

Titankatalysatoren für die intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen und Alkenen

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Edgar Haak
geboren am 4. April 1973 in Hannover

2002

Referent: Prof. Dr. Dr.h.c. E. Winterfeldt
Koreferent: Priv.-Doz. Dr. S. Doye
Tag der Promotion: 08.02.2002

Übersicht

Die Entwicklung eines breit anwendbaren Verfahrens zur intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen, basierend auf Imidokomplexen der frühen Übergangsmetalle als Zentralintermediate, konnte erreicht werden. Insbesondere Dimethyltitanocen **1b** wurde als eine einfach zu handhabende, preisgünstige und wenig toxische Katalysatorvorstufe identifiziert. Mit Hilfe des entwickelten Verfahrens konnten primäre Aryl- und Alkylamine an symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Alkine addiert werden. Im Fall der unsymmetrisch substituierten Alkine bildeten sich dabei hochregioselektiv die Anti-Markovnikov-Produkte. Die Konversion verschiedener Alkine zu primären Aminen gelang über eine Hydroaminierungs-Reduktions-Sequenz unter Verwendung von Benzhydrylamin **2m** als Ammoniakäquivalent. Desweiteren konnten durch Einsatz von Diaminen als Aminkomponente bzw. Diinen als Alkinkomponente Gemische interessanter heterocyclischer Produkte erhalten werden. Durch Kombination des Hydroaminierungsverfahrens mit Folgeprozessen konnten biologisch interessante Produkte, insbesondere phosphorhaltige Analoga von Aminosäurederivaten synthetisiert werden.

Über die gezielte Variation der Liganden der Katalysatorvorstufe ist der Einfluß sterischer Faktoren verdeutlicht worden. Außerdem wurden verschiedene alternative Hydroaminierungskatalysatoren identifiziert, wobei sich Amino-Liganden als besonders aktivierend erwiesen haben.

Zur Übertragung des entwickelten Hydroaminierungsverfahrens von Alkinen auf Alkene ist zunächst eine photochemische Reaktionsführung bei deutlich herabgesetzter Temperatur an Alkinen entwickelt worden. Es folgten umfangreiche Untersuchungen zur Anpassung des thermischen und des photochemischen Hydroaminierungsverfahrens unter Verwendung unterschiedlicher Additive (Ammoniumsalze, Bor-, Aluminium-, Gallium-, Indium-Lewisäuren), wodurch die Hydroaminierung von Alkenen allerdings nicht erreicht werden konnte.

Schließlich ließ sich die Hydroaminierung von Cycloocten **51j** bzw. Cycloocta-1,5-dien **67** mit Anilin **2a** in Gegenwart weicher Lewis-Säuren ohne Übergangsmetall-Katalysator realisieren. Trotz unbefriedigender Ausbeuten konnte damit ein Ausgangspunkt für neue, durch Lewis-Säuren katalysierte Hydroaminierungsverfahren für Alkene geschaffen werden.

Abstract

The development of a widely applicable process for the intermolecular hydroamination of alkynes based on imido complexes of the early transition-metals as central intermediates could be achieved. Particularly dimethyltitanocene **1b** was determined as an easy to handle, inexpensive precatalyst of low toxicity. Using the developed process, primary aryl- and alkyamines could be coupled to symmetrically and unsymmetrically substituted alkynes. In the case of unsymmetrically substituted alkynes, the reaction occurred with high regioselectivity, forming the anti-Markovnikov products exclusively. The conversion of different alkynes to primary amines was achieved by a hydroamination-reduction sequence with benzhydrylamine **2m** as a substitute for ammonia. In addition the use of diamines as the amine component or diynes as the alkyne component resulted in mixtures of interesting heterocyclic products. By combining the hydroamination reaction with following processes, biologically interesting products, in particular phosphorus-containing analogues of amino acid derivatives could be synthesized.

Via the specific variation of the precatalysts ligands, the influence of steric factors became obvious. In addition several alternative precatalysts for the hydroamination reaction were identified, in which amino ligands proved to be especially activating.

To transfer the developed hydroamination process from alkynes to alkenes, a photochemical hydroamination process at lower temperature was developed for alkynes first. Extensive examinations to adapt the thermal and the photochemical hydroamination processes by the use of different additives (ammonium salts, boron-, aluminium-, gallium-, indium Lewis acids) followed, but the hydroamination of alkenes could not be achieved.

Finally the hydroamination of cyclooctene **51j** or cycloocta-1,5-diene **67** with aniline **2a** was achieved in the presence of soft Lewis acids without a transition-metal catalyst. In spite of the unsatisfactory yields, a starting point to develop new hydroamination processes for alkenes catalyzed by Lewis acids could be obtained.

Schlagworte:

Alkine · Aminierung · Homogene Katalyse

Keywords:

alkynes · amination · homogeneous catalysis

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1998 bis September 2001 am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover unter der Anleitung von Herrn *Priv.-Doz. Dr. S. Doye* und Herrn *Prof. Dr. Dr.h.c. E. Winterfeldt* angefertigt.

Herrn *Priv.-Doz. Dr. S. Doye* danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, die zahlreichen Anregungen, inspirierenden Diskussionen und die freundliche und hilfreiche Unterstützung sowie die mir gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn *Prof. Dr. Dr.h.c. E. Winterfeldt* danke ich herzlich für sein großzügiges Vertrauen, seine freundliche und hilfreiche Unterstützung meiner Arbeit sowie sein immer offenes Ohr.

Frau *G. Haß* danke ich für die nette Betreuung und Hilfe in allen organisatorischen Belangen.

Weiterhin gilt mein Dank den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der analytischen Abteilung des Instituts, insbesondere Frau *D. Körtje*, Frau *M. Rettstadt* und Herrn *Dr. E. Hofer*.

Der *Deutschen Forschungsgesellschaft DFG* danke ich für ein Stipendium im Rahmen des Graduiertenkollegs „Chemische und technische Grundlagen der Naturstofftransformation“ (05/99-07/01).

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des *Organisch Chemischen Instituts* danke ich ganz herzlich für die unvergeßliche Zeit. Mein besonderer Dank gilt den Mitstreitern auf dem Gebiet der Hydroaminierung *I. Bytschkov*, *H. Siebeneicher*, *F. Pohlki* und *A. Heutling* für die interessanten Diskussionen sowie dem Hydroaminierungsteam und den „Mitbewohnern“ der 1. Etage aus dem *AK Winterfeldt* und dem *AK Kirschning* für den Spaß neben der Arbeit.

Meiner wundervollen Frau *Jaimy* danke ich für alles.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Die Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen	1
1.2. Katalytische Hydroaminierungsverfahren für Alkene	3
1.3. Katalytische Hydroaminierungsverfahren für Alkine	7
2. Zielsetzung	11
3. Die Hydroaminierung von Alkinen	12
3.1. Entwicklung eines katalytischen Hydroaminierungsverfahrens	12
3.2. Anwendung des Hydroaminierungsverfahrens an verschiedenen Substraten	18
3.3. Darstellung primärer Amine	22
3.4. Hydroaminierungsversuche mit sekundären Aminen	25
3.5. Hydroaminierungen mit Diaminen	28
3.6. Hydrominierungen an konjugierten Diinen	34
3.7. Kombination der Hydroaminierung mit Folgeprozessen	36
3.8. Variation der Liganden des Hydroaminierungskatalysators	50
4. Versuche zur Übertragung der Titan-katalysierten Hydroaminierung auf Alkene	57
4.1. Versuche zur thermischen Hydroaminierung an Alkenen	58
4.2. Photoinduzierte Hydroaminierung an Alkinen	65
4.3. Versuche zur photoinduzierten Hydroaminierung an Alkenen	67
4.4. Hydroaminierungsversuche bei geringer stationärer Aminkonzentration	71
4.5. Einsatz sterisch anspruchsvoller Amine	72
4.6. Ammoniumsalze nichtnucleophiler Anionen als protische Additive	73
4.7. Aluminium-Lewisäuren als Additive	75
4.8. Bor-Lewisäuren als Additive	76
4.9. Versuche zur Aktivierung des Alkens durch weiche Lewisäuren	79
4.10. Lewisäure-katalysierte Hydroaminierung von Alkenen ohne Titan-Katalysator	81
5. Zusammenfassung und Ausblick	91
6. Experimenteller Teil	93
6.1. Allgemeine Bemerkungen	93
6.2. Allgemeine Vorschriften	95
6.3. Charakterisierung der Reaktionsprodukte	98
6.4. Darstellung der metallorganischen Komplexe	168
7. Literaturverzeichnis	182

