die Rohausbeute mit 47 % immer noch sehr gering. Da nach 66 h Reaktionszeit keine Aldehyde **14/15** mehr nachzuweisen sind kann davon ausgegangen werden, daß auch ein großer Teil des 1-Octens **7a** zu Octan hydriert wird. Diese beiden Komponenten werden bei der Entfernung des organischen Lösungsmittels ebenfalls vom Produktgemisch abgetrennt, so daß keine genauen Aussagen über ihre Mengen gemacht werden können.

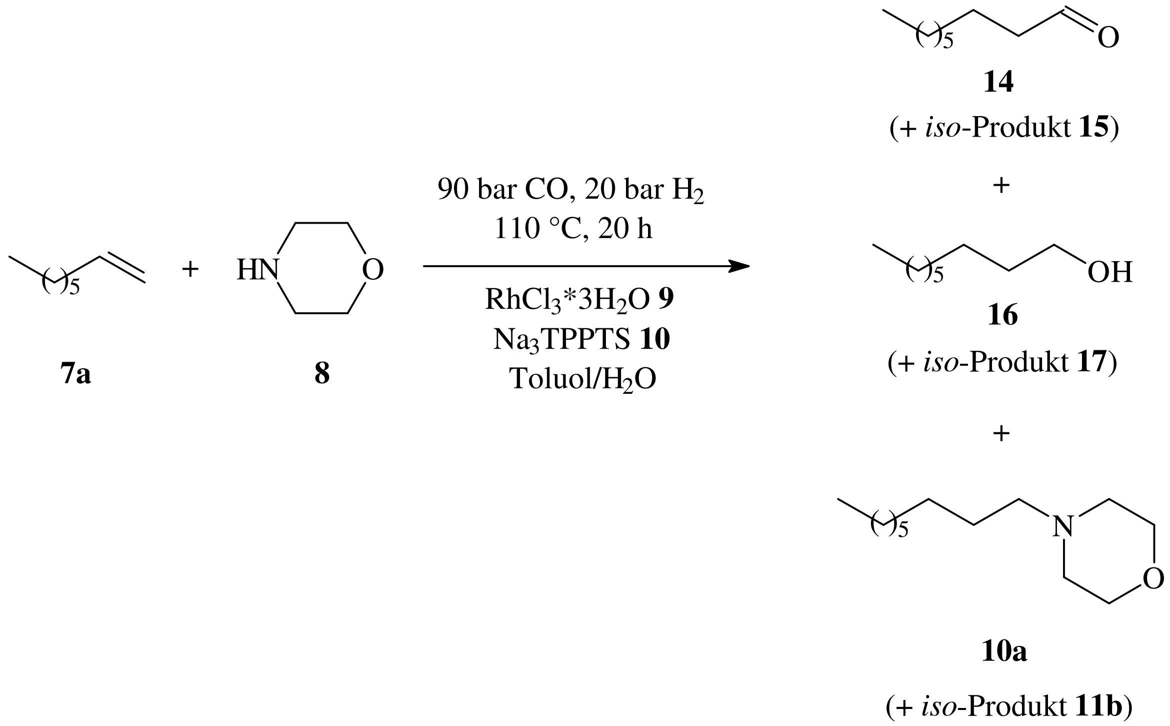


*Abb. 8: Hydroaminomethylierung von 1-Octen **7a** im Zweiphasensystem Toluol/Wasser*

*Tabelle 1: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Morpholin **8** im Zweiphasensystem Toluol/Wasser*

Versuch	Nonanale **14/15** (*n/iso*)[a)]	Nonanole **16/17** (*n/iso*)[a)]	4-Nonylmorpholine **10a/11a** (*n/iso*)[a)]	Roh-ausbeute [%][b)]	Bemerkungen
3	48 (1:1)	7 (1:1)	39 (7.5:1)	35	
4	-	8 (1:1)	90 (6:1)	47	Reaktionszeit: 66 h
5	46 (1:2)	15 (1:1)	39 (8.7:1)	54	Recycling: 1. Zyklus
6	50 (1:1.6)	11 (1:1.3)	38 (11.5:1)	51	Recycling: 2. Zyklus
7	41 (1:2.4)	9 (1:2)	43 (8.6:1)	56	Recycling: 3. Zyklus

a) GC-Anteile

b) Rohausbeute berechnet im Bezug auf zu erwartende Amine **10a/11a**

Die Bildung der Nonanole **16/17** läßt sich durch Hydrierung der intermediär gebildeten Nonanale **14/15** erklären (Abb. 9, r_3). Da die Bildung der entsprechenden Alkohole bei der homogenen Variante der Hydroaminomethylierung nicht beobachtet wird, sollte die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von Alkoholen **20** langsamer sein als die Kondensation des Aldehyds **18** mit dem Amin **19** zum Enamin **21** (r_1) und dessen anschließende Hydrierung zum Amin **22** (r_2). Im zweiphasigen System Toluol/Wasser wird die Kondensation des Aldehyds **18** mit dem Amin **19** zum Enamin **21** jedoch gehemmt, da durch den hohen Anteil an Wasser im System das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite des Aldehyds **18** und des Amins **19** verschoben wird (r_1). Erst durch die Hydrierung des Enamins **21** zum Hydroaminomethylierungsprodukt wird es aus dem Gleichgewicht entfernt. Durch die Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der Edukte kann aber die Hydrierung des Aldehyds **18** zum Alkohol **20** in Konkurenz zur Bildung des tertiären Amins **22** treten (Abb. 9). Die guten Ergebnisse der Hydroaminomethylierung von 1-Penten **7b** lassen sich durch die bessere Wasserlöslichkeit des entsprechenden Aldehyds Hexanal gegenüber Nonanal **14** erklären: Durch die entsprechend höhere Konzentration von Hexanal sind die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Schritte r_1 und r_2 entsprechend schneller und die Hydrierung des Hexanals zu Hexanol kann in seiner Reaktionsgeschwindigkeit nicht konkurrieren.

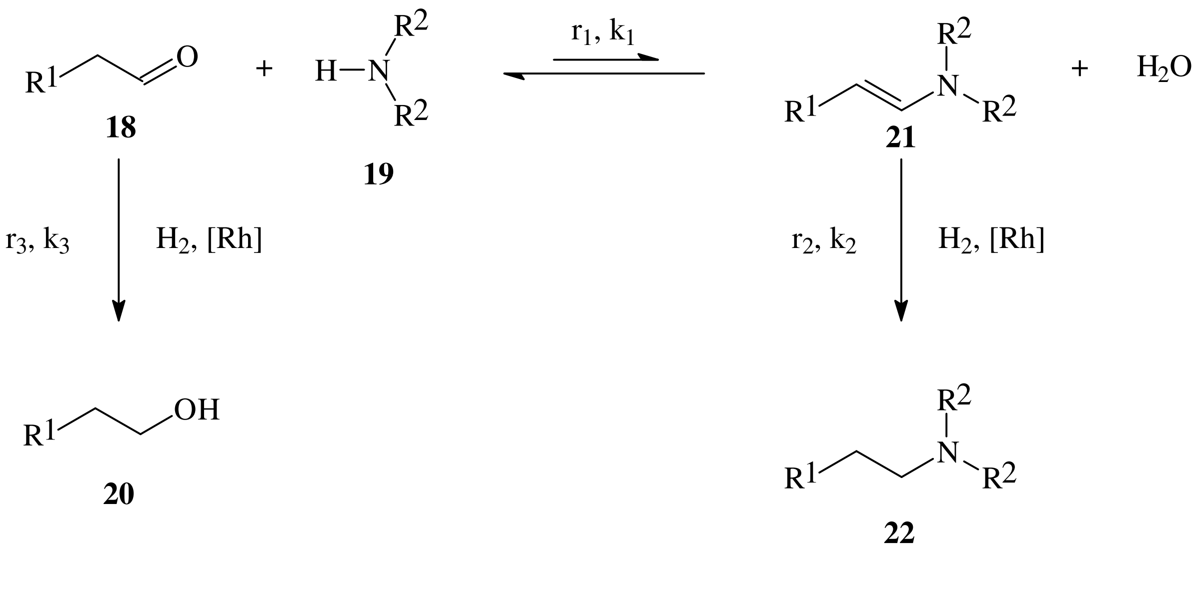


Abb. 9: Reaktionsmechanismus zur Bildung der beobachteten Produkte

Eine Rezyklisierung der wässrigen Katalysatorphase ist möglich (Versuche 5-7), wobei die Anteile der gebildeten Produkte im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich sind. Es werden in jedem Zyklus ca. 50 % Nonanale **14/15**, 10 % Nonanole **16/17** und 40 % 4-Nonylmorpholine **10a/11a** bei einer Rohausbeute von ca. 50 % gebildet.

1.1.1 Umsetzungen unter Zugabe von Alkylammoniumsalzen

Im weiteren soll untersucht werden, ob Phasentransferkatalysatoren, wie z.B. quartäre Ammoniumsalze, eine Selektivtätssteigerung zu gunsten der Hydroaminomethylierungsprodukte und eine Erhöhung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bewirken können. Durch die positive Ladung der Ammoniumionen kann die negative Ladung der Sulfonatgruppen am Phosphinliganden kompensiert werden. Dies sollte dazu führen, daß der katalytisch aktive Rhodiumkomplex zum Teil in die organische Phase transportiert werden kann (Abb. 10).

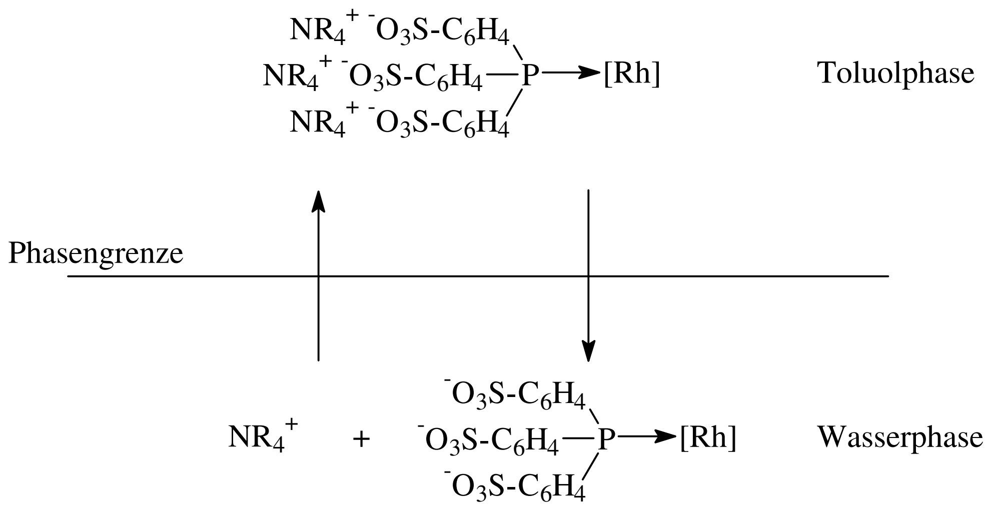


Abb. 10: Transport des Katalysators in die Toluolphase durch quartäre Ammoniumionen

Darüberhinaus gehören die quartären Ammoniumsalze auch zur Gruppe der Tenside. Tenside sind aus einer langen unpolaren Kette und einer polaren Kopfgruppe aufgebaut.[85, 86] Tensidmoleküle bilden ab einer bestimmten Konzentration Mizellen (kritische Mizellenkonzentration: c.m.c.).[87, 88] Mizellen sind kugelförmige oder ellipsoide Gebilde, die von den Tensidmolekülen aufgebaut werden. Dabei ordnen sich in wässriger Phase die polaren Kopfgruppen an der Oberfläche der Kugel an, während die langen unpolaren Ketten zum Inneren der Mizelle weisen.[89] Eine Mizelle in wässriger Phase besitzt dadurch die

Fähigkeit, in ihrem Inneren unpolare Substanzen zu solvatisieren. Dadurch sind sie in der Lage z.B. längerkettige Olefine in die Wasserphase zu transportieren. In organischer Phase ordnen sich die Tensidmoleküle mit ihren polaren Köpfen nach Innen an und die entsprechenden invers genannten Mizellen können polare Substanzen in ihrem Inneren solvatisieren. Diesen Umstand macht man sich in der mizellaren Zweiphasenkatalyse zunutzte.[90, 91, 92]

Das Verhalten bei Zugabe von quartären Ammoniumsalzen soll nun am Beispiel der Umsetzung von 1-Octen **7a** und Morpholin **8** im Zweiphasensystem untersucht werden (Abb. 11). Als erstes Ammoniumsalz wird Cetyltrimethylammoniumbromid **23a** benutzt. Die Stoffmenge an Ammoniumsalz ist dabei so gewählt, daß sämtliche negative Ladungen der Sulfonatgruppen des Phosphins neutralisiert werden könnten. Dabei steigt die Konzentration des Ammoniumsalzes über seine c.m.c. ($c_{Ver.} = 3*10^{-3}$ mol/l, c.m.c. = $1.2*10^{-3}$ [93]). Es muß also davon ausgegangen werden, daß in der wässrigen Phase Mizellen gebildet werden.

Ein erster Versuch unter zu den bisherigen Versuchen analogen Bedingungen führt nach 20 h Reaktionszeit zu einer 67 %-igen Rohausbeute und einem Produktgemisch aus 41 % Nonanalen **14/15** (*n/iso* = 1:1.7), 5 % Nonanolen **16/17** (*n/iso* = 1:1) und 45 % 4-Nonylmorpholinen **10a/11a** (*n/iso* = 50:1) (Versuch 8, Tabelle 2).

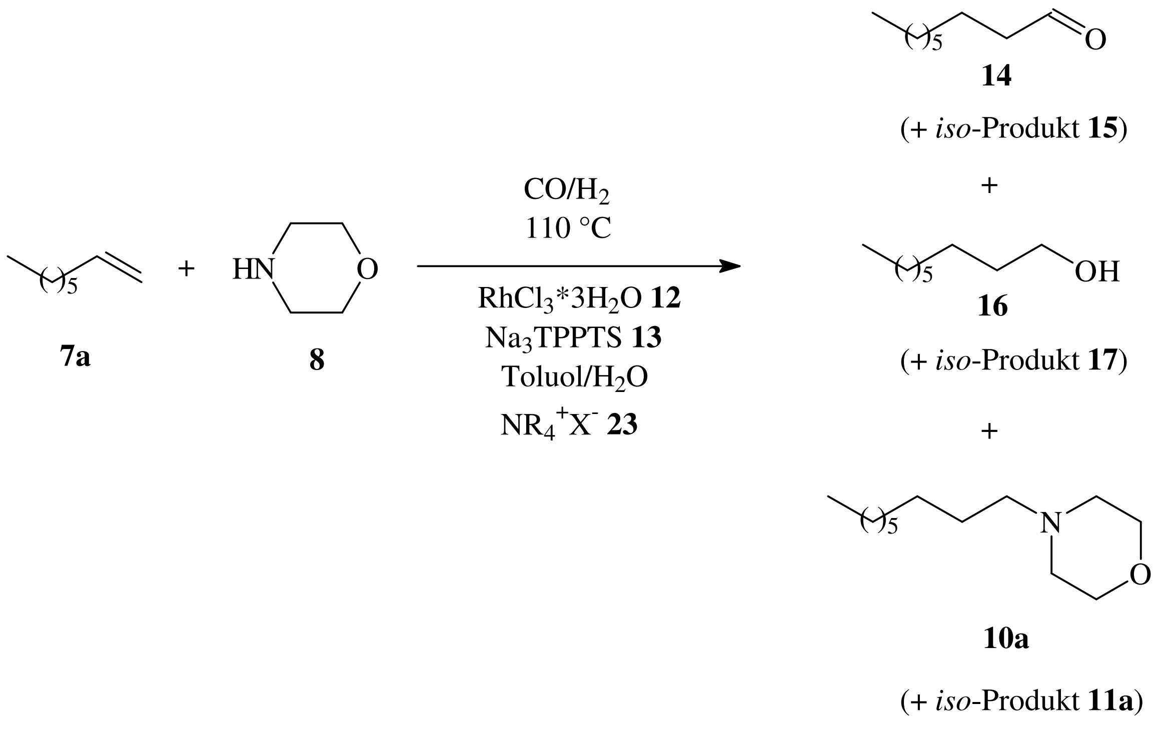


*Abb. 11: Hydroaminomethylierung von 1-Octen **7a** im Zweiphasensystem Toluol/Wasser unter Verwendung eines Phasentransferkatalysators*

Tabelle 2: Umsetzung von 1-Octen ***7a*** *mit Morpholin* ***8*** *unter Zusatz von Phasentransferkatalysatoren*

Versuch	CO/H_2 [bar]	t [h]	Nonanale **14/15** (*n/iso*)[a)]	Nonanole **16/17** (*n/iso*)[a)]	4-Nonyl-morpholine **10a/11a** (*n/iso*)[a)]	Roh-ausbeute [%][b)]	$NR_4^+X^-$ **23**
8	90/20	20	41 (1:1.7)	5 (1:1)	45 (50:1)	67	CTAB[c)]
9	90/20	66	15 (1:2.7)	15 (1:1.2)	70 (12:1)	76	CTAB
10	50/50	20	24 (1:5)	13 (1:1.2)	59 (50:1)	63	CTAB
11	30/60	20	10 (1:4.6)	22 (1:1.4)	68 (13.3:1)	65	CTAB
12[d)]	90/20	20	-	-	-	-	BTAC[e)]

[a)] GC-Anteile

[b)] Rohausbeute berechnet im Bezug auf zu erwartende Amine **10a/11a**

[c)] CTAB: Cetyl-trimethyl-ammonium-bromid **23a**

[d)] unselektive Reaktion

[e)] BTAC: Benzyl-triethyl-ammonium-chlorid **23b**

Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 66 h liefert in einer 76 %-igen Rohausbeute ein Produktgemisch aus 15 % Nonanalen **14/15** (*n/iso* = 1:2.7), 15 % Nonanolen **16/17** (*n/iso* = 1:1.2) und 70 % 4-Nonylmorpholinen **10a/11a** (*n/iso* = 12:1) (Versuch 9). Der hohe Anteil an *n*-Hydroaminomethylierungsprodukt **10a** im Vergleich zu den Versuchen 3-7 läßt sich durch die Ausrichtung der Alkylkette des Enamins an den langen Alkylschwänzen der Tensidmoleküle erklären: Die Wechselwirkungen zwischen Tensidmolekül und Enamin **21** sind am stärksten wenn die Alkylkette des Enamins nicht verzweigt ist. Daher ist die Hydrierung des unverzweigten Enamins schneller als die des verzeigten Isomeren (Abb. 12). Diese Deutung des hohen *n*-Anteils in den Hydroaminomethylierungsprodukten wird auch durch die *n/iso*-Verhältnisse der Nonanale **14/15** bekräftigt: Hier ist der Anteil des *iso*-Produktes **15** höher als der des entsprechenden *n*-Produktes **14**. Dies läßt darauf schließen, daß das Nonanal **14** über den Weg der Kondensation zum Enamin und anschließende Hydrierung zum Nonylmorpholin **10a** schneller abreagiert als das entsprechende 2-Methyloctanal **15**. Dies erklärt auch den Befund, daß nach 20 h Reaktionszeit ein wesentlich höheres *n/iso*-Verhältnis für die gebildeten Nonylmorpholine **10a/11a** (*n/iso* = 50:1) als nach 66 h Reaktionszeit (*n/iso* = 12:1) vorgefunden wird: Während nach 20 h ein Großteil des *n*-

Hydroformylierungsproduktes **14** schon zum entsprechenden *n*-Amin **10a** abreagiert hat, dauert die entsprechende Reaktion für das *iso*-Hydroformylierungsprodukt **15** länger.

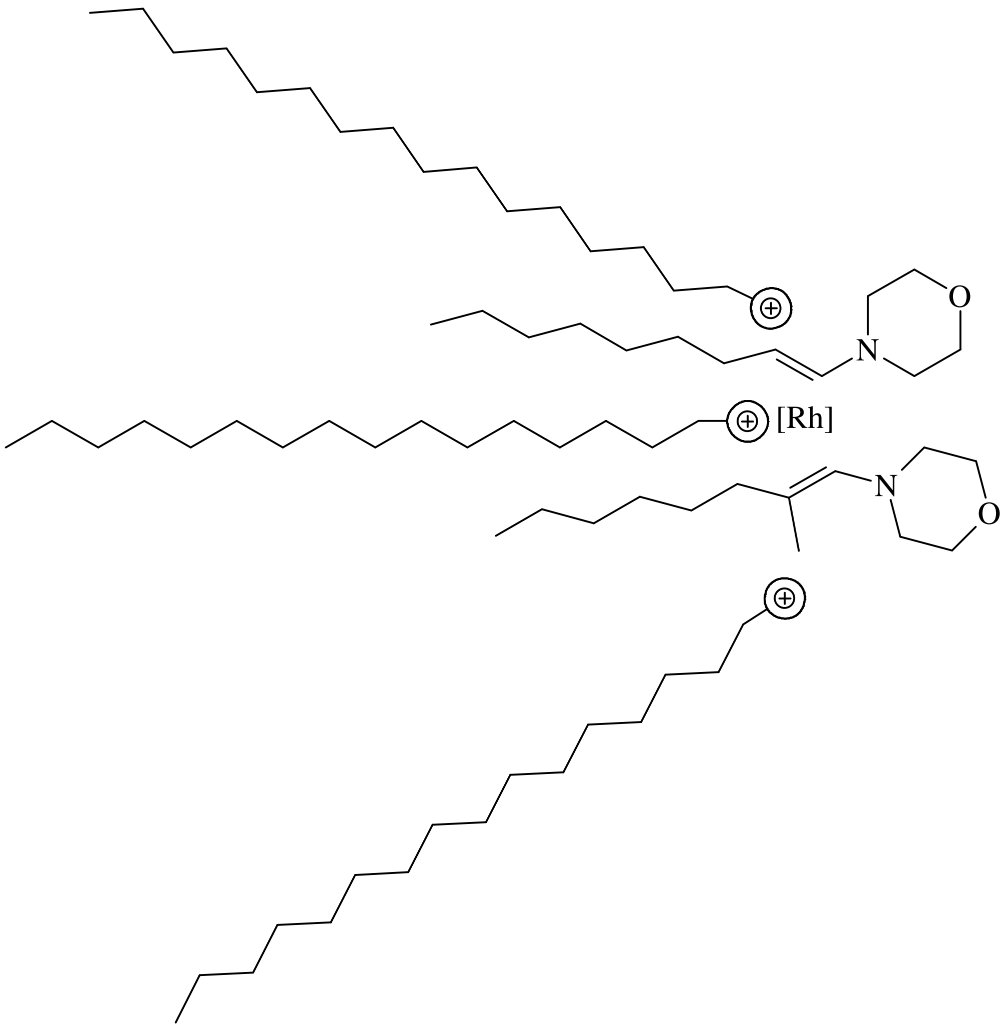


Abb. 12: Vorzugsorientierung der Enamine entlang der Alkylketten der Tenside

Versucht man durch Erhöhung des H_2-Partialdruckes die Hydrierung der Enamine **21** zu beschleunigen (Versuche 8, 10 und 11), so nimmt der Anteil an Nonanalen **14/15** nach 20 h Reaktionszeit zwar mit zunehmender Erhöhung des H_2-Anteils von 41 % (für CO/H_2 = 9:2) über 24 % (für CO/H_2 = 1:1) auf 10 % (für CO/H_2 = 1:2) ab. Gleichzeitig geht jedoch mit der Erhöhung der Anteile der 4-Nonylmorpholine **10a/11a** von 45 % (für CO/H_2 = 9:2) über 59 % (für CO/H_2 = 1:1) auf 68 % (für CO/H_2 = 1:2) auch eine Erhöhung der Anteile der Nonanole **16/17** von 5 % (für CO/H_2 = 9:2) über 13 % (für CO/H_2 = 1:1) auf 22 % (für CO/H_2 = 1:2) einher. Somit kann die Hydrierung der Enaminzwischenstufe **21** zwar beschleunigt werden, jedoch nicht ohne die Bildung der ungewünschten Alkohole **20** zu unterdrücken.

Eine Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Morpholin **8** unter Zugabe von Benzyltriethylammonium-chlorid **23b** verläuft unter zu Versuch 8 analogen Bedingungen unselektiv (Versuch 12).

Somit erscheint die Verwendung von Ammoniumsalzen, die lange Alkylketten tragen, sinnvoller zu sein als die Verwendung solcher mit nur kurzen hydrophoben Schwänzen.

1.1.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der Hydroaminomethylierung im Zweiphasensystem Toluol/Wasser

Zwar kann die Hydroaminomethylierung im Zweiphasensystem Toluol/Wasser an kurzkettigen Olefinen wie z.B. 1-Penten **7b** durchgeführt werden, eine Übertragung auf längerkettige Homologe liefert aufgrund ihrer Unlöslichkeit in der katalysatortragenden wässrigen Phase eine Vielzahl von Nebenprodukten. Zwar können bei der Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Morpholin **8** Hydroaminomethylierungsprodukte **10a/11a** isoliert werden, als unerwünschte Nebenprodukte treten aber die als Zwischenprodukt gebildeten Aldehyde **14/15** und die aus ihnen durch Hydrierung hervorgehenden Alkohole **16/17** auf. Die Aldehyde **14/15** können durch Verlängerung der Reaktionszeit auf drei Tage zur Reaktion mit dem Amin gebracht werden, aber auch der Anteil an anderen Hydrierungsprodukten nimmt entsprechend zu. So erhält man nach drei Tagen Reaktionszeit in ca. 50 %-iger Ausbeute ein Gemisch aus den gewünschten Aminen und entsprechenden Alkoholen. Neben den isolierten Produkten muß also auch ein nicht unerheblicher Anteil an 1-Octen **7a** zu Octan hydriert worden sein.

Versucht man die Löslichkeit der Olefine durch den Zusatz von Tensiden zu erhöhen, so erhält man zwar einen größeren Umsatz an 1-Octen **7a**, neben den Hydroaminomethylierungsprodukten **10a/11a** erhält man aber immer noch erhebliche Anteile an Alkoholen **16/17**. Eine selektive Hydroaminomethylierung von langkettigen Olefinen in Wasser als Lösungsmittel ist also nicht möglich.

1.2 Umsetzungen im Lösungsmittelgemisch Dioxan/Wasser

Dioxan eignet sich sehr gut als Lösungsmittel zur Durchführung von Hydroaminomethylierungen in einer Phase. Daher soll nun versucht werden die Reaktion in einem Gemisch aus Dioxan und Wasser durchzuführen. Durch die Zugabe des wasserlöslichen Liganden Trinatrium-triphenyl-trissulfonat **13** soll dabei erreicht werden, daß nach Extraktion der Reaktionsprodukte in eine organische Phase (z.B. Diethylether) der Katalysator in der wässrigen Phase zurückbleibt. Dieser zusätzliche Extraktionsschritt ist nötig, da Dioxan und Wasser ein einphasiges Lösungsmittelgemisch bilden.

Versucht man im Lösungsmittelsystem Dioxan/Wasser 1-Octen **7a** mit Morpholin **8** umzusetzen (Abb. 13), so erhält man bei einem Gesamtsynthesegasdruck von 70 bar (CO/H_2 = 5:2) nach 20-stündiger Reaktionszeit in 80 % Ausbeute ein Produktgemisch aus Spuren Nonanalen **14/15**, 12 % Nonanolen **16/17** (*n/iso* = 1:5.4) und 85 % 4-Nonylmorpholinen **10a/11a** (*n/iso* = 4.3:1) (Tabelle 3, Versuch 13).

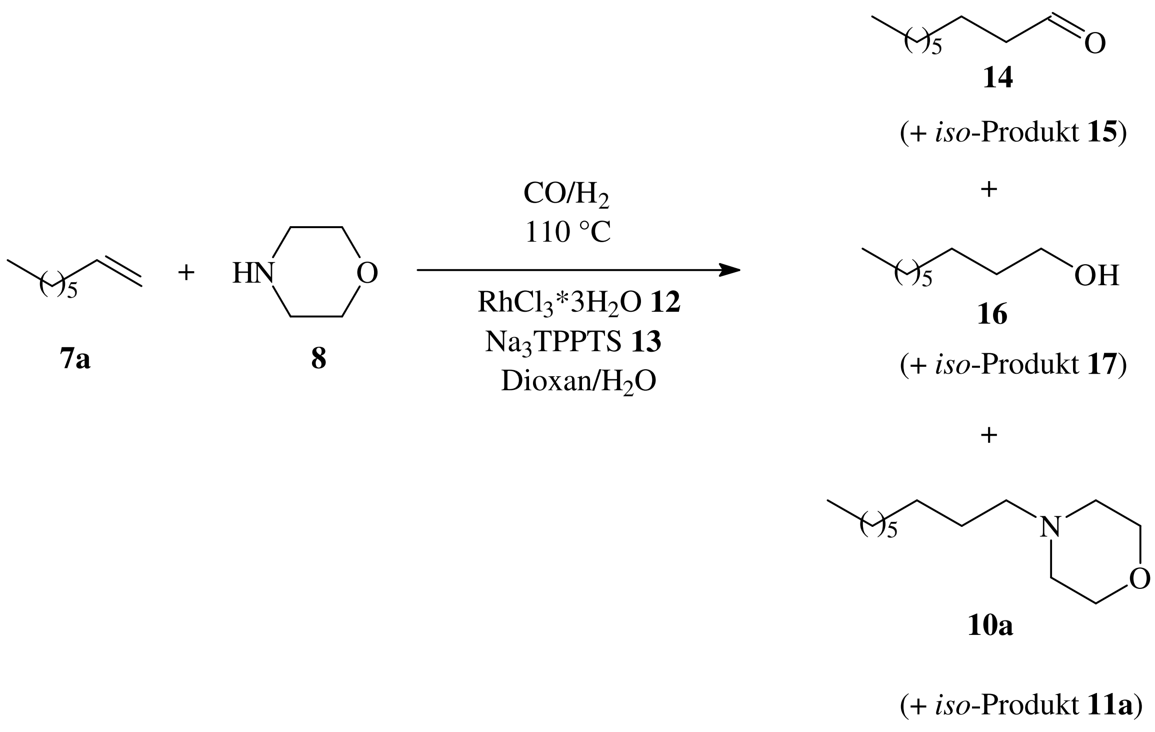


*Abb. 13: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Morpholin **8** im Lösungsmittelsystem Dioxan/ Wasser*

*Tabelle 3: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Morpholin **8** im Lösungsmittelsystem Dioxan/ Wasser*

Versuch	CO/H_2 [bar]	Nonanale **14/15** (*n/iso*)[a)]	Nonanole **16/17** (*n/iso*)[a)]	4-Nonylmorpholine **10a/11a** (*n/iso*)[a)]	Roh-ausbeute[b)]
13	50/20	Spuren	12 (1:5.4)	85 (4.3:1)	80
14	60/10	-	-	100 (2:1)[c)]	79[c)]
15[d)]	50/20	-	Spuren	97 (1:1)	82

[a)] GC-Anteile

[b)] Rohausbeute berechnet im Bezug auf zu erwartende Amine **10a/11a**

[c)] isolierte Ausbeute

[d)] ohne Zusatz von Na_3TPPTS **13**

Verringert man den H_2-Partialdruck von 20 auf 10 bar, so erhält man selektiv in 79 %-iger Ausbeute ein 2:1-Gemisch aus 4-Nonylmorpholin **10a** und 4-(2-Methyloctyl)-morpholin **11a** (Versuch 14).

Ein vergleichender Versuch ohne die Verwendung des wasserlöslichen Liganden Trinatrium-triphenyl-trissulfonat **13** liefert in einer 82 %-igen Ausbeute die entsprechenden Nonylmorpholine **10a/11a** in einem *n/iso*-Verhältnis von 1:1 (Versuch 15). Eine Recyclisierung des Katalysators ist hier jedoch nicht mehr mit einfachen Mitteln möglich.

Das vermehrte Auftreten des *n*-Isomeren **10a** bei den Versuchen 13 und 14 ist hier einzig auf die Anwesenheit von Phosphinen in der Reaktionslösung zurückzuführen. Gleichzeitig ist deutlich zu erkennen, daß die Zugabe von Phosphinen die Hydrierung der Enamine **21** soweit abbremst, daß die Bildung von Alkoholen **20** verstärkt abläuft (Versuch 13 gegenüber 15).

1.2.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der Umsetzungen im Lösungsmittelgemisch Dioxan/Wasser

Die Umsetzungen im Lösungsmittelgemisch Dioxan/Wasser zeigen, daß die Hydroaminomethylierung auch in einer Form durchgeführt werden kann, in der der Katalysator wiederverwendet werden kann und die gewünschten Amine in befriedigender Selektivität gebildet werden. Nachteil dieses Lösungsmittelgemisches ist jedoch, daß zur Recyclisierung des Katalysators ein zusätzlicher Extraktionsschritt notwendig wird um die gebildeten Produkte zu isolieren. Bei der Verwendung von üblichen organischen Extraktionsmitteln, wie z.B. Diethylether, wird jedoch das Dioxan aus dem Gemisch mitextrahiert, was eine Wiederverwendung dieser Lösungsmittelkomponente nur durch einen zusätzlichen Trennaufwand (Destillationsstufe) möglich macht. Ein entsprechender Prozeß würde demnach nicht unwesentlich mehr Aufwand darstellen (Abb. 14, vergleiche auch Fließschema Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren Abb. 2). Sinnvoller wäre natürlich ein zweiphasiges Lösungsmittelsystem, da in diesem Falle am Ende der Reaktion nur eine einfache Phasentrennung nötig wäre. Das Auffinden eines geeigneten Lösungsmittelsystems soll Gegenstand der weiteren Kapitel sein.

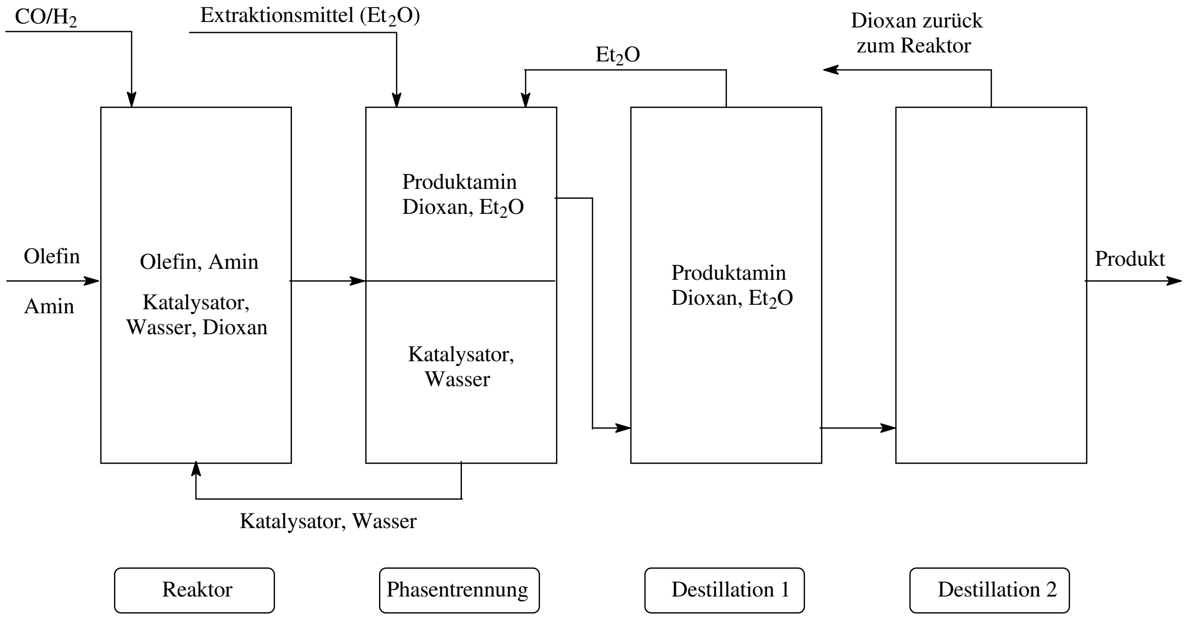


Abb. 14: Vereinfachtes Fließschema für ein Hydroaminomethylierungsverfahren unter Verwendung von Dioxan/Wasser als Lösungsmittelgemisch

2 Hydroaminomethylierung im Zweiphasensystem Triethylenglykol/ Toluol

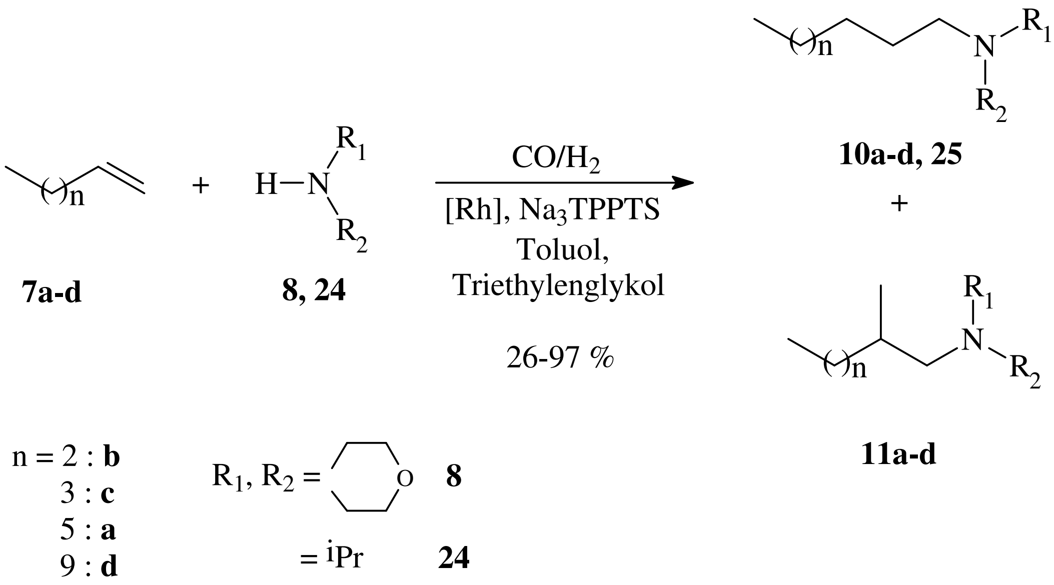
Die Versuche zur Hydroaminomethylierung im Dioxan-Wasser-Gemisch zeigen, daß eine Kombination der Eigenschaften des polaren und protischen Wassers und dem unpolaren und aprotischen Dioxans durchaus geeignet ist, obige Reaktion selektiv durchzuführen. Ein Lösungsmittel, welches diese Eigenschaften kombiniert, könnte daher für die Hydroaminomethylierung geeignet sein. Im Sinne einer einfachen Reaktionsführung wäre eine Nichtmischbarkeit mit einem unpolaren organischen Lösungsmittel wie Toluol wünschenswert. Geeignete Kandidaten, die diese Bedingungen erfüllen, scheinen Polyglykole zu sein. An ihren Enden weisen sie Hydroxylgruppen auf, die für die nötige Polarität sorgen, während in der Mitte des Moleküls eher unpolare Polyethergruppen vorliegen. So wurden bereits Hydroformylierungen in Polyethylenglykolsystemen mit abgewandelten sulfonierten Phosphiten durchgeführt.[94] Problematisch bei der Verwendung von Lösungsmitteln, die Alkoholgruppen tragen, ist allerdings deren Tendenz, mit den gebildeten Aldehyden zu Acetalen zu reagieren.[95] Trotzdem soll im weiteren versucht werden eine zweiphasige Variante der Hydroaminomethylierung auf Basis eines Toluol/Polyglykol-Gemisches zu entwickeln.

2.1 Hydroaminomethylierung von Olefinen mit sekundären Aminen

Zunächst wird versucht kürzerkettige Olefine wie 1-Penten **7b** oder 1-Hexen **7c** mit Morpholin **8** in Triethylenglykol unter Hydroformylierungsbedingungen umzusetzen. Aber auch längerkettige Olefine wie 1-Octen **7a** oder 1-Dodecen **7d** sollen mit Morpholin **8** oder Diisopropylamin **24** umgesetzt werden (Abb. 15, Tabelle 3).

Die Umsetzung von den kurzkettigen Olefinen wie 1-Penten **7b** (Versuch 16) und 1-Hexen **7c** (Versuch 17) mit Morpholin **8** gelingt im Zweiphasensystem Toluol/Triethylenglykol in 82 %-iger (*n/iso* = 2:1) bzw. 76 %-iger (*n/iso* = 2.2:1) Ausbeute. Aber auch längerkettige Olefine wie 1-Octen **7a** (Versuch 18) oder 1-Dodecen **7d** (Versuch 19) lassen sich problemlos in 95 %-iger (*n:iso* = 1.4:1) und 97 %-iger (*n:iso* = 1.5:1) Ausbeute umsetzen. Die Umsetzung von 1-Octen **7a** mit anderen sekundären Aminen wie z.B. Diisopropylamin **24** (Versuch 20) gelingt in einer Ausbeute von 26 % (es konnte nur das *n*-Isomere isoliert werden). Eine

Erklärung für die relativ geringe Ausbeute ist wahrscheinlich der relativ große sterische Anspruch der beiden Isopropylgruppen im Vergleich zu Morpholin **8**.[96]



Bedingungen: 50 bar CO; 20 bar H_2; 110 °C;

0.1 Mol-% $RhCl_3 \cdot 3H_2O$; P/Rh = 6:1

Abb. 15: Darstellung verschiedener tertiärer Amine durch Hydroaminomethylierung

*Tabelle 4: Umsetzung von Olefinen **7a-d** mit sekundären Aminen*

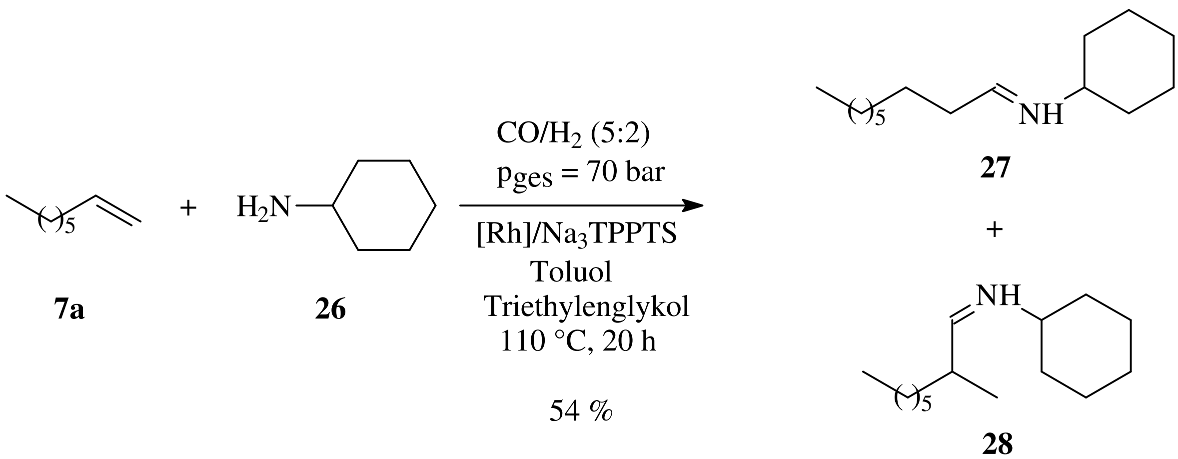
Versuch	Olefin, n =	Amin	t [h]	Produkt	Ausbeute [%]	*n/iso*
16	**7b**, 2	**8**	64	**10b/11b**	82	2.0:1
17	**7c**, 3	**8**	20	**10c/11c**	76	2.2:1
18	**7a**, 5	**8**	64	**10a/11a**	95	1.4:1
19	**7d**, 9	**8**	43	**10d/11d**	97	1.5:1
20	**7a**, 5	**24**	63	**25**	26	>99:1

Nachdem eine Umsetzung von Olefinen mit unterschiedlich langer Alkylkette mit sekundären Aminen im Zweiphasensystem Toluol/Triethylenglykol gelingt, soll im weiteren versucht werden, Olefine mit primären Aminen zu sekundären Aminen umzusetzen.

2.2 Hydroaminomethylierung von Olefinen mit primären Aminen

Zur Darstellung von sekundären Aminen mittels Hydroaminomethylierung kann man primäre Amine mit Olefinen unter Hydroformylierungsbedingungen umsetzen. Die Bildung der sekundären Amine verläuft dabei über ein Imin als Zwischenstufe. Dies muß dann in einem abschließenden Schritt zum sekundären Amin hydriert werden.

Als erstes Beispiel soll die Darstellung von isomeren Cyclohexylnonylaminen aus 1-Octen **7a** und Cyclohexylamin **26** im Lösungsmittelsystem Toluol/Triethylenglykol untersucht werden (Versuch 21). Die Bedingungen werden analog den Versuchen zur Umsetzung von Olefinen mit sekundären Aminen gewählt. Nach einer Reaktionszeit von 20 h können nach destillativer Aufarbeitung jedoch nur die entsprechenden Cyclohexylnonylimine **27/28** in einer Ausbeute von 54 % isoliert werden (Abb. 16).