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
abs.	absolut
Ac	Acetyl
An	Actinoid
ber.	berechnet
Bu	Butyl
CAN	Cerammoniumnitrat
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Tag
Δ	Erwärmen
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
DPEDA	N,N'-Diphenylethylendiamin
EBTHI	Ethylen-1,2-bis(η^5 -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)
Elim.	Eliminierung
eq.	Equivalent
Et	Ethyl
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
ggf.	gegebenenfalls
h	Stunde
HMQC	Hetero Multiple Quantum Correlation
HRMS	Hochauflösende Massenspektroskopie
IR	Infrarot
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazan
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Ln	Lanthanoid
Lsm.	Lösemittel
M	molar
Me	Methyl

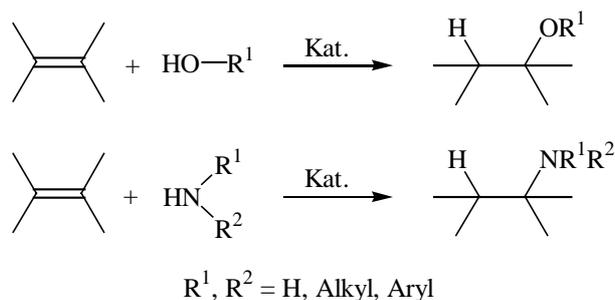
Min.	Minute
MS	Massenspektroskopie
n. b.	nicht bestimmt
o	ortho
p	para
PCC	Pyridiniumchlorochromat
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
red.	reduktiv
RT	Raumtemperatur
sek	sekundär
t	Zeit
T	Temperatur
tert	tertiär
Tf	Trifluormethylsulfonat
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TOF	Turnoverfrequenz
TPP	Tetraphenylporphyrin
UV	Ultraviolett
VE	Valenzelektronen

1. Einleitung

1.1. Die Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen

Die äußerst preiswerten und in großer Vielfalt erhältlichen Alkene und Alkine bieten über die in der Organischen Chemie grundlegenden Additions-Reaktionen den Zugang zu einer Vielzahl unterschiedlich funktionalisierter Verbindungen. So stellt die säure- oder metallkatalysierte Addition von Wasser oder Alkoholen an Alkene einen direkten Zugang zu höheren Alkoholen bzw. Ethern dar. Dabei stehen für eine regio- und stereoselektive Reaktionsführung viele unterschiedliche Methoden zur Verfügung.^[1] Im Gegensatz dazu ist die als „Hydroaminierung von Alkenen“ bezeichnete formal analoge Addition von Ammoniak oder primären und sekundären Aminen an nicht Elektronenakzeptor-substituierte Alkene bisher keine Standardreaktion der Organischen Chemie.^[2-4] Die Hydroaminierung von Alkenen repräsentiert jedoch einen der interessantesten Wege zu primären, sekundären und tertiären Aminen, da sie ohne den Anfall von Nebenprodukten und damit höchst atomökonomisch erfolgt (Schema 1).

Schema 1: *Analogie zwischen der Addition von Alkoholen bzw. Wasser an Alkene und der Hydroaminierung von Alkenen.*



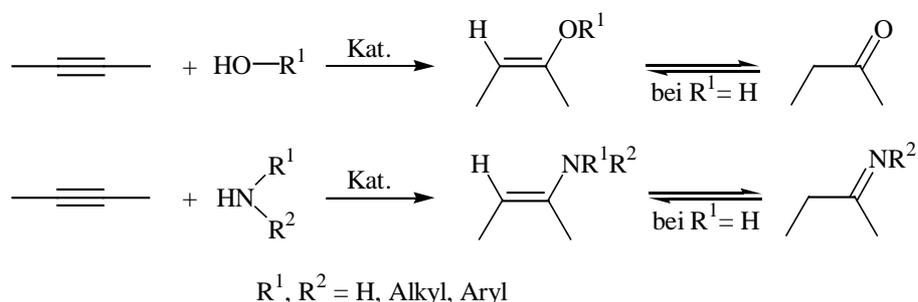
Bei der Umsetzung von Alkenen mit Aminen handelt es sich um einen thermodynamisch möglichen Prozeß, der jedoch durch eine Reihe von Faktoren behindert wird. Zunächst hat die elektrostatische Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar des Amins und der π -Elektronenwolke des Olefins eine sehr hohe Aktivierungsenergie zur Folge. Zudem führt die negative Reaktionsentropie des Prozesses bei hohen Temperaturen, die zur Überwindung der Aktivierungsbarriere nötig sind, zur Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes auf die Seite der Ausgangsmaterialien. Eine konzertiert ablaufende [2+2]-Cycloaddition zwischen einem

Alken und der N-H-Bindung eines Amins ist aufgrund der großen Energiedifferenz der N-H σ -Bindung und der C=C π -Bindung ungünstig und aus orbitalsymmetrischen Gründen verboten. Von den genannten Faktoren ist nur die Höhe der Aktivierungsenergie durch Verwendung geeigneter Katalysatoren einfach beeinflussbar. Innerhalb der letzten Jahre sind sowohl in der industriellen als auch der akademischen Forschung enorme Anstrengungen unternommen worden, solche katalytisch ablaufende Hydroaminierungsverfahren zu entwickeln, da die Substanzklasse der Amine sowohl in der Natur als auch für die chemische Industrie von hervorragender Bedeutung ist. Natürlich vorkommende Amine sind meist biologisch hochaktive und für viele Prozesse essentielle Substanzen. Hierzu zählen unter anderem die biogenen Amine, deren Derivate als Neurotransmitter im Nervensystem dienen, die Alkaloide, die oft eine ausgeprägte pharmakologische Wirkung haben, die Aminosäuren und die Vitamine. Einfacher aufgebaute aliphatische oder aromatische Amine werden in großen Mengen für eine Vielzahl industrieller Prozesse benötigt. Diese umfassen beispielsweise die Weiterverarbeitung zu Pharmaka, Pflanzenschutzmitteln, Farb- und Kunststoffen. Amine werden zudem als Hilfsmittel in der Gummi-, Papier- und Textilindustrie verwendet. Dieses breite Einsatzgebiet begründet das große Interesse an möglichst einfachen, flexiblen, eventuell enantioselektiven und vor allem kostengünstigen Darstellungsmethoden für Amine, sowohl für die industrielle Produktion, als auch für die Laborsynthese von biologisch aktiven Substanzen und Naturstoffen.

Zu den klassischen Methoden zur Darstellung von Aminen zählen die Umwandlung von Alkoholen oder Alkylhalogeniden, die reduktive Aminierung von Carbonylverbindungen, die Reduktion von Nitrilen oder Aziden, die Michael-Addition von Aminen bzw. Ammoniak an aktivierte Alkene sowie die Ritter-Reaktion.^[5] Bei allen aufgeführten Methoden werden relativ hoch veredelte Edukte eingesetzt. Sie sind teilweise schlecht zugänglich bzw. schwer handhabbar und werden in vielen Fällen ihrerseits durch mehrstufige Verfahren aus Alkenen hergestellt. Falls es gelänge, effektive, generell anwendbare Hydroaminierungsverfahren für Alkene zu entwickeln, könnten die Aminsynthese erheblich vereinfacht und die Herstellungskosten beachtlich gesenkt werden.

In Analogie zu Additionsreaktionen an Alkenen, stehen zur Addition von Alkoholen oder Wasser an Alkine vielfältige Methoden zur Verfügung,^[6] wohingegen nur wenige Beispiele bekannt sind, bei denen Amine an nicht aktivierte Alkine addieren (Schema 2).^[2,7-9] Nucleophile Additionsreaktionen laufen an Alkinen jedoch deutlich leichter ab als an Alkenen, weshalb das Verhalten von Alkenen und Alkinen in solchen Reaktionen nur eingeschränkt vergleichbar ist.^[10]

Schema 2: *Analogie zwischen der Addition von Alkoholen bzw. Wasser an Alkine und der Hydroaminierung von Alkinen.*



Die Hydroaminierung von Alkinen ist aus industrieller Sicht allerdings von untergeordnetem Interesse, da sich bei dieser Reaktion nicht direkt die industriell interessanten Amine, sondern Enamine bzw. Imine bilden, die in einem weiteren Reaktionsschritt zu den gewünschten Aminen reduziert werden müssen. Vom synthetischen Standpunkt betrachtet, handelt es sich bei Iminen bzw. Enaminen jedoch um äußerst interessante, hoch reaktive Produkte, die eine Vielzahl von Folgetransformationen ermöglichen. Da Alkine zudem mittels Kreuzkupplungs-^[11] und Methathesetechniken^[12] in enormer Vielfalt zugänglich sind, könnte die Hydroaminierung von Alkinen einen Schlüsselschritt zu außerordentlich flexiblen Synthesestrategien bieten.

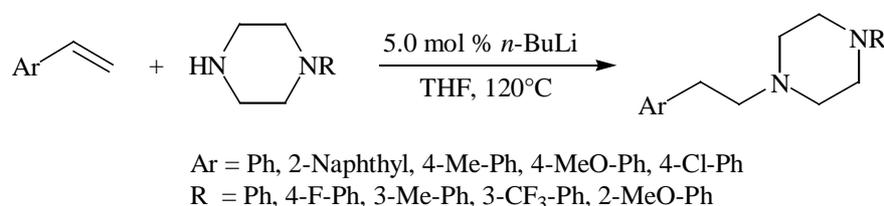
Sowohl bei der Hydroaminierung von Alkenen als auch bei der Hydroaminierung von Alkinen handelt es sich um äußerst interessante, atomökonomische und synthetisch elegante Transformationen. Daher wären möglichst effiziente und breit einsetzbare katalytische Hydroaminierungsverfahren von außerordentlich großem Nutzen.

1.2. Katalytische Hydroaminierungsverfahren für Alkene

Die Aktivierung der N-H-Bindung der Amine bildet die Grundlage für viele der bekannten Hydroaminierungsverfahren für Alkene. Die einfachsten Reaktionen dieser Art basieren auf der Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallamiden, -hydriden oder -alkylen als Katalysatorvorstufen.^[2c] Hierbei wird zunächst die Nucleophilie des Amin-Stickstoffatoms durch Deprotonierung erhöht, woraufhin der nucleophile Angriff des Amids auf die Doppelbindung des Alkens, der den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, erfolgen kann. Dieser durch eine vorausgehende leichte Komplexierung des Alkens an das

Alkalimetallkation erleichterte Angriff, führt zu einem stark basischen β -Aminoethylmetallkomplex, welcher sofort von überschüssigem Amin unter Rückbildung der aktiven Katalysatorspezies protoniert wird. Aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung des freien Elektronenpaars am Stickstoffatom mit dem π -System des Alkens und der sehr geringen Aktivierung unfunktionalisierter Alkene durch Koordinierung an Alkalimetallionen, liegt die Aktivierungsenergie für die nucleophile Addition bei mindestens 50 kJ/mol. Hieraus resultieren die extremen Bedingungen (80-350°C, 1-1000 bar) die erfolgreiche Hydroaminierungsreaktionen dieser Art erfordern. Die analoge Hydroaminierung von Styrolen, die regioselektiv ausschließlich die Anti-Markovnikov-Produkte liefert, lässt sich vergleichsweise einfach realisieren ($T < 200^\circ\text{C}$, 1 bar). Hierbei kann die nach dem nucleophilen Angriff des Amids auftretende negative Ladung über das benachbarte aromatische System delokalisiert werden. Die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens konnte 1998 von Beller et al. anhand der Hydroaminierung verschiedener Styrole mit einer Reihe von Aminen z. B. Piperazinen demonstriert werden (Schema 3).^[4i] Die Aminaddition verläuft unter Verwendung von 5.0 mol % *n*-BuLi als Katalysator in THF bei 120°C streng regioselektiv und mit ausgezeichneten Ausbeuten (> 77 %).

Schema 3: *Durch Alkalimetallverbindungen katalysierte Hydroaminierung von Styrolen.*

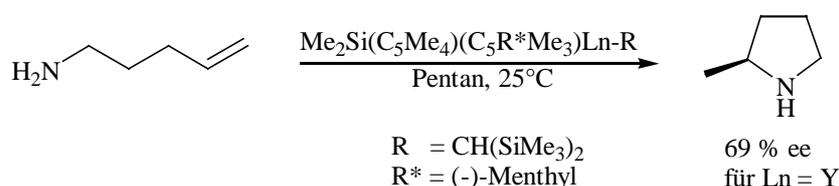


Die Addition von Aminen höherer Acidität (z.B. Anilin) an Styrole gelingt bereits mit schwächer basischen Katalysatoren wie Kalium-*tert*-butylat.^[4j]

Ebenfalls über die Aktivierung der N-H-Bindung verläuft die durch Lanthanoidverbindungen katalysierte intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen.^[3c-i,4f] Marks et al. verwenden in dem von ihnen entwickelten Verfahren Verbindungen vom Typ (C₅Me₅)₂Ln-R bzw. Me₂Si(C₅Me₄)₂Ln-R mit R = H, N(SiMe₃)₂, CH(SiMe₃)₂ als Katalysatorvorstufen.^[3c-h] In Gegenwart der zu cyclisierenden Aminoalkene unterliegen diese Komplexe einer raschen Protolyse der Ln-R-Bindung, wodurch Lanthanoid-Amid-Komplexe resultieren, die durch Koordination eines weiterenamins stabilisiert werden. Anschließend erfolgt eine irreversible Insertion des Alkens in die Lanthanoid-Stickstoff-Bindung, woraufhin der Katalysezyklus

über eine abschließende Protonierung durch überschüssiges Aminoalken unter Abspaltung des cyclisierten Reaktionsproduktes beendet wird. Die Cyclisierungen wurden in Pentan bei 25°C durchgeführt und es konnten Turnoverfrequenzen (TOF) bis 200 h⁻¹ erreicht werden. Chiral modifizierte Katalysatoren, die die chirale Information in einem der beiden Cyclopentadienylliganden tragen, konnten ebenfalls erfolgreich für enantioselective Cyclisierungen eingesetzt werden, wobei Enantiomerenüberschüsse von bis zu 74 % erhalten wurden (Schema 4).^[3f,g]

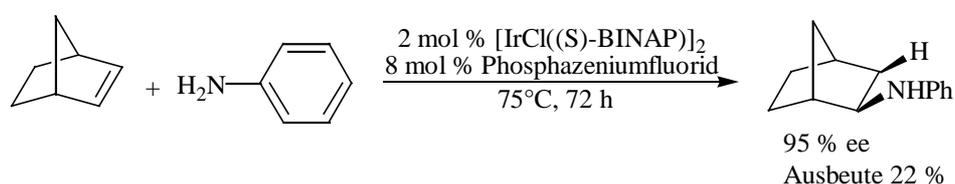
Schema 4: *Intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen mit chiralen Lanthanoid-komplexen.*