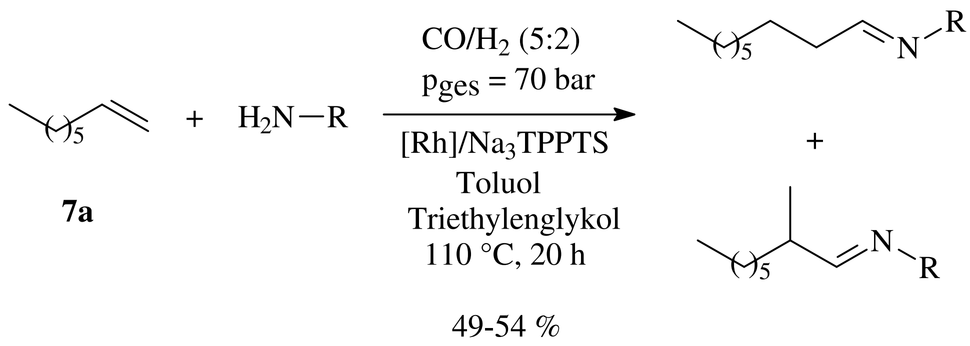
n/iso = 1:1

0.2 Mol-% $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, P:Rh = 6:1

Abb. 16: Umsetzung von 1-Octen mit Cyclohexylamin in Toluol/Triethylenglykol

Offensichtlich ist die aktive Rhodiumspezies im Lösungsmittelsystem Toluol/Triethylenglykol nicht in der Lage, die Heterodoppelbindung des Imins schnell genug zu hydrieren. Diese Beobachtung tritt bei der homogenen Variante der Hydroaminomethylierung nicht auf.[38a] Bekannt ist jedoch die Tatsache, daß die Hydrierung der Imindoppelbindung etwa viermal langsamer ist als die Hydrierung eines Enamins.[38c] Mittels Versuchen mit weiteren primären

Aminen soll zunächst untersucht werden, ob es sich hier um ein spezielles Problem des eingesetzten Amins handelt, oder ob dieses Ergebnis auch auf andere Amine übertragbar ist.
Als weitere primäre Amine wurden dabei Hexylamin **29** (Versuch 22) und Anilin **30** (Versuch 23) ausgewählt und unter zu Versuch 21 analogen Bedingungen umgesetzt (Abb. 17). Wird Hexylamin **29** als Aminkomponente gewählt, so erhält man analog zur Verwendung von Cyclohexylamin **26** die isomeren Nonylhexylimine **31/32** in einer isolierten Ausbeute von 49 % im *n/iso*-Gemisch im Verhältnis 0.6:1.



R = C_6H_{13}, **26**
Cyclohexyl, **29**

R = C_6H_{13}, **27, 28**
Cyclohexyl, **30, 31**

0.2 Mol-% $RhCl_3{\cdot}3H_2O$, P:Rh = 6:1

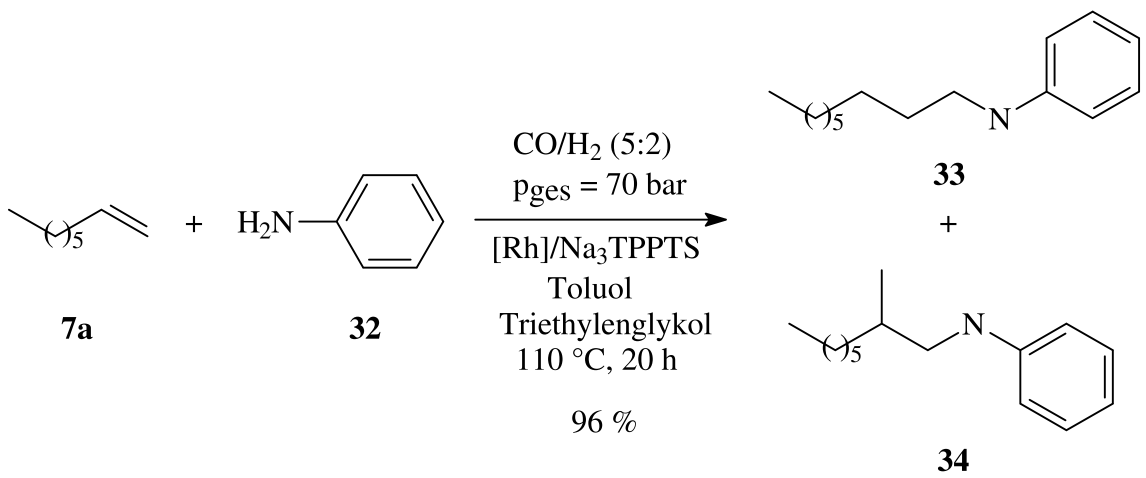
Abb. 17: Darstellung von Iminen durch Hydroformylierung/Kondensation-Dominoreaktion

Tabelle 5

Versuch	Amin	Produkt	Ausbeute [%][a)]	*n/iso*
21	**26**	**27/28**	54	1:1
22	**29**	**31/32**	49	0.6:1

[a)] isolierte Ausbeute

Im Gegensatz zu den beiden bisher verwendeten Aminen werden bei der Verwendung von Anilin **32** als Aminkomponente (Versuch 23) die beiden Isomeren Nonylanilin **33** und 2-Methyloctylanilin **34** in einer isolierten Ausbeute von 96 % im Verhältnis 1:1 erhalten (Abb. 18).



n/iso = 1:1

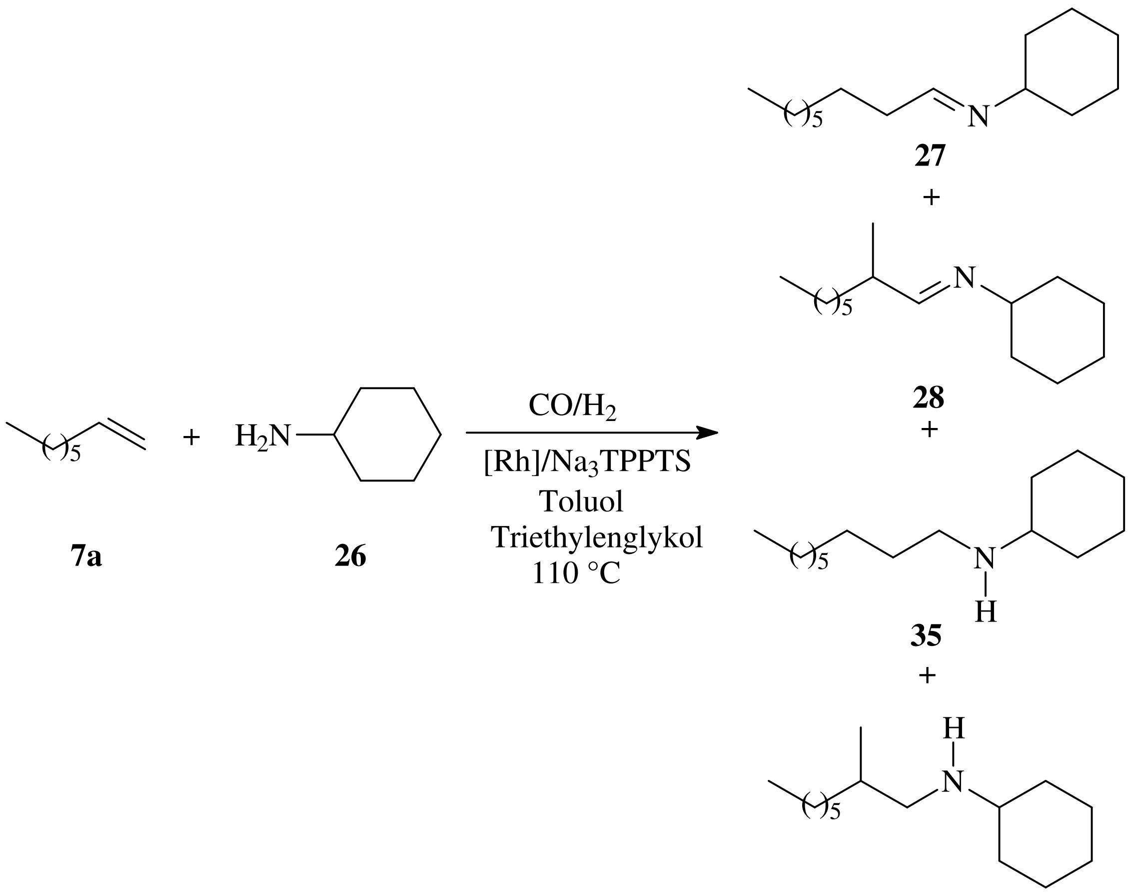
0.2 Mol-% $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, P:Rh = 6:1

*Abb. 18: Darstellung von isomeren Nonylanilinen **33/34***

Eine Erklärung für die Bildung der Amine **33/34** ist wahrscheinlich die Konjugation der Imindoppelbindung mit dem aromatischen System. Hier scheint die Hydrierung im Gegensatz zu den nichtkonjugierten Imindoppelbindungen bei Verwendung der nichtaromatischen Amine relativ schnell abzulaufen.

Als nächtes soll nun durch Variation der Reaktionsbedingungen (Partialdrücke, Reaktionszeit) versucht werden, die Hydrierung der Imine zu den entsprechenden Aminen zu forcieren. Als Testsystem soll dabei die Umsetzung von 1-Octen **7a** und Cyclohexylamin **26** dienen (Abb. 19). Die Katalysatorkonzentration und die Reaktionstemperatur soll bei den folgenden Versuchen nicht variiert werden (Tabelle 6).

Zunächst wird bei einem Gesamtdruck von 70 bar ein CO/H_2-Verhältnis von 1:1 gewählt. Nach 20 h Reaktionszeit erhält man ein Produktgemsich aus 53 % isomeren Cyclohexylnonyliminen **27/28** (*n/iso* = 0.8:1), 22 % der gewünschten isomeren Cyclohexylnonylamine **35/36** (*n/iso* = 2:1) und 16 % an höhersiedenden Anteilen (Versuch 24). Bei den höhersiedenden Anteilen handelt es sich vermutlich um bisalkylierte tertiäre Amine oder um deren ensprechende Enamin-Vorstufen (s.u.).



0.2 Mol-% $RhCl_3{\cdot}3H_2O$, P:Rh = 6:1

*Abb. 19: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Cyclohexylamin **26** unter Variation der Reaktionsbedingungen*

Tabelle 6: Umsetzung unter Variation von Partialdrücken und Reaktionszeit

Versuch	CO/H_2 [bar]	t [h]	Sek. Imine **27/28** (*n/iso*)[a)]	Sek. Amine **35/36** (*n/iso*)[a)]	Höhersieder[a)]
24	35/35	20	53 (0.8:1)	22 (2:1)	16
25	20/50	66	42 (0.5:1)	35 (2:1)	16
26	50/50	20	54 (0.6:1)	20 (2.4:1)	23

a) GC-Anteile

Behält man einen Gesamtdruck von 70 bar weiterhin bei, verlängert die Reaktionszeit auf 66 h und variiert das CO/H_2-Verhältnis auf 2:5 (Versuch 25), so verringert sich der Anteil an

Iminen **27/28** auf 42 % (*n/iso* = 0.5:1) und der Anteil an gewünschten sekundären Aminen **35/36** steigt auf 35 % (*n/iso* = 2:1). Der Anteil an tertiären Aminen, die durch Kondensation von noch nicht umgesetzten Aldehyden mit schon gebildeten sekundären Aminen resultieren, bleibt unverändert bei 16 %. Erhöht man den Gesamtdruck auf 100 bar und stellt ein CO/H_2-Verhältnis von 1:1 ein, so erhält man nach 20 h Reaktionszeit (Versuch 26) ein Gemisch aus 54 % Iminen **27/28** (*n/iso* = 0.6:1), 20 % sekundären Aminen **35/36** (*n/iso* =2.4:1) und 23 % Höhersiedern. Diese Versuche zeigen, daß man durch Änderung der Reaktionsbedingungen die Bildung der gewünschten sekundären Amine **39** zwar forcieren kann, dies jedoch nicht selektiv möglich ist. Es bleiben unter allen gewählten Reaktionsbedingungen noch nichtumgesetzte Imine **38** zurück. Weiterhin tritt durch die langsame Hydrierung der gebildeten Imine **38** zu den entsprechenden Aminen **39** die Kondensation der sekundären Amine **39** mit nicht umgesetzen Aldehyden **18** zum Enamin **40** und dessen Hydrierung zum tertiären Amin **41** in Konkurrenz (Abb. 20).

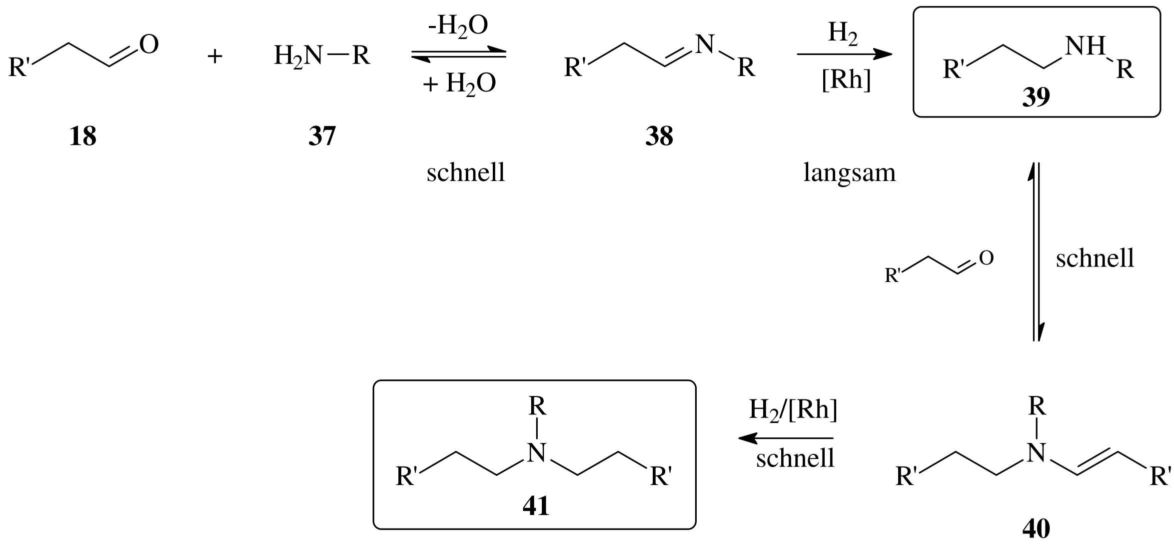
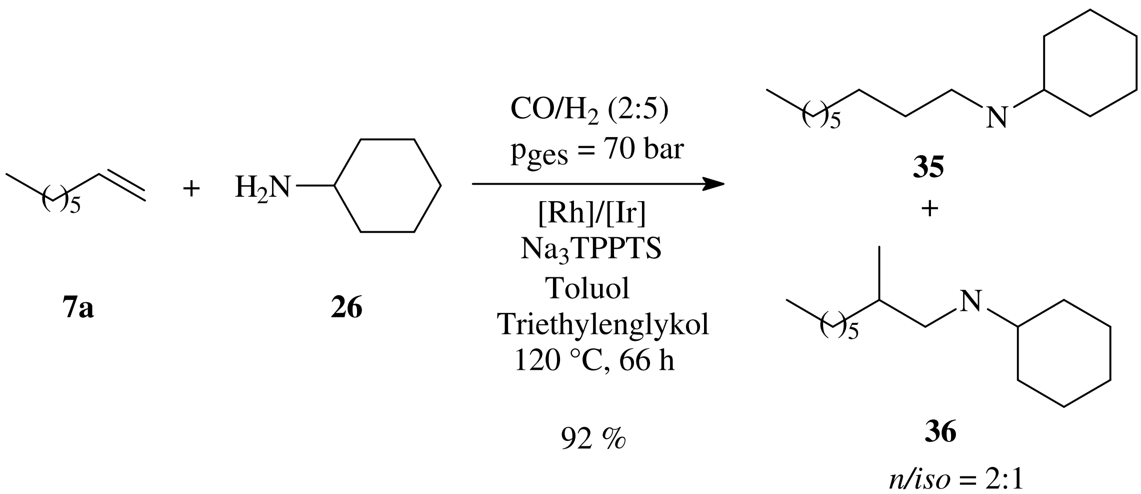


*Abb. 20: Konkurrierende Bildung von tertiären Aminen **41** bei der Umsetzung von Olefinen mit primären Aminen **37***

Als Ausweg bietet sich die Lösung an, die auch **Beller et al.**[71] an anderer Stelle benutzten: Bei dem Versuch der Hydroaminomethylierung von kurzkettigen Olefinen mit Ammoniakwasser werden sehr hohe Anteile an wasserlöslichen Phosphinen zur Steuerung der *n/iso*-Selektivität[84] zugegeben. Da Phosphine jedoch die Hydrierfähigkeit des Rhodiumkatalysators herabsetzen[71], ist eine Hydrierung der als Zwischenstufe gebildeten Imine nicht mehr gewährleistet. Um diesem Problem entgegenzuwirken wird ein zusätzlicher Iridiumkatalysator hinzugegeben. Iridium ist ein guter Katalysator zum Hydrieren von Heterodoppelbindungen.[97] Somit sollte eine selektivere Bildung der gewünschten sekundären Amine bei der Hydroaminomethylierung von Olefinen mit primären Aminen im Zweiphasensystem Toluol/Triethylenglykol möglich sein.

Dazu wird 1-Octen **7a** mit Cyclohexylamin **26** im Toluol/Triethylenglykol-Zweiphasensystem mit einem Rhodium/Iridiumkatalysatorsystem umgesetzt (Abb. 21). Man erhält in einer Ausbeute von 92 % die beiden Isomeren Cyclohexylnonylamin **35** und Cyclohexyl-(2-methyloctyl)-amin **36** im Verhältnis 2:1 (Versuch 27).



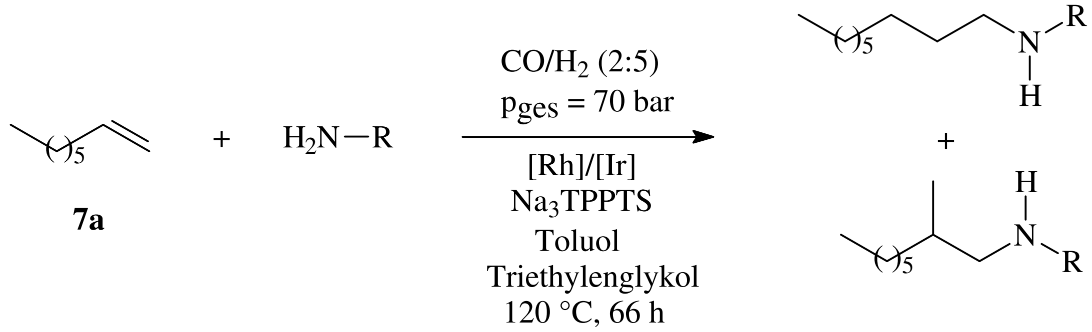
0.2 Mol-% $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ **12**, 1 Mol-% $IrCl_3 \cdot xH_2O$ **42**,
P:Rh = 24:1, P:Ir = 4.8:1

*Abb. 21: Darstellung von isomeren Cyclohexylnonylaminen **35/36** unter Verwendung eines Rhodium-Iridiumkatalysatorsystems*

Durch den Zusatz des Iridiumkomplexes **42** als Cokatalysator gelingt also die Darstellung von isomeren Cyclohexylnonylaminen **35/36**. Das Verfahren soll im weiteren auch auf andere Amine angewandt werden.

2.2.1 Umsetzung von 1-Octen mit weiteren Aminen

In den nächsten Versuchen soll jetzt untersucht werden, ob das oben entwickelte Verfahren auch auf weitere Amine übertragbar ist. Als weitere primäre Amine werden dazu Hexylamin **29**, Benzylamin **43** und Anilin **32** ausgewählt. Die Umsetzungen erfolgen mit 1-Octen **7a** als Olefin unter den bewährten Bedingungen aus Versuch 27 (Abb. 22, Tabelle 7).



R = C_6H_{13}, **29** — 92-97 % — R = C_6H_{13}, **44/45**
C_6H_5, **32** — C_6H_5, **33/34**
$CH_2C_6H_5$, **43** — $CH_2C_6H_5$, **46/47**

0.2 Mol-% $RhCl_3{\cdot}3H_2O$ **12**, 1 Mol-% $IrCl_3{\cdot}xH_2O$ **42**,
P:Rh = 24:1, P:Ir = 4.8:1

Abb. 22: Darstellung von sekundären Aminen durch Hydroaminomethylierung

Bei der Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Hexylamin **29** (Versuch 28) resultieren die isomeren Hexylnonylamine **44/45** in einer Ausbeute von 97 % (*n/iso* = 1.2:1). Bei der Verwendung von Anilin **32** werden die entsprechenden isomeren Nonylaniline **33/34** in einer Ausbeute von 92 % (*n/iso* = 2:1) gebildet (Versuch 29). Das Katalysatorsystem beeinflußt also auch das *n/iso*-Verhältnis, das bei der Verwendung von Rhodium als einzigem Katalysatormetall nur 1:1 beträgt (Versuch 23). Eine mögliche Erklärung hierfür könnte aber auch die Erhöhung des Phosphinanteils im System auf 24:1 sein (P:Rh). Wird Benzylamin **43** als Aminkomponente verwendet so resultieren die sekundären Amine Benzylnonylamin **46** und Benzyl-(2-

methyloctyl)-amin **47** in einer Ausbeute von 93 % mit einem *n/iso*-Verhältnis von 2:1 (Versuch 30).

Tabelle 7: Darstellung weiterer sekundärer Amine

Versuch	Amin, Produkt	isol. Ausbeute [%]	*n/iso*
28	**29**, **44/45**	97	1.2:1
29	**32**, **33/34**	92	2:1
30	**43**, **46/47**	93	2:1

Mit Hilfe des Zusatzes von Iridiumkoplexen als Cokatalysator kann also im Zweiphasensystem Toluol/Triethylenglykol auch eine Hydroaminomethylierung von Olefinen mit primären Aminen ermöglicht werden.

2.3 Wiederverwertung im Zweiphasensystem Toluol/Triethylenglykol

Abschließend soll im Toluol/Triehtylenglykol-System die Wiederverwendung der Katalysatorphase überprüft werden. Dies soll zunächst mit dem Rhodiumkatalysatorsystem bei der Umsetzung von 1-Octen **7a** und Morpholin **8** überprüft werden. Nach einer Reaktionszeit von 20 h und einer Ansatzgröße von 30 mmol können zum einen noch 24 % 2-Methyloctanal **15** und 10 % eines höhersiedenden Produktes nachgewiesen werden, welches nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Ebenso enthält die Produktphase noch einen Rest an Triethylenglykol. Die Hydroaminomethylierungsprodukte **10a/11a** werden in einem Anteil von 57 % gebildet (*n/iso* = 1:1, Versuch 31). Wird die Triethylenglykolphase in einem zweiten Zyklus unter gleichen Reaktionsbedingungen eingesetzt, so resultieren die gleichen Produkte in ähnlichen Anteilen (Versuch 32). Diese beiden Versuche zeigen, daß die Katalysatorphase prinzipiell wiederverwendet werden kann. Allerdings ist eine kontinuierliche Durchführung von Hydroaminomethylierungen in Triethylenglykol aufgrund der Bildung von Nebenprodukten, der teilweisen Löslichkeit des Triethylenglykol in der Produktphase und der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit nur schlecht realisierbar. Die Abtrennung des Triethylenglykols von den Produkten auf destillativem Wege ist schwierig, da das Lösungsmittel einen ähnlichen Siedepunkt besitzt. Weiterhin müßten zur vollständigen Umsetzung der Edukte Reaktionszeiten von mindestens zwei Tagen hingenommen werden, was die Reaktionsführung in Triethylenglykol als Katalysatorphase zumindest für industrielle Zwecke uninteressant macht. Auf die Untersuchungen zur Wiederverwendung des Rhodium/Iridiumkatalysator-systems soll daher verzichtet werden.

2.4 Fazit der Hydroaminomethylierung im Zweiphasensystem Toluol/ Triethylenglykol

Zwar können im Lösungsmittel Triethylenglykol Hydroaminomethylierungsen durchgeführt werden, eine Umsetzung von Olefinen mit primären Aminen erfordert aber den Zusatz eines Iridiumkokatalysators, da unter Verwendung von Rhodium alleine nur Imine isoliert werden können. Eine kontinuierliche Durchführung des Verfahrens scheitert jedoch an folgenden Problemen: Zum ersten führt die Wiederverwertung der katalysatortragenden Triethylenglykolphase zur Bildung von unerwünschten höhersiedenden Nebenprodukten, die die Selektivität zu Hydroaminomethylierungsprodukten natürlich negativ beeinflußen. Die langsame Reaktionsgeschwindigkeit, wobei Zeiten von 20 h nicht ausreichend zur vollständigen Umsetzung der zunächst gebildeten Aldehyde genügen, erschwert die Abtrennung der gewünschten Produkte von Zwischenprodukten. Als letztes ist ein Teil des Lösungsmittels in der Toluol/Produktphase löslich. Dies würde zu einer zusätzlichen Schwierigkeit bei der destillativen Aufarbeitung der Produktphase führen, da es einen ähnlichen Siedepunkt wie die Produkte hat. Aus diesen Gründen soll im folgenden Kapitel die Eignung von Ionic Liquids als Lösungsmittel für Hydroaminomethylierungsreaktionen untersucht werden.

3 Ionic Liquids als Lösungsmittel in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen

Ionic Liquids des Imidazoliumtyps eignen sich auch als Lösungsmittel in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen. Da sowohl Hydroformylierungen[76] als auch Hydrierungen[76,77] in Ionic Liquids durchgeführt wurden, sind die Vorraussetzungen für eine Hydroaminomethylierung von Olefinen gegeben. Eine Hydroaminomethylierung ist jedoch bisher nicht in Ionic Liquids beschrieben worden.

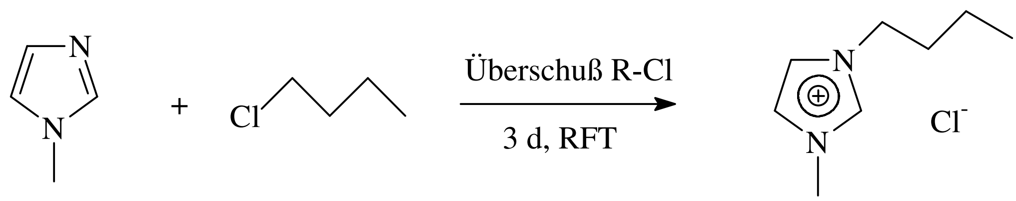
Für die Untersuchungen wird als Ionic Liquids das 3-Butyl-1-methylimidazoliumkation mit den nichtkoordinierenden Anionen Tetrafluoroborat und Hexafluorophosphat ausgewählt. Das Kation gewährleistet bei einfacher und preiswerter Zugänglichkeit eine Nichtmischbarkeit mit unpolaren organischen Lösungsmitteln. Die Löslichkeit für die umzusetzenden Edukte ist jedoch groß genug, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu ermöglichen. Die nichtkoordinerenden Anionen gewährleisten, daß die Eigenschaften des Katalysators möglichst wenig beeinflußt werden. Würde anstelle der nichtkoordinierenden Anionen koordinierende, wie z.B. Chloroaluminate, verwendet, so kann eine Wechselwirkung mit dem Katalysator, aber vor allem auch mit den lewissäureempfindlichen Olefinen nicht ausgeschlossen werden. So stellten **Suarez** und **Dupont et al.**[77] bei der Hydrierung von Cyclohexen im 3-Butyl-1-methylimidazolium-chlorid/$AlCl_3$-System **4** bei einem Molenbruch von 0.56 Aluminium-trichlorid eine Polymerisation des Olefins fest. Diese wird von den Autoren auf die hohe Lewisacidität des Systems zurückgeführt.

Ein weiterer Vorteil dieses Systems ist, daß man je nach Wahl des Gegenanions die Mischbarkeit der Ionic Liquid mit Wasser (welches bei der Hydroaminomethylierung gebildet wird) steuern kann: Während Wasser in $BMI^+BF_4^-$ **5a** problemlos löslich ist, bildet Wasser mit $BMI^+PF_6^-$ **6a** eine zweite Phase.[82] Mit dem Hexafluorophosphatanion wäre somit eine Abtrennung des entstehenden Reaktionswassers möglich. Weiterhin sollen Untersuchungen an beiden Lösungsmitteln zeigen, ob dieses Verhalten einen Einfluß auf die Hydroaminomethylierung hat.

Neben der Hydroaminomethylierung sind sicherlich auch andere Reaktionen interessant, in denen in einem Teilschritt eine Hydroformylierung beteiligt ist. So sollten sich insbesondere Enole, die aufgrund der Alkoholgruppe eine gute Löslichkeit in den Ionic Liquids besitzen, eignen, im Sinne einer Tandem Hydroformylierung/intramolekularen Hemi-Acetalisierung[98] zu cyclischen Halbacetalen zu reagieren.

3.1 Darstellung der Ionic Liquids

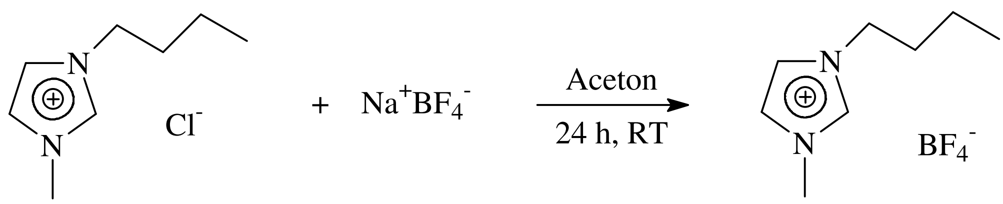
Die beiden Ionic Liquids 3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat **5a** und -hexafluorophosphat **6a** können in einer zweistufigen Synthese ausgehend von 1-Methylimidazol **2** im 100 g-Maßstab dargestellt werden.
In der ersten Stufe wird das Imidazol **2** mit einem hohen Überschuß an Butylchlorid **48** drei Tage unter Rückfluß erhitzt (Versuch 33).[75] Dabei kann das resultierende 3-Butyl-1-methylimidazoliumchlorid **3a** in einer Ausbeute von 90 % erhalten werden (Abb. 23).



2 **48** 90 % **3a**

*Abb. 23: Darstellung von 3-Butyl-1-methylimidazoliumchlorid **3a** (BMI^+Cl^-)*

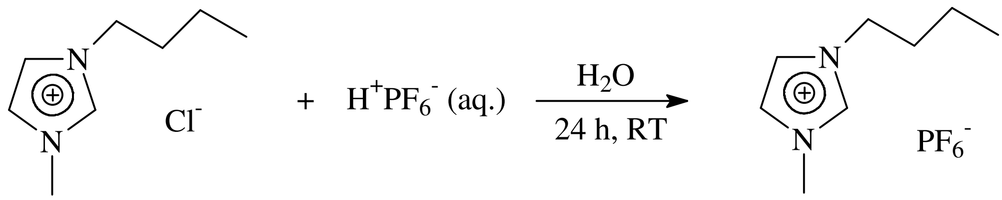
Zur Darstellung des 3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborats **5a** wird das Chlorid **3a** in Aceton mit Natriumtetrafluoroborat **49** umgesetzt (Versuch 34)[75,77]. Das Produkt **5a** kann in einer sehr guten Ausbeute von 92 % erhalten werden (Abb. 24).



3a **49** 92 % **5a**

*Abb. 24: Darstellung von 3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat **5a** ($BMI^+BF_4^-$)*

Das 3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **6a** kann wegen seiner Nichtmischbarkeit mit Wasser in Anlehnung an eine Vorschrift von **Carlin et al.**[78] durch Umsetzung des Imidazoliumchlorids **3a** mit wässriger Hexafluorophosphorsäure **50** (Versuch 35) in einer Ausbeute von 77 % erhalten werden (Abb. 25).



3a **50** 77 % **6a**

*Abb. 25: Darstellung von 3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **6a** ($BMI^+PF_6^-$)*

Ionic Liquids auf Basis des Imidazoliumkations können also auf einfache und preiswerte Weise in größeren Mengen dargestellt werden. Problematisch ist einzig eine längere Lagerung von 3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **6a**: Aufgrund von Säurespuren die in der Ionic Liquid verbleiben, zersetzt sich das Hexafluorophosphation langsam. Dabei freiwerdender Fluorwasserstoff ätzt die Glasgeräte an und stellt ein nicht unerhebliches Gefährdungspotential im Labor dar. Wird dieses Imidazoliumsalz jedoch bei Hydroaminomethylierungsreaktionen eingesetzt, so sollte diese Problematik nicht auftreten, da alle Säurespuren effektiv von den als Edukten verwendeten Aminen gebunden werden.

3.2 Hydroaminomethylierung in Ionic Liquids

*3.2.1 Lösungsmittelsystem Toluol/3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **6a***

Anhand der Umsetzung von einfachen Olefinen mit einem sekundären Amin, dessen Reaktionsprodukte bereits bekannt sind, soll zunächst die generelle Durchführbarkeit der Hydroaminmethylierung in Ionic Liquids untersucht werden. Nach **De Souza et al.**[77] kann der Wilkinsonkatalysatorkomplex aus $BMI^+AlCl_4^-$ nicht mit unpolaren Solventien entfernt werden. Daher soll als organisches Lösungsmittel Toluol verwendet werden. Als Katalysatorvorläufer wird der Rhodium(I)-acetylacetonato-dicarbonylkomplex und als katalysatortragende Phase das Hexafluorophosphatsalz **6a** verwendet. Der Vorteil dieses Imidazoliumsalzes liegt, wie oben schon beschrieben, in der Nichtmischbarkeit mit Wasser: In der Hydroaminomethylierung entstehendes Reaktionswasser kann so auf einfache Weise am Ende der Reaktion durch Phasentrennung entfernt werden. Unter den relativ milden Reaktionsbedingungen von 70 bar Synthesegasgemisch (CO/H_2 = 5:2) und einer Temperatur von 110 °C werden 1-Octen **7a** und Morpholin **8** 20 h lang umgesetzt (Versuch 36, Abb. 26). Dieser Versuch bildet gleichzeitig den ersten Zyklus einer Wiederverwendbarkeitsreihe. Die entsprechenden Hydroaminomethylierungsprodukte resultieren in einer isolierten Ausbeute von 88 %. Das *n/iso*-Verhältnis beträgt dabei 1:1. Neben dem zu erwartenden *iso*-Produkt 4-(2-Methyloctyl)-morpholin **11a** werden allerdings noch geringe Mengen der *iso'*- und *iso''*-Produkte 4-(2-Ethylheptyl)-morpholin **51** und 4-(2-Propylhexyl)-morpholin **52** gebildet.

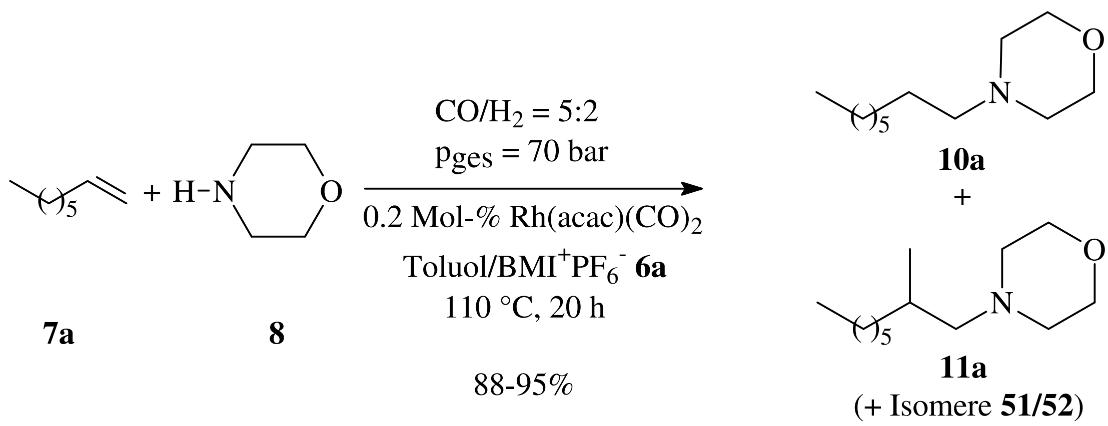


*Abb. 26: Hydroaminomethylierung von 1-Octen **7a** im Zweiphasensystem Toluol/$BMI^+PF_6^-$ **6a***

Die *iso'*- und *iso''*-Produkte **51/52** können auf eine Isomerisierung der Doppelbindung im Olefin **7a** zurückgeführt werden. Die Isomerisierung der Doppelbindung wird in der homogenen Variante der Hydroaminomethylierung nicht beobachtet[38a], ist bei der Hydroformylierung von Olefinen jedoch eine oftmals beobachtete Reaktion[99]. Das Auftreten der Doppelbindungsisomersierung deutet auf einen anders koordinierten aktiven Katalysatorkomplex hin. Dieser könnte bei der homogenen Variante eine aminokoordinierte Spezies sein, während sie in der BMI-Variante aufgrund der geringen Konzentration der Amine in der Ionic Liquid-Phase ähnlich einer normalen Hydroformylierung nicht stickstoffkoordiniert sind. Genauere Untersuchungen zu diesem Thema wurden jedoch nicht durchgeführt.

Tabelle 8: Recyclingversuche im Zweiphasensystem Toluol/$BMI^+PF_6^-$ ***6a***

Versuch	Zyklus	Ausbeute [%]	*n:iso*	TON[a)]
36	1	88	1.01:1[b)]	440
37	2	94	0.99:1	470
38	3	91	1.07:1	455
39	4	90	1.09:1	450
40	5	95	1.07:1	475
41[c)]	6	95	1.04:1	1425[c)]
				Σ = 3715

[a)] Turn-over-number = mmol Produkte/mmol Katalysator

[b)] Typische Produktverteilung: 4-Nonylmorpholin **10a** 50 %, 4-(2-Methyloctyl)-morpholin **11a** 39 %, 4-(2-Ethylheptyl)-morpholin **51** 7 %, 4-(2-Propylhexyl)-morpholin **52** 4 %

[c)] Dreifacher Ansatz, 60 h Reaktionszeit

Wird die Katalysatorphase aus Versuch 36 wiederverwendet, so können in den folgenden Zyklen 2-6 die Hydroaminomethylierungsprodukte in Ausbeute zwischen 90 und 95 % bei einem *n/iso*-Verhältnis von ca. 1:1 gewonnen werden (Tabelle 8). Zyklus 6 wird dabei abweichend von den vorhergehenden Zyklen mit der dreifachen Eduktmenge und Reaktionszeit durchgeführt, um ein eventuelles Nachlassen der Katalysatoraktivität nachzuweisen. Wie man jedoch an den Turn-over-numbern bzw. Turn-over-frequencies (TOF = TON/t) erkennen kann ($\varnothing TON_{Zyklus\ 1\text{-}5} = 458 \Rightarrow TOF = 22.9\ h^{-1}$ und $TOF_{Zyklus\ 6} = 23.8\ h^{-1}$), läßt die Aktivität nicht meßbar nach. Die Turn-over-frequencies sind dabei noch nicht optimiert. Für die Reaktion wurde willkürlich eine Reaktionzeit von 20 h gewählt. Aus diesem Grund soll nun ein Versuch mit großer Eduktmenge (50 mmol) und relativ kurzer Reaktionszeit (8 h) durchgeführt werden (Abb. 27). Man erhält die entsprechenden isomeren 4-Nonylmorpholine **10a/11a/51/52** in einem Umsatz von 79 % (n/iso = 3.7:1, Versuch 42). Daraus resultiert eine TON von 1256 und eine TOF von 157 h^{-1}, d. h. pro Stunde werden 157 Moleküle Produkt pro Katalysatormolekül gebildet. Die Geschwindigkeit der Reaktion könnte allerdings noch zusätzlich gesteigert werden, indem für eine bessere Durchmischung der gasförmigen und den flüssigen Phasen gesorgt wird. Dies wäre z.B. mittels eines Gaseintragrührers möglich, der im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht zur Verfügung stand.

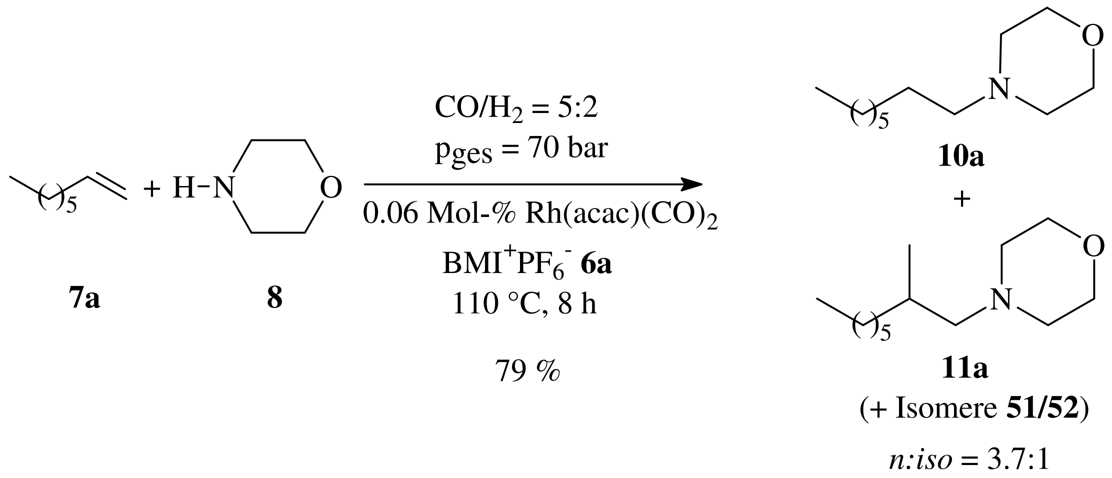


*Abb. 27: Ermittlung der TOF für die Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Morpholin **8** in Toluol/BMIPF$_6$ **6a***

Die Versuche zeigen, daß eine Hydroaminomethylierung im Zweiphasensystem Toluol/BMIPF$_6$ **6a** möglich ist. Die Wiederverwertung der Katalysatorphase ist dabei auch gewährleistet, wobei auf eine Fixierung des Katalysatormetalls in der Ionic Liquid z.B. durch sulfonierte Liganden verzichtet werden kann. Weiterhin zeigen vor allem Versuch 41 und 43, daß die Verwendung von großen Katalysatormengen von einem Molprozent für die Reaktion nicht nötig sind, sondern ohne weiteres um den Faktor 10 bis 100 verringert werden kann.

3.2.2 Lösungsmittelsystem Toluol/3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat

Neben dem 3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **6a** soll nun auch das entsprechende Imidazoliumtetrafluoroborat **5a** als Ionic Liquid verwendet werden. Unter Verwendung der gleichen Reaktionsbedingungen wie in Versuch 36 soll wieder 1-Octen **7a** mit Morpholin **8** umgesetzt werden (Abb. 28). Gleichzeitig soll auch wieder eine Reihe von Recyclingversuchen durchgeführt werden (Tabelle 9). Insbesondere soll in den späteren Zyklen untersucht werden, ob die Mischbarkeit des verwendeten Lösungsmittels mit Wasser einen Einfluß auf die Hydroaminomethylierung hat.

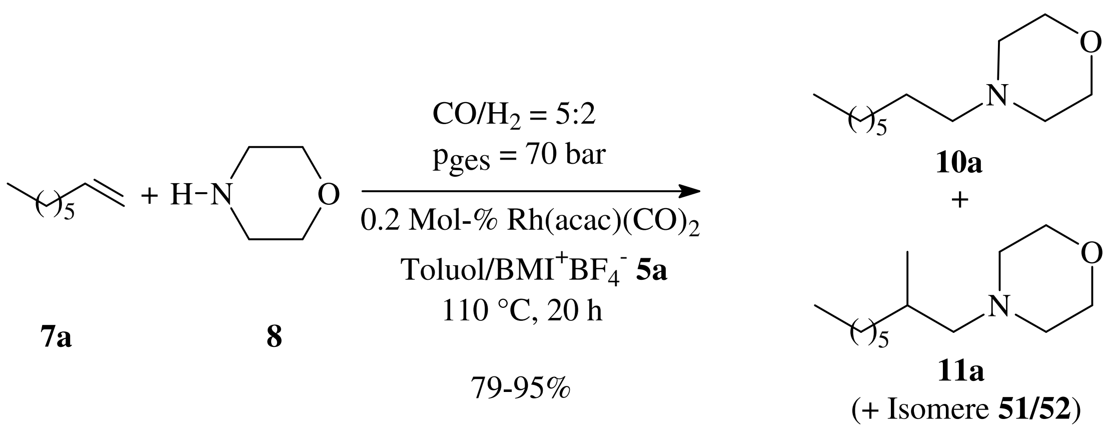


Abb. 28: Hydroaminomethylierung im Zweiphasensystem Toluol/BMIBF$_4$

Für den ersten Zyklus erhält man die isomeren 4-Nonylmorpholine **10a/11a** in einer Ausbeute von 79 % und einem *n/iso*-Verhältnis von ca. 1.2:1 (Versuch 43). Neben dem *iso*-Isomeren 4-(2-Methyloctyl)-morpholin **11a** treten wieder die *iso'*- und *iso''*-Isomeren 4-(2-Ethylheptyl)-morpholin **51** und 4-(2-Propylhexyl)-morpholin **52** in geringeren Mengen auf. In den weiteren Zyklen (Versuche 44-46) steigt die Ausbeute auf 90-95 % und es stellt sich ein *n/iso*-Verhältnis von annähernd 1:1 ein.

Ein entscheidender Einfluß des bei den einzelnen Zyklen gebildeten Reaktionswassers auf die Reaktion kann also nicht nachgewiesen werden. Zwar ändert sich das *n/iso*-Verhältnis von anfänglich 1.2:1 auf 1:1, dies kann jedoch eventuell auch auf die geringere Ausbeute in Zyklus 1 zurückzuführen sein: Aus sterischen Gründen wird das *n*-isomere Enamin schneller hydriert als die entsprechenden *iso*-Isomere, so daß das erhöhte *n/iso*-Verhältnis auch ein Artefakt des ersten Zykluses sein könnte, da die Produkte eine gewisse Löslichkeit in der

Ionic Liquid-Phase besitzen sollten und eventuell erst im zweiten Zyklus "ausgewaschen" werden.

Die Turn-over-numbers und Turn-over-frequencies ($\varnothing TON_{Zyklus\ 1\text{-}4} = 445 \Rightarrow TOF = 22.3\ h^{-1}$) sind im Rahmen der Meßgenauigkeit mit denen der Umsetzungen in $BMIPF_6$ **6a** vergleichbar und ebenfalls nicht optimiert.