Die Erweiterung dieses Verfahren auf intermolekulare Prozesse konnte ebenfalls erreicht werden, allerdings unter starker Verringerung der Turnoverfrequenzen (0.3-2.0 h⁻¹). So wurde 1-Penten mit *n*-Propylamin in 90 % Ausbeute zum 2-(*N*-Propyl-amino)-pentan umgesetzt.^[4f]

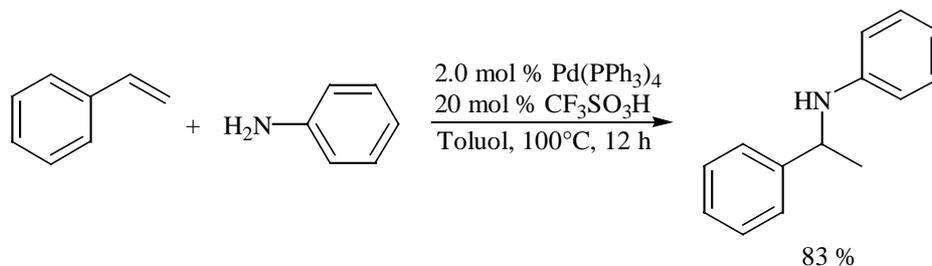
Eine andere Möglichkeit zur Aminaktivierung besteht in der oxidativen Addition des Amins an ein Metallzentrum, wie sie durch koordinativ ungesättigte Komplexe später Übergangsmetalle erreicht wird. Dabei resultieren Hydrid-Amid-Metallkomplexe, die Alkene in die Metall-Stickstoff-Bindung insertieren. Das Hydroaminierungsprodukt wird schließlich unter Regenerierung der aktiven Katalysatorspezies reaktiv eliminiert. Milstein et al. konnten über diesen Weg Norbornen mit Anilin unter Einsatz katalytischer Mengen Ir(PEt₃)₂(C₂H₄)₂Cl zum *exo*-Hydroaminierungsprodukt umsetzen.^[4c] Eine erste enantioselective Hydroaminierung gelang Togni et al. 1997 an Norbornen mit Anilin unter Verwendung von zweikernigen Ir^I-Komplexen, die chirale Bisphosphinliganden (z.B. BINAP) tragen.^[4g] Unter Zusatz von Fluorid-Ionen konnten Enantiomerenüberschüsse von bis zu 95 % bei mäßigen Ausbeuten erreicht werden (Schema 5).

Schema 5: *Iridiumkatalysierte enantioselective Hydroaminierung von Norbornen.*



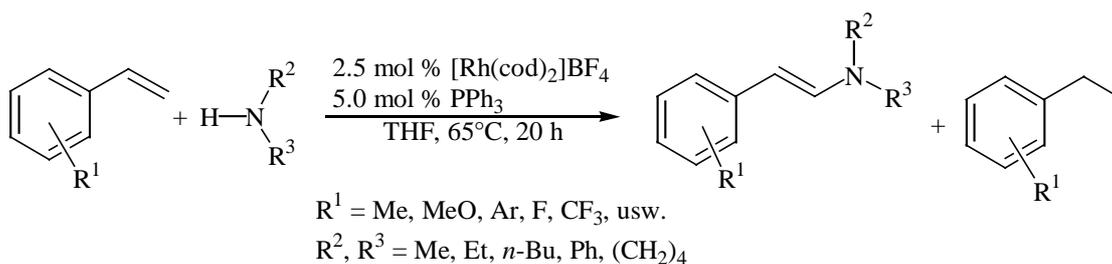
Neben der Aktivierung des Amins, bietet sich die Möglichkeit der Alken-Aktivierung, um die Hydroaminierungsreaktion zu katalysieren. So lassen sich Alkene nach π -Komplexierung an elektronenarme Zentren, beispielsweise Pd^{2+} oder Pt^{2+} , leicht nucleophil angreifen. Beim Angriff durch ein Amin bildet sich zunächst ein β -Aminoethylmetallkomplex, der im Folgenden entweder unter Freisetzung des Hydroaminierungsproduktes und Regenerierung der aktiven Katalysatorspezies protoniert werden kann, oder über eine β -H-Eliminierung zum oxidativen Aminierungsprodukt führt. Im zweiten Fall muß der resultierende Metallhydridkomplex zur aktiven Spezies reoxidiert werden, was durch Zusatz von Benzochinon, Sauerstoff, Cu^{2+} oder das Alken selbst erfolgen kann. Basierend auf diesem Ansatz konnte die palladiumkatalysierte oxidative Aminierung von 2-Allylanilinen zu Indolen in guten Ausbeuten (60-90 %) erreicht werden.^[3b] Ebenfalls erfolgreich verläuft die Cyclisierung von 5-Amino-1-penten in Gegenwart katalytischer Mengen $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ Ionen zu 2-Methylpyrrolidin. Hartwig et al. konnten zeigen, daß Styrole mit primären und sekundären Aminen in Gegenwart von diversen Pd-Komplexen unter Zusatz saurer Additive hydroaminiert werden können (Schema 6). Es bilden sich streng regioselektiv die Markovnikov-Produkte und die Reaktion läßt sich auch enantioselektiv durchführen. Reine Alkylamine eignen sich allerdings nur schlecht für das entwickelte Verfahren.^[4m]

Schema 6: Pd-Katalysierte Hydroaminierung von Styrolen mit aromatischen Aminen.



Außer durch Palladiumverbindungen, wird die oxidative Aminierung auch von Rhodium-Komplexen katalysiert.^[4a,h,k,l] So konnten Beller et al. verschiedene Styrole mit Hilfe von $([\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4 / 2 \text{ PPh}_3)$ oxidativ aminieren.^[4h] Hierbei werden die Enamine im Sinne einer Anti-Markovnikov-Addition in Ausbeuten bis zu 99 % erhalten. Die Reoxidation des Katalysators erfolgt dabei durch das Alken (Schema 7).

Schema 7: Rhodium-katalysierte oxidative Aminierung von Styrolen.



Unter Verwendung des gleichen Katalysators konnten Beller et al. Styrole mit Morpholin, Piperidin und N-Arylpiperazin im Sinne einer Anti-Markovnikov-Addition hydroaminieren.^[4k] Außerdem gelang die Hydroaminierung von Ethylen mit Hilfe von $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Katalysator.^[4a]

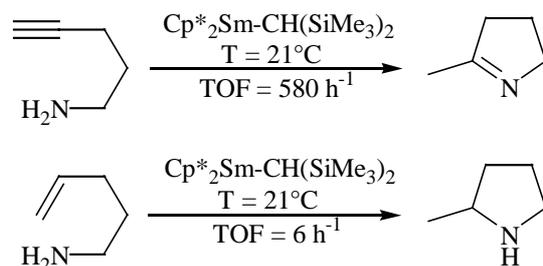
Wie gezeigt werden konnte, existiert eine Reihe von katalytischen Hydroaminierungsverfahren für Alkene, viele dieser Verfahren sind jedoch auf einzelne Substanzklassen oder sogar einzelne Substrate beschränkt. Zudem handelt es sich bei einigen der verwendeten Katalysatoren um hochempfindliche und teure Substanzen (z.B. Lanthanoidverbindungen) und häufig sind drastische Reaktionsbedingungen erforderlich. Viele der bislang bekannten Hydroaminierungsmethoden eignen sich zudem nur für intramolekulare Reaktionen. Ein breit anwendbares Hydroaminierungsverfahren existiert aber bisher nicht.

1.3. Katalytische Hydroaminierungsverfahren für Alkine

Prinzipiell sollten die Hydroaminierungsverfahren für Alkene auch an Alkinen anwendbar sein,^[2,7] die Übertragung auf Alkine ist jedoch nicht in allen Fällen direkt möglich. Insbesondere die unterschiedliche Reaktivität gegenüber Nucleophilen ist hierbei zu beachten. So führt die basenkatalysierte Aminaddition im Falle der Alkine in den meisten Fällen zu komplexeren Produkten.^[13]

Die zur Cyclisierung der Aminoalkene vorgestellten Lanthanoidverbindungen führen mit Aminoalkinen wesentlich schneller zu den cyclischen Iminen.^[8k-m,o] Hierbei ist die geschwindigkeitsbestimmende Insertion des Alkins in die Lanthanoid-Stickstoff-Bindung wegen der geringeren sterischen Hinderung sowie der größeren π -Donorkapazität und somit größeren Nucleophilie des Alkins gegenüber der Insertion des Alkens stark bevorzugt. Unter gleichen Bedingungen cyclisieren 5-Amino-1-penten und 5-Amino-1-pentin bei 21°C mit Turnoverfrequenzen von 6 h^{-1} bzw. 580 h^{-1} (Schema 8).

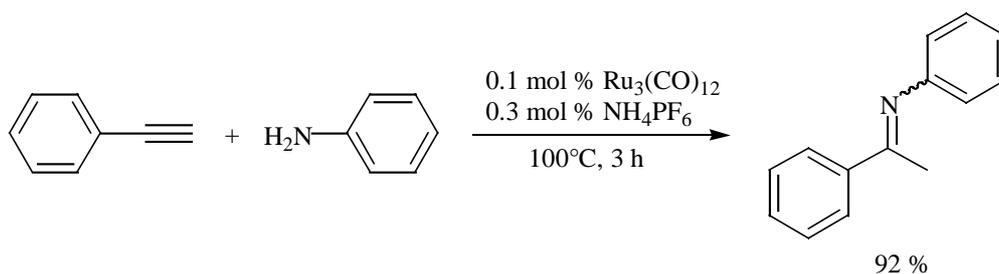
Schema 8: Vergleich der Cyclisierungen von 5-Aminopenten und 5-Aminopentin.



Die Übertragung auf intermolekulare Prozesse konnte an einigen Substraten ebenfalls erreicht werden, allerdings nur unter drastischer Verringerung der Turnoverfrequenz.^[9i]

Wie zur Hydroaminierung von Alkenen sind Verbindungen der späten Übergangsmetalle zur Hydroaminierung der Alkine geeignet. Die intramolekulare Cyclisierung von Aminoalkinen gelang unter Verwendung katalytischer Mengen PdCl_2 ,^[8a,b,d,f] $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$,^[8e] sowie $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^[8c,d] Zudem konnten Katalysatoren auf der Basis von Kupfer,^[8p-r] Zink,^[8r] Rhodium^[8n,s] und weiteren späten Übergangsmetallen^[8p,q] entwickelt werden. Für den Fall der intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen wurde über die katalytische Aktivität des Carbonylkomplexes $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ berichtet, mit dem in Gegenwart von NH_4PF_6 als saurem Additiv terminale Alkine mit Anilinen hydroaminiert werden können.^[9g] Die Reaktionen können ohne Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt werden und führen streng regioselektiv zu den einer Markovnikov-Addition entsprechenden Produkten (Schema 9).

Schema 9: $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -katalysierte intermolekulare Hydroaminierung.

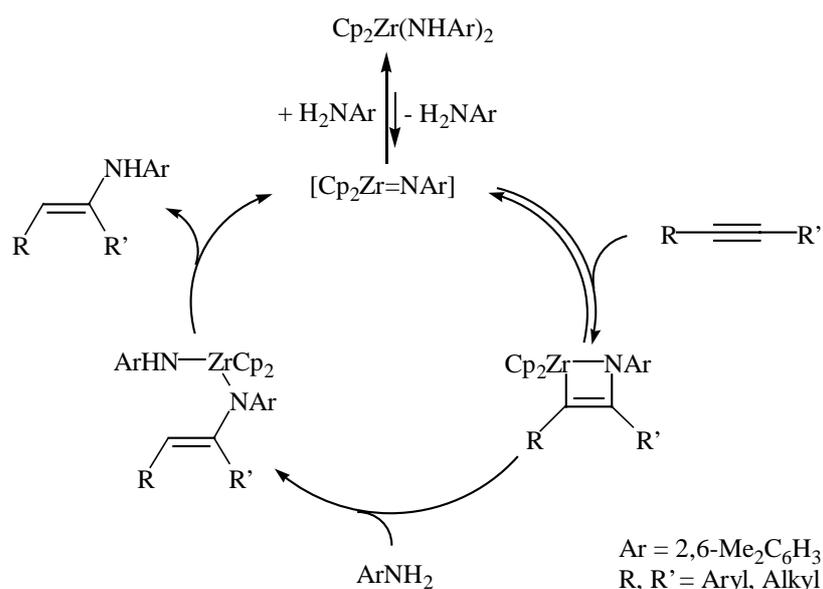


Einige auf der Verwendung von Hg- und Tl-Katalysatoren basierende Verfahren zur Hydroaminierung von Alkinen sind aufgrund der hohen Toxizität dieser Katalysatoren von untergeordnetem Interesse.^[9a-c]

Eine zu den bisher vorgestellten gänzlich unterschiedliche Strategie zur Hydroaminierung von Alkinen, nutzt die zwischen Alkinen und Imidokomplexen des Titans, Zirkoniums, Urans und Thoriums stattfindende [2+2]-Cycloaddition. Zur *in situ* Generierung der Imidokomplexe

eignen sich das Zirconocenbisamid $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NH}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$,^[9d,e] CpTiCl_3 ^[8g-j] sowie Uran- und Thorium-Komplexe des Typs $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{AnMe}_2$,^[9f] wobei mit dem von Livinghouse et al. entwickelten CpTiCl_3 -katalysierten Verfahren ausschließlich intramolekulare Cyclisierungen von Aminoalkinen durchgeführt werden können und die Radioaktivität der Uran- und Thoriumverbindungen ihre breite Verwendung in der Synthese ausschließt. Das 1992 von Bergman et al. vorgestellte Zirconocenbisamid $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NH}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ katalysiert die intermolekulare Addition von 2,6-Dimethylanilin an Alkine, wobei im Falle unsymmetrisch disubstituierter Alkine die Anti-Markovnikov-Produkte im Überschuss gebildet werden. Durch kinetische Studien und die Isolierung von Zwischenprodukten konnte der Mechanismus des Verfahrens aufgeklärt werden. Als aktive Katalysatorspezies fungiert hierbei der Imidokomplex $\text{Cp}_2\text{Zr}=\text{NAr}$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$), welcher durch die reversible thermische α -Eliminierung eines Aminliganden aus der Bisamid-Vorstufe ab 85°C gebildet wird. Die folgende für die Regioselektivität verantwortliche $[2+2]$ -Cycloaddition mit einem Alkin zum Azametallacyclobuten ist eine Gleichgewichtsreaktion, die aber weitgehend auf der Seite des Vierringintermediates liegt. Schließlich wird die C-Zr-Bindung von überschüssigem Amin protoniert und unter α -Eliminierung des Reaktionsproduktes die aktive Katalysatorspezies zurückgebildet (Schema 10).