Tabelle 9: Recyclingversuche im Zweiphasensystem Toluol/$BMI^+BF_4^-$ ***5a***

Versuch	Zyklus	Ausbeute [%]	*n:iso*	TON
43	1	79	1.23:1	395
44	2	90	1.03:1[a)]	450
45	3	95	0.94:1	475
46	4	92	1.02:1	460
				Σ 1780

[a)] Typische Produktverteilung: 4-Nonylmorpholin **10a** 51 %, 4-(2-Methyloctyl)-morpholin **11a** 38 %, 4-(2-Ethylheptyl)-morpholin **51** 7 %, 4-(2-Propylhexyl)-morpholin **52** 4 %

Aufgrund der Abtrennbarkeit des Reaktionswassers von der Katalysatorphase im Falle der Verwendung von 3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **6a**, soll in weiteren Umsetzungen zur Hydroaminomethylierung vor allem das Hexafluorophosphat als Gegenion verwendet werden.

3.2.3 Umsetzung weiterer Olefine mit Morpholin

Neben 1-Octen **7a** als Olefin sollen nun auch weitere Olefine mit Morpholin **8** als Modellamin umgesetzt werden. Insbesondere die Umsetzung von längerkettigen, aromatisch substituierten (wie z.B. Styrol) und Diolefinen mit sekundären Aminen soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Als erstes wird daher 1-Dodecen **7d** mit Morpholin **8** unter den bewährten Reaktionsbedingungen in 3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **6a** als Katalysatorphase umgesetzt, um zu klären ob die Löslichkeit von langkettigen und damit entsprechend unpolaren Olefinen ausreichend ist, um Nebenreaktionen oder langsame

Reaktionsgeschwindigkeiten zu vermeiden (Abb. 29). Man erhält die resultierenden 4-Tridecylmorpholine **10d/11d** in einer Ausbeute von 90 % mit einem *n/iso*-Verhältnis von 1:1 (Versuch 47). Auch bei der Verwendung von 1-Dodecen als Olefin werden die entsprechenden *iso'*-, *iso''*-Isomere gebildet (51 % 4-Tridecylmorpholin **10d**, 38 % 4-(2-Methyldodecyl)-morpholin **11d**, 6 % 4-(2-Ethylundecyl)-morpholin **53** und 3 % 4-(2-Propyldecyl)-morpholin **54**).

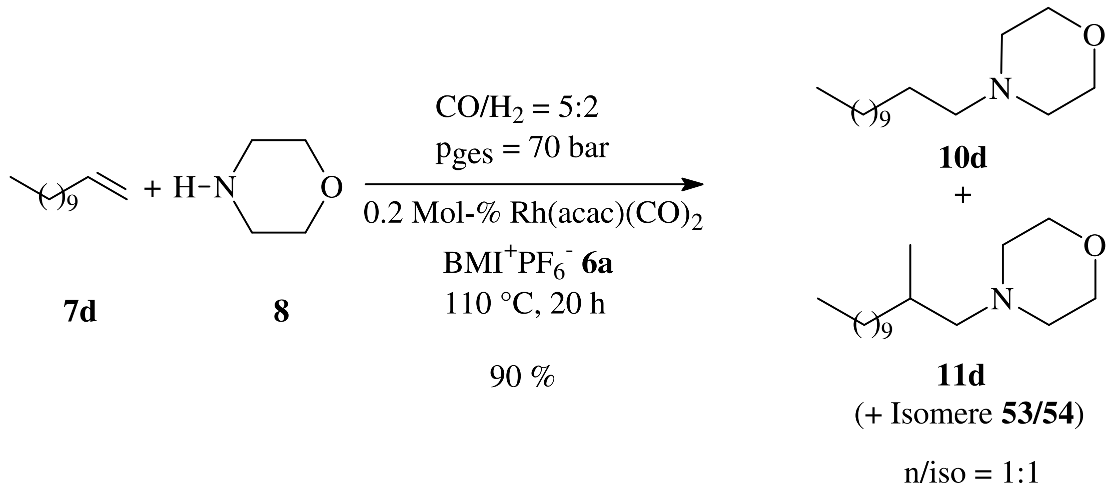


*Abb. 29: Umsetzung von 1-Dodecen **7d** mit Morpholin **8***

Wird Styrol **7e** mit Morpholin **8** unter den gleichen Bedingungen umgesetzt (Versuch 48), so resultieren in 72 %-iger Ausbeute die beiden Isomeren 4-(3-Phenylpropyl)-morpholin **10e** und 4-(2-Phenylpropyl)-morpholin **11e** im Verhältnis 1:4.6 (Abb. 30).

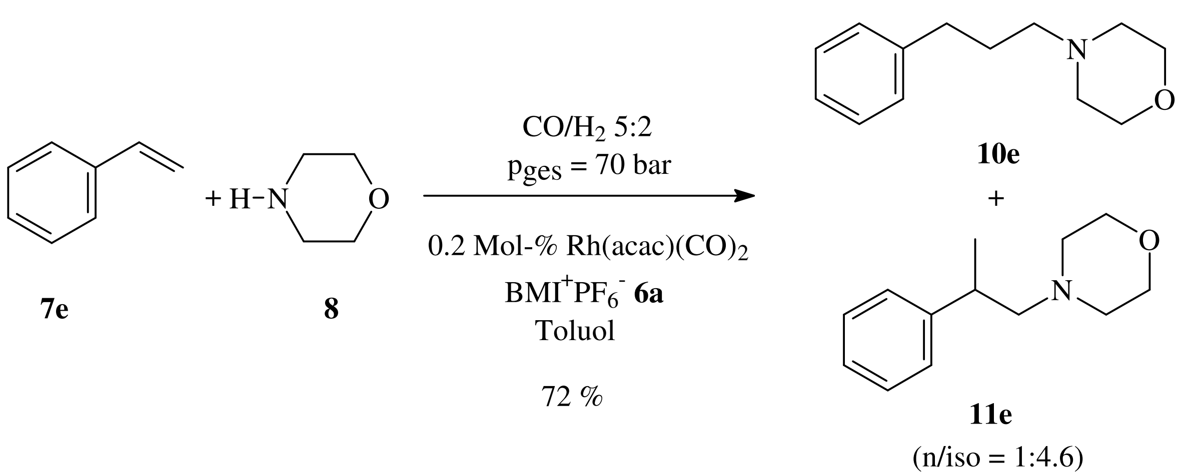
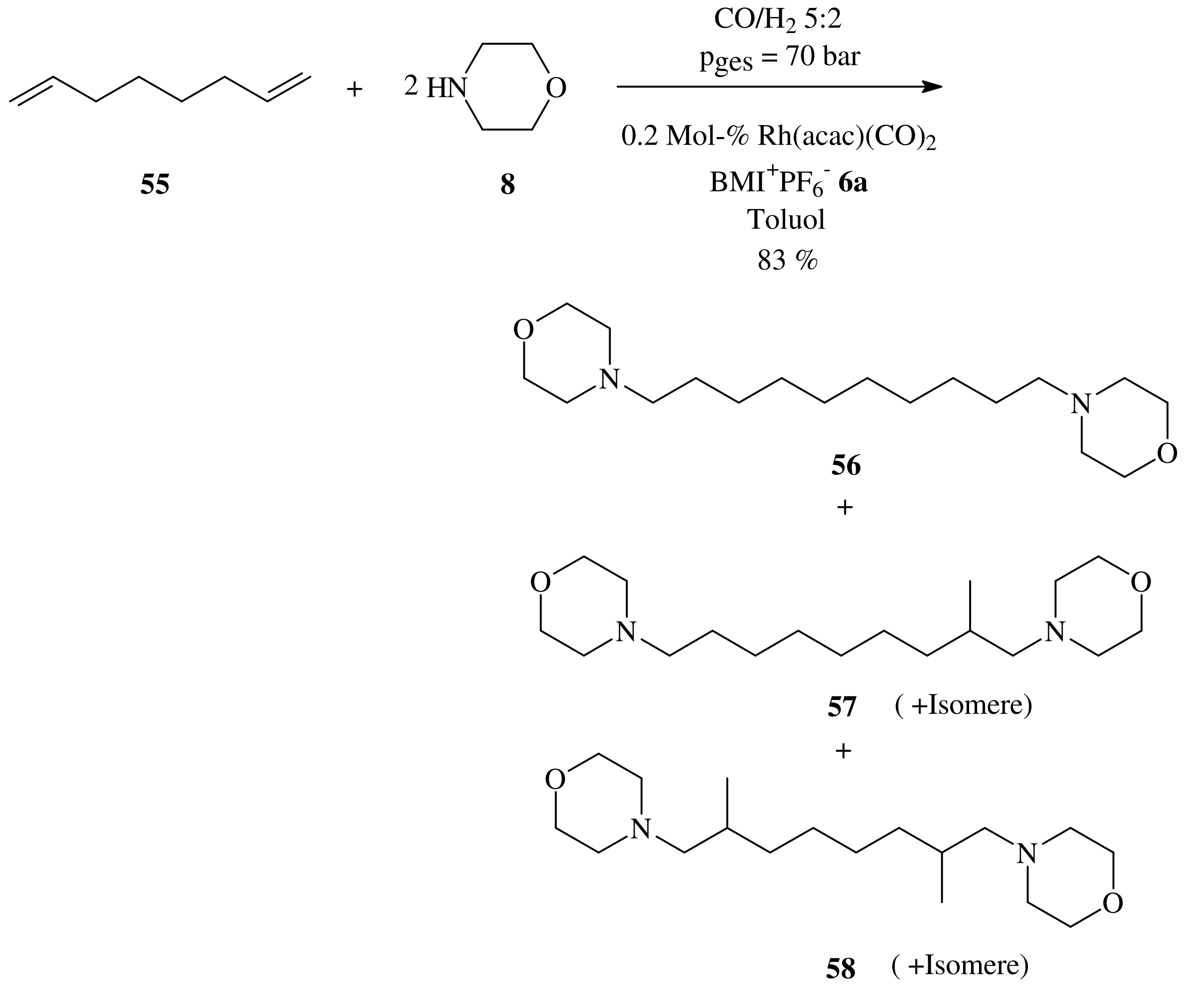


Abb. 30: Umsetzung von Styrol mit Morpholin

Zuletzt soll als α,ω-Diolefin 1,7-Octadien **55** mit zwei Äquivalenten Morpholin **8** im Sinne einer Bis-Hydroaminomethylierung[38b] im Zweiphasensystem umgesetzt werden (Abb. 31). Dabei resultieren in einer Gesamtausbeute von 83 % die drei Isomere 1,10-Dimorpholinodecan **56**, 1,9-Dimorpholino-2-methylnonan **57** und 1,8-Dimorpholino-2,7-dimethyloctan **58** im Verhältnis 31:46:18 (Versuch 49). Die den zuvor beobachteten *iso'*- und *iso''*-Isomeren entsprechenden Verbindungen werden auch hier in Spuren beobachtet.



(*n,n*/*n,iso*/*iso,iso* = 31 : 46 : 18)

Abb. 31: Umsetzung von 1,7-Octadien mit zwei Äquivalenten Morpholin

3.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Umsetzung von Olefinen mit Morpholin

Die Umsetzung von Olefinen in einer Hydroaminomethylierung mit sekundären Aminen im Lösungsmittelsystem Toluol/Imidazoliumsalz ist problemlos möglich. Dabei können sowohl kurz- als auch langkettige oder aromatisch substituierte Olefine eingesetzt werden. Als sekundäres Amin wurde in den Versuchen zwar nur Morpholin **8** eingesetzt, in anderen Arbeiten des Arbeitskreises Eilbracht konnte aber die Übertragbarkeit auf eine Vielzahl anderer Amine gezeigt werden.[38, 98, 100, 111, 112, 133, 134, 135, 140] Es kann also davon ausgegangen werden, daß entsprechende Umsetzungen in Imidazoliumsalzen ebenfalls möglich sind. Die katalysator-tragende Ionic Liquid-Phase kann dabei in weiteren Reaktionen wiederverwendet werden. Ein Aktivitätsverlust des Katalysators wird nicht beobachtet. Die Umsetzungen zeigen weiterhin, daß die Hydroaminomethylierung mit wesentlich geringeren Katalysatormengen durchgeführt werden kann, als sie bisher bei homogenen Umsetzungen üblich waren. Ob die Umsetzung von Olefinen mit primären Aminen ebenso problemlos möglich ist, sollen die Untersuchungen des nächsten Kapitels zeigen.

3.3 Darstellung sekundärer Amine im Zweiphasensystem BMIX/Toluol

Nachdem die Umsetzung von Olefinen mit sekundären Aminen im Zweiphasensystem Toluol/BMIX problemlos möglich ist, soll im weitern untersucht werden, ob auch eine Umsetzung von Olefinen mit primären Aminen durchführbar ist. Dazu soll zunächst 1-Octen **7a** mit Cyclohexylamin **26** unter den Reaktionsbedingungen aus den vorherigen Versuchen umgesetzt werden (Abb. 32). Wie jedoch schon bei den entsprechenden Umsetzungen im Lösungsmittelsystem Toluol/Triethylenglykol, werden als Hauptprodukt die Imine **27** und **28** gebildet (Versuch 50).

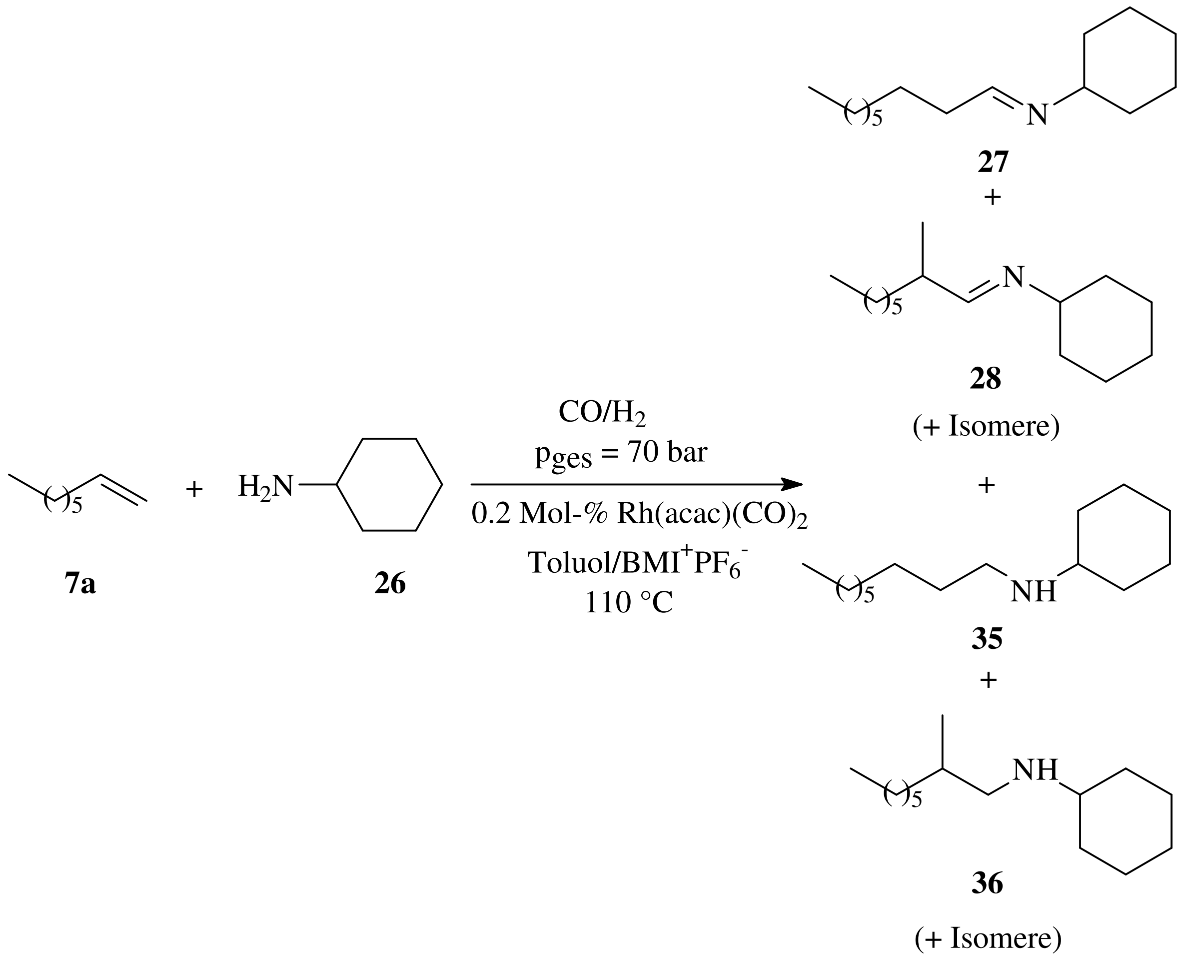


*Abb. 32: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Cyclohexylamin **26***

Ändert man das CO/H_2-Verhältnis auf 2:5 (Versuch 51), so steigt der Anteil an sekundären Aminen **35/36** von 16 auf 27 % während die Anteile für die Imine **27/28** auf 58 % und die für die höhersiedenden Anteile auf 14 % sinken (Tabelle 10). Die Verlängerung der Reaktionszeit auf 60 h (Versuch 52) erhöht den sekundären Aminanteil **35/36** zwar auf 72 %, jedoch können immer noch 10 % der isomeren Imine **27/28** und 13 % der unerwünschten Höhersieder nachgewiesen werden.

Als möglicher Ausweg bietet sich auch hier wieder die Verwendung von Iridium als Kokatalysator an. Fügt man zu der Umsetzung von 1-Octen **7a** und Cyclohexylamin **26** 1 Mol-% $[Ir(cod)Cl]_2$ **59** hinzu (Versuch 53) so erhält man die gewünschten sekundären Amine **35/36** in einem Anteil von 90 %. Die unerwünschten Imine **27/28** und höhersiedenden Anteile werden nur in Spuren gebildet. Auch mit einer Iridiumkatalysatormenge von 0.2 Mol-% (analog zur Rhodiumkatalysatormenge) ist die Reaktion unter beinahe identischen Anteilen durchführbar (Versuch 54).

*Tabelle 10: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Cyclohexylamin **26** unter Variation der Versuchsbedingungen.*

Versuch	p (CO/H_2)	T [°C]	t [h]	Cokat.	Amine[a)] **35/36**	Imine[a)] **27/28**	Höhersieder[a)]
50	5/2	110	20	-	16	63	21
51	2/5	110	20	-	27	58	14
52	2/5	110	60	-	72	10	13
53	2/5	110	40	1.0 Mol-% [Ir]	90	2	2
54	2/5	110	40	0.2 Mol-% [Ir]	95	Spuren	3

[a)] GC-Anteile

3.3.1 Versuche zur Rezyklisierung

Nachdem am Beispiel der Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Cyclohexylamin **26** die prinzipielle Durchführbarkeit einer Hydroaminomethylierung von Olefinen mit primären Aminen mithilfe des Katalysatorsystems Rhodium/Iridium im Zweiphasensystem Toluol/BMIX aufgezeigt werden konnte, soll im weiteren auch die Wiederverwertbarkeit des Katalysatorsystems untersucht werden. Als Olefin soll wieder 1-Octen **7a** und als primäres Amin Benzylamin **43** verwendet werden (Abb. 33). Neben der Recyclisierung sollen in den Zyklen auch die

Ansatzgrößen und Reaktionszeiten variiert werden um die Grenzen der Reaktion auszuloten (Tabelle 11).

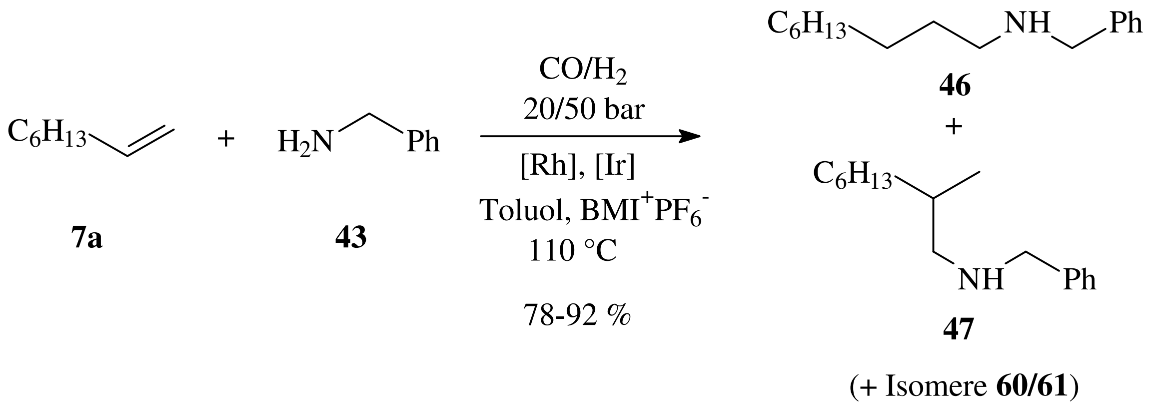


*Abb. 33: Umsetzung von 1-Octen **7a** und Benzylamin **26***

Tabelle 11: Recyclingversuche des Rhodium/Iridiumkatalysatorsystems

Versuch	n [mmol]	t [h]	Ausbeute [%]	sek. Amine[a)] **46/47** (*n/iso*)	Höhersieder[a)]	TON (TOF)[b)]
55	15	66	85	92 (0.82:1)[c)]	8	425 (6.4)
56	30	66	98	92 (0.76:1)	8	980 (14.8)
57	15	16	99	92 (0.84:1)	8	495 (30.8)
58	30	16	100	92 (0.81:1)	8	1000 (62.5)

a) GC-Anteile

b) TON = mmol Produkte/mmol Katalysator; TOF = TON/t [h^{-1}]

c) typische Produktverteilung: 2-Propylhexyl-benzyl-amin **61**: 4 %, 2-Ethylheptyl-benzyl-amin **60**: 9 %, 2-Methyloctyl-benzyl-amin **47**: 38 %, Nonyl-benzyl-amin **46**: 39 %

Im ersten Zyklus werden bei einer Katalysatorkonzentration von jeweils 0.2 Mol-% 15 mmol Edukte unter den zu den vorherigen Versuchen anlogen Bedingungen umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 66 h kann in 85 %-iger Ausbeute ein Gemisch aus 92 % isomeren Benzylaminen **46/47** (*n/iso* = 0.8:1) und 8 % höhersiedenden Anteilen isoliert werden (Versuch 55). Erhöht man im zweiten Zyklus die Eduktmenge auf 30 mmol so erhält man ein Gemisch in einer zum ersten Zyklus analogen Zusammensetzung. Allerdings steigt die Ausbeute auf 98 % (Versuch 56). Wird bei einer Eduktmenge von 15 mmol im dritten Zyklus die Reaktionszeit auf 16 h verringert, so wird in 99 %-iger Ausbeute ein zu den vorherigen Zyklen analog zusammengesetztes Gemisch gebildet (Versuch 57). Wird die Eduktmenge im letzten Zyklus auf 30 mmol erhöht, so erhält man nach 16 h Reaktionszeit das Gemisch in quantitativer Ausbeute (Versuch 58). Die Turn-over-frequency steigt bei dem letzten Versuch bis auf einen Wert von 62.5 h^{-1}. Der Wert der Turn-over-frequency ist nur als Richtwert zu betrachten, da nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, daß die 16 stündige Reaktionszeit wirklich benötigt wird. Weiterhin könnte durch die Verwendung von Rührwerken, die eine bessere Durchmischung der beteiligten Reaktionsphasen gewährleisten (z.B. Gaseintragsrührer) eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden. Bei den höhersiedenden Anteilen handelt es sich vermutlich um die aus der Rhodiumacylspezies **63** durch Substitution des Rhodiumkomplexes durch das Amin gebildete Nonylcarbonsäurebenzylamide **64** (Abb. 34). Diese Reaktion steht in Konkurrenz zu der eigentlich gewünschten Hydrogenolyse der Rhodiumacylspezies **63**. Diese Vermutung begründet sich allerdings alleine auf ein GC-MS, welches die entsprechende Molekülmasse liefert.

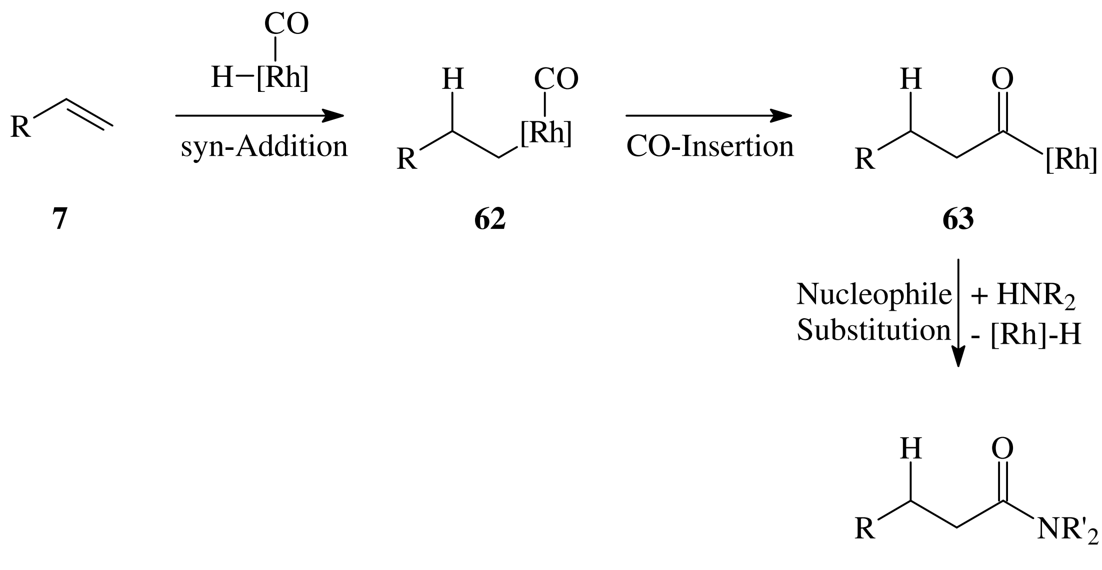


Abb. 34: Bildung der Carbonsäureamide ***64***

Auch im Falle der Umsetzung von Olefinen mit primären Aminen im Zweiphasensystem Toluol/BMIX ist also die Wiederverwendung des Katalysatorsystems Rhodium/Iridium gewährleistet.

3.3.2 Weitere Umsetzungen von Olefinen mit primären Aminen

Im weiteren soll nun anhand von Benzylamin **43** als Modellamin untersucht werden, ob sich auch eine Reihe von anderen Olefinen mit primären Aminen im Zweiphasensystem Toluol/BMIX mit Hilfe des Katalysatorsystems Rhodium/Iridium zu sekundären Aminen umsetzen lassen.

Als erstes weiteres Olefin soll α-Methylstyrol **7f** als ein Vertreter aus der Klasse der vinylisch substituierten Aromaten mit Benzylamin **43** umgesetzt werden (Abb. 35). Nach einer Reaktionszeit von 66 h unter Standartbedingungen kann das gewünschte 3-Phenylbutyl-benzyl-amin **65** nur in einer Ausbeute von 11 % isoliert werden (Versuch 59). Die geringe isolierte Ausbeute ist vermutlich durch die langsam verlaufende Hydroformylierung des Eduktes erklärbar: Durch die zweifache Substitution der Doppelbindung wird die für Styrolderivate ungünstigere β-Position hydroformyliert.

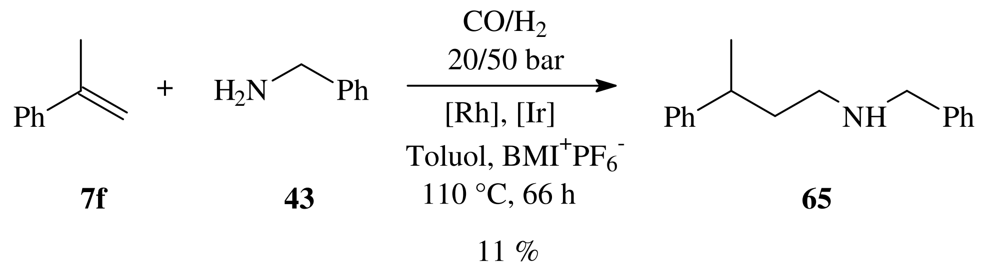


*Abb. 35: Umsetzung von α-Methylstyrol **7f** mit Benzylamin **43***

Verwendet man als Olefin Cyclohexen **7g** (Abb. 36), so erhält man aus der Hydroaminomethylierung mit Benzylamin **43** das entsprechende Benzylcyclohexylmethylamin **66** in einer Ausbeute von 61 % (Versuch 60).

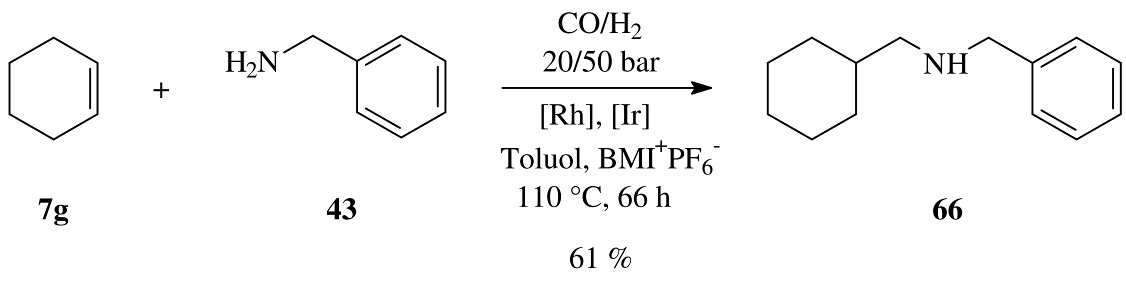


*Abb. 36: Umsetzung von Cyclohexen **7g** mit Benzylamin **43***

Als letztes soll 1,7-Octadien **67** als ein Vertreter der α,ω-Diolefine verwendet werden (Abb. 37). Hier ist insbesondere die Fragestellung interessant, ob eine selektive Bis-Hydroaminomethylierung zu Dibenzylaminodecanen **68** durchführbar ist, oder ob eine weitere Alkylierung der Stickstoffatome zu einer oligomeren oder polymeren Verbindung **69** eintritt. Wird die Umsetzung mit einem relativ großen Ansatz durchgeführt (Versuch 61), so erhält man ein Produktgemisch, die mit den am Institut zur Verfügung stehenden Mitteln nicht genau charakterisiert werden kann. Ein IR-Spektrum des Produktgemisches zeigt keine N-H-Schwingungen, was darauf schließen läßt, daß Oligoamine oder Polyamine **69** entstanden sind. Führt man den Versuch bei hoher Verdünnung der Edukte durch (Versuch 62), so erhält man ein Gemisch, die ebenfalls nicht die gewünschten isomeren Dibenzylaminodecane **68** enthält. Auch in diesem Fall muß die Bildung von Oligoaminen **69** angenommen werden.

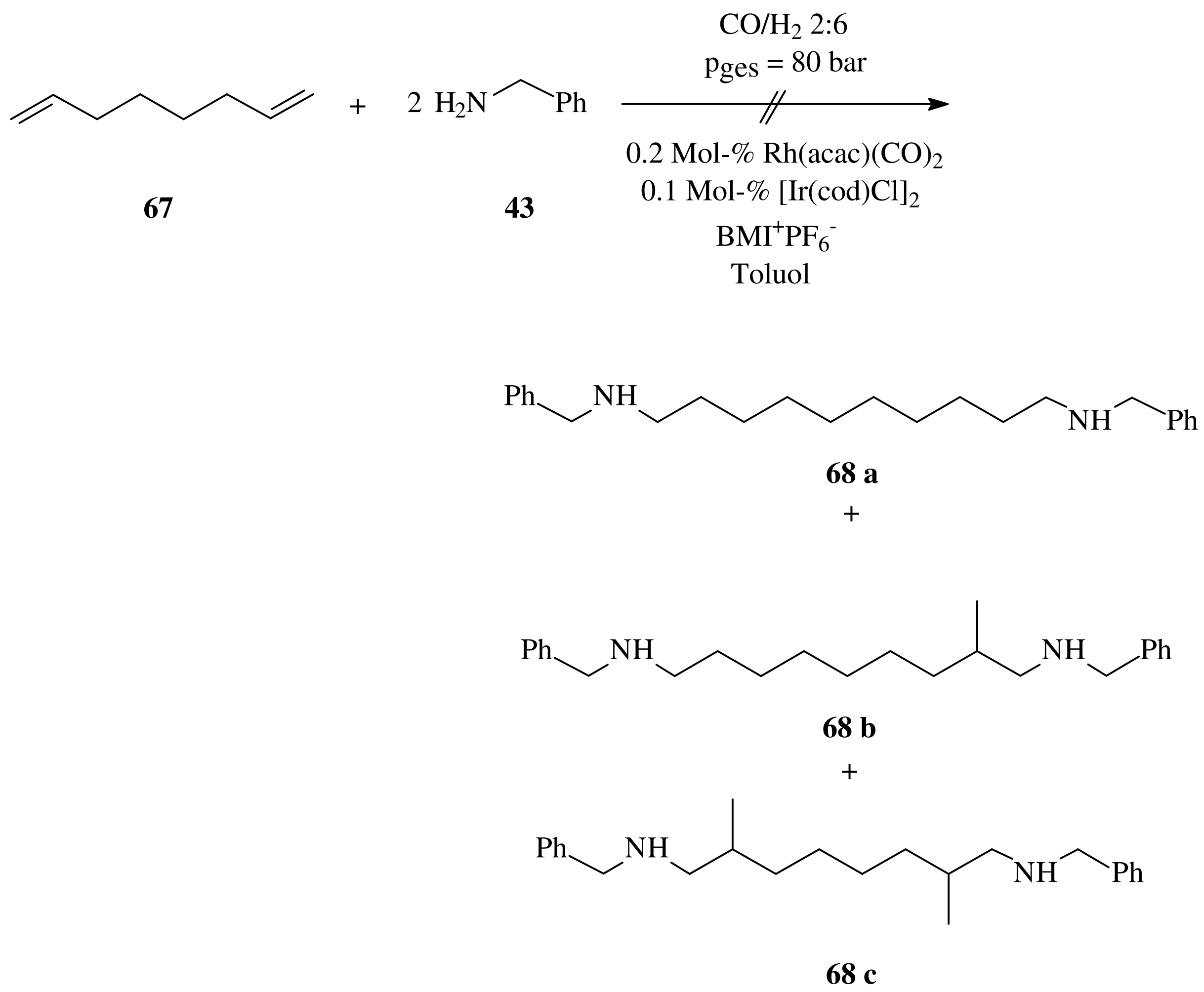


*Abb. 37: Umsetzung von 1,7-Octadien **67** und zwei Äquivalenten Benzylamin **43***

Die Bildung oligomerer Produkte **69** läßt sich vermutlich durch folgenden mehrstufigen Prozeß erklären (Abb. 38): Zunächst wird eine der beiden Doppelbindungen hydroaminomethyliert (r_1). Dabei entsteht das ungesättigte 9-Benzylaminononen **70**. Dieses wird im nächsten Schritt zu 9-Benzylaminodecanal **71** hydroformyliert (r_2). Dieses difunktionalisierte System kann jetzt intermolekular in einer reduktiven Aminierung zum Diamin **72** abreagieren (r_3). Wird Reaktionsschritt r_3 entsprechend häufig wiederholt so resultieren Oligoamine **69** der allgemeinen Summenformel $(C_{10}H_{20}N(CH_2C_6H_5))_n$.

Eine intramolekulare Reaktion von 9-Benzylaminodecanal **71** zum benzylsubstituierten Cycloazaundecan **73** (r_4) wäre prinzipiell auch denkbar. Das entsprechende Azaundecan **73** konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Die Ringgröße von 11 Atomen stellt allerdings auch eine relativ ungünstige Größe für die Ringbildung dar. Daher handelt es sich bei dem isolierten Reaktionsprodukt vermutlich um Oligoamine **69**.

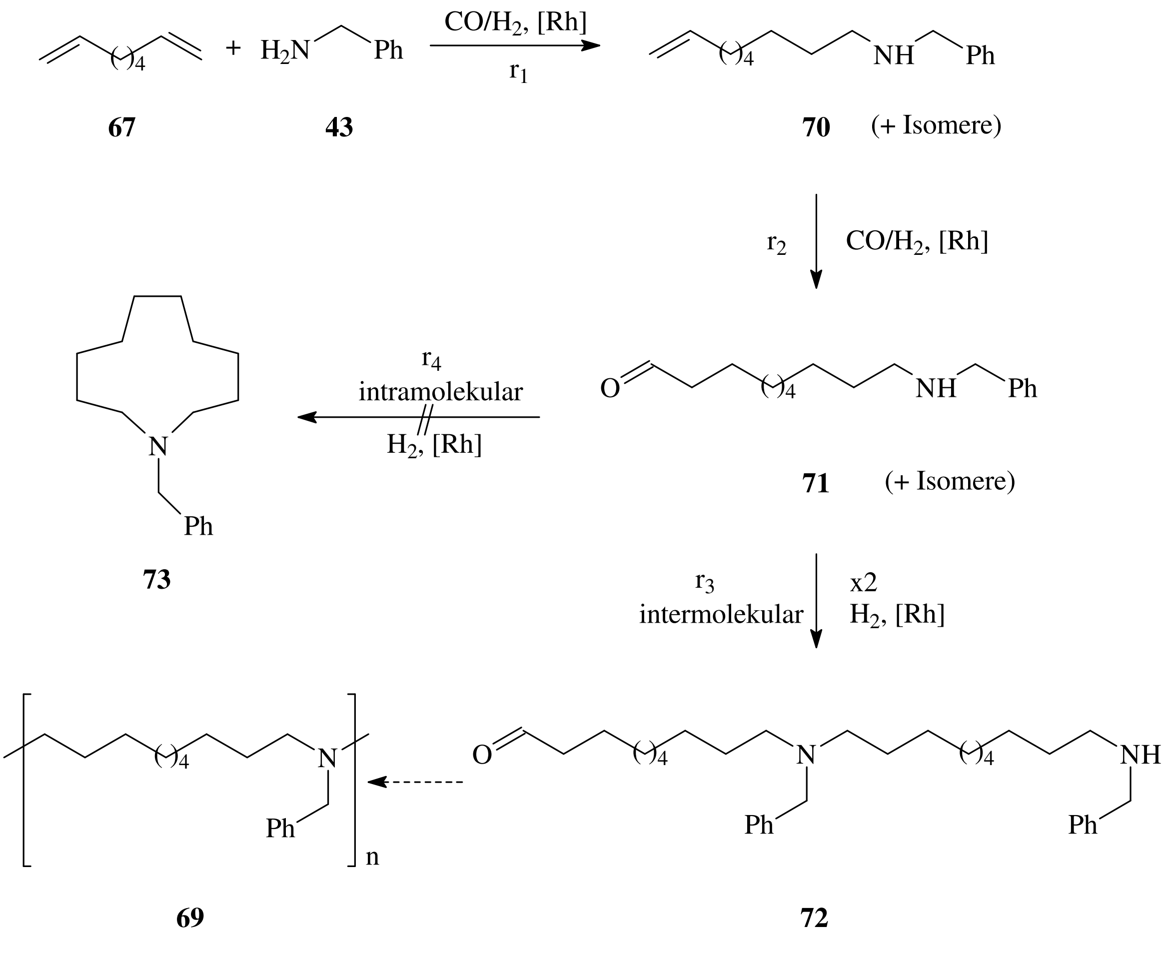
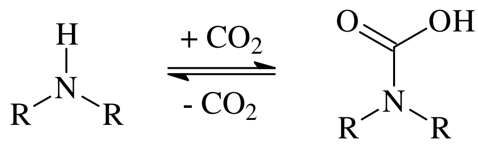


*Abb. 38: Möglicher Mechanismus zur Bildung von Oligoaminen **69***

Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis zeigen, daß auch bei einphasiger Reaktionsführung wahrscheinlich die gleichen Reaktionsprodukte gebildet werden.[100] Um die unerwünschte Bildung dieser Produkte zu unterdrücken, könnte die Verwendung von überkritischem Kohlendioxid erwägt werden. Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen in überkritischen Lösungsmitteln werden schon seit längerer Zeit untersucht.[101-107] So sind z.B. rhodiumkatalysierte Hydroformylierungen im Arbeitskreis Leitner in überkritischem Kohlendioxid ($p_{krit.}$ = 72.8 bar, $T_{krit.}$ = 31.1 °C) durchgeführt worden.[108, 109] Ein besonderer Vorteil bei der Verwendung von überkritischem Kohlendioxid ist, daß Amine unter diesen Bedingungen als Carbaminsäuren vorliegen.[110] Unter Normalbedingungen liegt das in Abb. 39 wiedergegebene Gleichgewicht auf der Aminseite. Je höher jedoch der Kohlendioxiddruck wird, desto mehr liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Carbaminsäure **75**. Das Kohlendioxid übernimmt somit die Rolle einer reversiblen Schutzgruppe, was sich auf die Selektivität der Hydroaminomethylierung in überkritischem Kohlendioxid auswirken kann.[111, 112]



74 **75**

*Abb. 39: Gleichgewicht zwischen Amin **74** und Carbaminsäure **75***

Durch die Bildung der entsprechenden Carbaminsäuren **75** könnten die sekundären Aminfunktionen der Zwischenprodukte der Reaktion von 1,7-Octadien **67** mit Benzylamin **43** gegen Weiterreaktion geschützt werden. Entsprechende Versuche werden zur Zeit in der Arbeitsgruppe Leitner in Mühlheim durchgeführt. Die Ergebnisse sollen allerdings nicht Gegenstand dieser Arbeit sein.

3.3.3 Zusammenfassung der Umsetzungen von Olefinen mit primären Aminen im Zweiphasensystem Toluol/BMIPF$_6$

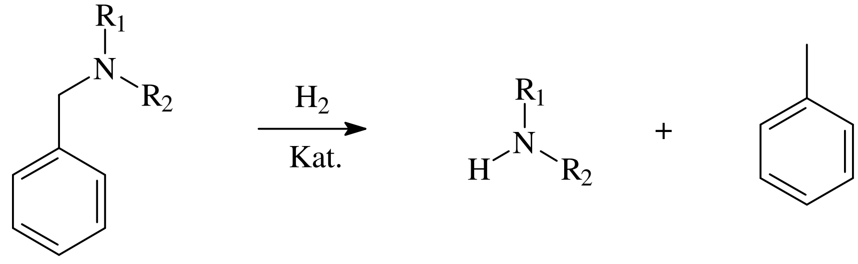
Mit Hilfe des Katalysatorsystems Rhodium/Iridium können im Zweiphasensystem Toluol/Imidazoliumsalz auch Hydroaminomethylierungen von Olefinen mit primären Aminen durchgeführt werden. Die Verwendung von Rhodium allein als Katalysatormetall wie bei der homogenen Durchführung ist allerdings nicht möglich, sondern führt zu Gemischen aus Iminen und den gewünschten sekundären Aminen. Die Ionic Liquid als katalysatortragende Phase kann ohne Aktivitätsverlust wiederverwendet werden. Wie bei der Umsetzung von Olefinen mit sekundären Aminen kann eine Vielzahl von Alkenen und primären Aminen eingesetzt werden. Eine selektive Bis-Hydroaminomethylierung von 1,7-Octadien **67** zum zweifach hydroaminomethylierten Produkt gelingt nicht. Statt dessen wird wahrscheinlich ein Oligoamin erhalten. Dieses Ergebnis steht allerdings nicht im Gegensatz zu der entsprechenden Reaktionsführung im homogenen einphasigen System.[113]

Durch die Wiederverwertbarkeit des Katalysatorsystems Rhodium/Iridium im Lösungsmittel Imidazoliumsalz können mit relativ geringen Mengen an teuren Edelmetallkatalysator-komplexen preiswert große Mengen an Produkten hergestellt werden. Mit den in den letzten beiden Abschnitten vorgestellten Verfahren lassen sich prinzipiell alle bisher homogen durchgeführten Hydroaminomethylierungen auch zweiphasig unter Rezyklisierung der Katalysatoren durchführen. Dies sollte auch das Interesse der Industrie an dieser vielseitigen übergangsmetallkatalysierten Darstellungsmethode für substituierte Amine erhöhen.

3.4 Darstellung von primären Aminen durch reduktive Debenzylierung von Alkylbenzylaminen

Die Darstellung von primären Aminen durch Umsetzung von Olefinen mit Ammoniak in einer Hydroaminomethylierung ist ein größtenteils ungelöstes Problem. Bis auf die von **Beller**[71] entwickelte Methode (s.o.), die allerdings aufgrund der zwingenden Wasserlöslichkeit der eingesetzten Olefine auf kurzkettige Olefine beschränkt ist, ist in der Literatur nur noch eine Arbeit von **Knifton et al.**[114, 115] über Hydroaminomethylierungsreaktionen zu primären Aminen bekannt. Die Problematik einer direkten Darstellung von primären Aminen durch Hydroaminomethylierung aus Olefinen und Ammoniak ist Gegenstand eines späteren Kapitels.

Ein alternativer Zugang zu primären Aminen ist jedoch aus den im vorherigen Abschnitt dargestellten Alkylbenzylaminen möglich. Die an das Amin **76** gebundene Benzylgruppe kann durch reduktive Debenzylierung abgespalten werden (Abb. 40). Diese Reaktion stellt eine in der Literatur häufig genutzte Schutzgruppentechnik für Aminfunktionen dar.[116] Eine Debenzylierung ist dabei sowohl an tertiären Aminen als auch an sekundären Aminen durchführbar.[117] Als Katalysatoren werden heterogene Edelmetalle (zumeist Palladium) bzw. deren Verbindungen auf anorganischen Trägermaterialien verwendet. Üblich sind z.B. Palladium[118], Palladiumhydroxid[117] oder Palladiumchlorid[119] jeweils auf Kohle als Trägermaterial. Die Reaktion kann zumeist in einer Wasserstoffatmosphäre bei Normaldruck durchgeführt werden. Als einziges Nebenprodukt entsteht Toluol, und der Katalysator kann durch einfache Filtration zurückgewonnen werden.