Schema 10: *Katalysezyklus der $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NH}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ -katalysierten intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen.*



Anhand kinetischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zur Konzentration des Amins verhält, was auf die in Gegenwart des Amins ablaufende Rückreaktion zum katalytisch inaktiven Bisamid zurückgeführt werden kann. Aus diesem Grund muß bei niedrigen Aminkonzentrationen gearbeitet werden, wodurch nur mäßige Raumzeitausbeuten erreicht werden können. Die maximal erreichbare Turnoverfrequenz betrug bei Einsatz von Diphenylacetylen als Alkin-Komponente 0.2 h^{-1} bei 110°C . Die größte Einschränkung des Verfahrens besteht jedoch in der Tatsache, daß sterisch einfachere Amine als 2,6-Dimethylanilin nicht eingesetzt werden können, was auf die starke Tendenz der Imidokomplexe sterisch weniger gehinderter Amine, unter den Reaktionsbedingungen irreversibel zu katalytisch inaktiven Vierringverbindungen zu dimerisieren, zurückzuführen ist. Über eine Übertragung des Verfahrens auf Alkene ist bislang nicht berichtet worden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen außer durch Quecksilber- und Thalliumverbindungen^[9a-c] auch durch Komplexe des Zirkoniums,^[9d,e] der Lanthanoide,^[9i] des Urans und Thoriums^[9f] sowie des Rutheniums^[9g] katalysiert werden kann. In allen Fällen werden jedoch große Einschränkungen bezüglich der Anwendungsbreite, dem Preis, der Handhabung oder der Toxizität festgestellt. Für den Fall der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkinen ist über deutlich mehr Verfahren berichtet worden. Letztendlich steht bisher aber kein breit anwendbares Verfahren für die Hydroaminierung von Alkinen zur Verfügung.

2. Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zunächst ein effizientes und allgemein anwendbares Verfahren zur intermolekularen katalytischen Hydroaminierung von Alkinen zu entwickeln. Hierbei sollte eine möglichst einfache Reaktionsführung, hohe Katalysatoraktivität, große Anwendungsbreite und Flexibilität hinsichtlich der Einbindung des Verfahrens in die Syntheseplanung komplexer Moleküle im Vordergrund stehen. Als Basis sollte die literaturbekannte [2+2]-Cycloaddition von Imidokomplexen der Metalle der Gruppe IVb mit Alkinen genutzt werden,^[8g-j,9d-f] da hierbei gute Aussichten auf einfach zu synthetisierende und gut handhabbare Katalysatorvorstufen bestehen.

Beginnend mit der Identifizierung neuer Katalysatoren bzw. Katalysatorvorstufen und nachfolgender Optimierung sollte ein darauf aufbauendes Hydroaminierungsverfahren an unterschiedlichen Substraten angewendet und nachfolgend als Schlüsselschritt in Synthesen biologisch interessanter Produkte eingebunden werden.

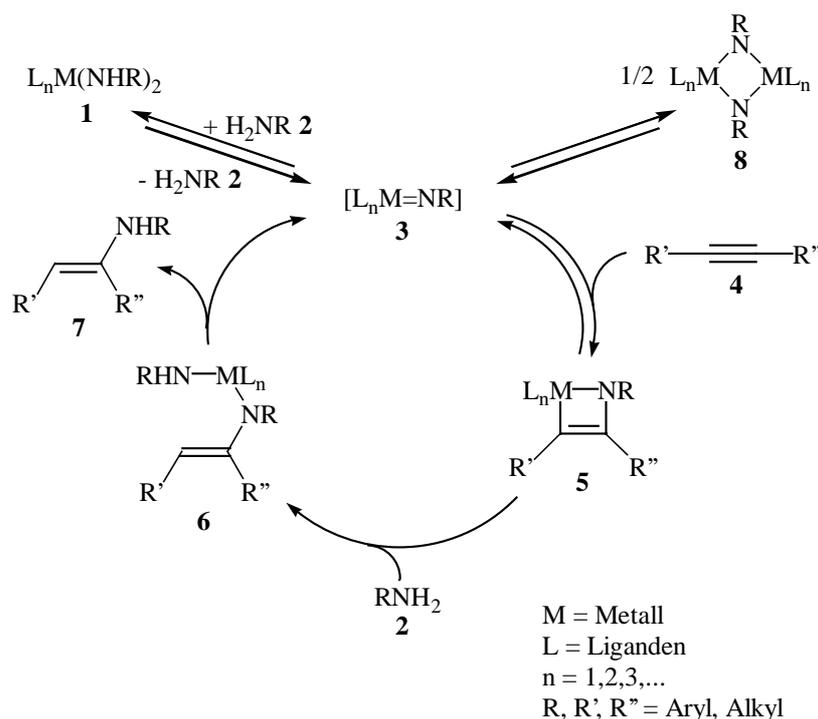
Im zweiten Teil der Arbeit sollten die an Alkinen gewonnenen Ergebnisse genutzt werden, um die Übertragbarkeit der Hydroaminierung von Alkinen auf Alkene zu prüfen, und gegebenenfalls eine intermolekulare Hydroaminierung von nicht-aktivierten Alkenen zu ermöglichen.

3. Die Hydroaminierung von Alkinen

3.1. Entwicklung eines katalytischen Hydroaminierungsverfahrens

Der allgemeine Katalysezyklus für die über Metallimidokomplexe als Zentralintermediate verlaufende Hydroaminierungsreaktion ist in Schema 11 dargestellt. Der als Präkatalysator **1** eingesetzte Bisamidkomplex generiert thermisch den Metall-Imidokomplex **3**, der im Folgenden mit dem Alkin **4** eine [2+2]-Cycloaddition zum Metallacyclobuten **5** eingeht. Letzteres kann von überschüssigem Amin **2** irreversibel zum offenkettigen Bisamid-Derivat **6** protoniert werden, woraus sich unter thermischer Abspaltung des Enamins **7**, welches zum korrespondierenden Imin tautomerisiert, erneut der Metall-Imidokomplex **3** bildet.

Schema 11: Allgemeiner Katalysezyklus für die Hydroaminierung von Alkinen unter Nutzung von Metallimidokomplexen.

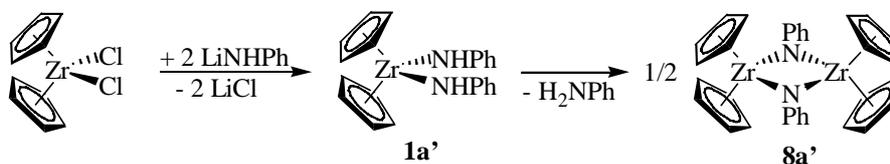


Zwei Probleme dieser Methode liegen in den beiden Gleichgewichten, die den Metallimidokomplex **3** aus dem Katalysezyklus herausführen. Die durch den Aminüberschuß begünstigte Rückreaktion zum Bisamidkomplex **1** und die zur [2+2]-Cycloaddition mit dem Alkin konkurrierende Homocycloaddition zum katalytisch inaktiven dimeren Komplex **8**. Tatsächlich beobachteten Bergmann et al. bei der durch $Cp_2Zr(NH-2,6-Me_2C_6H_3)-$

katalysierten Hydroaminierung von Diphenylacetylen (Tolan) bzw. 2-Hexin mit 2,6-Dimethylanilin eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit ($\text{TOF} \leq 0.2 \text{ h}^{-1}$), welche mit steigender Aminkonzentration abnimmt, desweiteren setzt die Reaktion erst ab 85°C ein.^[9d,e] Dies ist auf die ungünstige Gleichgewichtslage zwischen Bisamid- **1** und Imidokomplex **3** zurückzuführen. Die Tatsache, daß sterisch weniger anspruchsvolle Amine als 2,6-Dimethylanilin nicht zur Hydroaminierung über Zirkonocen-Imidokomplexe geeignet sind, weist wiederum auf die unter den Reaktionsbedingungen irreversible Dimerisierung solcher sterisch weniger gehinderter Imidokomplexe zu Vierringverbindungen des Typs **8** hin.

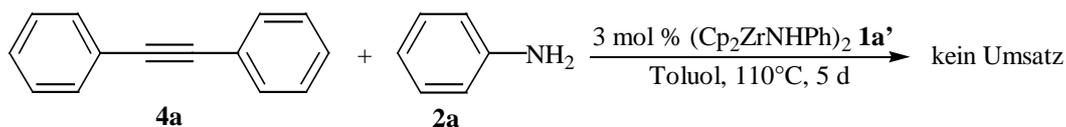
Zur Überprüfung des letztgenannten Sachverhaltes wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst ein sterisch weniger anspruchsvolles Zirkonocen-Bisamid nach einer Literaturvorschrift, durch die Umsetzung von Zirkonocendichlorid mit Lithiumanilid dargestellt.^[14a] Spektroskopie des Reaktionsgemisches zeigte neben dem Bisamidkomplex **1a'** Hinweise auf den dimeren Metallkomplex **8a'**, eine teilweise Dimerisierung findet eventuell bereits bei Raumtemperatur statt (Schema 12).

Schema 12: Darstellung und Dimerisierung eines Zirkonocenisamids.



Umsetzungen dieses Gemisches mit Diphenylacetylen **4a** und Anilin **2a** bei 110°C führten nicht zum gewünschten Hydroaminierungsprodukt (Schema 13). Bei den zur Ausbildung des Imidokomplexes notwendigen hohen Temperaturen scheint die Dimerisierung vollständig und irreversibel stattzufinden.

Schema 13: Hydroaminierungsversuche mit dem Zirkonocenisamid **1a'**.

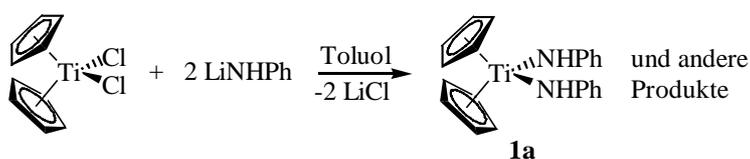


Um eine auf sterisch weniger anspruchsvolle Amine anwendbare Hydroaminierungsmethode zu entwickeln muß einerseits die Dimerisierungstendenz des Imido-Komplexes verringert,

und im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit das Gleichgewicht zwischen Metallbisamid und Imidokomplex auf die Seite des katalytisch aktiven Metallimidokomplexes verschoben werden. Hierzu sollte der Koordinationsraum am Metall-Atom möglichst gering gehalten werden, um die im Imidokomplex vorliegende Dreifachkoordinierung gegenüber der Vierfachkoordinierung zu bevorzugen. Dies könnte einerseits durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden am Zirkonium-Atom geschehen, andererseits durch die Verwendung eines anderen Zentralatoms mit ähnlichen elektronischen Eigenschaften aber geringerem Ionenradius. S. Doye konnte durch Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroaminierung von Tolan mit 2,6-Dimethylanilin unter Verwendung des von Bergman et al. entwickelten $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NH}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ ^[14b] mit der Reaktionsgeschwindigkeit der analogen Hydroaminierung unter Verwendung des sterisch anspruchsvolleren, von S. Doye entwickelten $(\text{EBTHI})\text{Zr}(\text{NH}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ ^[15a] zeigen, daß die durch den sterisch anspruchsvolleren EBTHI-Komplex katalysierte Reaktion wesentlich langsamer verläuft.^[15b] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher der zweite der genannten Wege beschritten. Als Metallatom wurde Titan gewählt, da es die genannten Kriterien erfüllt und sowohl Titan-Imidokomplexe, als auch Beispiele zur intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkinen mit Titan(IV)-Spezies literaturbekannt sind.^[8g-j]

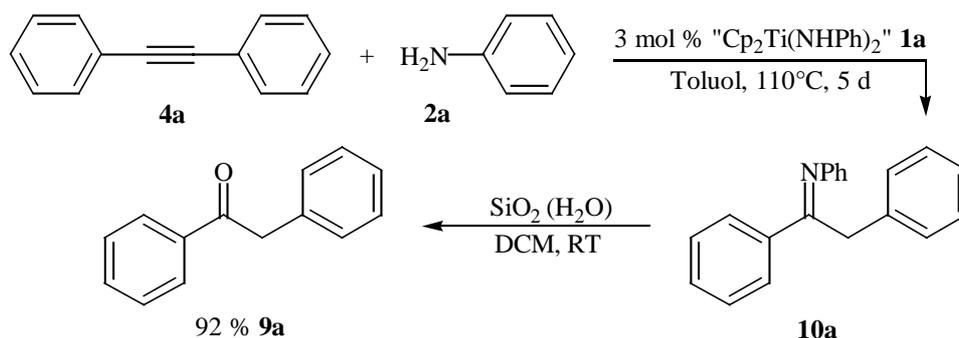
Zunächst wurde analog der Darstellung des Zirkoniumkomplexes **1a'**, Titanocendichlorid nach einer Literaturvorschrift mit zwei Äquivalenten Lithumanilid zum Bisamidkomplex **1a** umgesetzt (Schema 14).^[16]

Schema 14: Darstellung eines Titanocenbisamids.



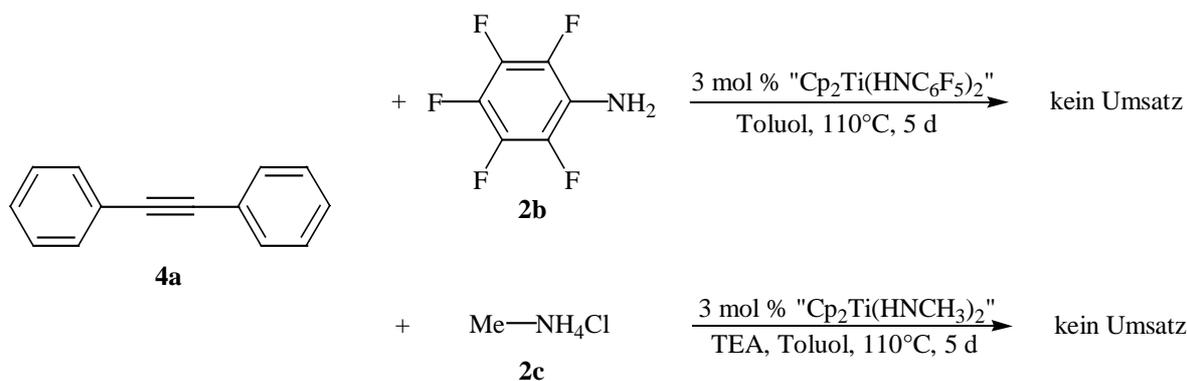
Die Reaktion verläuft nicht sauber zum Bisamidkomplex **1a**, doch letzterer konnte neben anderen Komponenten NMR-spektroskopisch mittels Literaturvergleich nachgewiesen werden. Die Umsetzung von Anilin mit Diphenylacetylen **4a** in Toluol bei 110°C konnte durch ≈ 3 mol % dieses Titanocenbisamids enthaltenden Gemisches katalysiert werden (Schema 15). Die Ausbeute lag nach 5 Tagen bei 92 %. Charakterisiert wurde dabei das Keton **9a**, welches durch Hydrolyse des als Primärprodukt gebildeten Imins erhältlich ist. Das Imin **10a** konnte *in situ* NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Schema 15: Hydroaminierungsversuche mit dem Titanocenbisanilid **1a**.