76 **77**

R_1 = Alkyl, etc.
R_2 = H, Alkyl, etc.

Abb. 40: Reduktive Debenzylierung von Alkylbenzylaminen ***76***

Die Bedingungen der reduktiven Debenzylierung sollen nun zunächst für die Hydrierung der im vorherigen Kapitel in großen Mengen dargestellten isomeren Benzylnonylamine **46/47** optimiert werden. Als Hydrierkatalysator wird Palladium auf Kohle und als Lösungsmittel zunächst salzsaures Ethanol verwendet (Versuch 63). Man erhält unter diesen Reaktionsbedingungen jedoch quantitativ die Edukte zurück (Abb. 41). Bei der Verwendung von neutralem Ethanol als Lösungsmittel können die isomeren Nonylamine **78/79** in einer Ausbeute von 84 % isoliert werden (Versuch 64).

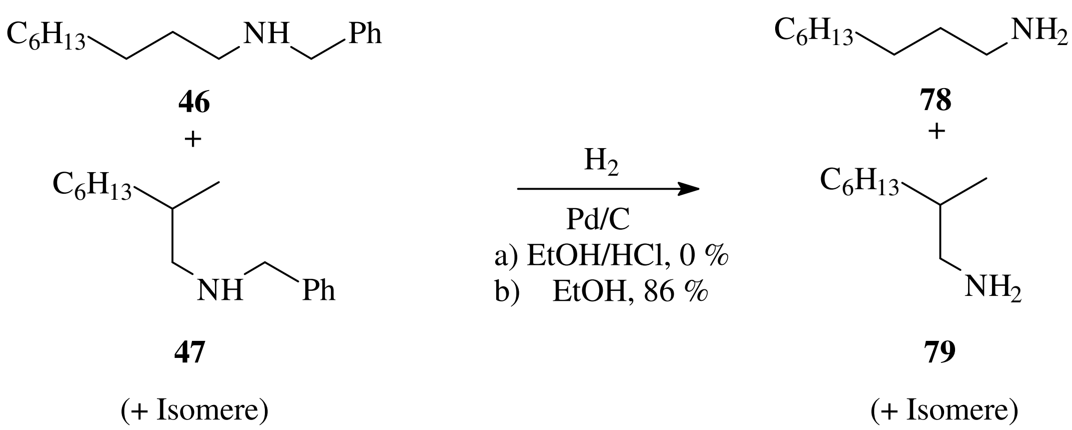


*Abb. 41: Darstellung von isomeren Nonylaminen **78/79** durch reduktive Debenzylierung*

Eine reduktive Debenzylierung von reinem Benzylnonylamin **46** ist unter den gleichen Reaktionsbedingungen (Abb. 42), wie nicht anders zu erwarten, in einer Ausbeute von 86 % möglich (Versuch 65).

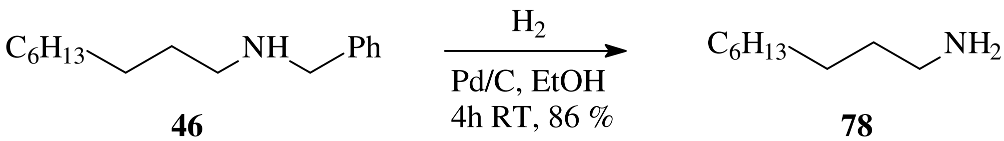


*Abb. 42: Reduktive Debenzylierung von Benzylnonylamin **46** zu Nonylamin **78***

Eine Debenzylierung von 2-Methyloctyl-benzyl-amin **47** (Abb. 43) ist ebenfalls in einer Ausbeute von 86 % durchführbar (Versuch 66).

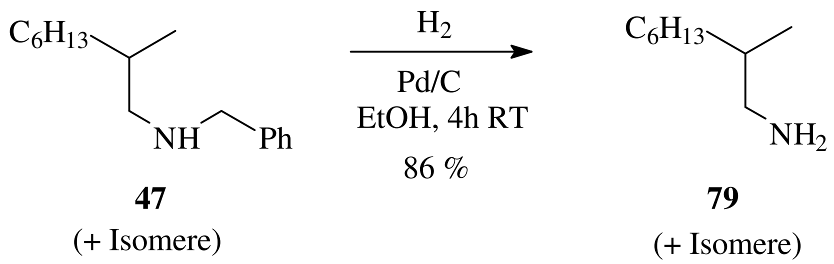


*Abb. 43: Reduktive Debenzylierung von 2-Methyloctyl-benzyl-amin **47** zu 2-Methyloctyl-amin **79***

Neben den schon verwendeten isomeren Nonylbenzylaminen **46/47** sollen auch die anderen im vorherigen Kapitel dargestellten Alkylbenzylamine debenzyliert werden. Zunächst soll das 3-Phenylbutyl-benzyl-amin **65** eingesetzt werden (Abb. 44). Auch dieses sekundäre Amin kann in einer guten Ausbeute von 82 % debenzyliert werden (Versuch 67).

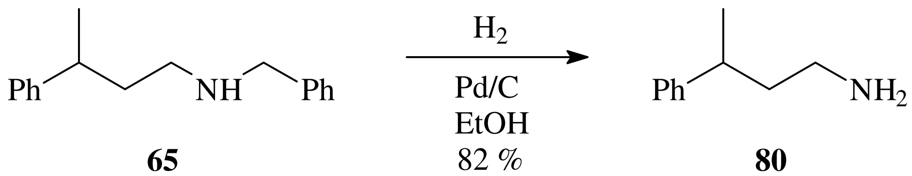


Abb. 44: Reduktive Debenzylierung von 3-Phenylbutyl-benzyl-amin zu 3-Phenylbutylamin

Benzyl-cyclohexylmethyl-amin **66** läßt sich unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen (Abb. 45) in einer Ausbeute von 64 % debenzylieren (Versuch 68).

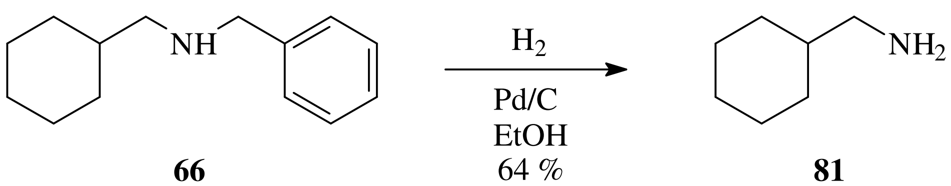


*Abb. 45: Reduktive Debenzylierung von Benzyl-cyclohexylmethyl-amin **66** zu Cyclohexylmethylamin **81***

Durch reduktive Debenzylierung von Alkylbenzylaminen in ethanolischer Lösung mit Palladium auf Kohle als Katalysator lassen sich also eine ganze Reihe von primären Aminen generieren.
Eine Darstellung von primären Aminen durch Hydroaminomethylierung kann also über den Umweg der Umsetzung von Olefinen mit Benzylamin **43** zu Alkylbenzylaminen und anschließende reduktive Debenzylierung erfolgen. Dieses zweistufige Verfahren stellt somit ein sowohl ökonomisch als auch ökologisch interessantes Verfahren dar: Da in beiden Teilschritten die Wiederverwendung des Katalysators gewährleistet ist (für die Hydroaminomethylierung bei Verwendung der Ionic Liquids als Katalysatorphase), können die Kosten für die teuren Edelmetallkatalysatoren minimiert werden. Da das bei der Debenzylierung als Nebenprodukt entstehende Toluol als Lösungsmittel in der ersten Stufe eingesetzt werden kann, entstehen keine unnötigen Koppelprodukte. Nachteilig ist natürlich die zweistufige Verfahrensweise und der Einsatz des Benzylamins **43** als "Ammoniakersatz". Vorteilhaft an diesem zweistufigen Verfahren ist die große Variationsbreite an einsetzbaren Olefinen und damit auch der erhältlichen primären Amine, da man bei der Wahl der Edukte nicht wie in dem von **Beller et al.**[71] entwickelten Verfahren auf niedermolekulare Alkene beschränkt ist. Diese zweistufige Methodik zur Darstellung von primären Aminen unter vollständiger Wiederverwertbarkeit der eingesetzten Edelmetallkatalysatoren trägt damit weiter zur Vielseitigkeit der Hydroaminomethylierungsreaktion bei.

3.5 Umsetzung von Olefinen mit Ammoniak

Nachdem im vorherigen Abschnitt eine zweistufe Methode vorgestellt wurde um primäre Amine darzustellen, soll nun versucht werden, eine direkte Hydroaminomethylierung von Olefinen mit Ammoniak zu erreichen. Die erste Arbeit in der bei einer Hydroaminomethylierung von Ethylen mit Ammoniak Spuren von primären Propylaminen nachgewiesen wurden, ist von **Larsen**[16] 1950 durchgeführt worden. Unter extremen Reaktionsbedingungen (T = 170-262 °C, p_{ges} = 470-755 bar) wurde unter Cobaltkatalyse als Hauptprodukt der Reaktion Di-n-propylamin in einer maximalen Ausbeute von 41 % isoliert. Weitere Arbeiten von **Knifton et al.**[114, 115] zeigten bei der Reaktion von 1-Hexen und Ammoniak unter Hydroformylierungsbedingungen mit einem Cobalt-Phosphinkatalysator die Bildung der gewünschten primären Heptylamine in bis zu 32 %-iger Ausbeute. Zusätzlich zu den Heptylaminen konnten noch bis zu 23 % Tetradecylamine nachgewiesen werden, die über die Bildung von basenkatalysierten Aldolkondensationsprodukten generiert wurden. Erst in neuester Zeit gelang **Beller et al.**[71] unter Verwendung eines Rhodium/Iridium/Phosphin-Katalysatorsystems die selektivere Bildung von primären Aminen aus Ammoniakwasser und Olefinen. Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch die Beschränkung auf kurzkettige Olefine, da Wasser als katalysatortragendes Lösungsmittel verwendet wird.

Es stellt sich die Frage, warum bei der Hydroaminomethylierung von Olefinen mit Ammoniak zumeist die Bildung von sekundären Aminen bevorzugt stattfindet. Diese Frage kann am einfachsten anhand der verschiedenen möglichen Reaktionsschritte während der Umsetzung beantwortet werden (Abb. 46). Der erste Schritt der ablaufenden Reaktionen ist sicherlich die Hydroformylierung des Olefins **7** zum entsprechenden Aldehyd **82** (r_1). Um die Bildung von primären Aminen **84** zu erklären, muß der Aldehyd **82** mit Ammoniak zum Imin **83** kondensieren (r_2) und anschließend muß dieses zum Amin **84** hydriert werden (r_3). Reaktionsschritte r_2 und r_3 zusammen entsprechenen einer klassischen reduktiven Aminierung.

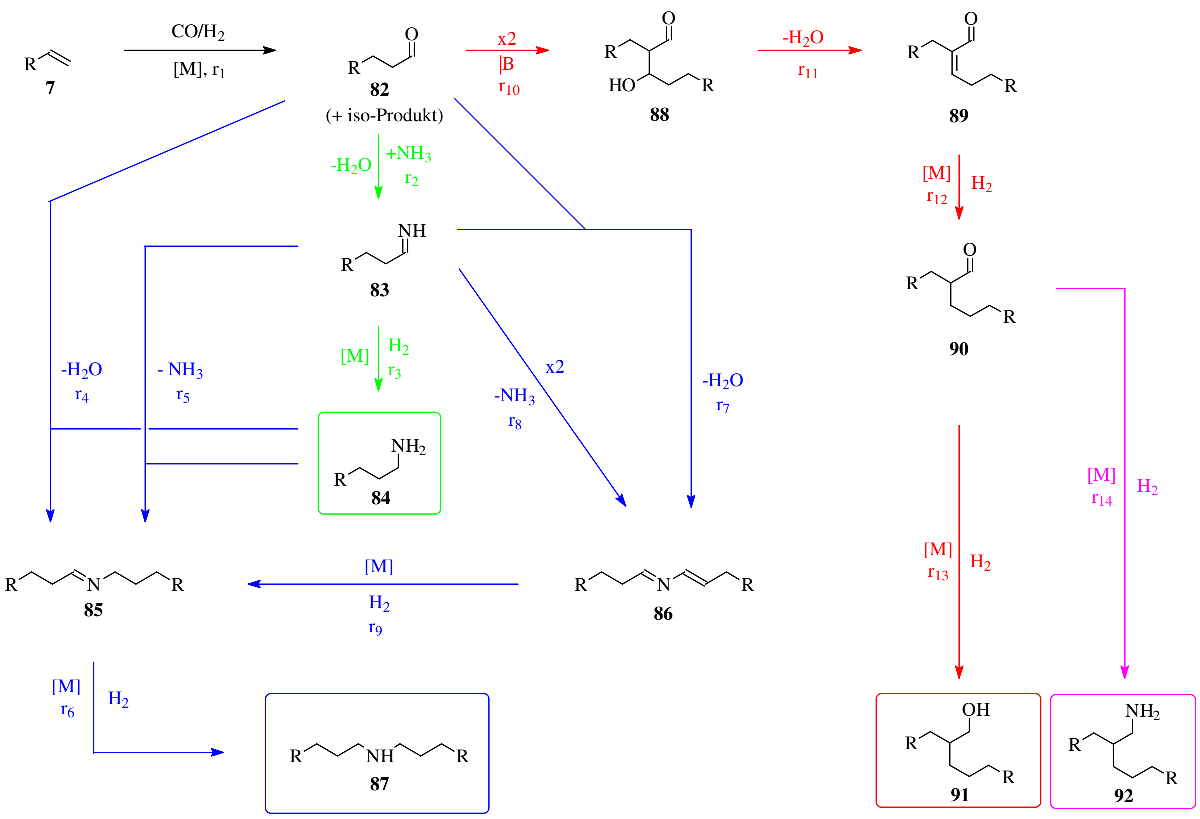


Abb. 46: Mögliche Reaktionswege bei der Umsetzung von Olefinen mit Ammoniak unter Hydroformylierungsbedingungen

Die Bildung der sekundären Amine **87** kann auf mehrere Arten geschehen: Alle Wege führen über das sekundäre Imin **85**, welches in einem abschließenden Schritt zum sekundären Amin **87** hydriert wird (r_6). Die Bildung des Imins **85** kann theoretisch auf vier verschiedene Arten erklärt werden:

- Durch Kondensation des Aldehyds **82** mit dem primären Amin **84** unter Wasserabspaltung (r_4).
- Durch Kondensation des reaktiven Imins **83** mit dem primären Amin **84** unter Ammoniakabspaltung (r_5).
- Durch Kondensation des Aldehyds **82** mit dem reaktiven Imin **83** unter Wasserabspaltung zum Produkt **86** (r_7). Anschließend erfolgt die Hydrierung dieses ungesättigten Imins **86** zum sekundären Imin **85** (r_9).
- Durch Selbstkondensation des reaktiven Imins **83** unter Ammoniakabspaltung zum ungesättigten Imin **86** (r_8). Anschließend erfolgt eine Hydrierung zum sekundären Imin **85** (r_9).

Entscheidender Schwachpunkt der Reaktionsfolge scheint das Aldimin **83** zu sein, welches aufgrund seiner hohen Reaktivität sofort mit anderen im Reaktionsgemisch vorhandenen Komponenten (Aldehyden **82**, Aminen **84** und dem Aldimin **83** selber) reagieren kann. So ist die Isolierung des Aldimins **83** unter normalen Bedingungen nicht möglich. Anstelle des Aldimins **83** können nur Selbstkondensationsprodukte nachgewiesen werden, die ebenfalls instabile Verbindungen sind.[120, 121, 122] Nur wenn die Hydrierung des Aldimins **83** sehr schnell zum primären Amin **84** führt, besteht die Möglichkeit eine größere Menge **84** zu erhalten. Gleichzeitig müßte die Konzentration an Aldehyd **82** gering gehalten werden, da dieser mit dem Amin **84** ja auch zu dem sekundären Imin **85** kondensieren kann, was zur Bildung der sekundären Amine **87** führen könnte. Das ganze System ist also extrem abhängig von den einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten und den Konzentrationen der beteiligten Zwischenprodukte.

Ähnliche Probleme treten auch bei anderen Prozessen zur Darstellung von primären Aminen auf: Die Bildung von sekundären Iminen **85** und Aminen **87** wird nicht nur bei der Hydroaminomethylierung, sondern auch bei der reduktiven Aminierung von Aldehyden beobachtet.[123] Die reduktive Aminierung stellt einen industriell genutzten Prozeß dar[124] und es werden die gleichen Zwischenstufen durchlaufen wie bei der Hydroaminomethylierung. Unterschiedlich bei den beiden Verfahren ist die direkte Verwendung der Aldehyde in der reduktiven Aminierung gegenüber der in situ-Generierung bei der Hydroaminomethylierung. Weiterhin wird in der Hydroaminomethylierung ein homogener (z.B. Wilkinsonkatalysator) und in der reduktiven Aminierung ein heterogener Hydrierkatalysatoren (z.B. Raney-Nickel[125, 126, 127]) eingesetzt.

Die Bildung von sekundären Aminen **87** tritt ebenso bei der Hydrierung von Nitrilen zu primären Aminen auf.[128] Da im ersten Schritt Aldimine **83** gebildet werden, können auch hier wieder die gleichen Nebenreaktionen ablaufen.[129]

Neben der Bildung von sekundären Aminen **87** können aber noch andere Nebenprodukte bei der Hydroaminomethylierung von Olefinen mit Ammoniak gebildet werden: So kann es basenkatalysiert zu Aldolkondensationsprodukten kommen. Hierdurch bildet sich das Produkt **89** (r_{10} und r_{11}), welches unter den Reaktionsbedingungen zum Aldehyd **90** hydriert werden kann (r_{12}). Der Aldehyd **90** kann dann entweder zum Alkohol **91** weiterhydriert werden (r_{13}), oder in einer reduktiven Aminierung zum Amin **92** reagieren (r_{14}). Reaktionsschritte r_{10}-r_{12} und r_{14} erklären auch die von **Knifton et al.**[114, 115] gefundenen Produkte.

Die Hydroaminomethylierung von Olefinen mit Ammoniak stellt also ein sehr komplexes System dar, wobei eine Vielzahl von Reaktionen und Produkten mitspielen. Es gilt also die Bedingungen der Reaktion so zu wählen, daß bevorzugt die Reaktionsschritte r_2 und r_3 ablaufen. Dies könnte wie oben schon erwähnt durch niedrige Konzentrationen an Aldiminen **83** erfolgen, da in diesem Falle ein Weiterreagieren zu unerwünschten Nebenprodukten vermieden werden könnte. Eine niedrige Konzentration könnte z.B. durch eine entsprechend hohe Verdünnung der Edukte erreicht werden. Weiterhin muß es gelingen gleichzeitig den Hydrierschritt des Aldimins **83** zum Amin **84** schnell zu gestalten. Durch einen hohen Ammoniaküberschuß könnte weiterhin ein Zurückdrängen der Kondensationsreaktionen r_5 und r_8 erreicht werden.

Wegen der Komplexität der Reaktion wird zunächst ein orientierender homogener Versuch durchgeführt werden, bevor eine wünschenswerte Reaktionsführung in Imidazoliumsalzen angegangen werden soll.

3.5.1 Versuch der Darstellung von 3-Phenylbutylamin ausgehend von α-Methylstyrol

Bei dem ersten Teilschritt einer Hydroaminomethylierung bilden sich bei Verwendung von Alkenen eine Vielzahl an isomeren Aldehyden. Da diese Zahl sich entsprechend auch in einer hohen Endproduktvielfalt wiederspiegeln würde, soll als Modellolefin das an der Doppelbindung zweifachsubstituierte α-Methylstyrol **7f** verwendet werden. Als Produkt sollte, da eine Hydroformylierung unter normalen Bedingungen nur endständig abläuft, 3-Phenylbutylamin **80** entstehen. Da bisherige Versuche zur Hydroaminomethylierung von Olefinen mit Ammoniak eine starke Tendenz zur Bildung von sekundären Aminen zeigen[4, 112, 130], sollen diese zunächst durch Umsetzung von α-Methylstyrol **7f** mit einem geringen Überschuß an Ammoniak dargestellt werden (Abb. 47). Dies macht bei anschließenden Versuchen die Produktzuordnung einfacher, da dann die wesentlichen Reaktionsprodukte der Umsetzung von α-Methylstyrol **7f** mit Ammoniak bereits bekannt sein sollten.

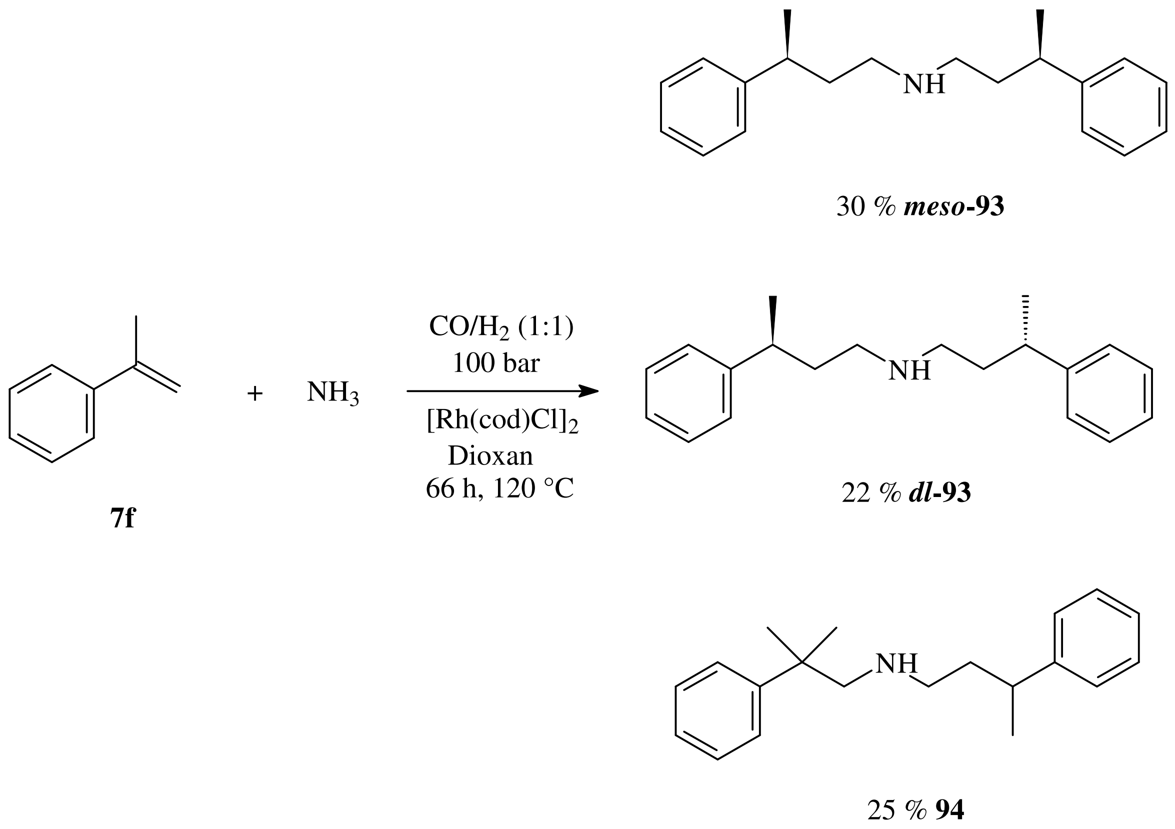


*Abb. 47: Umsetzung von α-Methylstyrol **7f** mit Ammoniak zu sekundären Aminen*

Neben den erwarteten Reaktionsprodukten *dl*-N,N-Bis-(3-Phenylbutyl)-amin ***dl*-93** und *meso*-N,N-Bis-(3-Phenylbutyl)-amin ***meso*-93** in isolierten Ausbeuten von 22 und 30 % kann auch das unerwartete sekundäre Amin N-(3-Phenylbutyl)-N-(2-phenyl-2-methylpropyl)-amin **94** in 25 % Ausbeute erhalten werden (Versuch 69). Die Bildung von **94** kann anhand des vereinfachten Schemas in Abb. 48 erklärt werden: Neben der Bildung von 3-Phenylbutanal (r_2) muß teilweise α-Methylstyrol entgegen der Regel von Keulemann in α-Position zu 3-

Phenyl-3-methyl-propanal (r_1) hydroformyliert worden sein. Eine anschließende Kondensation einer der beiden Aldehyde mit Ammoniak führt dann nach Hydrierung zur hypotethischen Bildung eines primären Amins (r_3), welches dann mit dem anderen Aldehyd reagiert und nach Hydrierung das gekreuzte Produkt generiert (r_4).

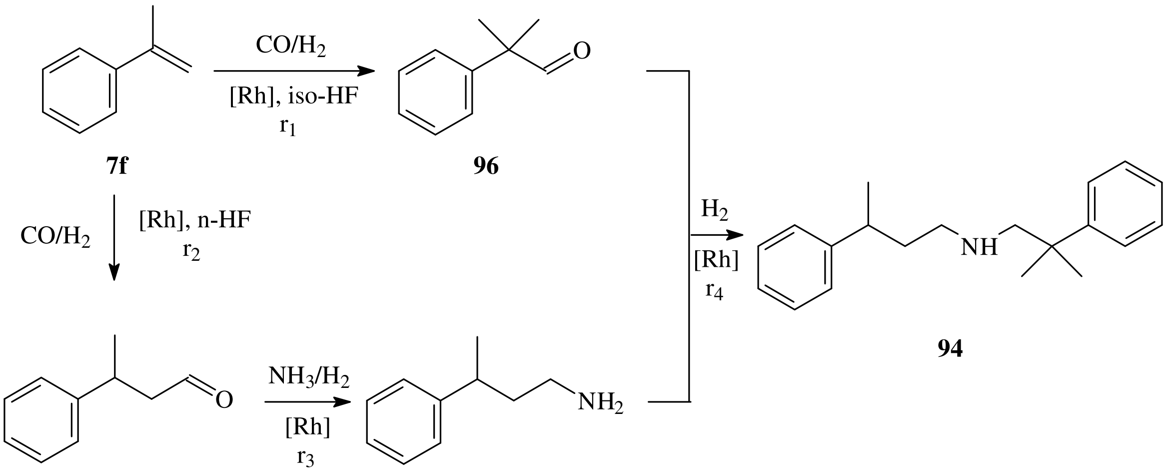


*Abb. 48: Bildung des Produktes **94***

Der leichte Überschuß an *meso*-Produkt ***meso*-93** ist vermutlich auf die geringere sterische Hinderung durch die beiden Phenylgruppen bei der Hydrierung des als Zwischenprodukt gebildeten Imins zurückzuführen: Beim ersten Schritt der Hydrierung ist es für die syn-Addition der Rhodiumhydridspezies sterisch günstiger, wenn die beiden Phenylgruppen vom relativ großen Übergangsmetallkomplex wegstehen. Daher wird das *meso*-Produkt ***meso*-93** mit höherer Geschwindigkeit gebildet als das *dl*-Produkt ***dl*-93**.

Als nächstes soll nun mittels eines hohen Ammoniaküberschusses versucht werden, ob auch das primäre Amin **80** selektiv dargestellt werden kann.

Dazu wird α-Methylstyrol **7f** mit einem 50-fachen Überschuß an Ammoniak unter Hydroformylierungsbedingungen umgesetzt (Versuch 70). Nach 41-stündiger Reaktionszeit resultiert ein Gemisch aus 23 % nicht umgesetztem α-Methylstyrol **7f**, 53 % sekundären Aminen **93/94** [*dl*-N,N-Bis-(3-Phenylbutyl)-amin (8 %), *meso*-N,N-Bis-(3-Phenylbutyl)-amin (22 %) und N-(3-Phenylbutyl)-N-(2-phenyl-2-methylpropyl)-amin (23 %)], und 22 % primären Aminen. Hierbei wurde neben 7 % des gewünschten primären Amins 3-

Phenylbutylamin **80** vermutlich auch 15 % einer Substanz, die nach GC-MS-Untersuchungen (2-Phenyl-2-methylpropyl)-amin **97** ist, gebildet (Abb. 49).

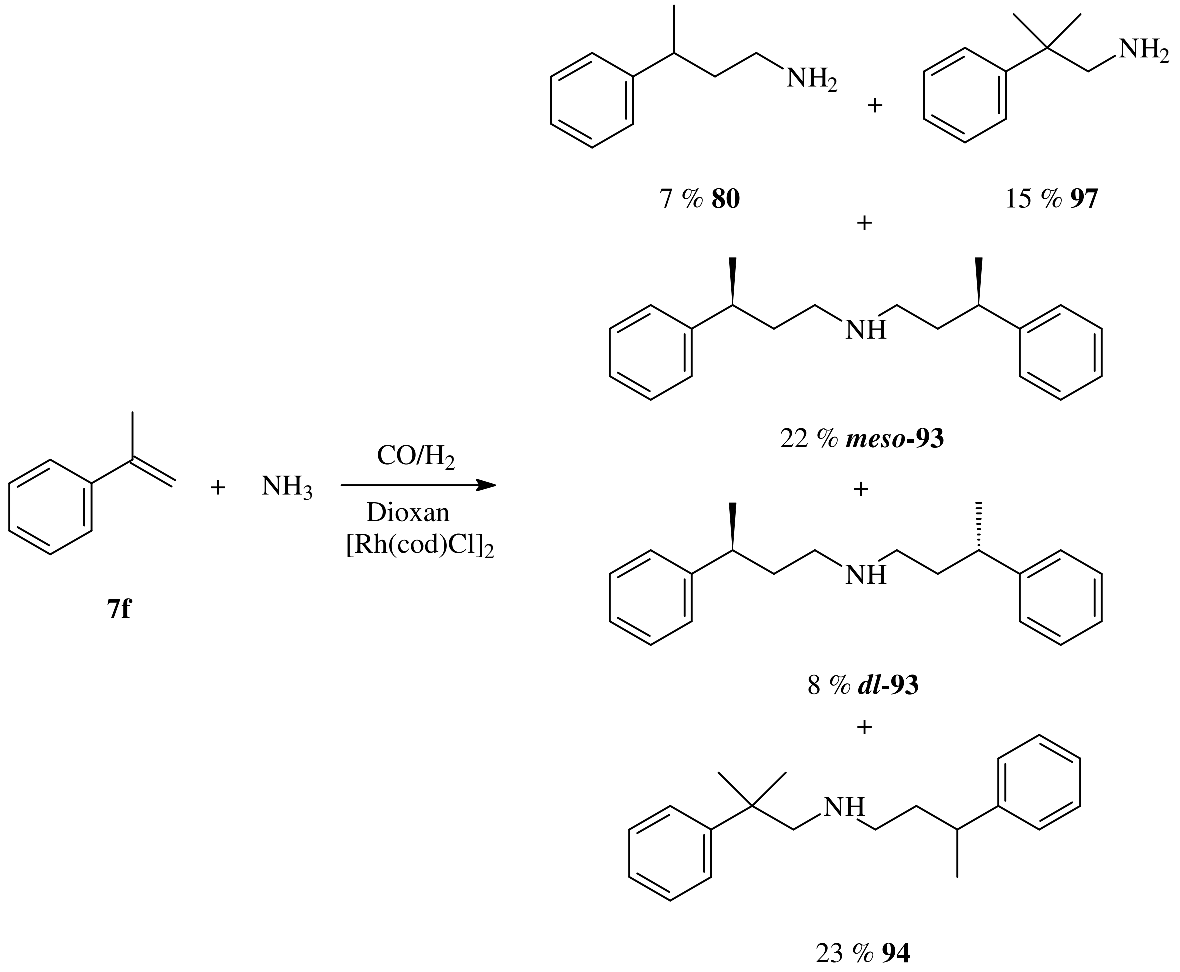


*Abb. 49: Umsetzung von α-Methylstyrol **7f** mit Ammoniak unter Hydroformylierungs-bedingungen*

Die Bildung von (2-Phenyl-2-methylpropyl)-amin **97** war aufgrund der Bildung des gemischten sekundären Amins **94** aus dem vorherigen Versuch zu erwarten. Da primäre Amine bei der Umsetzung trotz des hohen Überschusses an Ammoniak nur in einer Ausbeute von ca. 20 % gebildet werden, soll auf weitere Untersuchungen, insbesondere unter Verwendung der zweiphasigen Methode mit der Benutzung von Ionic Liquids als Lösungsmittel, verzichtet werden.

3.6 Darstellung von Makrozyklen durch ringschließende Bis-Hydroaminomethylierung

Die Hydroaminomethylierung kann auch zur Darstellung von Polyazamakrozyklen verwendet werden (Abb. 50): Dazu müssen als Edukte ein Diolefin **98** und ein Diamin **99** verwendet werden.

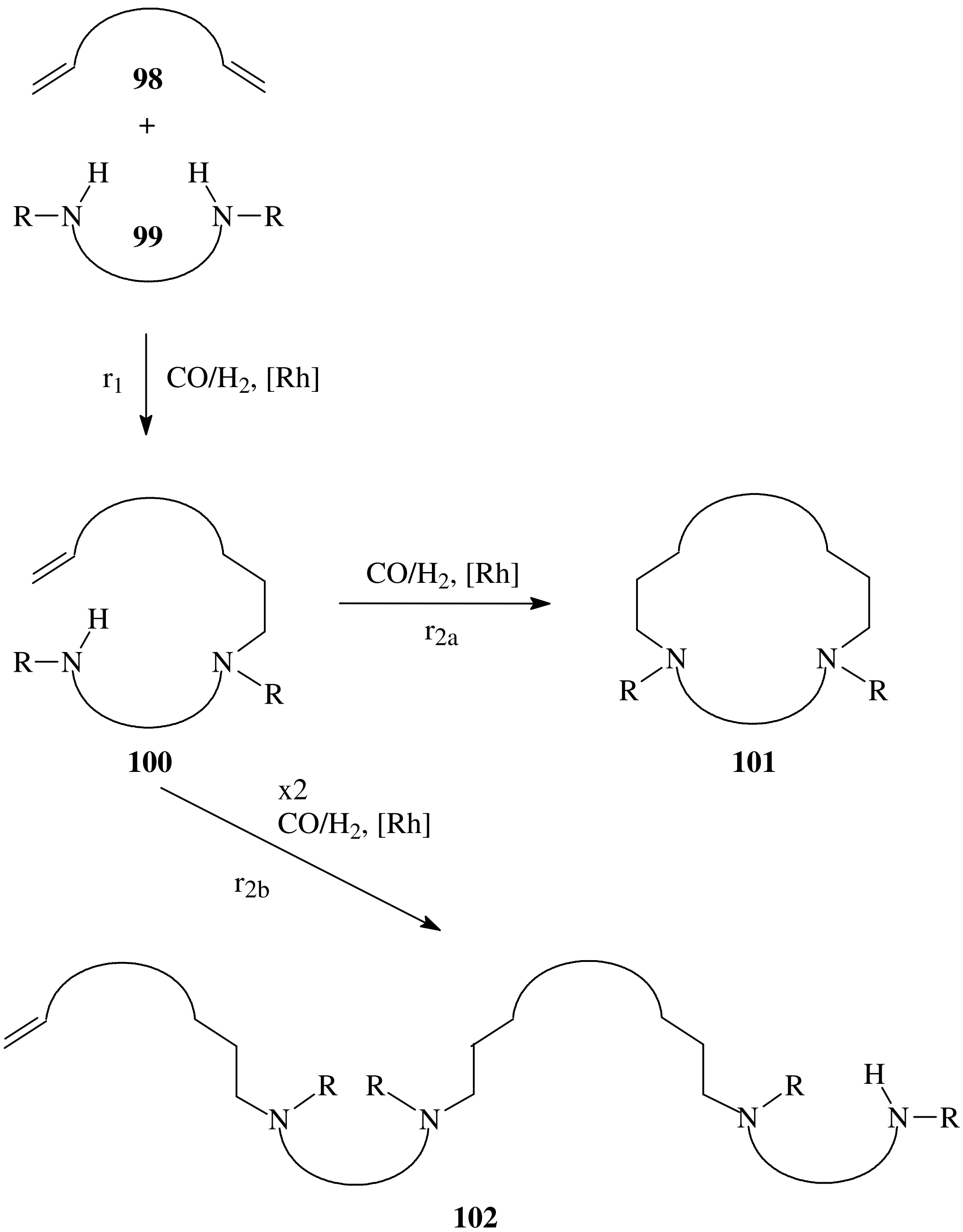


*Abb. 50: Darstellung von Polyazamakrozyklen **101** durch Hydroaminomethylierung*

Zur Bildung des Makrozyklusses **101** müssen die beiden beteiligten Komponenten **98** und **99** zunächst in einer intermolekularen Hydroaminomethylierung miteinander reagieren (r_1). Der zweite Reaktionsschritt ist der kritische Schritt der Reaktion: Gelingt in diesem Reaktionsschritt (r_{2a}) eine intramolekulare Hydroaminomethylierung so bildet sich der gewünschte Ring **101**. Konkurrierend zu diesem Reaktionsschritt steht eine intermolekulare Reaktion des offenkettigen Moleküls **100** (r_{2b}), die bei entsprechend häufigem Ablauf zu den hier unerwünschten Oligoaminen **102** führt.

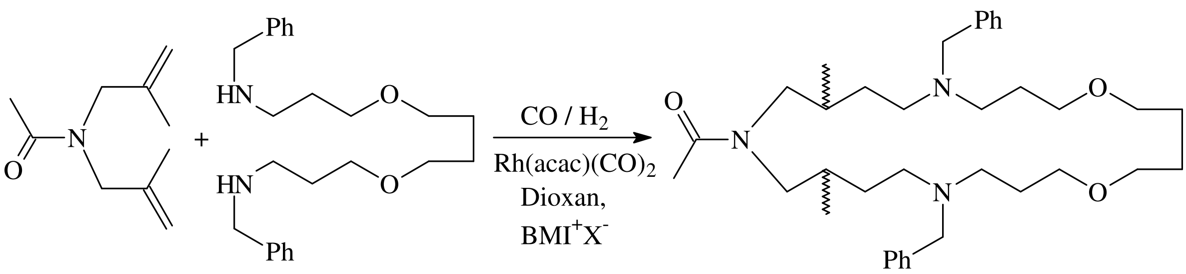
Durch entsprechende Wahl der Reaktionsbedingungen kann die Reaktion jedoch in gewissem Maß in Richtung der großen Zyklen gedrängt werden. Eine Umsetzung geringer Mengen Edukte in einem großen Überschuß an Lösungsmittel (entspricht einer hohen Verdünnung) begünstigt den intramolekularen Reaktionsweg (r_{2a}). Die Bildung der Makrozyklen kann auch durch Zugabe eines Alkali- oder Erdalkalimetalls zur Ausnutzung des Templateffektes unterstützt werden. Dabei muß für die Darstellung verschiedener Makrozyklen ein jeweils anderes Templatmetall benutzt werden.[131, 132]

Daß entsprechende Polyazamakrozyklen mittels Bis-Hydroaminomethylierung von α,ω-Diolefinen generierbar sind, haben Arbeiten im Arbeitskreis Eilbracht gezeigt.[133, 134] Bei den Untersuchungen konnten eine Vielzahl von unterschiedlich großen Polyazamakrozyklen generiert werden. Durch die hohe Verdünnung, die angewendet werden muß, ist man in der Ansatzgröße jedoch auf geringe Eduktmengen beschränkt, so daß pro Ansatz nur 100-200 mg der entsprechenden Makrozyklen isoliert werden konnten. Das Herstellen größerer Mengen dieser Produkte wäre wünschenswert, da nur so ausreichende Mengen für weitere Untersuchungen (wie z.B. ihre Komplexierungseigenschaften mit Metallkationen[135] etc.) an den Polyazamakrozyklen vorhanden sind. Ein Erhöhen der Eduktkonzentration führt zu drastischen Ausbeuterückgängen[111] und das Volumen der verwendeten Druckbehälter ist in diesem Fall der limitierende Faktor für die Darstellung größerer Mengen der Produkte.

Ein Ausweg könnte die Verwendung der Ionic Liquids bieten: Falls die verwendeten Edukte und Zwischenprodukte eine geringe Löslichkeit in der flüssigen Salzphase besitzen, resultiert automatisch ein Verdünnungseffekt in der Katalysatorphase. Kommt dieser Verdünnungseffekt wirklich zustandekommt, sollte bei größeren Ansätzen die Ausbeute vergleichbar mit denen der homogen geführten Versuche bei hoher Verdünnung sein. Gleichzeitig könnten auf diese Weise größere Mengen der Polyazamakrozyklen pro Ansatz dargestellt werden. Diese Theorie soll im nächsten Abschnitt anhand der Darstellung zweier Zyklen experimentell bestätigt werden.

3.6.1 Darstellung von 1-(5,15-Dibenzyl-8,12-dimethyl-1,19-dioxa-5,10,15-triaza-cyclotricos-10-yl)-ethanon durch Umsetzung von Bis-Methallylacetamid mit 1,12-Dibenzylamino-4,9-dioxadodecan

Als erster Polyazamakrozyklus soll das aus 23 Ringatomen aufgebaute 1-(5,15-Dibenzyl-8,12-dimethyl-1,19-dioxa-5,10,15-triaza-cyclotricos-10-yl)-ethanon **105** dargestellt werden. Es kann durch Umsetzung von Bis-Methallylacetamid **103** und 1,12-Dibenzylamino-4,9-dioxadodecan **104** unter Hydroaminomethylierungsbedingungen generiert werden. In der homogenen Variante konnte bei einer Ansatzgröße von 0.9 mmol in 100 ml Dioxan als Lösungsmittel eine Ausbeute von 31 % erreicht werden.[111, 133] In der zweiphasigen Variante unter Verwendung von BMI^+X^- als Katalysatorphase soll nun untersucht werden, ob eine Ansatzvergrößerung bei gleichbleibender Ausbeute gegenüber der homogenen Variante durchgeführt werden kann. Dies würde auf einen zusätzlichen Verdünnungseffekt durch die Ionic Liquid schliessen lassen. Dazu werden die Reaktionsbedingungen der homogenen Versuche (100 bar CO/H_2 = 1:1, 120 °C, 3 d Reaktionszeit), als organisches Lösungsmittel 90 ml Dioxan und als Katalysatorphase 10 ml der Ionic Liquid verwendet (Abb. 51).



103 **104** 26-36 % **105**

X^- = BF_4^-, PF_6^-

Bedingungen: 50 bar CO, 50 bar H_2, 120 °C, 3 d, 90 ml Dioxan, 10 ml BMI^+X^-

Abb. 51: Umsetzung von Bis-Methallylacetamid ***103*** *mit 1,12-Dibenzylamino-4,9-dioxadodecan* ***104*** *zum Polyazamakrozyklus* ***105*** *in* BMI^+X^-

*Tabelle 12: Variation der Konzentration der Edukte und Einfluß des Gegenions X^- in BMI^+X^- zur Darstellung von 1-(5,15-Dibenzyl-8,12-dimethyl-1,19-dioxa-5,10,15-triaza-cyclotricos-10-yl)-ethanon **105***

Versuch	X^-	c_{Edukte} [mmol/l][a)]	Ausbeute **105** [%]
71	BF_4^-	20.0	26
72	BF_4^-	45.0	36
73	PF_6^-	16.6	28
74	PF_6^-	45.0	32
75[b)]	BF_4^-	45.0	31

[a)] Konzentration der Edukte bezogen auf die gesamte eingesetzte Lösungsmittelmenge

[b)] Toluol als organisches Lösungsmittel

Zunächst wird als Gegenion für das Imidazoliumkation das Tetrafluoroboratanion verwendet. Bei einer Ansatzgröße von 2 mmol (c = 20 mmol/l, Versuch 71) resultiert der Polyaza-makrozyklus **105** in einer Ausbeute von 26 % (Tabelle 12). Trotz der Verdoppelung der Eduktmenge gegenüber dem entsprechenden homogenen Versuch kann der Zyklus **105** in annähernd gleich guter Ausbeute isoliert werden. Wird der Ansatz auf 4.5 mmol Edukte (c = 45 mmol/l) vergrößert, so kann der Makrozyklus **105** in 36 % Ausbeute isoliert werden (Versuch 72). Diese Ausbeute übertrifft sogar den homogenen Versuch. Die Menge an isoliertem Produkt steigt dabei pro Ansatz auf beinahe ein Gramm an. Trotz wesentlich höherer Konzentration der Edukte kann der Polyazamakrozyklus **105** in ähnlich guter Ausbeute wie in der homogenen Variante isoliert werden.

Wird anstelle des Tetrafluoroborations das Hexafluorophosphatanion verwendet, so erhält man bei einer Ansatzgröße von 1.66 mmol Edukten (c = 16.6 mmol/l) das gewünschte Produkt in immerhin 28 %-iger Ausbeute (Versuch 73). Wird die Ansatzgröße auf 4.5 mmol (c = 45 mmol/l) erhöht, so kann der Markozyklus **105** in einer Ausbeute von 32 % isoliert werden (Versuch 74). Auch bei der Verwendung von 3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **6a** als Katalysatorphase werden also trotz größerem Ansatz im Vergleich zu den homogenen Versuchen ähnlich gute Ausbeuten beobachtet.

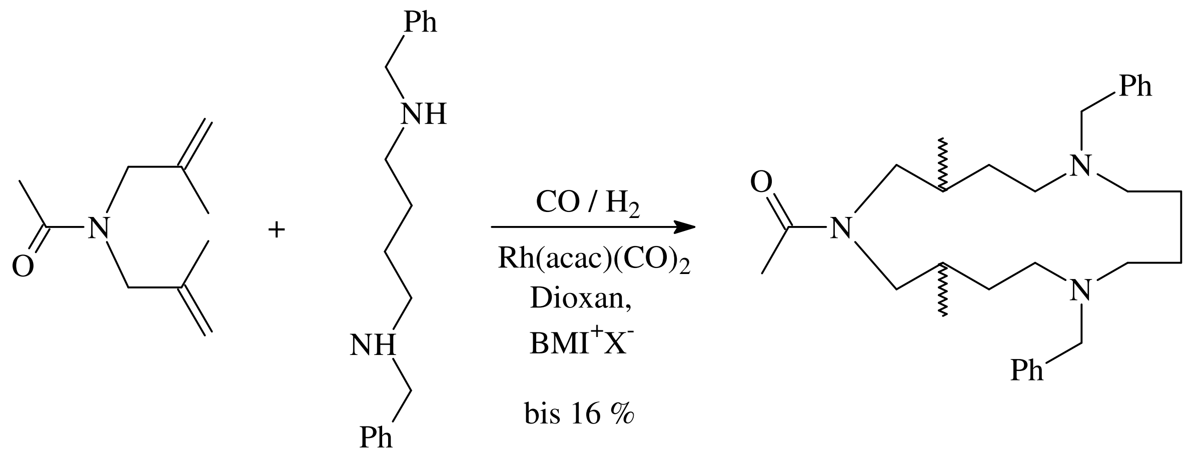
Die Verwendung von Toluol anstelle von Dioxan als organisches Lösungsmittel ist ebenfalls möglich: Bei einer Ansatzgröße von 4.5 mmol (c = 45 mmol/l) resultiert das Produkt in einer Ausbeute von 31 % (Versuch 75). Bei entsprechenden homogenen Versuchen sinken die

Ausbeuten bei der Verwendung von Toluol als Lösungsmittel deutlich ab.[111] Die Unabhängigkeit der Ausbeuten vom verwendeten organischen Lösungsmittel in der zweiphasigen Variante läßt sich durch das Ablaufen der Reaktion in der Ionic Liquid-Phase erklären, wo das organische Lösungsmittel nur wenig Einfluß hat.

Die Ergebnisse zur Darstellung von 1-(5,15-Dibenzyl-8,12-dimethyl-1,19-dioxa-5,10,15-triaza-cyclotricos-10-yl)-ethanon **105** in BMI^+X^- legen nahe, daß die Theorie der Verdünnung der Edukte und Zwischenprodukte in der Ionic Liquid korrekt ist: Durch die geringe Löslichkeit der beteiligten Moleküle können wesentlich größere Ansätze durchgeführt werden. Die bisherigen Ergebnisse sollen aber noch an einem zweiten Beispiel untersucht werden.

3.6.2 Darstellung von 1-(6,11-Dibenzyl-3,14-dimethyl-1,6,11-triaza-cyclopentadec-1-yl)-ethanon durch Umsetzung von Bis-Methallylacetamid und 1,4-Dibenzylaminobutan

Als nächstes soll die Ionic Liquid-Variante zur Darstellung von 1-(6,11-Dibenzyl-3,14-dimethyl-1,6,11-triaza-cyclopentadec-1-yl)-ethanon **107** aus Bis-Methallylacetamid **103** und 1,4-Dibenzylaminobutan **106** untersucht werden (Abb. 52).



103 **106** $X^- = BF_4^-, PF_6^-$ **107**

Bedingungen: 50 bar CO, 50 bar H_2, 120 °C, 3 d, 90 ml Dioxan, 10 ml BMI^+X^-

*Abb. 52: Umsetzung von Bis-Methallylacetamid **103** mit 1,4-Dibenzylaminobutan **106** in Ionic Liquids*

Tabelle 13: Variation der Konzentration der Edukte und Einfluß des Gegenions X^- in BMI^+X^- zur Darstellung von 1-(6,11-Dibenzyl-3,14-dimethyl-1,6,11-triaza-cyclopentadec-1-yl)-ethanon ***107***

Versuch	X^-	c_{Edukte} [mmol/l][a)]	Ausbeute **107** [%]
76	BF_4^-	11.5	-
77	BF_4^-	45.0	13
78	PF_6^-	11.5	16

[a)] Konzentration der Edukte bezogen auf die gesamte eingesetzte Lösungsmittelmenge

Der Polyazamakrozyklus **107** kann in einem homogenen Versuch in einer Ausbeute von 34 % erhalten werden. Bei Verwendung von 3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluroborat **5a** als Katalysatorphase und unter Versuchsbedingungen, die den vorherigen Versuchen entsprechen, kann bei einer Ansatzgröße von 1.15 mmol Edukten (c = 11.5 mmol/l, Versuch 76) kein entsprechender Makrozyklus **107** isoliert werden (Tabelle 13). Erhöht man die Ansatzgröße auf 4.5 mmol Edukte (c = 45 mmol/l), so kann der Polyazamakrozyklus **107** immerhin in einer Ausbeute von 13 % erhalten werden (Versuch 77). Bei Verwendung von 3-Butyl-1-methyl-imidazoliumhexafluorophosphat **6a** und einer Eduktmenge von 1.15 mmol (c = 11.5 mmol/l) kann das gewünschte Produkt in 16 % Ausbeute isoliert werden (
Versuch 78). Ein entsprechender verdünnender Effekt wie bei der Darstellung von 1-(5,15-Dibenzyl-8,12-dimethyl-1,19-dioxa-5,10,15-triaza-cyclotricos-10-yl)-ethanon **105** ist also in diesem Fall nicht nachzuweisen. Dies kann zwei Ursachen haben: Entweder sind die Löslichkeiten der Edukte und Zwischenprodukte bei der Bildung des 15 Atome enthaltenden Ringes **107** in der Ionic Liquid-Phase zu groß, um eine ausreichende Verdünnung zu ermöglichen, oder die zu Anfang des Abschnitts entworfene Theorie ist falsch.

Um eine Erklärung für die Unterschiede in den Ausbeuten bei der Bildung der beiden Polyazamakrozyklen zu erhalten, sollen im nächsten Abschnitt die Löslichkeiten der beteiligten Edukte in den verwendeten Ionic Liquids bestimmt werden. Je nachdem ob Unterschiede in der Löslichkeit von 1,12-Dibenzylamino-4,9-dioxadodecan **104** und 1,4-Dibenzylaminobutan **106** festgestellt werden, sollte eine genaue Klärung der unterschiedlichen Ausbeuten möglich sein.

3.6.3 *Untersuchungen zur Löslichkeit von Diolefinen, Diaminen und Lösungsmitteln in BMI-Salzen*

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Löslichkeiten bietet die NMR-Spektroskopie: Durch Messung eines ^{1}H-NMR-Spektrums des Lösungsmittels, welches zuvor mit der zu untersuchenden Substanz gesättigt wurde, kann deren Löslichkeit bestimmt werden. Da die für die Substanz beobachteten Integrale der Protonen direkt proportional zu der Menge an gelöster Substanz sind, kann die Quantifizierung durch Vergleich der Substanzprotonenintegrale mit den Referenzlösungsmittelprotonenintegralen erfolgen.
Die Sättigung des Lösungsmittels wurde durch Einwaage von ca. 600 mg der entsprechenden Ionic Liquid in einem NMR-Röhrchen (Füllhöhe ca. 4-5 cm) und anschließendem Hinzufügen von ca. 100 mg der zu untersuchenden Substanz erreicht. Um eine Gleichgewichtsverteilung der Substanz zwischen der Ionic Liquid und der Substanz selber zu gewährleisten, werden die Proben anschließend 24 h stehengelassen. Durch die Füllhöhe ist eine Messung im Bereich des Lösungsmittels gesichert. Die Bestimmung der Löslichkeit erfolgt auf die oben beschriebene Weise. Sofern Signale von verschiedenen Protonengruppen im Spektrum sichtbar sind, werden mehrere Löslichkeiten angegeben und können zur Erhöhung der Genauigkeit gemittelt werden (Versuch 79).
An Lösungsmitteln soll das 3-Butyl-1-methylimidazoliumkation sowohl mit Tetrafluoroborat als auch mit Hexafluorophosphat als Gegenanion untersucht werden. Aufgrund der Unterschiede in den Ausbeuten bei der Bildung der 23 und 15 Atome enthaltenden Polyazamakrozyklen sollen die Löslichkeiten von Bis-Methallylacetamid **103** und die der beiden verwendeten Diamine 1,12-Dibenzylamino-4,9-dioxadodecan **104** und 1,4-Dibenzylaminobutan **106** bestimmt werden. Als weiteres für die Bildung von Makrozyklen interessantes α,ω-Dioelfin soll auch 1,7-Octadien **67** untersucht werden. Zuletzt soll auch noch die Löslichkeit der in den bisherigen Versuchen verwendeten organischen Lösungsmitteln Toluol und Dioxan bestimmt werden.
Die so gewonnen Daten sollten dann eine Klärung zulassen, ob die eingangs des Abschnittes aufgestellte Theorie eines zusätzlichen Verdünnungseffektes durch die Verwendung von Ionic Liquids haltbar ist oder nicht.
Die Löslichkeiten der eingesetzten Substanzen sind in Tabelle 14 für $BMIBF_4$ **5a** und Tabelle 15 für $BMIPF_6$ **6a** zusammengefaßt.

Tabelle 14: Bestimmung der Löslichkeit verschiedener Substanzen in 3-Butyl-1-methylimid-azoliumtetrafluoroborat ***5a***

Substanz	beobachtetes Signal [ppm]	aus Integral berechnete Konzentration [%]	Bemerkungen
	4.59	7.4	eingewogene
Bis-Methallylacetamid	3.65	8.4	Substanz löst sich
103	1.45	8.3	vollstandig
1,4-Dibenzylamino-butan **106**	7.15	0.4	
1,12-Dibenzylamino-4,9-dioxadodecan **104**	-	-	Löslichkeit unterhalb der Nachweisgrenze
1,7 Octadien **67**	5.56	0.3	
	4.73	0.3	
Toluol	-	-	Löslichkeit unterhalb der Nachweisgrenze
Dioxan	2.81	2.3	

Das bei der Bildung beider Makrozyklen verwendete Bis-Methallylacetamid **103** löst sich aufgrund seiner hohen Polarität durch die denkbare 1,3-dipolare Grenzstruktur in beiden Ionic Liquids sehr gut. Eine genaue Angabe einer Löslichkeit ist nicht möglich, da sich die gesamte eingewogene Substanz in den BMI-Salzen löst. Die bei den Versuchen zur Darstellung der Polyazamakrozyklen verwendeten Mengen (maximal 750 mg auf 12-17 g BMI-Salze) sollten sich also theoretisch komplett in den Ionic Liquids lösen können. Ein Verdünnungseffekt durch dieses Edukt muß also ausgeschlossen werden. Die Löslichkeit von 1,4-Dibenzylaminobutan **106** beträgt etwa 0.4 % im BMI-Salz mit Tetrafluroborat als Gegenion (Tabelle 14). Die Löslichkeit von 1,12-Dibenzylamino-4,9-dioxadodecan **104** liegt im gleichen Lösungsmittel unterhalb der Nachweisgrenze (die abgeschätzte Nachweisgrenze liegt bei etwa 0.1 %). Das längerkettige Diamin **104** besitzt also eine geringere Löslichkeit und liegt damit auch in einer geringeren Konzentration in der Ionic Liquid-Phase vor als das Diamin **106**. Dies könnte der Grund sein für die besseren Ausbeuten bei der Bildung des 23-Ringes **105**, da hier der Verdünnungseffekt in den Ionic Liquids stärker sein sollte als bei der

Bildung des 15-Ringes **107**. Zwar liegen die Löslichkeiten für die Diamine im BMI-Salz mit Hexafluorophosphat als Gegenion beide unterhalb der Nachweisgrenze, aber das Verhältnis ihrer einzelnen Löslichkeiten sollte in beiden Ionic Liquids ähnlich sein. Da ein hoher Verdünnungseffekt essentiell für die Bildung der Polyazamakrozyklen ist[111], ist die Bildung eines Ringes aus Bis-Methallylacetamid **103** und 1,12-Dibenzylamino-4,9-dioxadodecan **104** gegenüber der Bildung des Ringes aus Bis-Methallylacetamid **103** und 1,4-Dibenzylaminobutan **106** im zweiphasigen Lösungsmittelsystem Dioxan/BMI-Salz bevorzugt. Auch die beiden Zwischenprodukte, die in einer intramolekularen Hydroaminomethylierung den Ringschluß vollziehen müssen, sollten ein ähnliches Verhältnis in den Löslichkeiten zeigen wie die Edukte aus denen sie hervorgehen. Die am Anfang des Abschnittes aufgestellte Theorie wird somit durch die schlechten Ausbeuten für die Darstellung des 15-gliedrigen Polyazamakrozyklusses **107** nicht wiederlegt, sondern eher bestätigt. Die schlechten Ausbeuten sind also auf eine ungünstige Wahl des verwendeten Eduktes zurückzuführen.

*Tabelle 15: Bestimmung der Löslichkeit verschiedener Substanzen in 3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **6a***

Substanz	beobachtetes Signal [ppm]	aus Integral berechnete Konzentration [%]	Bemerkungen
Bis-Methallylacetamid **103**	5.08 2.38 1.94	7.4 7.3 8.4	eingewogene Substanz löst sich vollstandig
1,4-Dibenzylamino-butan **106**	-	-	Löslichkeit unterhalb der Nachweisgrenze
1,12-Dibenzylamino-4,9-dioxa-dodecan **104**	-	-	Löslichkeit unterhalb der Nachweisgrenze
1,7-Octadien **67**	-	-	Löslichkeit unterhalb der Nachweisgrenze
Toluol	-	-	Löslichkeit unterhalb der Nachweisgrenze
Dioxan	3.90	5.2	

Die Löslichkeit von 1,7-Octadien **67** liegt in $BMI^+BF_4^-$ **5a** bei 0.3 % und in $BMI^+PF_6^-$ **6a** unterhalb der Nachweisgrenze. Eine weitere Bestätigung der Theorie sollte also durch Umsetzung von 1,7-Octadien **67** mit den beiden Diaminen möglich sein: Falls die Theorie stimmt, sollten die resultierenden Makrozyklen in guten Ausbeuten auch bei größeren Ansätzen zugänglich sein. Bei der Verwendung von BMI-Salzen als Katalysatorphase kann eine Isomerisierung der beiden Doppelbindungen in 1,7-Octadien **67** nicht ausgeschlossen werden. Die daraus resultierende Produktvielfalt bedeutet einen sehr hohen Aufwand bei der Isolierung und Charakterisierung der Produkte. Daher soll auf entsprechende Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden.

Die Löslichkeit von Toluol in den beiden BMI-Salzen liegt unterhalb der Nachweisgrenze. Dioxan besitzt in $BMI^+BF_4^-$ **5a** eine Löslichkeit von 2.3 und in $BMI^+PF_6^-$ **6a** eine von 5.2 %. Durch diese begrenzte Mischbarkeit und die Möglichkeit zur Koordination der Sauerstoffatome des Dioxans an den aktiven Katalysatorkomplex und damit verbunden, die Gefahr aus der Ionic Liquid-Phase ausgewaschen zu werden, sollte auf die Verwendung des Lösungsmittelsystems Dioxan/BMI^+X^- bei der Zweiphasenhydroaminomethylierung verzichtet werden.

3.7 Tandem Hydroformylierung/intramolekulare Hemi-Acetalisierung an hydroxy-funktionalisierten Olefinen

Die bei der Hydroformylierungsreaktion gebildeten Aldehyde können neben der Reaktion mit Aminen natürlich auch mit anderen Nucleophilen, wie z.B. Alkoholen, reagieren. Die daraus resultierende Sequenz wird Hydroformylierung/Acetalisierung genannt.[98] Die Reaktion läuft insbesondere dann in guten Ausbeuten ab, wenn die nucleophile Sauerstoffgruppierung im Eduktalken **108** vorhanden ist und dabei fünf- oder sechsgliedrige Ringe **111** gebildet werden können (r_1, r_2). Entsprechend bilden eine Reihe von ungesättigten Alkoholen **108** zyklische Hemiacetale **111/112** (Lactole). Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen können diese dann in weiteren Umwandlungen in einer Eintopfreaktion reagieren. So bilden die Lactole nach Eliminierung (r_4) entsprechende Enolether **114** oder verschiedene Acetale **113** in Gegenwart weiterer Alkohole (r_3) (Abb. 53).[136] Die Produkte, die in diesen Reaktionen erhalten werden können, bieten einen Zugang zu einem weiten Bereich an interessanten Verbindungen. Die Hydrierung der Hemiacetale **111/112** führt zu Diolen, die wichtige Vorgänger für Ether und Polymere sind.[137] Die Lactole können zu Lactonen oxidiert werden. Andere Reaktionen können an der Doppelbindung der Enolether **114** durchgeführt werden. Diese Transformationen ermöglichen die Synthese von Untereinheiten von Naturstoffen mit biologischer oder pharmakologischer Aktivität.[138, 139]

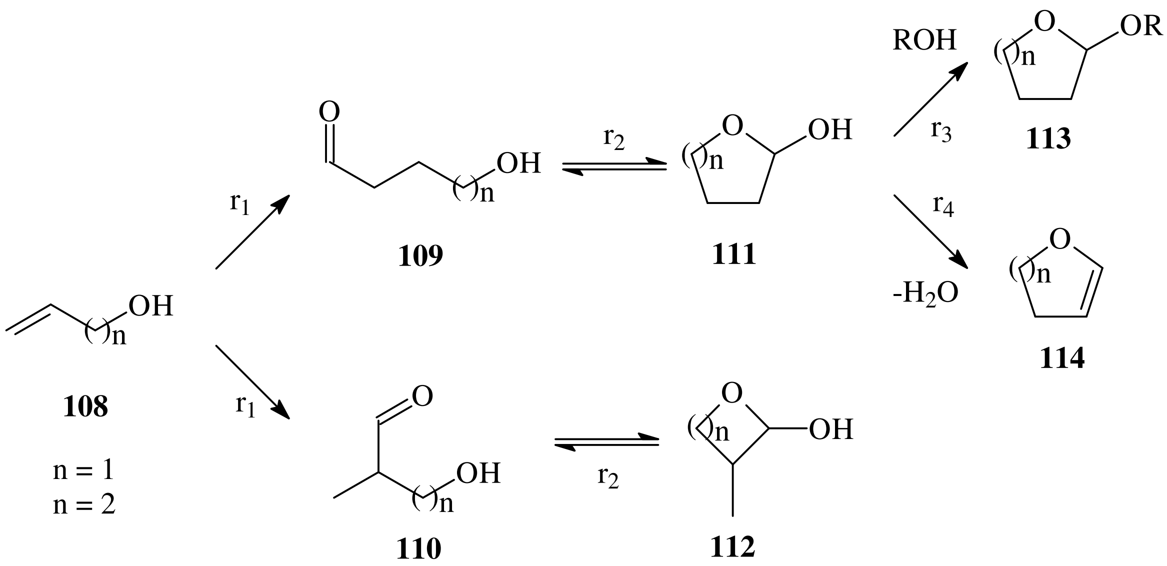
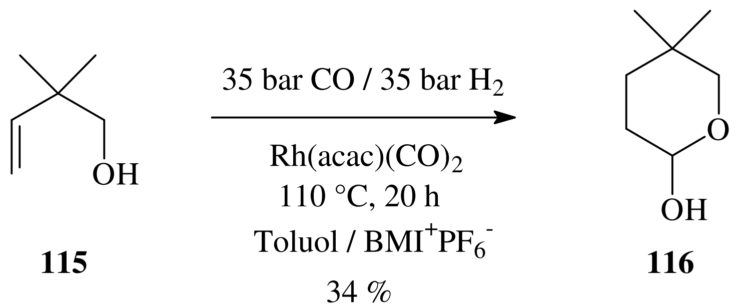


Abb. 53: Tandem Hydroformylierung/intramolekulare Hemi-Acetalisierung und anschließende Folgereaktionen

Im folgenden soll untersucht werden, ob die Reaktionen auch in Ionic Liquids als Katalysatorphase durchgeführt werden können. Die ungesättigten Alkohole, die als Edukte eingesetzt werden, sollten eine gute Löslichkeit in den relativ polaren Imidazoliumsalzen besitzen und daher problemlos zu hydroformylieren sein.

3.7.1 Tandem Hydroformylierung/intramolekulare Hemi-Acetalisierung von Enolen

Als erster ungesättigter Alkohol soll 2,2-Dimethyl-3-buten-1-ol **115** eingesetzt werden. Durch das quartäre Zentrum am C2-Kohlenstoffatom wird eine Isomerisierung der Doppelbindung wirksam unterbunden und die Hydroformylierung des Enols **115** läuft bevorzugt *n*-selektiv ab. Bei einer homogenen Durchführung der Umsetzung kann 5,5-Dimethyl-tetrahydro-2H-pyran-2-ol **116** in einer Ausbeute von 66 % isoliert werden.[140, 141] Wird die entsprechende Reaktion im Lösungsmittelsystem Toluol/3-Butyl-1-methylimidazolium-hexaflurophosphat **6a** durchgeführt (Abb. 54), so kann nach Extraktion der Imdiazoliumsalzphase mit Diethylether das Lactol **116** in 34 % Ausbeute isoliert werden (Versuch 80).



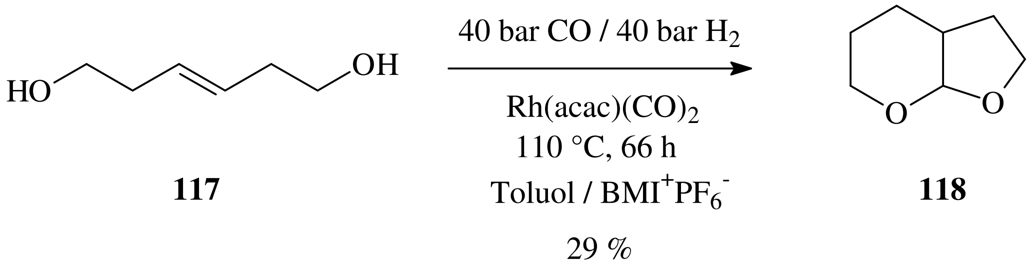
115 **116**

Abb. 54: Tandem Hydroformylierung/Acetalisierung von 2,2-Dimethyl-3-buten-1-ol ***115***

3.7.2 Tandem-Hydroformylierung/Acetalisierung von Endiolen

Als nächstes soll das Endiol (*E*)-3-Hexen-1,6-diol **117** umgesetzt werden. Aufgrund der zwei Alkoholfunktionen kann das als Zwischenprodukt gebildete Lactol durch eine weitere Zyklisierung zum ringannelierten Perhydrofuro[2,3-b]pyran **118** weiterreagieren. Entsprechende Umsetzungen unter homogenen Hydroformylierungsbedingungen führen mit

57 % Ausbeute zum Furopyrans **118**.[140] Wird der Versuch im zweiphasigen Lösungsmittelsystem durchgeführt (Abb. 55), so kann das ringannelierte Produkt **118** in einer Ausbeute von 29 % nach Extraktion erhalten werden (Versuch 81).



117 **118**

*Abb. 55: Darstellung des Furopyrans **118** durch Umsetzung von (E)-3-Hexen-1,6-diol **117***

Die gegenüber der homogenen Variante geringeren Ausbeuten lassen sich wahrscheinlich durch die geringen Ansatzgrößen erklären, die bei der hohen Polarität der Produkte dafür sorgen, daß ein vollständiges Isolieren der Substanzen schwierig ist. Größere Ansätze konnten jedoch nicht durchgeführt werden, da die Edukte nur in geringen Mengen zur Verfügung standen.

3.7.3 Tandem-Hydroformylierung/intramolekulare Hemi-Acetalisierung von 2-Allylphenol

Abschließend soll 2-Allylphenol **119** als ungesättigter Alkohol eingesetzt werden. Vorteil ist die Käuflichkeit des Eduktes, so daß auch größere Ansätze durchgeführt werden können. Wird Allylphenol unter homogenen Hydroformylierungsbedingungen umgesetzt, so resultieren vor allem zwei Reaktionsprodukte: das aus dem *iso*-Hydroformylierungsprodukt hervorgegangene 3-Methyl-chroman-2-ol **120** und das nicht zyklisierte *n*-Hydroformylierungsprodukt 4-(2-Hydroxyphenyl)-butanal **121**. Die Gesamtausbeute der Reaktion liegt dabei im Bereich von 80-90 % und das Verhältnis der beiden Verbindungen beträgt annähernd 1:1.[140, 142, 143] Als Reaktionsbedingungen werden 50 bar Synthesegas (CO/H_2 = 1:1), 110 °C und 20 h Reaktionszeit verwendet (Abb. 56).

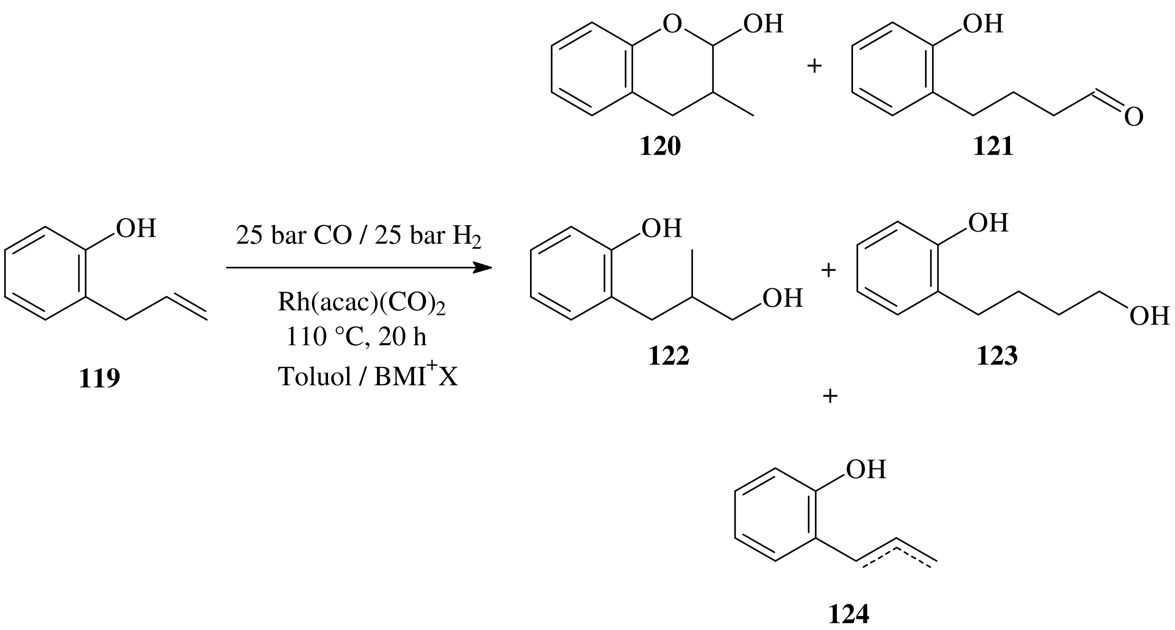


*Abb. 56: Umsetzung von 2-Allylphenol **119** unter Hydroformylierungsbedingungen*

Als Gegenion im Imidazoliumsalz wird zunächst das Hexafluorophosphatanion verwendet (Versuch 82). Das Chroman **120** kann in einer Ausbeute von 14 % isoliert werden. Neben nicht vollständig umgesetzem Edukt und dessen Doppelbindungsisomerisierungsprodukt **124** (11 %) können aber auch noch 23 % 3-(2-Hydroxyphenyl)-2-methylpropanol **122** und 20 % 4-(2-Hydroxyphenyl)-butanol **123** isoliert werden. Die Bildung der beiden letzten Produkte läßt sich durch Hydrierung der Aldehyde aus der Hydroformylierung erklären. Warum in diesem Fall eine bisher nicht beobachtete Hydrierung der Aldehydfunktion stattfindet, kann nicht erklärt werden.

*Tabelle 16: Umsetzung von Allylphenol **119** unter Hydroformylierungsbedingugen in BMI^+X^-*

Versuch	X^-	**120** [%]	**121** [%]	**122** [%]	**123** [%]	**124** [%]
82	PF_6^-	14	-	23	20	11
83	BF_4^-	28	23	-	-	14

Wird anstelle des Hexafluorophosphats das Tetrafluoroboratanion als Gegenion verwendet (Versuch 83), so können neben 14 % des Eduktes und dessen Isomerisierungsproduktes **124**, 28 % des Chromans **120** und 23 % des Aldehyds **121** isoliert werden. Die erzielten Ausbeuten erreichen nicht ganz diejenigen der optimierten homogenen Umsetzung. Allerdings sind die Reaktionsbedingungen im Gegensatz zur Literatur nicht optimiert. Auf eine entsprechende Optimierung der Reaktionsbedingungen soll hier verzichtet werden, da nur die prinzipielle Durchführbarkeit von Tandem-Hydroformylierung/Hemi-Acetalisierung für verschiedene Eduktklassen aufgezeigt werden sollte.

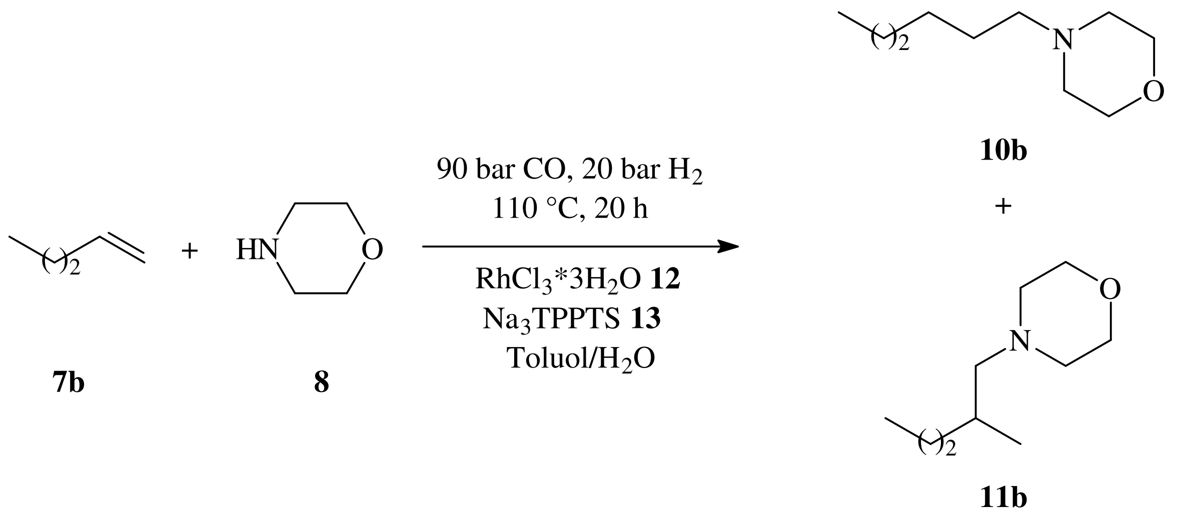
3.7.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Tandem Hydroformylierung/Acetalisierung

Die Tandem Hydroformylierung/Acetalisierungsreaktion läßt sich auch in Imidazoliumsalzen durchführen. Die bei den Umsetzungen von 2,2-Dimethyl-3-buten-1-ol **115** und (*E*)-3-Hexen-1,6-diol **117** geringere Ausbeute gegenüber der Durchführung in klassichen organischen Lösungsmitteln lassen sich mit der geringen Ansatzgröße und der relativ hohen Polarität der Produkte, die zu einer erschwerten Isolierung aus der Ionic Liquid-Phase führen, erklären. Leider führen entsprechend größere Ansätze mit dem kommerziell erhältlichen 2-Allylphenol **119** nicht zu wesentlich besseren Ausbeuten.

Diese Versuche zeigen jedoch, daß neben der Hydroaminomethylierung auch weitere Reaktionen in imidazolsalzhaltigen zweiphasigen Lösungsmittelgemisch durchgeführt werden können, die neben der Hydroformylierung weitere Reaktionsschritte in eine Eintopf-Sequenz zusammenfassen.

III Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die homogene Hydroaminomethylierungs-reaktion in eine zweiphasige Methode zu überführen, bei der insbesondere eine einfache Trennung von Produkten und Katalysator und dessen Wiederverwertung im Vordergrund stand.
Ausgehend von Wasser als katalysatortragenden Phase können nur kurzkettige Olefine in einer Hydroaminomethylierung umgesetzt werden. Dies führt am Beispiel von 1-Penten **7b** und Morpholin **8** zur Bildung von isomeren 4-Hexylmorpholinen **10b/11b**. Das Verbleiben des Katalysators in der wässrigen Phase wird wie im Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren durch die Verwendung von sulfonierten Phosphinen (Na_3TPPTS **13**) gewährleistet (Abb. 57).



85 %, n:iso = 1.2:1

Abb. 57: Hydroaminomethylierung im Zweiphasensystem Toluol/Wasser von kurzkettigen Olefinen

Die Übertragung der Reaktion auf längerkettige Olefine, wie z.B. 1-Octen **7b,** scheitert an deren schlechter Löslichkeit in Wasser. Dadurch und durch den hohen Wasseranteil im System können Nebenreaktionen, wie die Hydrierung des Olefins zum Alkan und die Hydrierung der als Zwischenprodukte gebildeten Aldehyde **14/15** zu den entsprechenden Alkoholen **16/17,** in Konkurrenz zur Bildung der Amine **10a/11a** treten (Abb. 58).

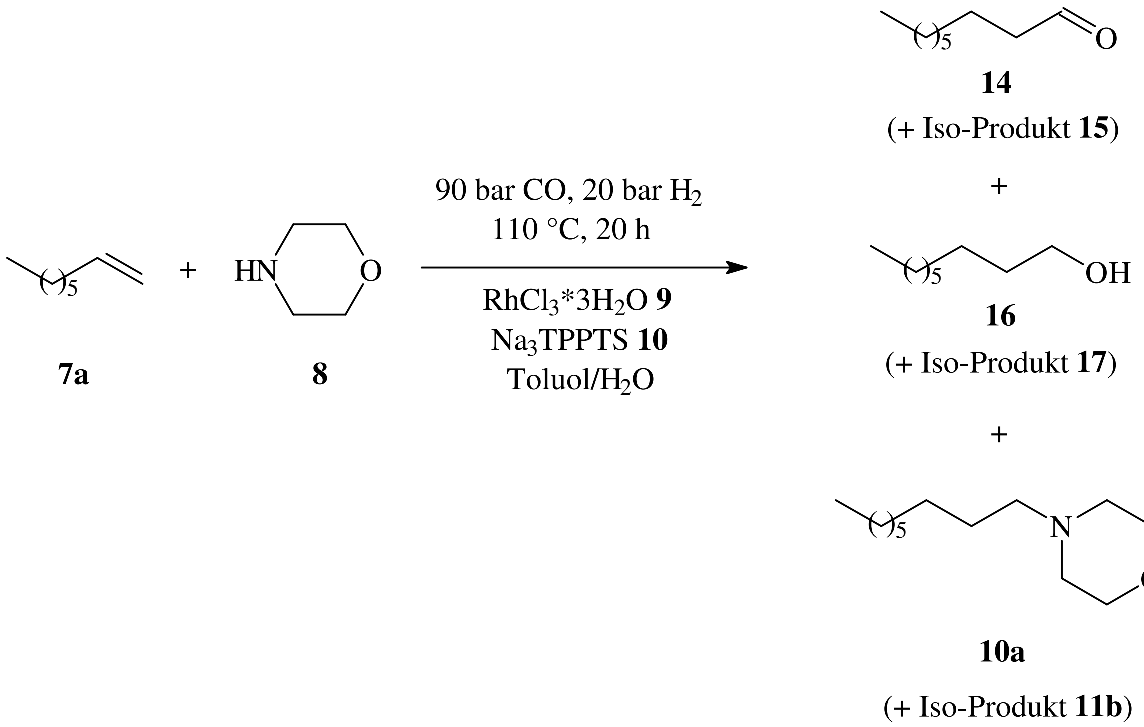


Abb. 58: Hydroaminomethylierung im Zweiphasensystem Toluol/Wasser an längerkettigen Olefinen

Der Zusatz von Tensiden zur Erhöhung der Löslichkeit der Edukte und Zwischenprodukte in der Katalysatorphase verringert zwar die direkte Hydrierung des Eduktes, er verhindert allerdings nicht die Bildung der Alkohole **16/17**.

Erst durch die Verwendung eines Dioxan/Wasser-Gemisches läßt sich die Hydroaminomethylierungsreaktion erfolgreich in eine erste Variante überführen, in der der Katalysator wiederverwendet werden kann und die Selektivität zu den Aminen **10a/10b** mit 80 % zufriedenstellend ist. Nachteilig ist in dieser Variante allerdings, daß neben den Edukten auch die gebildeten Produkte im Lösungsmittelgemisch löslich sind. Nach beendeter Reaktion müssen daher mit einem Extraktionsmittel die Produkte aus der Katalysatorphase entfernt werden. Dabei wird aber gleichzeitig ein Großteil des Dioxans mitentfernt, welches dann erst zurückgewonnen werden muß, um in einem weiteren Zyklus erneut eingesetzt werden zu können.

Unter Verwendung von Triethylenglykol anstelle des Dioxan/Wasser-Gemisches lassen sich eine Reihe von Olefinen mit sekundären Aminen umsetzten (Abb. 59). Die Immobilisierung des Katalysatormetalls wird dabei analog zu obigen Verfahren durch sulfoniertes Triphenylphosphin gewährleistet.

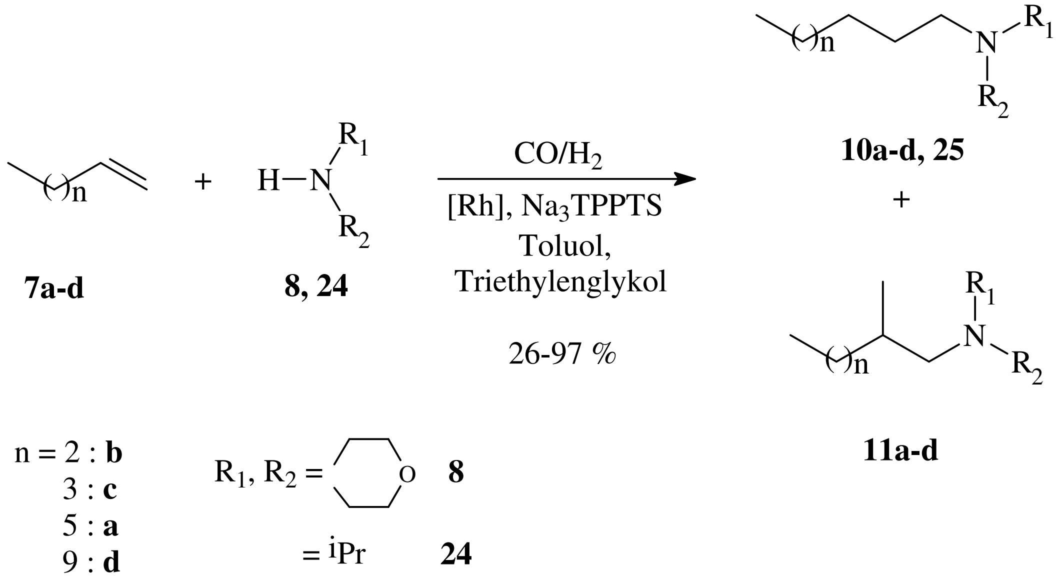


Abb. 59: Hydroaminomethylierung von Olefinen mit sekundären Aminen im Lösungsmittelsytem Toluol/Triethylenglykol

Versucht man die oben erhaltenen Ergebnisse auf die Umsetzung von Olefinen mit primären Aminen unter Hydroformylierungsbedingungen zu übertragen, so erhält man anstelle der erwarteten sekundären Amine nur deren Iminvorstufen (Abb. 60).

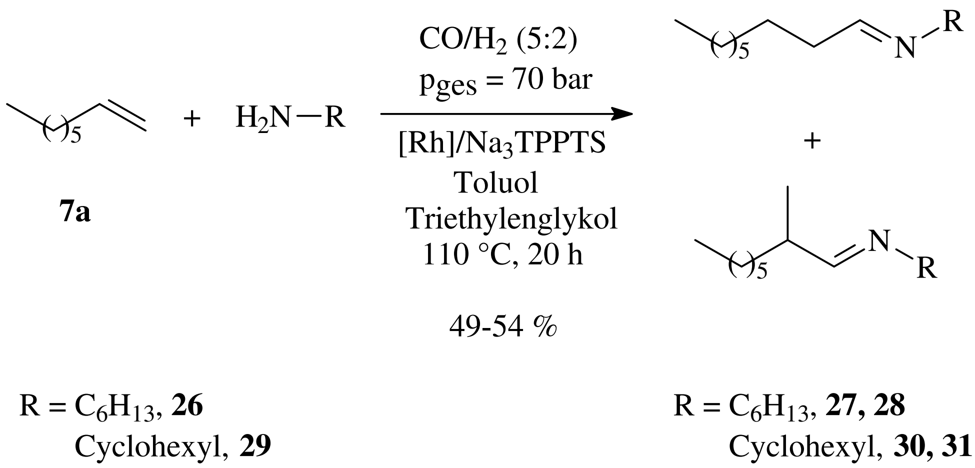
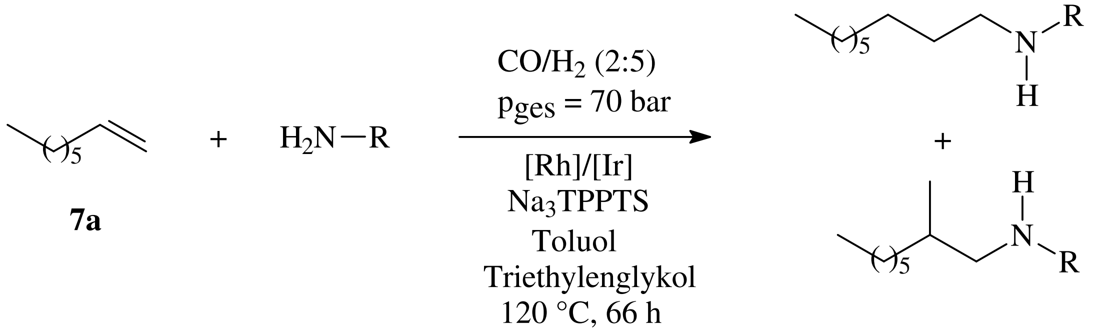


*Abb. 60: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit primären Aminen im Zweiphasensytem Toluol/Triethylenglykol*

Der abschließende Hydrierungsschritt zum Amin gelingt auch unter Anwendung von drastischeren Reaktionsbedingungen nur unvollständig. Es resultieren nur Gemische aus den Iminvorstufen und den sekundären Aminen. Dies steht im Gegensatz zu den Befunden aus homogenen Umsetzungen, bei denen die Hydrierung problemlos möglich war.
Unter Verwendung eines Rhodium/Iridium-Katalysatorsystems gelingt die Hydrierung der Imine jedoch vollständig (Abb. 61). Somit ist auch die Darstellung von sekundären Aminen durch Hydroaminomethylierung im zweiphasigen System Toluol/Triethylenglykol möglich.



R = C_6H_{13}, **29** | 92-97 % | R = C_6H_{13}, **44/45**
C_6H_5, **32** | | C_6H_5, **33/34**
$CH_2C_6H_5$, **43** | | $CH_2C_6H_5$, **46/47**

*Abb. 61: Hydroaminomethylierung von 1-Octen **7a** mit primären Aminen unter Verwendung eines Rhodium/Iridiumkatalysatorsystems*

Bei dem Versuch der Wiederverwertung der Triethylenglykolphase treten allerdings unerwünschte Nebenprodukte auf und ein Teil des Triethylenglykols löst sich in der Toluol/Produktphase. Daher eignet sich das System Toluol/Triethylenglykol aufgrund der Probleme bei der Wiederverwendung der Katalysatorphase nicht für eine kontinuierliche Durchführung dieses Verfahrens.
Zuletzt wurde die Eignung von Ionic Liquids als Lösungsmittel für die Hydroaminomethylierung untersucht. Sie wurden schon in vielen klassischen organischen Reaktionen eingesetzt und zeichnen sich durch ihre einfache Darstellung und ihre relative Umweltunbedenklichkeit aus. Durch ihre Stellung zwischen unpolaren organischen Lösungsmitteln und Wasser in der Polaritätsskala, vermögen sie sowohl unpolare als auch

sehr polare Substanzen zu lösen. Die Eignung der Ionic Liquids für Hydroaminomethylierungen konnte für die Klasse der Imidazoliumsalze bewiesen werden. Mit Rhodium als Katalysatormetall können verschiedene Olefine **7** mit Morpholin **8** zu tertiären Aminen umgesetzt werden **10/11** (Abb. 62). Dabei kann die den Katalysator tragende Imidazoliumsalzphase mehrmals ohne Aktivitätsverlust wiederverwendet werden. Auf eine Fixierung des Katalysators in der Ionic Liquid-Phase mittels sulfonierten Phosphinen kann verzichtet werden.

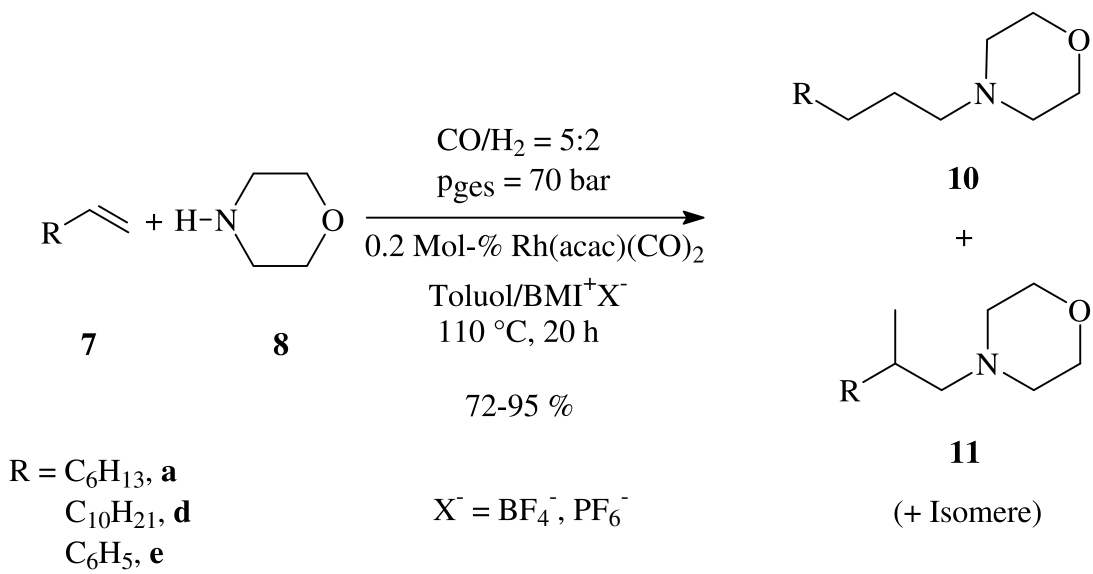


Abb. 62: Hydroaminomethylierung von Olefinen ***7*** *mit Morpholin* ***8*** *im Zweiphasensystem Toluol/Imidazoliumsalz*

Versucht man mit dem gleichen Katalysatormetall eine Hydroaminomethylierung von Olefinen mit primären Aminen durchzuführen, so erhält man ähnlich wie bei der Verwendung von Triethylenglykol als Hauptprodukt Imine. Auch eine Verschärfung der Reaktionsbedingungen führt nur zu einem Gemisch aus den Iminen und den gewünschten sekundären Aminen. Verwendet man zusätzlich zum Rhodium- noch einen Iridiumkatalysator, so können eine Reihe von Olefinen mit verschiedenen primären Aminen zu sekundären Hydroaminomethylierungs-produkten umgesetzt werden (Abb. 63). Auch in diesem Fall ist die katalysatortragende Ionic Liquid problemlos wiederverwendbar.

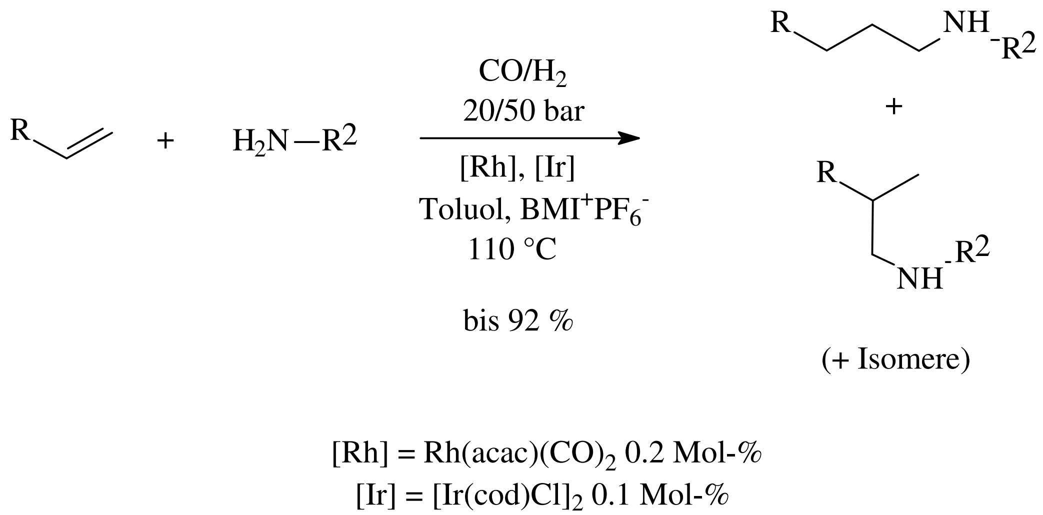
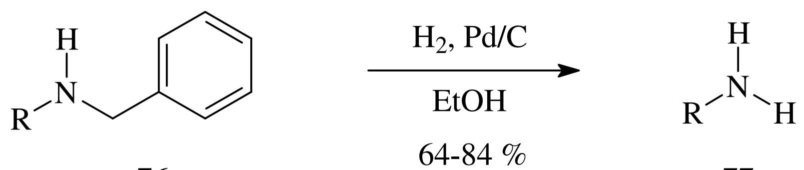


Abb. 63: Hydroaminomethylierung von Olefinen mit primären Aminen im Zweiphasensystem Toluol/3-Buthyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat ***6a***

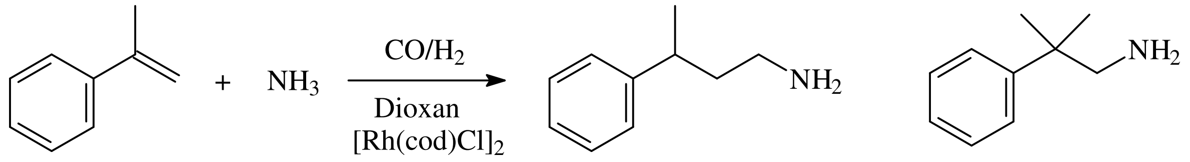
Wird in obiger Reaktion Benzylamin **43** verwendet, so können die resultierenden Alkylbenzylamine durch reduktive Debenzylierung an Palladium auf Kohle zu primären Aminen umgesetzt werden (Abb. 64). Diese zweistufige Reaktionssequenz bietet damit einen preiswerten Zugang zu primären Aminen, da die Katalysatormetalle beider Stufen auf einfache Weise rezyklisiert werden können.



76 **77**

Abb. 64 Reduktive Debenzylierung von Alkylbenzylaminen ***76*** *zu primären Aminen* ***77***

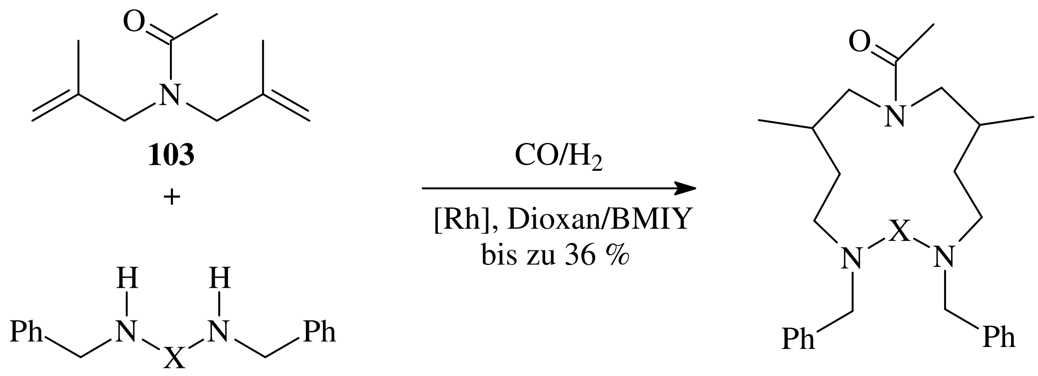
Eine direkte Hydroaminomethylierung von Olefinen mit Ammoniak liefert in einer orientierenden Umsetzung von α-Methylstyrol **7f** in homogener Reaktionsführung die gewünschten primären Amine **80/97** nur mit einer Ausbeute von ca. 20 % (Abb. 65). Auf eine Übertragung in das zweiphasige System wurde daher verzichtet.



7f 7 % **80** 15 % **97**

Abb. 65: Hydroaminomethylierung von α-Methylstyrol ***7f*** *mit Ammoniak*

Eine Verwendung von Imidazoliumsalzen zur ringschliessenden Bis-Hydroaminomethylierung von Bis-Methallylacetamid **103** mit Diaminen **104/106** ist ebenfalls möglich (Abb. 66).



101

X = $(CH_2)_2$ **106**,
$(CH_2)_3O(CH_2)_3O(CH_2)_3$ **104**

Abb. 66 Ringschliessende Bis-Hydroaminomethylierung von Bis-Methallylacetamid ***103*** *mit den Diaminen* ***104*** *und* ***106***

Besonders wichtig beim Ringschluß ist ein hoher Verdünnungseffekt. Dieser bedingt bei der homogenen Durchführung der Reaktion eine Beschränkung auf kleine Ansatzgrößen. Bei geringer Löslichkeit der Edukte und Zwischenprodukte können die Ionic Liquid eine zusätzliche Verdünnung bewirken. Dadurch können die Ansätze deutlich vergrößert werden.

Neben Hydroaminomethylierungsreaktionen eignen sich Imidazoliumsalze auch zur Durchführung anderer Reaktionssequenzen, die einen Hydroformylierungsschritt beinhalten.

So konnte am Beispiel der Tandem Hydroformylierung/intramolekulare Hemi-Acetalisierung gezeigt werden, daß ermutigende Ausbeuten in den Reaktionen erzielt werden, die allerdings bisher nicht mit denen aus homogenen Umsetzungen konkurrieren können (Abb. 67).

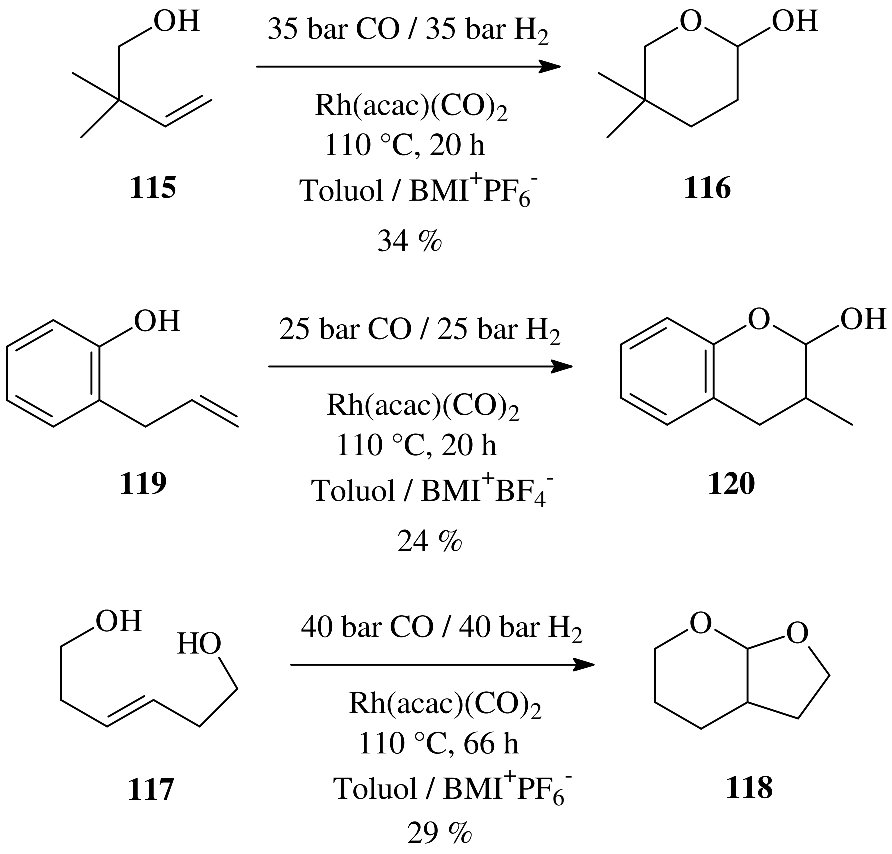


Abb. 67 Tandem Hydroformylierung/intramolekulare Hemi-Acetalisierung in Ionic Liquids

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen deutlich das Potential der Ionic Liquids als alternative Lösungsmittel zur Durchführung von übergangsmetallkatalysierten Reaktionen. Insbesondere die Möglichkeit der einfachen Trennung der Reaktionsprodukte von den Ionic Liquids und die oftmals einfache Wiederverwertung der in den Liquids gelösten Katalysatoren macht diese Klasse von Lösungsmitteln für den synthetisch aber auch industriell arbeitenden Chemiker interessant.
In weiterführenden Arbeiten könnte an einer Optimierung der Bedingungen zur Darstellung von primären Aminen aus Olefinen und Ammoniak gearbeitet werden. Durch eine

entsprechend optimierte Reaktion könnte ein preiswerter und schneller Zugang zu diesen industriell wichtigen Substanzen geschaffen werden.

Weitere Arbeiten sollten sich mit der Optimierung der Ionic Liquids für die in dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen beschäftigen. Alleine durch die relativ einfache Variationsmöglichkeit des Alkylrestes der vom Stickstoffatom getragen wird, kann z.B. die Löslichkeit für die eingesetzten Edukte in weitem Rahmen eingestellt werden. Neben einfachen Alkygruppen könnten allerdings auch koordinierende oder chirale Seitenketten als Variation eingeführt werden.

Im weiteren sollten Untersuchungen über die Verwendung von Ionic Liquids in anderen übergangsmetallkatalysierten Reaktionen durchgeführt werden.

IV Experimenteller Teil

1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Die in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen werden in handelsüblichen Normschliff-Glasapparaturen durchgeführt. Für Umsetzungen, die eine inerte Atmosphäre erfordern, wird Schweißargon 4.6 als Schutzgas verwendet. Zur Erzeugung der Schutzgasatmosphäre wird die Apparatur evakuiert und mittels nichtleuchtender Bunsenbrennerflamme ausgeheizt. Anschließend wird mit Argon befüllt.

Druckreaktionen erfolgen in Labordruckbehältern des Typs A der Firma Berghof (250 ml mit PTFE-Einsatz und Magnetrührer) oder in Druckbehältern, die in der Werkstatt der Universität Dortmund hergestellt wurden (Edelstahl 1.4571, 100 ml ohne Einsatz). Geheizt werden die Druckbehälter in elektrischen Heizkalotten. Alle Temperaturen werden in der Heizkalotte bestimmt. Die Temperaturen im Innern der Druckbehälter kann niedriger sein. Die Reaktionszeiten sind als Zeiten zwischen dem Ein- und Ausschalten der Heizkalotte zu verstehen, d. h. sie beinhalten die Aufheizphase des Druckbehälters. Die angegebenen Drücke sind direkt nach dem Aufpressen bei Raumtemperatur abgelesen, während der Reaktion sind sie aufgrund der ansteigenden Temperatur höher.

1.1 Spektroskopische und analytische Methoden

Kernresonanzspektren werden auf den Geräten DPX 300 und DRX 400 der Firma Bruker aufgenommen. Falls nicht anders erwähnt, werden die Proben bei Raumtemperatur mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard im angegebenen Lösungsmittel vermessen. Die Aufnahme der ^{13}C-Spektren erfolgt ^{1}H-breitbandentkoppelt, die Multiplizitäten der ^{13}C-Signale werden mit Hilfe einer DEPT 135 Pulsfolge mit einem APT-Spektrum ermittelt. In einigen Fällen werden auch zweidimensionale $^{1}H,^{1}H$-, $^{1}H,^{13}C$- und long range $^{1}H,^{13}C$-Korrelationsspektren zur zweifelsfreien Zuordnung hinzugezogen. Entspricht die beobachtete Multiplizität eines Signals im ^{1}H-Spektrum nicht der erwarteten für ein Spektrum erster Ordnung, so wird das entsprechende Signal mit einem Asterix (*) gekennzeichnet.

Massenspektren werden auf einem Finnigan (CH 5) Massenspektrometer aufgenommen. Die Ionisierung erfolgt mittels Elektronenstoßionisation.

Elementaranalysen werden mittels des CHNS-932-Geräts der Firma Leco (St. Joseph, Mi., USA) durchgeführt.

Zur Aufnahme von **IR-Spektren** wird ein Nicolet-Impact 400D FT-IR-Spektrometer verwendet. Feststoffe werden als KBr-Pressling, Flüssigkeiten als Film zwischen NaCl-Platten vermessen.

GC-FTIR-Kopplungen erfolgen mit einem Bruker IFS 48 (Software OPUS) zusammen mit einem Carlo Erba GC (4160, CP Sil 5(CB), 25 m, Detector: FID).

Für **GC-MS-Kopplungen** werden ein ION-TRAP (Mod. 800) der Firma Finnigan (Electron Impact, 70 eV) in Verbindung mit einem Aerograph 3700 (CP Sil 5(CB), 25 m) verwendet.

Die **Schmelzpunkte** fester Substanzen werden mit Hilfe der Tortelli-Schmelzpunktapparatur der Firma Büchi bestimmt und sind nicht korrigiert.

1.2 Chromatografische Methoden

Zur gaschromatografischen Analyse werden ein Fisons 9130 (CP-19 (CB), 15 m, Detektor: FID) und ein Fisons 8130 (CP Sil-5(CB), 30 m, Detektor: FID) verwendet. Die Zuordnung der Signale erfolgt durch die Aufnahme von Vergleichschromatogrammen der Edukte bzw. der säulenchromatografisch isolierten Produkte.

Zur Anfertigung analytischer Dünnschichtchromatogramme werden DC-Aluminium-Fertigplatten Aluminiumoxid 60 F_{254} neutral bzw. Kieselgel 60 F_{254} der Firma E. Merck, Darmstadt, verwendet. Für säulenchromatografische Trennungen und Filtrationen werden Aluminiumoxid (b) bzw. Kieselgel 60 (0.063-0.2 mm) der Firma E. Merck, Darmstadt, eingesetzt. Bei den Trennungen werden je Gramm Produkt ca. 120 g der stationären Phase verwendet, die in eine Säule von 2 cm Durchmesser eingeschlämmt wird.

1.3 Ausgangsmaterialien und Reagenzien

Die verwendeten Lösungsmittel werden nach den üblichen Methoden[144,145] getrocknet und in Steilbrustflaschen unter einer Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

2,2-Dimethyl-3-buten-1-ol **115** kann nach einer literaturbekannten Prozedur erhalten werden[146]. (*E*)-Hex-3-en-1,6-diol **117** wurde dankenswerter Weise von Herrn Dipl. Chem. R. Roggenbuck[147] zur Verfügung gestellt.

Bis-Methallylacetamid **103**, 1,12-Dibenzylamino-4,9-dioxadodecan **104** und 1,4-Dibenzylaminobutan **106** wurden dankenswerter Weise von Herrn Dr. rer. nat. Klaus Schürmann und Herrn Dr. rer. nat. Christian Ludger Kranemann zur Verfügung gestellt.
Der Komplex $[RhCl(cod)]_2$ **9** kann nach einer Literaturvorschrift von **Crabtree et al.**[148] und der Homologe Iridiumkomplex **59** nach **Herde et al.**[149] dargestellt werden.
Die Degussa AG, Hanau, hat durch ihre Spende von $RhCl_3{\cdot}3H_2O$ **12**, $IrCl_3{\cdot}xH_2O$ **42** (Ir-Gehalt: 53 %) und $Rh(acac)(CO)_2$ **125** zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.
Eine wässrige Lösung des Liganden Natrium-triphenylphophin-trissulfonat **13** wurde dankenswerterweise von Herrn Dr. rer. nat. M. Fiene aus dem Arbeitskreis TCA, Universität Dortmund, zur Verfügung gestellt.
Alle anderen Verbindungen wurden im Handel erworben und ohne weitere Reinigungsoperationen direkt eingesetzt.

2 Hydroaminomethylierung von Olefinen mit Wasser als Lösungsmittel

2.1 Umsetzungen im Lösungsmittelsystem Toluol/Wasser

Versuch 1: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Morpholin **8** in Toluol

Ansatz:	337 mg	(3 mmol)	1-Octen (**7a**)
	261 mg	(3 mmol)	Morpholin (**8**)
	7 mg	(0.5 Mol-%)	$[Rh(cod)Cl]_2$ (**9**)
	10 ml		abs. Toluol

Durchführung:
Im Druckbehälter werden 337 mg (3 mmol) 1-Octen (**7a**), 261 mg (3 mmol) Morpholin (**8**) und 7 mg (0.5 Mol-%) $[Rh(cod)Cl]_2$ (**9**) in 10 ml abs. Toluol vorgelegt. Nach dem Verschließen wird der Druckbehälter mit Argon gespült. Nach dem Entspannen wird mit 90 bar CO und 20 bar H_2 im abgekühlten Zustand befüllt. Man erhitzt für 44 h auf 110 °C. Nach dem Abkühlen wird entspannt, mit Argon gespült und die Reaktionslösung aus dem Druckbehälter entnommen. Die Reaktionslösung wird zur Zersetzung des Katalysators zwei Stunden an der Luft stehengelassen. Man filtriert die Lösung durch eine 0.5 cm durchmessende 5 cm lange Al_2O_3-Säule. Als Eluens dient Diethylether. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer entfernt.
Ausbeute: 506 mg (79 %) isomere 4-Nonylmorpholine (**10a/11a**), *n:iso* = 1.2:1 (GC)
Spektroskopische Daten: stimmen mit denen der Literatur überein[38a]

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydroaminomethylierung von Olefinen im Druckbehälter: Wasser-Variante (AAV I)

In einen Druckbehälter wird der Katalysatorvorläufer $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (**12**) in Wasser vorgelegt. Dazu gibt man die Trinatrium-triphenylphosphin-trissulfonat-Lösung (**13**). Anschließend werden das Olefin und das Amin in Toluol gelöst zugegeben. Man verschließt den Druckbehälter und spült mit Argon. Nach dem Entspannen wird der Druckbehälter mit den gewünschten Partialdrücken an CO und H_2 befüllt und man läßt bei der Reaktiontemperatur reagieren. Nach dem Abkühlen wird entspannt, mit Argon gespült und die Reaktionslösung entnommen. Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über eine 2 cm durchmessende und 3 cm lange Al_2O_3-Säule filtriert. Als Eluens dient Diethylether. Anschließend werden die organischen Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Versuch 2: Umsetzung von 1-Penten **7b** mit Morpholin **8**

Ansatz:	351 mg	(5 mmol)	1-Penten **(7b)**
	436 mg	(5 mmol)	Morpholin (**8**)
	13 mg	(1 Mol-%)	$RhCl_3{\cdot}3H_2O$ **(12)**
	0.58 ml	(P:Rh = 6:1)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	10 ml		abs. Toluol
	10 ml		Wasser

Bedingungen: 50 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV I

Ausbeute: 730 mg (85 %), isomere 4-Hexylmorpholine **(10b/11b)** *n/iso* = 1.2:1 (GC)

4-Hexylmorpholin (10b): die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein[150]

4-(2-Methylpentyl)-morpholin (11b): die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein[151]

Versuch 3: Umsetzung von 1-Octen **7a** und Morpholin **8**

Ansatz:	337 mg	(3 mmol)	1-Octen **(7a)**
	261 mg	(3 mmol)	Morpholin **(8)**
	8 mg	(1 Mol-%)	$RhCl_3{\cdot}3H_2O$ **(12)**
	0.35 ml	(P:Rh = 6:1)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	10 ml		abs. Toluol
	10 ml		Wasser

Bedingungen: 90 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV I

Ausbeute: 225 mg Produktgemisch

GC-Anteile:

48 % isomere Nonanale **(14/15)** (*n/iso* = 1:1)

7 % isomere Nonanole **(16/17)** (*n/iso* = 1:1)

39 % isomere 4-Nonylmorpholine **(10a/11a)** (*n/iso* = 7.5:1)

Spektroskopische Daten:

Nonanal (14):

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 143 (M^++1, 38), 125 (12), 100 (10), 83 (40), 69 (80), 58 (100).

GC-FTIR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2944 (s), 2800 (vw), 2700 (w), 1742 (m), 1463 (w).

2-Methyloctanal (15):

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 143 (M^++1, 38), 125 (12), 100 (10), 83 (40), 69 (80), 58 (100).

GC-FTIR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2941 (s), 2712 (w), 1743 (m), 1457 (w).

Nonanol (16):

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 143 (M^+-1, 5), 97 (10), 85 (70), 71 (100), 57 (50).

GC-FTIR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3671 (w), 2942 (s), 2351 (w), 1466 (w), 1382 (w), 1039 (m).

2-Methyloctanol (17):

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 143 (M^+-1, 5), 97 (10), 85 (70), 71 (100), 57 (50).

GC-FTIR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3663 (w), 2938 (s), 2345 (w), 1463 (w), 1377 (w), 1051 (m).

Die spektroskopischen Daten von **4-Nonylmorpholin (10a)** und **4-(2-Methyloctyl)-morpholin (11a)** stimmen mit denen aus Versuch 2 überein.

Versuch 4: Verlängerung der Reaktionszeit

Ansatz: analog Versuch 3

Bedingungen: 90 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 66 h

Durchführung: analog AAV I

Ausbeute: 300 mg Produktgemisch

GC-Anteile:

8 % isomere Nonanole **(14/15)** (*n/iso* = 1:1)

90 % isomere 4-Nonylmorpholine **(10a/11a)** (*n/iso* = 6:1)

Versuch 5: Recycling der wässrigen Katalysatorphase Zyklus 1

Ansatz:	337 mg	(3 mmol)	1-Octen **(7a)**
	261 mg	(3 mmol)	Morpholin **(8)**
	8 mg	(1 Mol-%)	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ **(12)**
	0.35 ml	(P:Rh = 6:1)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	10 ml		abs. Toluol
	10 ml		Wasser

Bedingungen: 90 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV I, Extraktion mit Toluol anstelle von Diethylether

Ausbeute: 345 mg Produktgemisch

GC-Anteile: siehe Tabelle 17

Versuch 6: Zyklus 2

Ansatz:	337 mg	(3 mmol)	1-Octen
	261 mg	(3 mmol)	Morpholin
			Katalysatorlösung Zyklus 1
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 90 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog Zyklus 1

Ausbeute: 328 mg Produktgemisch

GC-Anteile: siehe Tabelle 17

Versuch 7: Zyklus 3

Ansatz: analog Zyklus 2

Bedingungen: 90 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog Zyklus 1

Ausbeute: 358 mg Produktgemisch

Tabelle 17: GC-Anteile der Produkte aus Versuch 5-Versuch 7

Versuch	Nonanale **(14/15)** (*n/iso*)	Nonanole **(16/17)** (*n/iso*)	4-Nonylmorpholine **(10a/11a)** (*n/iso*)	Rohausbeute[a)]
5	46 (1:2)	15 (1:1)	39 (8.7:1)	54
6	50 (1:1.6)	11 (1:1.3)	38 (11.5:1)	51
7	41 (1:2.4)	9 (1:2)	43 (8.6:1)	56

[a)] Rohausbeute berechnet in Bezug auf zu erwartende Aminprodukte **10a/11a**

2.1.1 Umsetzungen unter Zusatz von Phasentransferkatalysatoren

Versuch 8: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Morpholin **8** unter Zusatz von CTMABr **23a**

Ansatz:	337 mg	(3 mmol)	1-Octen **(7a)**
	261 mg	(3 mmol)	Morpholin **(8)**
	8 mg	(1 Mol-%)	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ **(12)**
	0.35 ml	(P:Rh = 6:1)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	109 mg	(10 Mol-%)	Cetyltrimethylammoniumbromid **(23a)**
	10 ml		abs. Toluol
	10 ml		Wasser

Bedingungen: 90 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV I, vereinigte organische Extrakte zusätzlich mit 3x10 ml waschen

Ausbeute: 429 mg Produktgemisch

GC-Anteile: siehe Tabelle 18

Versuch 9-11: Variation der Bedingungen

Ansatz: analog Versuch 8

Bedingungen: siehe Tabelle 18

Tabelle 18: GC-Anteile der Prdoukte aus Versuch 8-Versuch 11

Versuch	CO/H_2 [bar]	t [h]	Nonanale **(14/15)** (*n/iso*)	Nonanole **(16/17)** (*n/iso*)	4-Nonylmorpholine **(10a/11a)** (*n/iso*)	Roh-ausbeute[a)]
8	90/20	20	41 (1:1.7)	5 (1:1)	45 (50:1)	67
9	90/20	66	15 (1:2.7)	15 (1:1.2)	70 (12:1)	76
10	50/50	20	24 (1:5)	13 (1:1.2)	59 (50:1)	63
11	30/60	20	10 (1:4.6)	22 (1:1.4)	68 (13.3:1)	65

[a)] Rohausbeute berechnet in Bezug auf zu erwartende Aminprodukte **10a/11a**

Versuch 12: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Morpholin **8** unter Zusatz von BTEACl **23b**

Ansatz:	337 mg	(3 mmol)	1-Octen **(7a)**
	261 mg	(3 mmol)	Morpholin **(8)**
	8 mg	(1 Mol-%)	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ **(12)**
	0.35 ml	(P:Rh = 6:1)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	68 mg	(10 Mol-%)	Benzyltriethylammoniumchlorid **(23b)**
	10 ml		abs. Toluol
	10 ml		Wasser

Bedingungen: 90 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV I, vereinigte organische Extrakte zusätzlich mit 3x10 ml waschen

Ausbeute: 500 mg Produktgemisch

GC-Anteile: unidentifiezierbares Produktgemisch

2.2 Umsetzungen im Lösungsmittelsystem Dioxan/Wasser

Versuch 13: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Morpholin **8**

Ansatz:	337 mg	(3 mmol)	1-Octen **(7a)**
	261 mg	(3 mmol)	Morpholin **(8)**
	8 mg	(1 Mol-%)	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ **(12)**
	0.35 ml	(P:Rh = 6:1)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	10 ml		abs. Dioxan
	10 ml		Wasser

Bedingungen: 50 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV I

Ausbeute: 512 mg Produktgemisch

GC-Anteile: siehe Tabelle 19

Versuch 14: Variation des CO/H_2-Verhältnisses

Ansatz: analog Versuch 13

Bedingungen: 60 bar CO, 10 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV I

Ausbeute: 506 mg Produktgemisch

GC-Anteile: siehe Tabelle 19

Versuch 15: Umsetzung ohne TPPTS

Ansatz:	337 mg	(3 mmol)	1-Octen **(7a)**
	261 mg	(3 mmol)	Morpholin **(8)**
	8 mg	(1 Mol-%)	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ **(12)**
	10 ml		abs. Dioxan
	10 ml		Wasser

Bedingungen: 50 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV I

Ausbeute: 523 mg Produktgemisch

GC-Anteile: siehe Tabelle 19

Tabelle 19: GC-Anteile der Produkte aus Versuch 13-Versuch 15

Versuch	Nonanale **(14/15)** (*n/iso*)	Nonanole **(16/17)** (*n/iso*)	4-Nonylmorpholine **(10a/11a)** (*n/iso*)	Rohausbeute[a)]
13	2 (1:50)	12 (1:5.4)	85 (4.3:1)	80
14	-	-	100 (2:1)	79[b)]
15	-	3 (1:50)	97 (1:1)	82

[a)] Rohausbeute berechnet in Bezug auf zu erwartende Aminprodukte **10a/11a**

[b)] isolierte Ausbeute

3 Hydroaminomethylierung von Olefinen mit Triethylenglykol als Lösungsmittel

3.1 Hydroaminomethylierung von Olefinen mit sekundären Aminen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydroaminomethylierung im Lösungsmittelsystem Triethylenglykol/Toluol: AAV II

Man legt Rhodium(III)-chloridtrihydrat, das Olefin, das Amin, Trinatrium-triphenylphosphin-tris-sulfonat-Lösung, Triethylenglykol und Toluol im Druckbehälter vor. Der Druckbehälter wird zweimal mit Argon gespült und anschließend werden bei Raumtemperatur die gewünschten CO- und H_2-Partialdrücke aufgepresst. Der Druckbehälter wird anschließend aufgeheizt und man läßt reagieren. Nach beendeter Reaktion wird nach dem Abkühlen enspannt, mit Argon gespült und die Reaktionsphasen werden entnommen. Die Triethylenglykolphase wird mit je 3x10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über eine 2 cm lange und 2 cm durchmessende Al_2O_3-Säule filtriert. Als

Eluent dient CH/MTBE 5:1. Anschließend werden die org. Lösungsmittel entfernt und das erhaltene Produktgemisch gaschromatografisch untersucht.

Versuch 16: Umsetzung von 1-Penten **7b** mit Morpholin **8**

Ansatz:	2.104 g	(30 mmol)	1-Penten **(7b)**
	2.614 g	(30 mmol)	Morpholin **(8)**
	8 mg	(0.1 Mol-%)	$RhCl_3{\cdot}3H_2O$ **(12)**
	0.35 ml	(P:Rh = 6:1)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	10 ml		abs. Toluol
	10 ml		Triethylenglykol

Bedingungen: 50 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 64 h

Durchführung: analog AAV II; Das *n/iso*-Gemisch wird säulenchromatografisch (Al_2O_3, PE:MTBE = 10:1) getrennt.

Ausbeute: 2.8 g (55 %) 4-Hexylmorpholin **(10b)**

1.4 g (27 %) 4-(2-Methylpentyl)-morpholin **(11b)**

Versuch 17: Umsetzung von 1-Hexen **7c** mit Morpholin **8**

Ansatz:	2.525 g	(30 mmol)	1-Hexen **(7c)**
	2.610 g	(30 mmol)	Morpholin **(8)**
	8 mg	(0.1 Mol-%)	$RhCl_3{\cdot}3H_2O$ **(12)**
	0.35 ml	(P:Rh = 6)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	10 ml		Triethylenglykol
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 50 bar CO, 50 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV II; Das *n/iso*-Gemisch wird säulenchromatografisch (Al_2O_3, PE:MTBE = 10:1) getrennt.

Ausbeute: 2.86 g (52 %) 4-Heptylmorpholin **(10c)**

1.30 g (23 %) 4-(2-Methylhexyl)-morpholin **(11c)**

Spektroskopische Daten:

4-Heptylmorpholin (10c):

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.82 (3H, m*, CH_2-$C\underline{H}_3$), 1.15-1.25 (8H, m, 4x$C\underline{H}_2$), 1.42 (2H, m, $C\underline{H}_2$-CH_2-N), 2.26 (2H, m, CH_2-$C\underline{H}_2$-N), 2.37 (4H, m, $C\underline{H}_2$-N-$C\underline{H}_2$), 3.66 (4H, m, $C\underline{H}_2$-O-$C\underline{H}_2$).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.0 (CH_3), 22.5, 26.5, 27.4, 29.2, 31.7 (5x $\underline{C}H_2$), 53.7 ($H_2\underline{C}$-N-$\underline{C}H_2$), 59.2 ($\underline{C}H_2$-N), 66.9 ($H_2\underline{C}$-O-$\underline{C}H_2$).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 186 (M^++1, 35), 100 (100), 79 (13), 56 (15).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 (s), 2929 (s), 2855 (s), 2807 (s), 1467 (w), 1457 (w), 1145 (w), 1120 (s), 868 (w).

4-(2-Methylhexyl)-morpholin (11c):

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.82 (6H, m, 2xCH_3), 1.1-1.35 (6H, m, 3xCH_2), 1.55 (1H, m, $C\underline{H}$-CH_3), 2.03 (2H, m*, CH_2-N), 2.29 (4H, m, $C\underline{H}_2$-N-$C\underline{H}_2$), 3.62 (4H, m, $C\underline{H}_2$-O-$C\underline{H}_2$).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.1 ($\underline{C}H_3$), 18.2 (CH-$\underline{C}H_3$), 23.0, 29.2, 34.8 (3x $\underline{C}H_2$), 29.8 ($\underline{C}H$-CH_3), 54.1 ($H_2\underline{C}$-N-$\underline{C}H_2$), 66.2 ($\underline{C}H_2$-N), 67.1 ($H_2\underline{C}$-O-$\underline{C}H_2$).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 186 (M^++1, 32), 100 (100), 70 (18), 56(18).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 (s), 2929 (s), 2855 (s), 2807 (s), 1467 (w), 1457 (w), 1145 (w), 1120 (s), 868 (w).

Versuch 18: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Morpholin **8**

Ansatz:	3.310 g	(30 mmol)	1-Octen **(7a)**
	2.610 g	(30 mmol)	Morpholin **(8)**
	8 mg	(0.1 Mol-%)	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ **(12)**
	0.35 ml	(P:Rh = 6)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	10 ml		Triethylenglykol
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 50 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 64 h

Durchführung: analog AAV II

Ausbeute: 6.08 g (95 %) isomere 4-Nonyl-morpholine **(10a/11a)**, *n/iso* = 1.4:1 (GC)

Versuch 19: Umsetzung von 1-Dodecen **7d** mit Morpholin **8**

Ansatz:	5.052 g	(30 mmol)	1-Dodecen **(7d)**
	2.610 g	(30 mmol)	Morpholin **(8)**
	8 mg	(0.1 Mol-%)	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ **(12)**
	0.35 ml	(P:Rh = 6)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	10 ml		Triethylenglykol
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 50 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 43 h

Durchführung: analog AAV II

Ausbeute: 7.79 g (97 %), isomere 4-Tridecylmorpholine **(10d/11d)**, *n/iso* = 1.5:1 (GC)

Spektroskopische Daten: stimmen mit denen der Literatur überein[38a]

Versuch 20: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Diisopropylamin **24**

Ansatz:	3.366 g	(30 mmol)	1-Octen **(7a)**
	3.036 g	(30 mmol)	Diisopropylamin **(24)**
	8 mg	(0.1 Mol-%)	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ **(12)**
	0.35 ml	(P:Rh = 6)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	10 ml		Triethylenglykol
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 50 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 64 h

Durchführung: anaolg AAV II

Ausbeute: Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung (Al_2O_3, PE/MTBE = 10:1) werden 1.76 g (26 %) Diisopropylnonylamin **(25)** erhalten.

Spektroskopische Daten:

Diisopropylnonylamin (25):

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.81 (3H, t, ^{3}J = 6.5 Hz, C$\underline{H}_3$-CH_2), 0.93 (12H, d, ^{3}J = 6.5 Hz, 2x C$\underline{H}_3$-CH-C$\underline{H}_3$), 1.20 (14H, m, 7xCH_2), 2.28 (2H, t, ^{3}J = 7.8 Hz, CH_2-C$\underline{H}_2$-N), 2.93 (2H, m, ^{3}J = 6.5 Hz, CH_3-C$\underline{H}$-CH_3).
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.1 ($\underline{C}H_3$-CH_2), 20.6 ($\underline{C}H_3$-CH-$\underline{C}H_3$), 22.7, 27.5, 29.3, 29.6, 29.7, 31.7, 31.9 (7x CH_2), 45.5 (CH_2-$\underline{C}H_2$-N), 48.5 (CH_3-$\underline{C}$H-CH_3).
GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 228 (M^++1, 50), 212 (25), 114 (100), 72 (12), 58 (8).
IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2961 (s), 2926 (s), 2855 (s), 1731 (w), 1466 (m), 1382 (m), 1360 (m), 1206 (m), 1160 (w), 1111 (w).

3.2 Hydroaminomethylierung von Olefinen mit primären Aminen

3.2.1 Hydroaminomethylierung am Modellsystem 1-Octen und Cyclohexylamin

Versuch 21: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Cyclohexylamin **26** unter Hydroformylierungsbedingungen

Ansatz:	1.683 g	(15 mmol)	1-Octen **(7a)**
	1.488 g	(15 mmol)	Cyclohexylamin **(26)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ **(12)**
	0.35 ml	(P:Rh = 6:1)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	10 ml		abs. Toluol
	10 ml		Triethylenglykol

Bedingungen: 50 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 20 h
Durchführung: analog AAV II, Reinigung durch Kugelrohrdestillation
Ausbeute: 1.81 g (54 %) isomere Nonylcyclohexylimine **(27/28)**, *n/iso* = 1:1 (GC)
Spektroskopische Daten:

Nonylcyclohexylimin (27) (im Gemisch mit (2-Methyloctyl)-cyclohexylimin (28)):

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.87 (3H, t, ^{3}J = 6.8 Hz, C<u>H</u>$_3$-CH_2), 1.20-1.30 (10H, m, 5xCH_2), 1.30-1.40 (2H, m, CH_3-C<u>H</u>$_2$), 1.40-1.50 (4H, m, 2xCH_2), 1.55-1.65 (4H, m, 2xCH_2), 1.70-1.80 (2H, m, CH_2), 2.20 (2H, m, CH_2), 2.88 (1H, m, N-C<u>H</u>), 7.64 (1H, t, J^3 = 5.2 Hz, CH_2-<u>H</u>C=N).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.0 (<u>C</u>H$_3$-CH_2), 22.6, 25.5, 26.3, 27.0, 29.2, 29.3, 31.8, 34.3 (8xCH_2), 24.8 (CH_2), 34.4 (CH_2), 69.6 (N-<u>C</u>H), 165.8 (HC=N).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 224 (M^++1, 100), 125 (20), 110 (22), 96 (5), 82 (20), 55 (36).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2927 (vs), 2855 (s), 1668 (s), 1450 (w).

(2-Methyloctyl)-cyclohexylimin (28) (im Gemisch mit Nonylcyclohexylimin (27)):

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.88 (3H, t, ^{3}J = 7.1 Hz, C<u>H</u>$_3$-CH_2), 1.02 (3H, d, ^{3}J = 6.8 Hz, CH-C<u>H</u>$_3$), 1.20-1.40 (10H, m, 5xCH_2), 1.45-1.55 (4H, m, 2xCH_2), 1.60-1.70 (4H, m, 2xCH_2), 1.75-1.85 (2H, m, CH_2), 2.23 (1H, m, CH_3-C<u>H</u>), 2.88 (1H, m, N-C<u>H</u>), 7.42 (1H, d, ^{3}J = 6.5 Hz, CH-<u>H</u>C=N).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.0 (<u>C</u>H$_3$-CH_2), 17.7 (<u>C</u>H$_3$-CH), 22.6, 26.3, 29.2, 29.3, 31.8, 35.8 (6xCH_2), 24.8 (CH_2), 34.4 (CH_2), 39.3 (CH_3-<u>C</u>H), 69.6 (N-<u>C</u>H), 167.2 (HC=N).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 224 (M^++1, 100), 139 (18), 110 (2), 96 (2), 83 (2), 70 (4), 55 (22).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2927 (vs), 2855 (s), 1668 (s), 1450 (w).

3.2.2 Darstellung weiterer Imine

<u>Versuch 22: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Hexylamin **29**</u>

Ansatz:	1.683 g	(15 mmol)	1-Octen **(7a)**
	1.518 g	(15 mmol)	Hexylamin **(29)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ **(12)**
	0.35 ml	(P:Rh = 6:1)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	10 ml		abs. Toluol
	10 ml		Triethylenglykol

Bedingungen: 50 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV II, Reinigung durch Kugelrohrdestillation

Ausbeute: 1.65 g (49 %) isomere Nonylhexylimine **(30/31)**, *n:iso* = 0.6:1 (GC)

Spektroskopische Daten:

Nonylhexylimin (30) (im Gemisch mit (2-Methyloctyl)-hexylimin (31)):

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.88 (6H, m, 2x$\underline{C}H_3$-CH_2), 1.20-1.40 (18H, m, 9xCH_2), 1.40-1.60 (4H, m, 2xCH_2), 3.33 (2H, t, ^3J = 7.0 Hz, N-C$\underline{H}_2$-CH_2), 7.62 (1H, t, ^3J = 5.0 Hz, CH_2-$\underline{H}$C=N).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.0 (2x$\underline{C}H_3$-CH_2), 22.6, 26.8, 26.9, 27.1, 29.3, 29.3, 30.7, 31.6, 31.8, 31.8, 35.8 (11xCH_2), 61.4 (N-$\underline{C}H_2$), 164.9 (HC=N).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 226 (M^++1, 100), 112 (75), 98 (8), 84 (8), 70 (10), 56 (12).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2957 (s), 2927 (vs), 2872 (s), 2856 (s), 1670 (s, C=N), 1465 (w), 1460 (w).

(2-Methyloctyl)-hexylimin (im Gemisch mit Nonylhexylimin):

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.88 (6H, m, 2xC$\underline{H}_3$-CH_2), 1.04 (3H, d, ^3J = 6.8 Hz, C$\underline{H}_3$-CH), 1.20-1.40 (14H, m, 9xCH_2), 1.40-1.60 (4H, m, 2xCH_2), 2.25 (1H, m, CH_3-C$\underline{H}$), 3.33 (2H, t, ^3J = 7.0 Hz, N-C$\underline{H}_2$-CH_2), 7.42 (1H, d, ^3J = 6.1 Hz, CH-$\underline{H}$C=N).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.0 (2x$\underline{C}H_3$-CH_2), 17.5 ($\underline{C}H_3$-CH), 22.6, 26.0, 26.1, 27.1, 29.2, 29.3, 30.7, 31.6, 34.2, (9xCH_2), 39.4 ($\underline{C}$H-CH_3), 61.4 (N-$\underline{C}H_2$), 169.2 (HC=N).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 226 (100), 112 (60), 84 (4), 70 (12), 55 (8).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2957 (s), 2927 (vs), 2872 (s), 2856 (s), 1670 (s, C=N), 1465 (w), 1460 (w).

Versuch 23: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Anilin **32**

Ansatz:	1.683 g	(15 mmol)	1-Octen **(7a)**
	1.397 g	(15 mmol)	Anilin **(32)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ **(12)**
	1.4 ml	(P:Rh = 24:1)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	10 ml		abs. Toluol
	10 ml		Triethylenglykol

Bedingungen: 50 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 40 h

Durchführung: analog AAV II; Die beiden Isomere werden durch Säulenchromatografie (SiO_2, Toluol) getrennt.

Ausbeute: 1.56 g (48 %) Nonylanilin **(33)**
1.56 g (48 %) 2-Methyloctylanilin **(34)**

Spektroskopische Daten:

Nonylanilin (33):

stimmen mit denen in der Literatur überein[152]

2-Methyloctylanilin (34):

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.88 (3H, t, ^3J = 6.7 Hz, C<u>H</u>$_3$-CH$_2$), 0.96 (3H, d, ^3J = 6.8 Hz, C<u>H</u>$_3$-CH), 1.20-1.45 (10H, m, 5xCH$_2$), 1.72 (1H, m, CH$_3$-C<u>H</u>), 2.80-3.10 (2H, m, C<u>H</u>$_2$-NH), 3.65 (1H, s, br, NH), 6.59 (2H, d*, ^3J = 7.5 Hz, Ph-H), 6.67 (1H, t*, ^3J = 7.4 Hz, Ph-H), 7.16 (2H, dd, ^3J = 7.4 Hz, ^3J = 7.5 Hz, Ph-H).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.1 (<u>C</u>H$_3$-CH$_2$), 18.1 (<u>C</u>H$_3$-CH), 22.7, 27.0, 29.6, 31.9, 34.8 (5xCH$_2$), 32.9 (CH), 50.3 (CH$_2$-N) 112.6, 116.9, 129.2 (C_{ar}-H), 148.6 (C_q).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 220 (M^++1, 40), 106 (100), 94 (5), 79 (10), 65 (2), 55 (5).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3417 (m), 3052 (m), 3020 (m), 2955 (vs), 2925 (vs), 2855 (vs), 1603 (vs), 1505 (vs), 1466 (s), 1430 (m), 1378 (m), 1319 (s), 1258 (s), 1179 (m), 1153 (m), 1096 (m), 747 (vs), 692 (vs).

3.2.3 Weitere Versuche zur Umsetzung von Olefinen mit primären Aminen

<u>Versuch 24: Umsetzung von 1-Octen **7a** und Cyclohexylamin **26** unter Variation der Partialdrücke</u>

Ansatz:	1.683 g	(15 mmol)	1-Octen **(7a)**
	1.488 g	(15 mmol)	Cyclohexylamin **(26)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ **(12)**
	0.35 ml	(P:Rh = 6:1)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	10 ml		abs. Toluol
	10 ml		Triethylenglykol

Bedingungen: 35 bar CO, 35 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV II

Ausbeute: 3.01 g Produktgemisch

GC-Anteile: siehe

Versuch 25-26: Weitere Umsetzungen unter Variation der Partialdrücke

Ansatz: analog Versuch 24

Bedingungen: siehe Tabelle 20

GC-Anteile: siehe Tabelle 20

Tabelle 20: GC-Anteile der Produkte aus Versuch 24-Versuch 26

Versuch	p_{CO}/p_{H2} [bar]	T [°C]	t [h]	Imine **(27/28)** (*n/iso*)	Amine **(35/36)** (*n/iso*)[a]	Höher-sieder	Roh-ausbeute [g]
24	35/35	110	20	53 (1:0.8)	22 (2.1:1)	16	3.01
25	20/50	110	60	42 (1:0.4)	35 (1.9:1)	16	3.12
26	50/50	120	20	47 (1:0.7)	20 (2.3:1)	23	2.98

[a] Spektroskopische Daten siehe Versuch 27

3.2.4 Umsetzung von 1-Octen mit primären Aminen unter Zusatz von Iridiumkomplexen

Versuch 27: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Cyclohexylamin **26** unter Zusatz von Iridiumkomplexen

Ansatz:	1.683 g	(15 mmol)	1-Octen **(7a)**
	1.488 g	(15 mmol)	Cyclohexylamin **(26)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	$RhCl_3{\cdot}3H_2O$ **(12)**
	54 mg	(1 Mol-%)	$IrCl_3{\cdot}xH_2O$ (53 % Ir-Gehalt) **(42)**
	1.4 ml	(P:Rh = 24:1 P:Ir = 4.8:1)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	10 ml		abs. Toluol
	10 ml		Triethylenglykol

Bedingungen: 20 bar CO, 50 bar H_2, 120 °C, 60 h

Durchführung: analog AAV II, unter Zusatz des Iridiumkatalysatorvorläufers, das *n*-Isomere kann durch Säulenchromatografie von den *iso*-Isomeren getrennt werden (SiO_2, MTBE:PE:EtOH:NEt_3 = 10:10:1:0.5)

Ausbeute: 3.11 g (92 %), isomere Cyclohexylnonylamine **(35/36)**, *n:iso* = 2.1:1 (GC)

Spektroskopische Daten:

Cyclohexylnonylamin (35):

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.88 (3H, t, ^3J = 6.8 Hz, C$\underline{H}_3$-CH_2), 1.00-1.10 (2H, m, CH_2), 1.11-1.21 (2H, m, CH_2), 1.21-1.32 (13H, m, 6xCH_2 + NH), 1.41-1.48 (2H, m, CH_2), 1.59-1.64 (2H, m, CH_2), 1.69-1.74 (2H, m, CH_2), 1.84-1.89 (2H, m, CH_2), 2.39 (1H, m, NH-CH), 2.60 (2H, t, ^3J = 7.3 Hz, CH_2-C$\underline{H}_2$-NH).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.1 (CH_3), 22.7, 25.2, 26.2, 27.5, 29.3, 29.6, 29.6, 30.6, 31.9, 33.7 (10xCH_2), 47.2 (CH_2-NH), 57.0 (NH-CH).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 226 (M^++1, 100), 182 (40), 112 (90), 56 (40).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3304 (vw, br), 2954 (s), 2925 (s), 2854 (s), 1464 (m), 1450 (m), 1377 (w), 1369 (w),1347 (w), 1304 (w), 1259 (w), 1132 (w).

Cyclohexyl-(2-Methyloctyl)-amin (36):

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.86-0.90 (6H, m, 2xCH_3), 1.01-1.11 (3H, m, CH_2 + C$\underline{H}$-CH_3), 1.12-1.20 (2H, m, CH_2), 1.21-1.35 (11H, m, 5xCH_2 + NH), 1.51-1.63 (2H, m, CH_2), 1.68-1.75 (2H, m, CH_2), 1.84-1.89 (2H, m, CH_2), 2.31-2.38 (2H, m, C$\underline{H}_2$-NH), 2.72 (1H, m, NH-CH).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.1 (CH_3), 18.3 (CH-$\underline{C}H_3$), 22.7, 25.2, 26.3, 27.0, 29.7, 31.9, 33.9, 35.2 (8xCH_2), 33.5 ($\underline{C}$H-CH_3), 53.7 (CH_2-NH), 57.0 (NH-CH).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 226 (M^++1, 80), 182 (5), 112 (100), 55 (30).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3304 (vw, br), 2954 (s), 2925 (s), 2854 (s), 1464 (m), 1450 (m), 1377 (w), 1369 (w),1347 (w), 1304 (w), 1259 (w), 1132 (w).

Versuch 28: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Hexylamin **29**

Ansatz:	1.683 g	(15 mmol)	1-Octen **(7a)**
	1.607 g	(15 mmol)	Hexylamin **(29)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ **(12)**
	50 mg	(1 Mol-%)	$IrCl_3 \cdot xH_2O$ (53 % Ir-Gehalt) **(42)**
	1.4 ml	(P:Rh = 24:1 P:Ir = 4.8:1)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	10 ml		abs. Toluol
	10 ml		Triethylenglykol

Bedingungen: 20 bar CO, 50 bar H_2, 120 °C, 60 h

Durchführung: analog AAV II, unter Zusatz des Iridiumkatalysatorvorläufers, das *n*-Isomere kann von den *iso*-Isomeren durch Säulenchromatografie (SiO_2, CH:MTBE:EtOH:NEt_3 = 10:10:1:0.5) getrennt werden.

Ausbeute: 3.32 g (97 %), isomere Hexylnonylamine **(44/45),** *n:iso* = 1.4:1 (GC)

Spektroskopische Daten:

Hexylnonylamin (44):

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.85-0.91 (6H, m, 2xCH_3), 1.23-1.35 (18H, m, 9xCH_2), 1.43-1.50 (4H, m, 2xCH_2), 2.55-2.61 (4H, m, C$\underline{H}_2$-NH-C$\underline{H}_2$).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.1, 14.1 (2xCH_3), 22.7, 22.7, 27.2, 27.5, 29.3, 29.6, 29.6, 30.2, 30.2, 31.9, 31.9 (11xCH_2), 50.2 ($\underline{C}H_2$-NH-$\underline{C}H_2$).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 228 (M^++1, 100), 156 (3), 114 (10), 70 (2), 55 (3).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3300 (w, br), 2957 (s), 2925 (vs), 2872 (s), 2855 (s), 2809 (m), 1688 (w), 1670 (w), 1642 (w), 1465 (m), 1374 (w), 1302 (w), 1262 (w), 1130 (m), 733 (m).

Hexyl-(2-Methyloctyl)-amin (45):

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.85-0.92 (m, 9H, 3xCH_3), 1.23-1.37 (m, 16H, 8xCH_2), 1.45-1.52 (3H, m, CH_2 und NH), 1.61 (1H, m, C$\underline{H}$-CH_3), 2.34-2.54 (2H, m, CH-C$\underline{H}_2$-NH), 2.57 (2H, t, ^3J = 7.3 Hz, NH-C$\underline{H}_2$-CH_2).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.1, 14.1 (2xCH_3), 18.2 (CH-$\underline{C}H_3$), 22.7, 22.7, 27.0, 27.1, 29.7, 30.1, 31.8, 31.9, 35.1 (9xCH_2), 33.2 ($\underline{C}$H-CH_3), 50.3 (CH_2-NH), 56.7 (NH-CH_2).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 228 (M^++1, 100), 156 (2), 142 (4), 114 (15), 70 (2), 55 (3).
IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3300 (w, br), 2957 (s), 2925 (vs), 2872 (s), 2855 (s), 2809 (m), 1688 (w), 1670 (w), 1642 (w), 1465 (m), 1374 (w), 1302 (w), 1262 (w), 1130 (m), 733 (m).

Versuch 29: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Anilin **32**

Ansatz:	1.683 g	(15 mmol)	1-Octen **(7a)**
	1.397 g	(15 mmol)	Anilin **(32)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ **(12)**
	50 mg	(1 Mol-%)	$IrCl_3 \cdot xH_2O$ (53 % Ir-Gehalt) **(42)**
	1.4 ml	(P:Rh = 24:1 P:Ir = 4.8:1)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	10 ml		abs. Toluol
	10 ml		Triethylenglykol

Bedingungen: 20 bar CO, 50 bar H_2, 120 °C, 40 h
Durchführung: analog AAV II, unter Zusatz des Iridiumkatalysatorvorläufers.
Ausbeute: 3.03 g (92 %), isomere Nonylaniline **(33/34)**, *n:iso* = 2:1 (GC)

Versuch 30: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Benzylamin **43**

Ansatz:	1.683 g	(15 mmol)	1-Octen (**7a)**
	1.607 g	(15 mmol)	Benzylamin (**43)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ **(12)**
	50 mg	(1 Mol-%)	$IrCl_3 \cdot xH_2O$ (53 % Ir-Gehalt) **(42)**
	1.4 ml	(P:Rh = 24:1 P:Ir = 4.8:1)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) (**13)**
	10 ml		abs. Toluol
	10 ml		Triethylenglykol

Bedingungen: 20 bar CO, 50 bar H_2, 120 °C, 60 h

Durchführung: analog AAV II, unter Zusatz des Iridiumkatalysatorvorläufers; Das erhaltene Produktgemisch wird säulenchromatografisch (SiO_2, MTBE:PE:EtOH:NEt_3 = 20:10:1:0.5) aufgetrennt.

Ausbeute: 3.29 g (94 %), isomere Benzylnonylamine **(46/47)**, *n:iso* = 2:1 (GC)

Spektroskopische Daten:

Benzylnonylamin (46):

stimmen mit denen der Literatur überein[153]

Benzyl-(2-methyloctyl)-amin (47):

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.80-0.90 (2x3H, m, CH-C<u>H</u>$_3$ und C<u>H</u>$_3$-CH_2), 1.15-1.40 (12H, m, 6xCH_2), 2.53 (1H, m, C<u>H</u>-CH_3), 3.78 (2H, s, NH-C<u>H</u>$_2$-Ph), 7.2-7.4 (5H, m, PhH).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.1 (CH_3), 18.2 (CH_3), 22.7, 27.0, 29.6, 31.9, 35.0 (5xCH_2), 33.3 (<u>C</u>H-CH_3), 54.2 (CH-<u>C</u>H$_2$-NH), 56.0 (NH-<u>C</u>H$_2$-Ph), 126.8, 128.1, 128.3 ($C_{ar.}$-H), 140.8 (C_q).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 234 (M^++1, 40), 120 (100), 106 (10), 91 (100), 65 (15).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3436 (w, br), 2957 (s), 2925 (s), 2854 (s), 2807 (s), 1457 (m), 1143 (m), 1120 (s), 867 (m).

3.3 Rezyklisierung im Toluol/Triethylenglykolsystem

<u>Versuch 31: Zyklus 1</u>

Ansatz:	3.310 g	(30 mmol)	1-Octen **(7a)**
	2.610 g	(30 mmol)	Morpholin **(8)**
	8 mg	(0.1 Mol-%)	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ **(12)**
	0.35 ml	(P:Rh = 6)	Na_3TPPTS-Lsg. (0.516 molar) **(13)**
	10 ml		Triethylenglykol
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 35 bar CO, 35 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV II

Analytik:

GC-Anteile:

24 % 2-Methyloctanal **(15)**

28 % 4-(2-Methyloctyl)-morpholin **(11a)**

29 % 4-Nonylmorpholin **(10a)**

10 % Höhersieder

<u>Versuch 32: Zyklus 2</u>

Ansatz:	3.310 g	(30 mmol)	1-Octen **(7a)**
	2.610 g	(30 mmol)	Morpholin **(8)**
	10 ml		abs. Toluol
			Kat.-Phase Zyklus 1

Bedingungen: 35 bar CO, 35 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV II

Analytik:

GC-Anteile:

38 % 2-Methyloctanal **(15)**

21 % 4-(2-Methyloctyl)-morpholin **(11a)**

28 % 4-Nonylmorpholin **(10a)**

6 % Höhersieder

4 Umsetzungen in Ionic Liquids

4.1 Darstellung der Ionic Liquids

Versuch 33: Darstellung von 3-Butyl-1-methylimidazoliumchlorid **3a**

Ansatz:	20.53 g	(0.25 mol)	N-Methylimidazol **(2)**
	231.43 g	(2.50 mol)	1-Chlorbutan **(48)**

Durchführung: 231.43 g (2.50 mol) 1-Chlorbutan **(48)** werden in einem 500 ml Zweihalskolben vorgelegt. Dazu gibt man innerhalb von 5 min. 20.53 g (0.25 mol) N-Methylimidazol **(2)**. Anschließend wird 3 d unter Rückfluß gekocht. Man trennt die beiden Phasen und nach dem Abkühlen kristallisiert die zunächst flüssige BMIC-Phase **(3a)** aus. Das Produkt wird im ÖPV bei einer Ölbadtemperatur von 100 °C von nichtumgesetzten Edukten gereinigt.

Ausbeute: 39.31 g (90 %) 3-Butyl-1-methylimidazoliumchlorid **(3a)**, mit Schmp. 60-65 °C.

Spektroskopische Daten: in guter Übereinstimmung mit der Literatur[75]

3-Butyl-1-methylimidazoliumchlorid (3a):

^{1}H-NMR (400 MHz, in Substanz, ohne internen Standard, 80 °C): δ [ppm] = 0.46 (3H, N-CH_2-CH_2-CH_2-C$\underline{H}_3$), 0.91 (2H, N-CH_2-CH_2-C$\underline{H}_2$-CH_3), 1.56 (2H, N-CH_2-C$\underline{H}_2$-CH_2-CH_3), 3.94 (3H, N-C$\underline{H}_3$), 4.24 (2H, N-C$\underline{H}_2$-CH_2-CH_2-CH_3), 8.32 und 8.20 (je 1H, N-C$\underline{H}$=C$\underline{H}$-N), 10.18 (1H, N-C$\underline{H}$=N).

^{13}C-NMR (100 MHz, in Substanz, ohne internen Standard, 80 °C): δ [ppm] = 13.0 (N-CH_2-CH_2-CH_2-$\underline{C}H_3$), 18.8 (N-CH_2-CH_2-$\underline{C}H_2$-CH_3), 31.7 (N-CH_2-$\underline{C}H_2$-CH_2-CH_3), 36.2 (N-$\underline{C}H_3$), 48.6 (N-$\underline{C}H_2$-CH_2-CH_2-CH_3), 122.7 und 123.7 (N-$\underline{C}$H=$\underline{C}$H-N), 137.4 (N-CH=N).

Versuch 34: Darstellung von 3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat **5a**

Ansatz:	34.43 g	(197 mmol)	3-Butyl-1-methylimidazoliumchlorid (**3a**)
	21.64 g	(197 mmol)	Natriumtetrafluoroborat **(49)**
	200 ml		abs. Aceton

Durchführung: Zu 200 ml abs. Aceton gibt man unter Argon 34.43 g (197 mmol) 3-Butyl-1-methylimidazoliumchlorid **(3a)**. Anschließend werden 21.64 g (197 mmol) Natriumtetrafluoroborat **(49)** hinzugefügt. Man rührt über Nacht und filtriert das entstandene Natriumchlorid unter Zuhilfenahme von Celite ab. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Es resultiert eine gelbliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 40.83 g (92 %) 3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat **(5a)**

Spektroskopische Daten: In guter Übereinstimmung mit der Literatur[77]

3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat (5a):

^{1}H-NMR (400 MHz, in Substanz, CD_3OD inlock-Röhrchen): 0.67 (3H, t, ^3J = 7.3 Hz, N-CH_2-CH_2-CH_2-C$\underline{H}_3$), 1.10 (2H, m, N-CH_2-CH_2-C$\underline{H}_2$-CH_3), 1.66 (2H, m, N-CH_2-C$\underline{H}_2$-CH_2-CH_3), 3.78 (3H, s, N-C$\underline{H}_3$), 4.05 (2H, t, ^3J = 6.7 Hz, N-C$\underline{H}_2$-CH_2-CH_2-CH_3), 7.38 (1H, s*, N-CH=C$\underline{H}$-N), 7.43 (1H, s*, N-C$\underline{H}$=CH-N), 8.53 (1H, s, N-C$\underline{H}$=N).

^{13}C-NMR (100 MHz, in Substanz, CD_3OD inlock-Röhrchen): 13.6 (N-CH_2-CH_2-CH_2-$\underline{C}H_3$), 19.8 (N-CH_2-CH_2-$\underline{C}H_2$-CH_3), 32.4 (N-CH_2-$\underline{C}H_2$-CH_2-CH_3), 36.3 (N-$\underline{C}H_3$), 49.9 (N-$\underline{C}H_2$-CH_2-CH_2-CH_3), 122.9, 124.3 (N-$\underline{C}$H=$\underline{C}$H-N), 137.4 (N-$\underline{C}$H=N).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3163 (s), 3122 (s), 2964 (s), 2939 (s), 2878 (s), 1575 (s), 1468 (s), 1034 (vs, br).

Versuch 35: Darstellung von 3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **6a**

Ansatz:	34.94 g	(200 mmol)	3-Butyl-1-methylimidazoliumchlorid **(3a)**
	44.91 g	(200 mmol)	Hexafluorophosphorsäure 65 %-ig **(50)**
	300 ml		Wasser

Apparatur: 500 ml Zweihalsrundkolben mit Rückflußkühler

Durchführung: Zu 300 ml Wasser werden vorsichtig 44.91 g (200 mmol) 65 %-ige Hexafluorophosphorsäure **(50)** zugegeben. Anschließend werden 34.94 g (200 mmol) 3-Butyl-1-methylimidazoliumchlorid **(3a)** hinzugefügt. Man rührt über Nacht, trennt die Phasen und wäscht die ionische Flüssigkeit dreimal mit je 20 ml Wasser. Die ionische Flüssigkeit wird abschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 43.69 g (77 %) 3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**

Spektroskopische Daten: In guter Übereinstimmung mit der Literatur[77]

3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat (6a):

^{1}H-NMR (400 MHz, in Substanz, CD$_3$OD inlock-Röhrchen): 1.15 (3H, t, ^3J = 7.4 Hz, N-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-C$\underline{\text{H}}_3$), 1.58 (2H, m, N-CH$_2$-CH$_2$-C$\underline{\text{H}}_2$-CH$_3$), 2.13 (2H, m, N-CH$_2$-C$\underline{\text{H}}_2$-CH$_2$-CH$_3$), 4.19 (3H, s, N-C$\underline{\text{H}}_3$), 4.46 (2H, t, ^3J = 7.3 Hz, N-C$\underline{\text{H}}_2$-CH$_2$-CH$_2$-CH$_3$), 7.69 (1H, s*, N-CH=C$\underline{\text{H}}$-N), 7.73 (1H, s*, N-C$\underline{\text{H}}$=CH-N), 8.75 (1H, s, N-C$\underline{\text{H}}$=N).

^{13}C-NMR (100 MHz, in Substanz, CD$_3$OD inlock-Röhrchen): 13.6 (N-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-$\underline{\text{C}}$H$_3$), 19.9 (N-CH$_2$-CH$_2$-$\underline{\text{C}}$H$_2$-CH$_3$), 32.4 ((N-CH$_2$-$\underline{\text{C}}$H$_2$-CH$_2$-CH$_3$), 36.4 (N-$\underline{\text{C}}$H$_3$), 40.2 (N-$\underline{\text{C}}$H$_2$-CH$_2$-CH$_2$-CH$_3$), 123.0, 124.3 (N-$\underline{\text{C}}$H=$\underline{\text{C}}$H-N), 137.1 (N-$\underline{\text{C}}$H=N).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3171 (s), 3125 (s), 2966 (s), 2940 (s), 2879 (s), 1575 (s), 1170 (s), 828 (vs, br).

4.2 Hydroaminomethylierung in Ionic Liquids und Rezyklisierung

4.2.1 Umsetzung in 3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydroaminomethylierung in Ionic Liquids: AAV III

Der Tefloneinsatz eines 250 ml Druckbehälters wird mit Toluol und der Ionic Liquid, dem Olefin, dem Amin und dem Katalysatorvorläufer befüllt. Man spült den verschlossenen Druckbehälter mit Argon und füllt nach dem Entspannen mit CO und H_2. Anschließend läßt man bei der angegebenen Reaktionstemperatur reagieren. Nach dem Abkühlen wird entspannt, mit Argon gespült und das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter überführt. Die zunächst gelbe Ionic Liquid-Phase färbt sich nach wenigen Minuten grün. Die Ionic Liquid-Phase wird von der Toluol- und Wasserphase abgetrennt, und kann als Katalysatorlösung in weiteren Zyklen wiederverwendet werden. Die verbleibende Toluol- und Wasserphase werden zur Abtrennung des Wassers über eine 3 cm lange 2 cm durchmessende Al_2O_3-Säule mit 100 ml CH/MTBE = 5:1 filtriert. Anschließend werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

<u>Versuch 36: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Morpholin **8** in BMIPF$_6$ **6a**: 1. Zyklus</u>

Ansatz:	1.683 g	(15 mmol)	1-Octen **(7a)**
	1.307 g	(15 mmol)	Morpholin **(8)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	Rh(acac)$(CO)_2$
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 50 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV III, dreiphasiges Reaktionsgemisch, da H_2O in BMIPF$_6$ unlöslich ist

Ausbeute: 2.77 g (88 %), isomere 4-Nonylmorpholine **(10a/11a/51/52)**, *n/iso* (GC) = 1.01:1

GC-Anteile:

50 % 4-Nonylmorpholin **(10a)**

39 % 4-(2-Methyloctyl)-morpholin **(11a)**

7 % 4-(2-Ethylheptyl)-morpholin **(51)**

4 % 4-(2-Propylhexyl)-morpholin **(52)**

Versuche 37-40: Zyklen 2-5

Ansatz:	1.683 g	(15 mmol)	1-Octen **(7a)**
	1.307 g	(15 mmol)	Morpholin **(8)**
	10 ml		abs. Toluol
			Katalysatorlösung aus vorherigem Zyklus

Bedingungen: analog Zyklus 1

Durchführung: analog Zyklus 1

Tabelle 21: Ausbeuten und GC-Anteile der Versuche 37-40

Versuch	Zyklus	Ausbeute [%]	*n:iso* Amin[a)]
37	2	94	0.99:1
38	3	91	1.07:1
39	4	90	1.09:1
40	5	95	1.07:1

[a)] Amine: 4-Nonylmorpholin **(10a)**, 4-(2-Methyloctyl)-morpholin **(11a)**, 4-(2-Ethylheptyl)-morpholin **(51)**, 4-(2-Propylhexyl)-morpholin **(52)**

Versuch 41: Zyklus 6

Ansatz:	5.049 g	(45 mmol)	1-Octen **(7a)**
	1.307 g	(45 mmol)	Morpholin **(8)**
	10 ml		abs. Toluol
			Katalysatorlösung aus Zyklus 5

Bedingungen: analog Zyklen 1-5, Reaktionszeit 60 h

Durchführung: analog Zyklen 1-5; Druckverlust gegenüber Anfangsdruck: 15 bar

Ausbeute: 9.14 g (95 %) isomere 4-Nonylmorpholine **(10a/11a/51/52)**, *n:iso* (GC) = 1.04:1

Versuch 42: Bestimmung der Turn-over-frequency in BMIPF$_6$ **6a**

Ansatz:	5.611 g	(50 mmol)	1-Octen **(7a)**
	1.307 g	(50 mmol)	Morpholin **(8)**
	8 mg	(0.06 Mol-%)	Rh(acac)$(CO)_2$
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 50 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, Reaktionszeit 8 h

Durchführung: analog AAV III

Ausbeute: 8.31 g (83 %), isomere 4-Nonylmorpholine **(10a/11a/51/52),** *n/iso* (GC) = 3.7:1, => TON = 1256, TOF = 157 h^{-1}

4.2.2 Umsetzung in 3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat

Versuch 43: Zyklus 1

Ansatz:	1.683 g	(15 mmol)	1-Octen **(7a)**
	1.307 g	(15 mmol)	Morpholin **(8)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	Rh(acac)$(CO)_2$
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat **(5a)**
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 50 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV III, nur zweiphasiges Reaktionsgemisch, da H_2O in $BMIBF_4$ löslich ist.

Ausbeute: 2.54 g (79 %), isomere 4-Nonylmorpholine **(10a/11a/51/52),** *n:iso* (GC) = 1.23:1

Versuche 44-46: Zyklen 2-4

Ansatz, Bedingungen und Durchführung analog Zyklus 1

Tabelle 22: Ausbeuten und n/iso-Verhältnisse der Versuche 47-49

Versuch	Zyklus	Ausbeute Amine **(10a/11a/51/52)**	*n/iso* Amine **(10a/11a/51/52)**
47	2	90	1.03[a)]
48	3	95	0.94
49	4	92	1.02

[a)] Typische Produktverteilung: 51 % 4-Nonylmorpholin (**10a**), 38 % 4-(2-Methyloctyl)-morpholin (**11a**), 7 % 4-(2-Ethylheptyl)-morpholin (**51**), 4 % 4-(2-Propylhexyl)-morpholin **(52)**

4.3 Umsetzung weiterer Olefine mit Morpholin

Versuch 47: Umsetzung von Dodecen **7d** mit Morpholin **8**

Ansatz:	2.526 g	(15 mmol)	1-Dodecen **(7d)**
	1.307 g	(15 mmol)	Morpholin **(8)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	$Rh(acac)(CO)_2$
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 50 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV III

Ausbeute: 3.612 g (90 %), isomere 4-Tridecylmorpholine **(10d/11d/53/54)**, *n/iso* = 1:1 (GC)

GC-Anteile:

51 % 4-Tridecylmorpholin **(10d)**

38 % 4-(2-Methyldodecyl)-morpholin **(11d)**

6 % 4-(2-Ethylundecyl)-morpholin **(53)**

3 % 4-(2-Propyldecyl)-morpholin **(54)**

<u>Versuch 48: Umsetzung von Styrol **7e** mit Morpholin **8**</u>

Ansatz:	1.562 g	(15 mmol)	Styrol **(7e)**
	1.307 g	(15 mmol)	Morpholin **(8)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	Rh(acac)$(CO)_2$
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 50 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV III

Ausbeute: 2.22 g (73 %) isomere 4-Phenylpropylmorpholine **(10e/11e)**, *n/iso* = 1:4.7

Spektroskopische Daten: stimmen mit denen der Literatur überein[38a]

<u>Versuch 49: Umsetzung von 1,7-Octadien **55** mit zwei Äquivalenten Morpholin **8**</u>

Ansatz:	1.653 g	(15 mmol)	1,7-Octadien **(55)**
	2.614 g	(30 mmol)	Morpholin **(8)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	Rh(acac)$(CO)_2$
	10 ml		3-Butyl-1-methyl-imidazoliumhexaflurophosphat **(6a)**
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 50 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV III

Ausbeute: 3.889 g (83 %) isomere Dimorpholinodecane **(56/57/58)**, *n,n* : *n,iso* : *iso,iso* = 31:46:18

Spektroskopische Daten: stimmen mit denen der Literatur überein[38b]

4.4 Darstellung sekundärer Amine im Zweiphasensystem BMIX/Toluol

<u>Versuch 50: Umsetzung von 1-Octen **7a** mit Cyclohexylamin **26**</u>

Ansatz:	1.683 g	(15 mmol)	1-Octen **(7a)**
	1.488 g	(15 mmol)	Cyclohexylamin **(26)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	$Rh(acac)(CO)_2$
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 50 bar CO, 20 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog AAV III

Ausbeute: 2.31 g (68 %) Produktgemisch

GC-Anteile: siehe Tabelle 23

16 % isomere Cyclohexylnonylamine **(35/36)**

63 % isomere Nonylcyclohexylimine **(27/28)**

21 % höhersiedende Anteile

<u>Versuche 51 und 52: Umsetzungen unter Variation der Reaktionbedingungen</u>

Ansatz: analog Versuch 50

Tabelle 23: GC-Anteile der Produkte aus den Versuchen 53-55

Versuch	p (CO/H_2) [bar]	t [h]	Amine **(35/36)**	Imine **(27/28)**	Höhersieder	Rohausbeute[a)]
53	50/20	20	16	63	21	68
54	20/50	20	27	58	14	84
55	20/50	60	72	10	13	67

[a)] Rohausbeute bezogen auf erwartete Menge an Aminprodukten **(35/36)**

Versuch 53: Umsetzung von 1-Octen mit Cyclohexylamin unter Zusatz eines Iridiumkomplexes als Kokatalyator

Ansatz:	1.683 g	(15 mmol)	1-Octen **(7a)**
	1.488 g	(15 mmol)	Cyclohexylamin **(26)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	Rh(acac)$(CO)_2$
	50 mg	(0.5 Mol-%)	$[Ir(cod)Cl]_2$ **(59)**
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 20 bar CO, 50 bar H_2, 110 °C, 40 h

Durchführung: analog AAV III

Ausbeute: 2.61 g (77%) isomere Cyclohexylnonylamine **(35/36)**

GC-Anteile:

90 % isomere Cyclohexylnonylamine **(35/36)**

2 % isomere Nonylcyclohexylimine **(27/28)**

2 % höhersiedende Anteile

Versuch 54: Verringerung der Kokatalysatormenge

Ansatz:	1.683 g	(15 mmol)	1-Octen **(7a)**
	1.488 g	(15 mmol)	Cyclohexylamin **(26)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	Rh(acac)$(CO)_2$
	10 mg	(0.1 Mol-%)	[Ir(cod)Cl]$_2$ **(59)**
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 20 bar CO, 50 bar H_2, 110 °C, 40 h

Durchführung: analog AAV III

Ausbeute: 2.97 g (88%) isomere Cyclohexylnonylamine **(35/36)**

GC-Anteile:

95 % isomere Cyclohexylnonylamine **(35/36)**

Spuren isomerer Nonylcyclohexylimine **(27/28)**

2 % höhersiedende Anteile

4.4.1 Rezyklisierungsversuche des Rhodium/Iridium-Katalysatorsystems am Beispiel der Umsetzung von 1-Octen mit Benzylamin

Versuch 55: 1. Zyklus

Ansatz:	1.683 g	(15 mmol)	1-Octen **(7a)**
	1.607 g	(15 mmol)	Benzylamin **(43)**
	8 mg	(0.2 mol-%)	Rh(acac)$(CO)_2$
	10 mg	(0.1 Mol-%)	[Ir(cod)Cl]$_2$ **(49)**
	10 ml		abs. Toluol
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**

Bedingungen: 20 bar CO, 50 bar H_2, 110 °C, 66 h

Durchführung: analog AAV III

Ausbeute: 2.98 g (85 %) Produktgemisch

GC-Anteile:

4 % N-Benzyl-N-(2-propylhexyl)-amin

9 % N-Benzyl-N-(2-ethylheptyl)-amin

38 % N-Benzyl-N-(2-methyloctyl)-amin **(46)**

39 % N-Benzyl-N-nonyl-amin **(47)**

8 % Höhersieder (vermutlich Nonylcarbonsäurebenzylamide **(64)**)

Spektroskopische Daten:

Nonylcarbonsäurebenzylamide (64):

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 246 (M^+-1, 100), 134 (20), 91 (95), 65 (5)

Versuch 56-58: 2-4. Zyklus

Ansatz: siehe Tabelle 24

Bedingungen: analog Zyklus 1, Reaktionszeit siehe Tabelle 24

Durchführung: analog Zyklus 1

Ausbeute und GC-Anteile: siehe Tabelle 24

Tabelle 24: Ansatzgröße, Reaktionszeit, Aubeute und GC-Anteile der Versuche 58-61

Versuch	n_{Edukte} [mmol]	t [h]	Amine **(46/47)** (*n/iso*)	Höhersieder	Rohausbeute
58	15	66	92	8	85
59	30	66	92	8	98
60	15	16	92	8	99
61	30	16	92	8	100

[a] Rohausbeute bezogen auf die zu erwartende Menge an Benzylnonylaminen

4.4.2 Weitere Umsetzungen von Olefinen mit primären Aminen

Versuch 59: Umsetzung von α-Methylstyrol **7f** und Benzylamin **43**

Ansatz:	1.773 g	(15 mmol)	α-Methylstyrol **(7f)**
	1.607 g	(15 mmol)	Benzylamin **(43)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	$Rh(acac)(CO)_2$
	10 mg	(0.1 Mol-%)	$[Ir(cod)Cl]_2$ **(59)**
	10 ml		abs. Toluol
	10 ml		3-Butyl-1-methyl-imidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**

Bedingungen: 20 bar CO, 50 bar H_2, 110 °C, 66 h

Durchführung: analog AAV III; Das Rohprodukt (1.5 g) wird säulenchromatografisch (SiO_2, MTBE:PE:EtOH:NEt_3 = 10:10:1:0.5) gereinigt.

Ausbeute: 390 mg (11 %) 3-Phenylbutyl-benzyl-amin **(65)**

Spektroskopische Daten: stimmen mit denen der Literatur überein[38a]

<u>Versuch 60: Umsetzung von Cyclohexen **7g** mit Benzylamin **43**</u>

Ansatz:	1.232 g	(15 mmol)	Cyclohexen **(7g)**
	1.607 g	(15 mmol)	Benzylamin **(43)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	$Rh(acac)(CO)_2$
	10 mg	(0.1 Mol-%)	$[Ir(cod)Cl]_2$ **(59)**
	10 ml		4-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophopsphat **(6a)**
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 20 bar CO, 50 bar H_2, 110 °C, 66 h

Durchführung: analog AAV III

Ausbeute: 1.87 g (61 %) Benzylcyclohexylmethylamin **(66)**

Benzylcyclohexylmethylamin (66):

$C_{14}H_{21}N$ (203.32 g/mol): ber. C: 82.7, H: 10.4, N: 6.9; gef. C: 82.6 , H: 10.4 , N: 6.8

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.91 (2H, m, CH_2 Ring), 1.21 = (4H, m, 2xCH_2 Ring), 1.34 (1H, s, br, NH), 1.47 (1H, m, CH), 1.71 (4H, m, 2xCH_2 Ring), 2.46 (2H, d, ^{3}J = 6.5 Hz, NH-C$\underline{H}_2$-CH), 3.77 (2H, s, NH-C$\underline{H}_2$-Ph), 7.20-7.35 (5H, m, PhH).
^{13}C-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 26.1, 26.7, 31.5 (3xCH_2), 38.0 (CH), 54.2 (CH-$\underline{C}H_2$-NH), 56.3 (NH-$\underline{C}H_2$-Ph), 126.8, 128.0, 128.3 ($C_{ar.}$-H), 140.7 (C_q).
MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 203 (M^+, 22), 120 (100), 106 (16), 91 (100), 65 (14), 55 (12), 41 (14).
IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3338 (vw, br), 3085 (w), 3062 (w), 3026 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2808 (m), 2750 (w), 2666 (w), 1495 (w), 1450 (m), 1124 (w), 1100 (w), 1073 (w), 1028 (w).

<u>Versuch 61: Umsetzung von 1,7-Octadien **55** mit zwei Äquivalenten Benzylamin **43**</u>

Ansatz:	1.653 g	(15 mmol)	1,7-Octadien **(55)**
	3.214 g	(30 mmol)	Benzylamin **(43)**
	8 mg	(0.2 Mol-%)	$Rh(acac)(CO)_2$
	10 mg	(0.1 Mol-%)	$[Ir(cod)Cl]_2$ **(59)**
	10 ml		abs. Toluol
	10 ml		3-Butyl-1-methyl-imidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**

Bedingungen: 20 bar CO, 60 bar H_2, 110 °C, 18 h
Durchführung: analog AAV III
Ausbeute: 4.32 g gelbliche Flüssigkeit
IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3170 (m), 3124 (m), 2965 (m), 2938 (m), 2878 (m), 1574 (m), 1467 (m), 1169 (s), 838 (vs), 740 (m).

Versuch 62: Umsetzung von 1,7-Octadien **55** und Benzylamin **43** (geringerer Ansatz, hohe Verdünnung)

Ansatz:	551 mg	(5 mmol)	1,7-Octadien **(55)**
	1072 mg	(10 mmol)	Benzylamin **(43)**
	4 mg	(0.3 Mol-%)	$Rh(acac)(CO)_2$
	5 mg	(0.3 Mol-%)	$[Ir(cod)Cl)]_2$ **(59)**
	90 ml		abs. Toluol
	10 ml		3-Butyl-1-methyl-imidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**

Bedingungen: 20 bar CO, 50 bar H_2, 110 °C, 18 h

Durchführung: analog AAV III

Ausbeute: 1,42 g gelbliche Flüssigkeit

4.5 Darstellung primärer Amine durch reduktive Debenzylierung von Alkyl-benzyl-aminen

Versuch 63: Reduktive Debenzylierung von isomeren Benzylnonylaminen **46/47**

Ansatz:	467 mg	(2 mmol)	Isomere Benzylnonylamine **(46/47)**
	250 mg	(12 Mol-%)	Palladium auf Kohle (10 Gew.-%)
	20 ml		Ethanol
	0.6 ml		konz. HCl

Durchführung: In einem 100 ml Rundkolben gibt man zu 20 ml Ethanol und 0.6 ml konz. HCl 467 mg (2 mmol) isomere Benzylnonylamine **(46/47)** (Versuch 55). Dazu werden 250 mg Palladium auf Kohle gegeben. Man evakuiert unter Rühren und füllt den Gasraum mit Wasserstoff. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Anschließend wird unter einer konstanten Wasserstoffatmosphäre 24 h bei RT gerührt. Es wird mit 10 %-iger NaOH-Lösung ein pH-Wert von ca. 10 eingestellt und die wässrige Phase dreimal mit je 10 ml Diethylether

extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit NaOH getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand gaschromatografisch untersucht.
Ausbeute: 400 mg Edukt

Versuch 64: Reduktive Debenzylierung von isomeren Benzylnonylaminen **46/47**

Ansatz:	1.167 g	(5 mmol)	isomere Benzylnonylamine **(46/47)**
	250 mg	(5 Mol-%)	Palladium auf Kohle (10 %)
	50 ml		abs. Ethanol

Durchführung: In einem 100 ml Rundkolben gibt man zu 50 ml abs. Ethanol 1.167 g (5 mmol) isomere Benzylnonylamine **(46/47)**. Es wird 250 mg (5 Mol-%) Palladium auf Kohle hinzugefügt. Man evakuiert unter Rühren und füllt den Gasraum anschließend mit Wassersoff. Es wird noch zweimal evakuiert und gespült und anschließend unter konstanter Wasserstoffatmosphäre 24 h bei RT gerührt. Der Katalysator wird unter Zuhilfenahme von Celite abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand gaschromatografisch und NMR-spektroskopisch untersucht.
Ausbeute: 600 mg (84 %) isomere Nonylamine **(78/79)**

Versuch 65: Reduktive Debenzylierung von Benzylnonylamin **46** zu Nonylamin **78**

Ansatz:	285 mg	(1.22 mmol)	Benzylnonylamin **(46)**
	100 mg	(8 Mol-%)	Palladium auf Kohle (10 %)
	15 ml		abs. EtOH

Durchführung: anaolg Versuch 64
Ausbeute: 150 mg (86 %) Nonylamin **(78)**
Spektroskopische Daten: das ^{13}C-NMR-Spektrum stimmt mit dem in der Literatur überein[154]
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.88 (3H, t, ^{3}J = 7.0 Hz, $C\underline{H}_3$-CH_2), 1.27 (12H, m, 6xCH_2), 1.45 (2H, m, CH_2), 1.83 (2H, s, br, NH_2), 2.69 (2H, t, ^{3}J = 7.0 Hz, $C\underline{H}_2$-NH_2).

Versuch 66: Reduktive Debenzylierung von Benzyl-(2-methyloctyl)-amin **47**

Ansatz:	590 mg	(2.53 mmol)	Benzyl-(2-methyloctyl)-amin **(47)** (+Isomere)
	125 mg	(5 Mol-%)	Palladium auf Kohle (10%)
	25 ml		abs. Ethanol

Durchführung: analog Versuch 64

Ausbeute: 310 mg (86 %) 2-Methyloctylamin **(79)** (im Gemisch mit weiteren isomeren Nonylaminen)

Spektroskopische Daten:

2-Methyloctyl-amin (79) (im Gemisch mit weiteren isomeren Nonylaminen)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.85-0.93 (6H, m, 2xCH_3), 1.23-1.35 (10H, m, 5xCH_2), 1.47 (2H, s, br, NH_2), 1.40-1.45 (1H, m, CH_2-C$\underline{H}$(CH_2)-CH_3), 2.54 (2H, m, CH-C$\underline{H}_2$-NH_2).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.0 (CH_3), 17.4 (CH_3), 22.6, 26.9, 29.6, 31.8, 34.2 (5xCH_2), 36.2 (CH), 48.4 (CH_2-NH_2).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3512 (w), 3371 (w), 3294 (w), 2957 (s), 2925 (s), 2872 (s), 2856 (s), 1593 (w), 1466 (m), 1378 (w), 1261 (w), 1071 (w), 1020 (w).

Versuch 67: Reduktive Debenzylierung von 3-Phenylbutylbenzylamin **65**

Ansatz:	390 mg	(1.63 mmol)	3-Phenylbutylbenzylamin **(65)**
	117 mg	(7 Mol-%)	Palladium auf Kohle (10 Gew.-%)
	20 ml		Ethanol

Durchführung: analog Versuch 64

Ausbeute: 200 mg (82 %) 3-Phenylbutylamin **(80)**

Spektroskopische Daten:

3-Phenylbutylamin (80):[155]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 1.25 (3H, d, ^{3}J = 7.0 Hz, CH-C$\underline{H}_3$), 1.47 (2H, br, s, NH_2), 1.73 (2H, m, CH-C$\underline{H}_2$-CH_2), 2.59 (2H, m, CH_2-C$\underline{H}_2$-NH_2), 2.77 (1H, sextett*, ^{3}J = 7.0 Hz, C$\underline{H}$-CH_3), 7.15-7.35 (5H, m, PhH).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 22.5 (CH-$\underline{C}H_3$), 37.6 ($\underline{C}$H-CH_3), 40.4 ($\underline{C}H_2$-CH_2-NH_2), 42.1 ($\underline{C}H_2$-NH_2), 126.0, 126.9, 128.4 ($C_{ar.}$-H), 147.1 (C_q).
IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3355 (br), 3290 (br), 2959 (s), 2926 (s), 2870 (s), 1603 (m), 1584 (m), 1494 (s), 1452 (s), 762 (s), 701 (s), 553 (s).

Versuch 68: Reduktive Debenzylierung von Benzylcyclohexylmethylamin **66**

Ansatz:	1.017 g	(5 mmol)	Benzylcyclohexylmethylamin **(66)**
	250 mg	(5 Mol-%)	Palladium auf Kohle (10 %)
	25 ml		abs. Ethanol

Durchführung: analog Versuch 64
Ausbeute: 360 mg (64 %) Cyclohexylmethylamin **(81)**
Spektroskopische Daten: in guter Übereinstimmung mit der Literatur.[156]
Cyclohexylmethylamin (81):
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.82-0.94 (2H, m, CH_2 Cyclohexyl), 1.12-1.33 (6H, m, 2xCH_2 Cyclohexyl und NH_2), 1.65-1.78 (5H, m, 2xCH_2 Cyclohexyl und CH Cyclohexyl), 2.51 (2H, d, ^{3}J = 6.5 Hz, $C\underline{H}_2NH_2$).
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 26.1, 26.7, 30.8 (3xCH_2 Cyclohexyl), 41.3 (CH Cyclohexyl), 48.9 ($\underline{C}H_2NH_2$)

4.6 Umsetzung von Olefinen mit Ammoniak

Versuch 69: Darstellung von N,N-Bis-(3-Phenylbutyl)-amin **93**

Ansatz:	2.364 g	(20 mmol)	α-Methylstyrol **(7f)**
	50 mg	(0.5 Mol-%)	$[RhCl(cod)]_2$ **(9)**
	20 ml		abs. Dioxan
		(52 mmol)	Ammoniak

Bedingungen: 50 bar CO, 50 bar H_2, 120°C, 66 h

Durchführung: In einem 100 ml Edelstahldruckbehälter werden unter Argon 2.364 g (20 mmol) α-Methylstyrol (**7f**), 50 mg (0.5 Mol-%) $[RhCl(cod)]_2$ **(9)** und 20 ml abs. Dioxan vorgelegt. Der Druckbehälter wird verschlossen und mit Argon gespült. Anschließend wird der geschlossene Behälter mit einer Aceton/Trockeneismischung abgekühlt, und im Ölpumpenvakuum evakuiert. Nun wird mit Hilfe einer ausgeliterten Apparatur (AK Jakobs, Universität Dortmund: 1 mm Hg = 0.2489 mmol Ammoniak) soviel Ammoniak einkondensiert, daß ein Verhältnis von Ammoniak:Olefin von ca. 2.5:1 erreicht wird. Man läßt den Druckbehälter anschließend auf RT kommen und befüllt dann mit 50 bar CO und 50 bar H_2. Man heizt auf 120 °C auf und läßt 66 h reagieren. Nach dem Abkühlen wird entspannt und der Behälter mit Argon gespült. Überschüssiges Ammoniak läßt man anschließend bei RT langsam entweichen. Die Reaktionslösung wird entnommen und über eine 2 cm lange und 2 cm durchmessende Al_2O_3-Säule filtriert. Anschließend spült man mit Diethylether nach. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer entfernt (Rohausbeute: 2.805 g (100 %)) und das verbleibende Reaktionsprodukt säulenchromatografisch (SiO_2, MTBE:EtOH:NEt_3 = 10:1:0.5) getrennt.

I. Fraktion: 205 mg Gemisch aus *dl*-N,N-Bis-(3-Phenylbutyl)-amin **(*dl*-93)** und N-(2-Phenyl-2-methylpropyl)-N-(3-phenylbutyl)-amin (**94**)

II. Fraktion: 120 mg (30 %) *meso*-N,N-Bis-(3-Phenylbutyl)-amin **(*meso*-93)**

Die I. Fraktion wird säulenchromatografisch (SiO_2, MTBE:PE:EtOH:NEt_3 = 10:10:1:0.5) weiter aufgetrennt.

90 mg (22 %) *dl*- N,N-Bis-(3-Phenylbutyl)-amin **(*dl*-93)**

100 mg (25 %) N-(2-Phenyl-2-methylpropyl)-N-(3-phenylbutyl)-amin **(94)**

Spektroskopische Daten:

***dl*-N,N-Bis-(3-Phenylbutyl)-amin (*dl*-93):**

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 1.17 (3H, d, ^3J = 7.0 Hz, CH-C$\underline{H}_3$), 1.24 (1H, s, NH), 1.57 (4H, m, 2xCH-C$\underline{H}_2$-CH_2), 2.21 (4H, m, 2xCH_2-C$\underline{H}_2$-NH), 2.64 (2H, m, 2xC$\underline{H}$-CH_3), 7.10-7.30 (10H, m, PhH).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 27.1 (CH_3), 35.2, 35.3 (2xCH_2), 37.9, 38.0 (2xCH), 52.0, 52.1 (2xCH_2-NH_2), 125.8, 127.0, 128.3 ($C_{ar.}$-H), 147.5, 147.5 (2xC_q).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 282 (82, M^++1), 223 (6), 162 (62), 105(4), 91 (100), 55 (8).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3458 (w,br), 3061 (m), 3026 (s), 2957 (s), 2925 (s), 2869 (s), 2804 (m), 1493 (s), 1452 (s), 1373 (m), 761 (s), 699 (vs).

N-(2-Phenyl-2-methylpropyl)-N-(3-phenylbutyl)-amin (94):

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 1.18 (3H, d, ^{3}J = 7.0 Hz, CH-C$\underline{H}_3$), 1.31 (3H, s, CH_3), 1.32 (3H, s, CH_3), 1.66 (2H, m, CH-C$\underline{H}_2$-CH_2), 2.40 (2H, t, ^{3}J = 7.3 Hz, CH_2-C$\underline{H}_2$-NH), 2.6-2.7 (3H, m, C$\underline{H}$-CH_3 + C_q-C$\underline{H}_2$), 7.05-7.35 (10H, m, PhH).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 22.4 (CH-$\underline{C}H_3$), 27.3, 27.4 (2xCH_3), 37.8 ($\underline{C}$H-CH_3), 38.3 (CH-$\underline{C}H_2$-CH_2), 38.6 (C_q), 48.7 (CH_2-$\underline{C}H_2$-NH), 62.4 (C_q-$\underline{C}H_2$-NH), 125.7, 125.8, 125.9, 126.9, 128.2, 128.3 ($C_{ar.}$-H), 147.2, 147.9 (2xC_q).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 282 (100, M^++1), 162 (4), 91 (10).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3338 (w, br), 3060 (m), 3026 (m), 2961 (s), 2926 (s), 2872 (s), 2812 (m), 1495 (m), 1462 (m), 1452 (m), 1128 (w), 1030 (w), 763 (m), 699 (m).

***meso*-N,N-Bis-(3-Phenylbutyl)-amin (*meso*-93):**

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 1.22 (6H, d, ^{3}J = 7.0 Hz, 2xCH-C$\underline{H}_3$), 1.48 (1H, s, br, NH), 1.71 (4H, m, 2xCH-C$\underline{H}_2$-CH_2), 2.42 (4H, m, 2xCH_2-NH), 2.71 (2H, sextett*, ^{3}J = 7.0 Hz, CH_3-C$\underline{H}$-CH_2), 7.1-7.3 (10H, m, PhH).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 22.5 (CH_3), 38.0 (CH), 38.4 (CH_2), 48.2 (CH_2-NH_2), 126.0, 126.9, 128.4 ($C_{ar.}$-H), 147.1 (C_q).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 282 (82, M^++1), 223 (11), 162 (10), 105 (21), 91 (100), 73 (12), 56 (12).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3333 (w,br), 2958 (s), 2924 (s), 2871 (m), 2853 (m), 2816 (m), 1602 (w), 1493 (s), 1452 (s),1374 (w), 1128 (w).

<u>Versuch 70: Darstellung von 3-Phenylbutylamin **80**</u>

Ansatz:	295 mg	(2.5 mmol)	α-Methylstyrol **(7f)**
	6 mg	(1 Mol-%)	$[RhCl(cod)]_2$ **(9)**
		(126 mmol)	Ammoniak
	20 ml		abs. Dioxan

Bedingungen: 90 bar CO, 10 bar H_2, 115 °C, 42 h

Durchführung: analog Versuch 69

Ausbeute: 231 mg Produktgemisch

GC-Anteile:

23 % α-Methylstyrol **(7f)**

15 % (2-Phenyl-2-methylpropyl)-amin **(97)**

7 % 3-Phenylbutylamin **(80)**

8 % *dl*-N,N-Bis-(3-Phenylbutyl)-amin **(*dl*-93)**

23 % N-(2-Phenyl-2-methylpropyl)-N-(3-phenylbutyl)-amin **(94)**

22 % *meso*-N,N-Bis-(3-Phenylbutyl)-amin **(*meso*-93)**

Spektroskopische Daten:

N-(2-Phenyl-2-methylpropyl)-amin (97):

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 150 (M^{+}+1, 42), 133 (10), 119 (30), 105 (28), 91 (100), 77 (27), 65 (12), 56 (10), 51 (38).

4.7 Darstellung von Makrozyklen

4.7.1 Darstellung von 1-(5,15-Dibenzyl-8,12-dimethyl-1,19-dioxa-5,10,15,triaza-cyclotricos-10-yl)-ethanon durch Umsetzung von Bis-Methallyacetamid und 1,12-Dibenzylamino-4,9-dioxadodecan

Versuch 71: Umsetzung in $BMIBF_4$ mit einer Konzentration von c = 20 mmol/l

Ansatz:	335 mg	(2.0 mmol)	Bis-Methallylacetamid **(103)**
	769 mg	(2.0 mmol)	1,12-Dibenzylamino-4,9-dioxadodecan **(104)**
	5 mg	(1 Mol-%)	$Rh(acac)(CO)_2$
	90 ml		abs. Dioxan
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat **(5a)**

Durchführung: Ein 250 ml Druckbehälter mit Tefloneinsatz wird mit den Edukten, dem Katalysator und den Lösungsmitteln befüllt. Der verschlossene Druckbehälter wird mit Argon gespült und anschließend unter Rühren mit 50 bar CO und 50 bar H_2 befüllt. Man läßt bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C drei Tage reagieren. Nach Entspannen und anschließendem Spülen mit Argon werden die Reaktionsphasen entnommen. Die Phasen werden getrennt und die Ionic Liquid zweimal mit je 50 ml Dioxan extrahiert. Die Farbe der Ionic Liquid ändert sich im Laufe der Extraktion von gelb nach grün. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingeengt, in MTBE aufgenommen und mit dem gleichen Eluens über eine 3 cm Al_2O_3-Säule (n, Akt. III) filtriert. Die abschließende Reinigung erfolgt durch Säulenchromatografie (Al_2O_3 (n, Akt. III), MTBE)

Ausbeute: 300 mg (26 %) 1-(5,15-Dibenzyl-8,12-dimethyl-1,19-dioxa-5,10,15-triaza-cyclotricos-10-yl)-ethanon **(105)**

Spektroskopische Daten: stimmen mit denen der Literatur überein[111]

Versuch 72: Umsetzung in $BMIBF_4$ mit einer Konzentration von c = 45 mmol/l

Ansatz:	750 mg	(4.5 mmol)	Bis-Methallylacetamid **(103)**
	1730 mg	(4.5 mmol)	1,12-Dibenzylamino-4,9-dioxadodecan **(104)**
	6 mg	(0.5 Mol-%)	$Rh(acac)(CO)_2$
	90 ml		abs. Dioxan
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat **(5a)**

Bedingungen: 50 bar CO, 50 bar H_2, 120 °C, 3 d

Durchführung: analog Versuch 71

Ausbeute: 944 mg (36 %) 1-(5,15-Dibenzyl-8,12-dimethyl-1,19-dioxa-5,10,15-triaza-cyclotricos-10-yl)-ethanon **(105)**

Versuch 73: Umsetzung in $BMIBF_4$ mit einer Konzentration von c = 45 mmol/l unter Verwendung von Toluol

Ansatz:	750 mg	(4.5 mmol)	Bis-Methallylacetamid **(103)**
	1730 mg	(4.5 mmol)	1,12-Di-(benzylamino)-4,9-dioxadodecan **(104)**
	7 mg	(0.5 Mol-%)	$Rh(acac)(CO)_2$
	90 ml		abs. Toluol
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat **(5a)**

Bedingungen: 50 bar CO, 50 bar H_2, 120 °C, 3 d

Durchführung: analog Versuch 71

Ausbeute: 840 mg (31 %) 1-(5,15-Dibenzyl-8,12-dimethyl-1,19-dioxa-5,10,15-triaza-cyclotricos-10-yl)-ethanon **(105)**

Versuch 74: Umsetzung in $BMIPF_6$ mit einer Konzentration von c = 16.6 mmol/l

Ansatz:	278 mg	(1.66 mmol)	Bis-Methallylacetamid **(103)**
	640 mg	(1.66 mmol)	1,12-Dibenzylamino-4,9-dioxadodecan **(104)**
	4 mg	(1 Mol-%)	$Rh(acac)(CO)_2$
	90 ml		abs. Dioxan
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophophat (6a)

Bedingungen: 50 bar CO, 50 bar H_2, 120 °C, 3 d

Durchführung: analog Versuch 71

Ausbeute: 270 mg (28 %) 1-(5,15-Dibenzyl-8,12-dimethyl-1,19-dioxa-5,10,15-triaza-cyclotricos-10-yl)-ethanon **(105)**

Versuch 75: Umsetzung in $BMIPF_6$ mit einer Konzentration von c = 45 mmol/l

Ansatz:	750 mg	(4.5 mmol)	Bis-Methallylacetamid **(103)**
	1730 mg	(4.5 mmol)	1,12-Dibenzylamino-4,9-dioxadodecan **(104)**
	6 mg	(0.5 Mol-%)	$Rh(acac)(CO)_2$
	90 ml		abs. Dioxan
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophophat **(6a)**

Bedingungen: 50 bar CO, 50 bar H_2, 120 °C, 3 d

Durchführung: analog Versuch 71

Ausbeute: 850 mg (32 %) 1-(5,15-Dibenzyl-8,12-dimethyl-1,19-dioxa-5,10,15-triaza-cyclotricos-10-yl)-ethanon **(105)**

4.7.2 Darstellung von 1-(6,11-Dibenzyl-3,14-dimethyl-1,6,11-triaza-cyclopentadec-1-yl)-ethanon durch Umsetzung von Bis-Methallylacetamid und 1,4-Dibenzylaminobutan

Versuch 76: Umsetzung in $BMIBF_4$ mit einer Konzentration von c = 11.5 mmol/l

Ansatz:	200 mg	(1.2 mmol)	Bis-Methallylacetamid **(103)**
	309 mg	(1.15 mmol)	1,4-Dibenzylaminobutan **(106)**
	3 mg	(1.2 Mol-%)	$Rh(acac)(CO)_2$
	90 ml		abs. Dioxan
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluroborat **(5a)**

Bedingungen: 50 bar CO, 50 bar H_2, 120 °C, 3 d
Durchführung: analog Versuch 71, säulenchromatografische Aufarbeitung mit MTBE/PE = 3:1 als Eluens
Ausbeute: 0 mg (0 %) 1-(6,11-Dibenzyl-3,14-dimethyl-1,6,11-triaza-cyclopentadec-1-yl)-ethanon **(107)**

Versuch 77: Umsetzung in $BMIBF_4$ mit einer Konzentration von c = 45 mmol/l

Ansatz:	750 mg	(4.5 mmol)	Bis-Methallylacetamid **(103)**
	1208 mg	(4.5 mmol)	1,4-Dibenzylaminobutan **(106)**
	6 mg	(0.5 Mol-%)	$Rh(acac)(CO)_2$
	90 ml		abs. Dioxan
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluroborat **(5a)**

Bedingungen: 50 bar CO, 50 bar H_2, 120 °C, 3 d
Durchführung: analog Versuch 71
Ausbeute: 276 mg (13 %) 1-(6,11-Dibenzyl-3,14-dimethyl-1,6,11-triaza-cyclopentadec-1-yl)-ethanon **(107)**
Spektroskopische Daten: stimmen mit denen der Literatur überein[111]

Versuch 78: Umsetzung in $BMIPF_6$ mit einer Konzentration von c = 11.5 mmol/l

Ansatz:	200 mg	(1.2 mmol)	Bis-Methallylacetamid **(103)**
	309 mg	(1.15 mmol)	1,4-Dibenzylaminobutan **(106)**
	3 mg	(1.2 Mol-%)	$Rh(acac)(CO)_2$
	90 ml		abs. Dioxan
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**

Bedingungen: 50 bar CO, 50 bar H_2, 120 °C, 3 d
Durchführung: analog Versuch 71
Ausbeute: 86 mg (16 %) 1-(6,11-Dibenzyl-3,14-dimethyl-1,6,11-triaza-cyclopentadec-1-yl)-ethanon **(107)**

4.8 Untersuchungen zur Löslichkeit von Diolefinen, Diaminen und organischen Lösungsmitteln in BMI-Salzen

Versuch 79: NMR-spektroskopische Bestimmung von Löslichkeiten

Durchführung: Die NMR-Röhrchen werden mit ca. 5 cm 3-Butyl-1-methylimidazolium-tetrafluoroborat bzw. -hexafluorophosphat gefüllt und anschließend werden je 100 mg der Substanz, deren Löslichkeit bestimmt werden soll, hinzugegeben. Das Röhrchen wird verschlossen und es wird zur Einstellung des Gleichgewichtes 24 h gewartet. Es wird ohne Deuteriumlock und ohne Sweep gemessen. Die ^{1}H-NMR-Spektren werden auf das C2-Protonensignal bei 8.53 für $BMIBF_4$ **(5a)** und 8.75 ppm für $BMIPF_6$ **(6a)** kalibriert. Als Maß für die Löslichkeit der Substanz wird das Verhältnis der beobachteten Substanzsignalintegrale im Verhältnis zum Referenzsignalintegral für das C2-Protonensignal bei 8.53 für $BMIBF_4$ **(5a)** und 8.75 ppm für $BMIPF_6$ **(6a)** angenommen.

Tabelle 25: Löslichkeit in 3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat **(5a)**

Substanz	beobachtetes	Integral	Protonen	Referenzintegral	Konzentration

	Signal [ppm]				[%]
Octadien **(55)**	5.56	1.97E+7	2	3.25E+9	0.3
	4.73	3.82E+7	4	3.25E+9	0.3
Bis-	4.59	1.12E+9	4	3.77E+9	7.4
Methallylacetamid	3.65	1.26E+9	4	3.77E+9	8.4
(103)	1.45	1.87E+9	6	3.77E+9	8.3
1,4-Di-(benzylamino)-butan **(104)**	7.15	1.78E+8	10	4.11E+9	0.4
1,12-Di-(benzylamino)-4,9-dioxadodecan **(106)**	n.b.	-	-	-	-
Toluol	n.b.	-	-	-	-
Dioxan	2.81	5.50E+8	6	4.06E+9	0.02260

n.b.: nicht beobachtet

Tabelle 26: Löslichkeit in 3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat ***(6a)***

Substanz	beobachtetes Signal [ppm]	Integral	Protonen	Referenzintegral	Konzentration [%]
Octadien **(55)**	n.b.	-	-	-	-
	5.08	1.04E+9	4	3.51E+9	7.4
Bis-	2.38	7.74E+8	3	3.51E+9	7.3
Methallylacetamid	1.94	1.78E+9	6	3.51E+9	8.4
(103)	n.b.	-	-	-	-
1,4-Di-(benzylamino)-butan **(104)**	n.b.	-	-	-	-
1,12-Di-(benzylamino)-4,9-dioxadodecan **(106)**	n.b.	-	-	-	-
Substanz	beobachtetes Signal [ppm]	Integral	Protonen	Referenzintegral	Konzentration [%]
Toluol	3.90	1.50E+9	6	4.80E+9	5.2
Dioxan	n.b.	-	-	-	-

n.b.: nicht beobachtet

4.9 Tandem Hydroformylierung/intramolekulare Hemi-Acetalisierung an sauerstoffunktionalisierten Olefinen

4.9.1 Umsetzung von Enolen

Versuch 80: Umsetzung von 2,2-Dimethyl-3-buten-1-ol **115**

Ansatz:	450 mg	(4.5 mmol)	2,2-Dimethyl-3-buten-1-ol **(115)**
	12 mg	(1 Mol-%)	Rh(acac)$(CO)_2$
	10 ml		3-Butyl-1-methyl-imidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**
	10 ml		abs. Toluol

Durchführung: Der Tefloneinsatz des 250 ml Druckbehälters wird mit je 10 ml abs. Toluol und 4-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**, 450 mg (4.5 mmol) 2,2-Dimethyl-3-buten-1-ol **(115)** und 12 mg (1 Mol-%) Rh(acac)$(CO)_2$ befüllt. Man spült den verschlossenen Druckbehälter mit Argon und füllt nach dem Entspannen mit 35 bar CO und 35 bar H_2. Anschließend läßt man 20 h bei 110 °C reagieren. Nach dem Abkühlen wird entspannt, mit Argon gespült und das zweiphasige Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter überführt. Die weinrote Ionic Liquid-Phase wird von der Toluolphase abgetrennt. Die organische Phase wird über eine 3 cm lange und 2 cm durchmessende Al_2O_3-Säule mit 100 ml CH/MTBE = 5:1 filtriert. Anschließend werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 200 mg (34 %) 5,5-Dimethyl-tetrahydro-2H-pyran-2-ol **(116)**

Spektroskopische Daten: stimmen mit denen der Literatur überein.[140]

4.9.2 Umsetzung von geminalen Endiolen

Versuch 81: Umsetzung von (*E*)-3-Hexen-1,6-diol **117**

Ansatz:	581 mg	(5 mmol)	(*E*)-3-Hexen-1,6-diol **(117)**
	13 mg	(1 Mol-%)	Rh(acac)$(CO)_2$
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**
	10 ml		abs. Toluol

Durchführung: Der Tefloneinsatz des 250 ml Druckbehälters wird mit je 10 ml abs. Toluol und 4-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**, 581 mg (5 mmol) (*E*)-3-Hexen-1,6-diol **(117)** und 13 mg (1 Mol-%) Rh(acac)$(CO)_2$ befüllt. Man spült den verschlossenen Druckbehälter mit Argon und füllt nach dem Entspannen mit 40 bar CO und 40 bar H_2. Anschließend läßt man 66 h bei 110 °C reagieren. Nach dem Abkühlen wird entspannt, mit Argon gespült und das zweiphasige Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter überführt. Die weinrote Ionic Liquid-Phase wird von der Toluolphase abgetrennt. Die organische Phase wird über eine 3 cm lange und 2 cm durchmessende Al_2O_3-Säule mit 100 ml MTBE filtriert. Anschließend werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 65 mg (12 %) des Furopyrans **(118)** in hoher Reinheit (GC: >98 %). Die Ionic-Liquid-Phase wird 3x mit je 15 ml MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über eine 3 cm lange und 2 cm durchmessende Al_2O_3-Säule mit 100 ml MTBE filtriert. Anschließend werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es resultieren 320 mg Rohprodukt. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch an SiO_2 mit MTBE als Eluens gereinigt.
Ausbeute: 160 mg (29 %) Perhydrofuro[2,3-b]pyran **(118)**
Spektroskopische Daten: stimmen mit der Literatur überein.[140]

4.9.3 Umsetzung von 2-Allylphenol

Versuch 82: Umsetzung von 2-Allylphenol **119** in $BMIPF_6$ **6a**

Ansatz:	2.013 g	(15 mmol)	2-Allylphenol **(119)**
	20 mg	(0.5 Mol-%)	$Rh(acac)(CO)_2$
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **(6a)**
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 25 bar CO, 25 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog Versuch 81; Das Produktgemisch wird säulenchromatografisch (SiO_2, MTBE:CH = 1:1) gereinigt.

Analytik:

230 mg (11 %) 1-(2-Hydroxyphenyl)-propene ((***E***) und **(*Z*) 124)**[142]

345 mg (14 %) 2-Hydroxy-3-methylchroman **(120)**[140]

570 mg (23 %) 3-(2-Hydroxyphenyl)-2-methyl-1-propanol **(122)**

486 mg (20 %) 4-(2-Hydroxyphenyl)-1-butanol **(123)**[157]

3-(2-Hydroxyphenyl)-2-methyl-1-propanol (122):

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.95 (3H, d, ^3J = 6.8 Hz, CH-C$\underline{H}_3$), 1.95 (1H, m, C$\underline{H}$-CH_3), 2.66 (2H, m, C$\underline{H}_2$-CH-CH_2-OH), 2.81 (1H, s, CH_2-O$\underline{H}$), 3.29 (dd, ^3J = 11.0 Hz, J = 6.8 Hz,CH_2-CH-CH$\underline{H}$-OH), 3.48 (dd, ^3J = 11.0 Hz, J = 6.8 Hz,CH_2-CH-C$\underline{H}$H-OH), 6.80-6.86 (2H, m, PhH), 7.03-7.07 (2H, m, PhH).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 16.9 (CH_3), 32.5 ($\underline{C}H_2$-CH-CH_2-OH), 36.2 ($\underline{C}$H-CH_3), 65.7 ($\underline{C}H_2$-OH), 115.8, 120.4, 127.5, 131.7 (4x$C_{ar.}$-H), 125.9 (C_q), 154.4 (C_q-OH).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z [%] = 166 (M^+, 52), 161 (20), 149 (22), 135 (25), 119 (10), 107 (100), 91 (20), 77 (15), 65 (12), 51 (10).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3300 (br, s), 2959 (s), 2932 (s), 2874 (s), 1489 (s), 1456 (vs), 1244 (s), 1037 (m), 1026 (m), 910 (s), 754 (vs), 733 (vs).

4-(2-Hydroxyphenyl)-1-butanol (123)[157]:

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 26.4 , 29.5, 31.3 (3xCH_2), 62.8 (CH_2-OH), 115.6, 120.4, 127.1, 130.3 (4x$C_{ar.}$), 128.6 (C_q), 153.9 (C_q-OH).

Die weiteren spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[157]

Versuch 83: Umsetzung von 2-Allylphenol **119** in $BMIBF_4$ **5a**

Ansatz:	2.013 g	(15 mmol)	2-Allylphenol **(119)**
	20 mg	(0.5 Mol-%)	$Rh(acac)(CO)_2$
	10 ml		3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat **(5a)**
	10 ml		abs. Toluol

Bedingungen: 25 bar CO, 25 bar H_2, 110 °C, 20 h

Durchführung: analog Versuch 81; Es resultieren 1.85 g Rohprodukt.

GC-Anteile:

26 % (*E*)- und (*Z*)-1-(2-Hydroxyphenyl)-propen **(124)**

47 % 2-Hydroxy-3-methyl-chroman **(120)**

27 % 4-(2-Hydroxyphenyl)-1-butanal **(121)**

Das Produktgemisch wird säulenchromatografisch (SiO_2, MTBE:CH = 1:1) gereinigt.

279 mg (14 %) (*E*)- und (*Z*)-1-(2-Hydroxyphenyl)-propen **(124)**

683 mg (28 %) 2-Hydroxy-3-methyl-chroman **(120)**

578 mg (23 %) 4-(2-Hydroxyphenyl)-1-butanal **(121)**

V Literaturverzeichnis

[1] E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley (Hrsg.), Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 7, VCH Weinheim, **1974**.

[2] W. Gerhartz (Hrsg.), Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A2, VCH Weinheim, **1985**.

[3] O. Reiser, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 44 **(1996)** 996-1001.

[4] M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal.* 104 **(1995)** 17-85.

[5] F. Ungváry, *Coord. Chem. Rev.* 170 **(1998)** 245-281.

[6] D. Steinborn, R. Z. Taube, *Chem.* 26 **(1986)** 349-359.

[7] W. Reppe (IG Farben) DRP. a. I. 74,946 **(1943)**.

[8] W. Reppe, *Experimentia* 5 **(1949)** 93-110.

[9] J. F. Olin, T. E. Deger (Sharpless Chemicals Inc.) U.S. Patent 2,422,631 **(1947)**, *Chem. Abstr.* 41 **(1947)** 5892a.

[10] W. Reppe, H. Vetter, *Liebigs Ann. Chem.* 582 **(1953)** 133-161.

[11] W. Reppe (BASF) Ger. Pat. 839,800 **(1952)**, *Chem. Abstr.* 52 **(1958)** 1216f.

[12] W. Reppe, N. v. Kutepow, M Heintzeler (BASF) Ger. Pat. 909,937 **(1954)**, *Chem. Abstr.* 52 **(1958)** 10146b.

[13] W. Reppe, N. v. Kutepow, M. Heintzeler (BASF) Ger. Pat. 931,948 **(1955)**, *Chem. Abstr.* 52 **(1958)** 16198h.

[14] W. Reppe (BASF) Br. Pat. 803,778 **(1958)**, *Chem. Abstr.* 52 **(1959)** 1216f.

[15] J. J. Brunet, D. Neibecker, F. Agbossou, R. S. Srivastava, *J. Mol. Catal.* 87 **(1994)**, 223-230.

[16] A. T. Larson (E. I. du Pont de Nemours & Company) U.S. Pat. 2,497,310 **(1950)**, *Chem. Abstr.* 44 **(1950)** 4489h.

[17] H. V. Finch, R. E. Meeker (Shell Oil Co.) U.S. Pat. 3,234,283 **(1966)**, *Chem. Abstr.* 62 **(1965)** 14500b.

[18] K. Murata, A. Matsuda, *J. Mol. Catal.* 23 **(1984)**, 121-132.

[19] J. F. Knifton, J. J. Lin, *J. Mol. Catal.* 81 **(1993)** 1-36.

[20] A. F. M. Iqbal, *Helv. Chim. Acta* 45 **(1971)**, 1440-1445.

[21] A. F. M. Iqbal (Monsanto Co.) U.S. Pat. 3,947,458 **(1976)**.

[22] R. M. Laine, *J. Org. Chem.* 45 **(1980)** 3370-3372.

[23] R. M. Laine (SRI International) U. S. Pat. 4,292,242 **(1981)**, *Chem. Abstr.* 94 **(1981)** 15198k.

[24] M. D. Jones, *J. Organomet. Chem.* 366 **(1989)** 403-408.

[25] G. Biale (Union oil Co.) U.S. Pat. 3,513,200 **(1970)**, *Chem. Abstr.* 73 **(1970)** 34776a.

[26] J. Berthoux, Y. Chevallier, J.-P. Martinaud (Rhône-Progil) Ger. Pat. 2,363,324 **(1974)**, *Chem. Abstr.* 82 **(1975)** 124718c.

[27] Y. Chevallier, J.-P. Martinaud, F. Meiller, J. Berthoux (Rhône-Poulenc Ind.) U.S. Pat. 4,107,079 **(1978)**.

[28] T. Baig, J. Molinier, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.* 454 **(1993)** 219-224.

[29] L. Markó, J. Bakos, *J. Organomet. Chem.* 81 **(1974)** 411-414.

[30] T. Baig, P. Kalck, *Chem. Commun.* **1992**, 1373-1374.

[31] F. Jachimowicz, J. W. Raksis, *J. Org. Chem.* 47 **(1982)** 445-447.

[32] F. Jachimowicz (W. R. Grace & Co.) Belg. Pat. 887,630 **(1981)**, *Chem. Abstr.* 95 **(1981)** 152491k.

[33] T. Imai (Uop Inc.) U.S. Pat. 4,220,764 **(1978)**, *Chem. Abstr.* 93 **(1980)** 239429d.

[34] Y. Yanagi, K. Yoneyama, H. Omori (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.) U.S. Pat. 4,448,996 **(1984)**, *Chem. Abstr.* 99 **(1983)**, 1198-1199.

[35] A. L. Lapidus, L. Y. Brezhnev, M. M. Vartanyan, T. Y. Solov'eva, E. Y. Vol'f, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1989**, 1198-1199.

[36] A. L. Lapidus, A. P. Rodin, L. Y. brezhnev, I. G. Pruidze, B. I. Ugrak, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1990**, 1448-1449.

[37] A. Jegorov, T. Trnka, F. Turecek, V. Hanus, *Catal. Lett.* 18 **(1993)** 261-264.

[38] a) T. Rische, P. Eilbracht, *Synthesis* **1997**, 1331-1337 b) C. L. Kranemann, P. Eilbracht, *Synthesis* **1998**, 71-77 c) T. Rische, B. Kitsos-Rzychon, P. Eilbracht, *Tetrahedron* 54 **(1998)** 2723-2742.

[39] E. Drent, A. J. M. Breed (Shell Int. Research Maatschaappij B. V.) E.U. Pat. 457,386 **(1992)**, *Chem. Abstr.* 116 **(1992)** 83212h.

[40] G. Diekhaus, D. Kampmann, C. Kniep, T. Müller, J. Walter, J. Weber (Hoechst AG) Ger. Pat. 4,334,809 **(1993)**, *Chem. Abstr.* 122 **(1995)** 314160g.

[41] H. Schaffrath, W. Keim, *J. Mol. Catal. A* 140 **(1999)** 107-113.

[42] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* 105 **(1993)** 1588-1609, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 **(1993)** 1524-1545.

[43] N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J.-A. Andersen, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1998**, 2341-2342.

[44] R. A. Sheldon, *ChemTech* 3 **(1994)** 38.

[45] a) E. G. Kuntz (Rhône-Pulenc Recherches), Fr. Pat. 2,314,910 **(1975).**

[46] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, *J. Chem. Soc.* **1958**, 276-288.

[47] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, *Nature* 179 **(1957)** 1187-1188.

[48] D. Morel, J. Jenck (Rhône-Poulenc Recherches), Fr. Pat. 2,550,202 **(1983)**, *Chem. Abstr.* 103 **(1985)** 6511j.

[49] C. Varre, M. Desbois, J. Nouvel (Rhône-Poulenc Recherches), Fr. Pat. 2,561,650 **(1984)**, *Chem. Abstr.* 105 **(1986)** 134131p.

[50] J. L. Sabot (Rhône-Poulenc Chimie de base), Eur. Pat. 0,104,967 **(1982)**, *Chem. Abstr.* 101 **(1984)** 38654h.

[51] H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem.* 96 **(1965)** 2051.

[52] L. Lecomte, J. Triolet, D. Sinou, J. Bakos, B. Heil, *J. Chromatogr.* 408 **(1987)** 416-419.

[53] L. Lecomte, D. Sinou, *J. Chromatogr.* 514 **(1990)** 91-96.

[54] L. Lecomte, D. Sinou, *Phosphorous, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* 53 **(1990)** 239-251.

[55] F. Alario, Y. Amrani, Y. Colleuille, T. P. Dang, J. Jenck, D. Morel, D. Sinou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 202-203.

[56] Y. Amrani, L. Lecomte, D. Sinou, J. Bakos, I. Tóth, B. Heil, *Organometallics* 8 **(1989)** 542-547.

[57] M. Laghmari, D. Sinou, *J. Mol. Catal.* 66 **(1991)** L15-L18.

[58] R. B. Manetsberger, Diplomarbeit, Technische Universität München **1991**.

[59] G. Papadogianakis, B. Fell, H. Bahrmann (Hoechst AG), Eur. Pat. B-489,330 **(1992)**, *Chem. Abstr.* 117 **(1992)** 131385m.

[60] T. Bartik, B. Bartik, B. E. Hanson, I. Guo, I. Tóth, *Organometallics* 12 **(1993)** 164-170.

[61] O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 105 **(1993)** 1097-1099, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 **(1993)** 1058-1059.

[62] K. P. Langhans, N. Weferling, O. Stelzer (Hoechst AG), Ger. Pat. A 4,141,299 **(1993)**, *Chem. Abstr.* 119 (**1993**) 160566.

[63] B. Fell, G. Papadogianakis, W. Konkol, J. Weber, H. Bahrmann, *J. Prakt. Chem.* 335 **(1993)** 75-82.

[64] E. G. Kuntz, *ChemTech 17* **(1987)** 570-575.

[65] T. Bartik, B. Bartik, B. E. Hanson,T. Glass, W. Bebout, *Inorg. Chem.* 31 **(1992)** 2667-2670.

[66] R. Gärtner, B. Cornils, H. Springer, P. Lappe (Ruhrchemie AG), Ger. Pat. B 3,235,030 **(1982)**, *Chem. Abstr.* 101 **(1984)** 55331t.

[67] L. Bexten, B. Cornils, D. Kupies (Ruhrchemie AG), Ger. Pat. B 3,431,643 **(1984)**, *Chem. Abstr.* 105 **(1986)** 185989m.

[68] W. A. Herrmann, G. P. Albanese, R. B. Manetsberger, P. Lappe, H. Bahrmann, *Angew. Chem.* 107 **(1995)** 893-895, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 **(1995)** 811-813.

[69] G. Albanese, R. Manetsberger, W. A. Herrmann, C. Schwer (Hoechst AG), Eur. Pat. 704,451 **(1996)**, *Chem. Abstr.* 125 **(1996)** 11135.

[70] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpainter, H. Bahrmann, W. Konkol, *J. Mol. Catal.* 73 **(1992)** 191-201.

[71] a) B. Zimmermann, J. Herwig, M. Beller, *Angew. Chem.* 111 **(1999)** 2515-2518, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 38 **(1999)** 2372-2375. b) J. Herwig, R. W. Walter, H. Alexander, B. Zimmermann, M. Beller (Hoechst Research & Technology Deutschland GmbH & Co. KG), E.U. Pat. 900.779 A2 **(1999)**, *Chem. Abstr.* 130 **(1999)** 211049p.

[72] K. R. Seddon, Ionic Liquids Review at: http://www.ch.qub.ac.uk/

[73] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* 97 **(1975)**, 3264-3265.

[74] a) R. A. Carpio, L. A. King, R. E. Lindstrom, J. C. Nardi, C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.* 126 **(1979)** 1644-1650, b) C. L. Hussey, L. A. King, R. A. Carpio, *J. Electrochem. Soc.* 126 **(1979)** 1029-1034, c) C. L. Hussey, L. A. King, J. S. Wilkes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 102 **(1979)**, 321.

[75] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* 21 **(1982)** 1263-1264.

[76] Y. Chauvin, L. Mußmann, H. Olivier, *Angew. Chem.* 107 **(1995)** 2941-2943, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 **(1995)** 2698-2700.

[77] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron* 15 **(1996)** 1217-1219.

[78] J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. De Long, D. Haworth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* **1994**, 299-300.

[79] Y. Chauvin, H. Olivier, L. Mussmann (Institut Francais du Petrole), US Pat. 5,874,638 **(1999)**.

[80] L. C. Simon, J. Dupont, R. F. de Souza, *App. Cat. A: General* 175 **(1998)** 215-220.

[81] Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guilbard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1715-1716.

[82] J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, *Organometallics* 17 **(1998)**, 815-819.

[83] A. F. Hollemann, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, 91.-100. Auflage, Berlin, New York **1985**, 390-393.

[84] J. Falbe, New Synthesis with Carbon Monoxide, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **1980**, 48.

[85] C. Tanford, The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membrane, Wiley-Interscience, New York **1973**, 12.

[86] T. M. Stein, S. H. Gellmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 114 **(1992)** 3943-3950.

[87] G. Oehme, "Micellar Systems" in Aqueous-Phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications (Ed. B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim **1998**, 193-206.

[88] J. N. Phillips, *Trans. Faraday Soc.* 51 **(1955)** 561.

[89] S. Tascioglu, *Tetrahedron 52* **(1996)** 11113-11152.

[90] F. M. Menger, J. V. Rhee, H. K. Rhee, *J. Org. Chem.* 40 **(1975)** 3803-3805.

[91] H. Brunner in Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds (Ed. B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim **1996**, Vol. 1, 201ff.

[92] B. Fell, G. Papadogianakis, *J. Mol. Catal.* 66 **(1991)** 143-154.

[93] B. Fell, D. Leckel, Ch. Schobben, *Fat. Sci. Technol.* 97 **(1995)** 219-228.

[94] A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant (Union Carbide), U.S. Pat. 5,059,710 **(1988)**, *Chem. Abstr.* 113 **(1990)** 115561c.

[95] S. Kanagasabapathy, Z. Xia, G. Papadognianakis, B. Fell, *J. Prakt. Chem.* 337 **(1995)** 446.

[96] A. Behr, M. Fiene, C. Buß, P. Eilbracht, *Fatty Acids*, zur Veröffentlichung eingereicht.

[97] P. Schnider, G. Koch, R. Prétôt, G. Wang, F. M. Bohnen, C. Krüger, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* 3 **(1997)** 887-891.

[98] P. Eilbracht, L. Bärfacker, C. Buss, C. Hollmann, B. E. Kitsos-Rzychon, C. L. Kranemann, T. Rische, R. Roggenbuck, A. Schmidt, *Chem. Rev.* 99 **(1999)** 3329-3365.

[99] J. Falbe, New Synthesis with Carbon Monoxide, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **1980**, 41.

[100] C. L. Kranemann, Diplomarbeit, Universität Dortmund **1996**.

[101] G. Knaup, *Angew. Chem.* 106 **(1994)** 1519-1522, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 **(1994)** 1452-1455.

[102] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Science* 269 **(1995)** 1065-1069.

[103] D. A. Morgenstern, R. M. leLacheur, D. K. Morita, D. L. Borkowsky, S. Feng, G. H. Brown, L. Luan, M. G. Gross, M. J. Burk, W. Tumas in Green Chemistry (Hrsg.: P. T. Anastas, T. C. Williamson), American Chemical Society, Washington DC, *ACS Symp. Ser.* 626 **(1996)** 132 ff.

[104] M. Poliakoff, S. G. Kazarian, S. Howdle, *Angew. Chem.* 107 **(1995)** 1409-1432, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 **(1995)** 1275-1295.

[105] E. Dinjus, R. Fornika, M. Scholz in Chemistry under Extreme Non-Classical Conditions (Ed. R. van Eldik, C. D. Hubbard), Wiley, New York **1996**, 219 ff.

[106] J. W. Rathke, R. J. Klingler, T. R. Krause, *Organometallics* 10 **(1991)** 1350-1355.

[107] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner in Aqueous Phase Organometallic Catalysis (Ed. B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley VCH, Weinheim **1998**, 486-498.

[108] S. Kainz, D. Koch, W. Baumann, W. Leitner, *Angew. Chem.* 109 **(1997)** 1699-1701, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 **(1997)** 1628-1630.

[109] D. Koch, W. Leitner, *J. Amer. Chem. Soc.* 120 **(1998)** 13398-13404.

[110] K. Wittmann, Dissertation, Max-Planck-Institut für Kohleforschung, in Vorbereitung.

[111] C. L. Kranemann, Dissertation, Universität Dortmund **1999**.

[112] T. Rische, Dissertation, Universität Dortmund **1999**.

[113] C. L. Kranemann, persönliche Mitteilung.

[114] a) J. F. Knifton, *Catal. Today* 36 **(1997)** 305-310; b) J. J. Lin, J. F. Knifton (Texaco Inc.), US-A 4.794.199, **1988**, *Chem. Abstr.* 110 **(1989)** 215203u.

[115] J. F. Knifton, J. J. Lin, *J. Mol. Catal.* 81 **(1993)** 27-36.

[116] P. J. Kocienski in Thieme Foundations of Organic Chemistry Series: Protecting Groups (Ed. D. Enders, R. Noyori, B. M. Trost), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1994,** 220-226.

[117] siehe z.B. R. C. Bernotas, R. V. Cube, *Synth. Commun.* 17 **(1987)** 415-418.

[118] siehe z.B.: a) Kage, Kagan, *J. Amer. Chem Soc.* 73 **(1951)** 4893-4895; b) Kagan, J. *Amer. Chem. Soc.* 79 **(1957)** 3541-3544.

[119] siehe z.B. Zilkha, Rachman, Rivlin, *J. Org. Chem.* 26 **(1961)** 376-380.

[120] M. R. Crampton, S. D. Lord, R. Millar, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 909-914.

[121] B. A. M. Oude-Alink, *Recueil J. Royal Netherlands Chem. Soc.* 98 **(1979)** 282-289.

[122] A. T. Nielsen, R. L. Atkins, D. W. Moore, R. Scott, D. Mallory, J. M. LaBerge, *J. Org. Chem.* 38 **(1973)** 3288-3295.

[123] S. Yada, Y. Tagaku, M. Hiyamizu, *Nippon Kagaku Kaishi* **1995**, 107-112.

[124] F. Möller, R. Schröter, Amine durch Reduktion in Houben-Weyl, 11/1 **(1957)** 602.

[125] Y. Morishima, Y. Tominaga, M. Kamachi, T. Okada, Y. Hirata, N. Mataga, *J. Phys. Chem.* 95 **(1991)** 6027-6034.

[126] F. W. Lichtenthaler, D. Martin, T. Weber, H. Schiweck, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 967-974.

[127] V. Bertini, F. Lucchesini, M. Pocci, A. De Munno, *Heterocycles* 41 **(1995)** 675-688.

[128] K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4. Aufl., VCH-Verlag, Weinheim **1994**, 270.

[129] R. Schröter, Amine durch Reduktion in Houben-Weyl, 11/1 **(1957)** 345-349.

[130] T. Rische, B. Kitsos-Rzychon, P. Eilbracht, *Tetrahedron* 54 **(1998)** 2723-2742.

[131] S. Aime, M. Botta, S. G. Crich, G. B. Giovenzana, G. Jommi, R. Pagliarin, M. Sisti, *Inorg. Chem.* 55 **(1997)** 2992-3000.

[132] N. A. Bailey, D. E. Fenton, S. J. Kitchen, T. H. Lilley, M. G. Williams, P. A. Tasker, A. J. Leong, L. F. Lindoy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 627-637.

[133] C. L. Kranemann, B. Costisella, P. Eilbracht, *Tetrahedron Let.* 40 **(1999)** 7773-7776.

[134] C. L. Kranemann, P. Eilbracht, in Vorbereitung.

[135] C. L. Kranemann, K. Schürmann, P. Eilbracht, in Vorbereitung

[136] A. J. Chalk in Catalysis of Organic Reactions (Ed. P. N. Rylander, H. Greenfield, R. L. Augustine), Dekker, New York **1988**, 43.

[137] W. E. Smith, G. R. Chambers, R. C. Lindberg, J. N. Cawse, A. J. Dennis, G. E. Harrison, D. R. Bryant in Catalysis of Organic Reactions (Ed. R. L. Augustine), Dekker, New York **1985**, 151.

[138] R. Baker, R. H. Herbert, *Nat. Prod. Rep.* 1 **(1984)** 299-318.

[139] T. L. B. Boivin, *Tetrahedron* 43 **(1987)** 3309-3362.

[140] B. E. Kitsos-Rzychon, Dissertation, Universität Dortmund **1998**.

[141] B. E. Kitsos-Rzychon, P. Eilbracht, Tetrahedron, in Vorbereitung.

[142] A. Schmidt, Diplomarbeit, Universität Dortmund **1988**.

[143] A. Schmidt, Dissertation Universität Dortmund, in Vorbereitung.

[144] Autorenkollektiv, Organikum, 19. Auflage, Dt. Verlag der Wissenschaften, Leipzig **1993**.

[145] D. D. Perrin, W. L. F. Amarengo, D. R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, 2. Auflage, Pergamon, London **1980**.

[146] R. Näf-Müller, W. Pickenhagen, B. Willhalm, *Helv. Chim. Acta* 64 (**1981**), 1424-1430.

[147] R. Roggenbuck, Dissertation Universität Dortmund, in Vorbereitung.

[148] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* 19 **(1979)** 218-220.

[149] J. J. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.* 15 **(1974)** 18-20.

[150] Hirashima et al., *Nippon Kagaku Kaishi* **1973**, 2431-2432.

[151] B. Castro, C. Selve, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 4368-4373.

[152] A. R. Katritzky, G. Yao, X. Lan, X. Zhao, *J. Org. Chem.* 58 **(1993)** 2086-2093.

[153] A. R. Katritzky, M. Drewniak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 2339-2344.

[154] H. Eggert, C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 **(1973)** 3710-3718.

[155] a) A. W. Fort, R. E. Leary, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 **(1960)** 2494-2498, b) A. Buschauer, A. Friese-Kimmel, G. Baumann, W. Schunack, *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* 27 **(1992)** 321-330.

[156] SpecInfo Database, STCC-15686-895G

[157] G. Quinkert, U.-M. Billhardt, H. Jakob, G. Fischer, J. Glenneberg, *Helv. Chim. Acta* 70 **(1987)** 771-861.