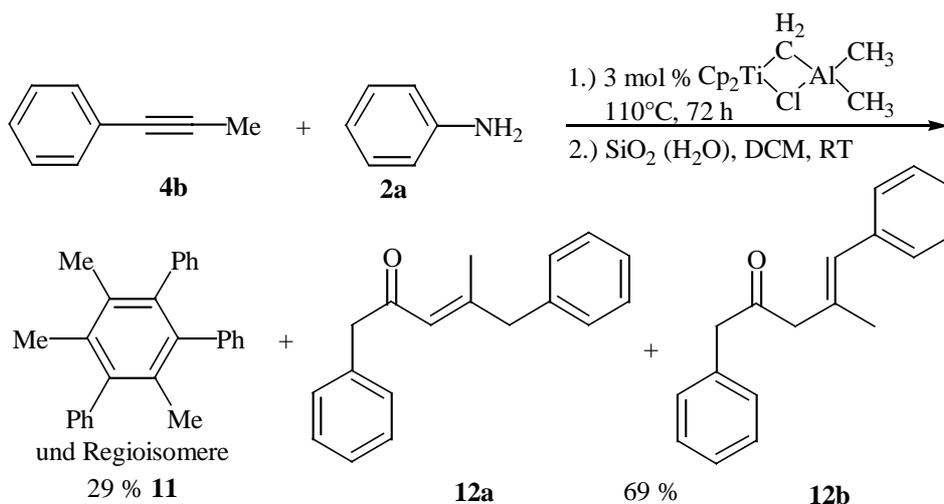
Dieser erste Erfolg weist einerseits auf das Potential von Titanbisamid-Komplexen als Katalysatorvorstufen hin, andererseits wird deutlich, daß die Darstellung der Katalysatorvorstufe mit Schwierigkeiten behaftet ist. Insbesondere die hohe Hydrolyseempfindlichkeit der Bisamidkomplexe erschwert ihre Handhabung. Versuche analoge Komplexe mit Pentafluoranilin **2b** oder Methylamin **2c** darzustellen führten zu uneinheitlichen Produktgemischen, welche in dieser Form eingesetzt keine katalytische Aktivität aufwiesen (Schema 16).

Schema 16: Hydroaminierungsversuche mit anderen Titanocenamid enthaltenden Gemischen.



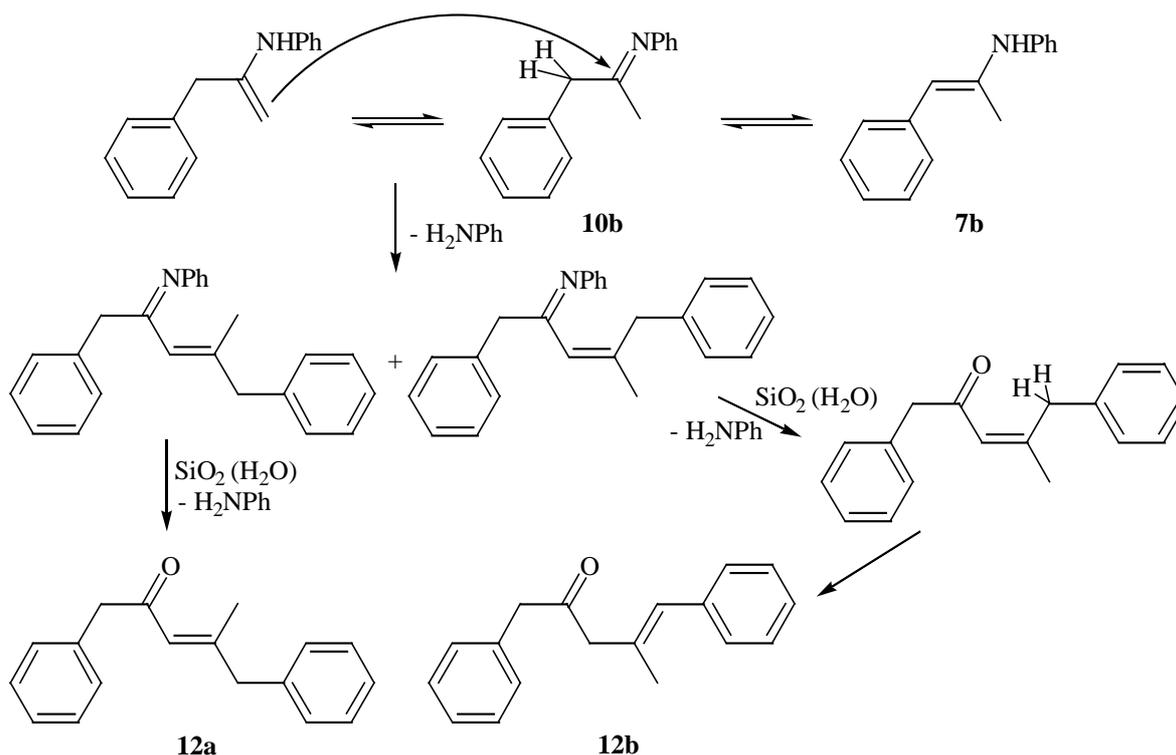
Um die mit der Verwendung der Bisamidkomplexe verbundenen Schwierigkeiten zu umgehen, sollte eine Katalysatorvorstufe gefunden werden, die leicht darstellbar und gut zu handhaben ist. Durch die direkte Verwendung von Titanocendichlorid ließ sich unter den Reaktionsbedingungen (Toluol, 110°C) kein Produkt erhalten. Einsatz von 3 mol % des aus Titanocendichlorid und Trimethylaluminium generierbaren Tebbe-Reagenzes^[17] hingegen führte bei 110°C innerhalb von 72 Stunden zur vollständigen Umsetzung des unsymmetrisch substituierten 1-Phenyl-1-propins **4b** (Schema 17).

Schema 17: Das Tebbe-Reagenz als Katalysatorvorstufe.



Zunächst wird die für Katalysatoren des Ziegler-Typs literaturbekannte Trimerisierung des Alkins zum Benzol-Derivat **11** beobachtet,^[18a-c] allerdings mit geringer Regioselektivität. Als Hauptprodukte treten jedoch die E-Isomere des α,β -ungesättigten Ketons **12a** und des β,γ -ungesättigten Ketons **12b** in Erscheinung, die trotz mehrfacher Chromatographieversuche nicht getrennt werden konnten. Ihre Bildung ist auf die Aldol-analoge Kondensation zweier im Hydroaminierungsschritt gebildeter Imine zurückzuführen (Schema 18).

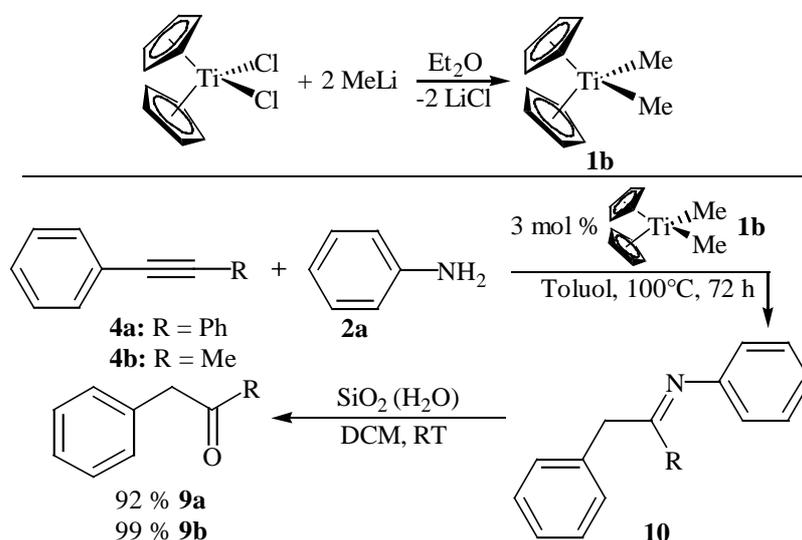
Schema 18: Kondensation der Primärprodukte bei der durch das Tebbe-Reagenz katalysierten Hydroaminierung.



Die Kondensation der Imine wird vermutlich durch die im Reaktionsgemisch vorliegende stark Lewis-saure Al(III)-Spezies katalysiert. Interessant ist hierbei die doppelte Regioselektivität. Wie die Reaktionsprodukte zeigen, führt die Hydroaminierung ausschließlich zum Anti-Markovnikov-Produkt. In der nachfolgenden Kondensation wiederum werden nur die aus dem terminalen Enamin hervorgehenden Produkte gebildet. Als Hydroaminierungskatalysator eignet sich das Tebbe-Reagenz aufgrund der Bildung von Trimerisierungs- und Kondensationsprodukten jedoch nicht. Allerdings sind beide Neben- bzw. Folgereaktionen auf die Lewis-sauren und reduktiven Eigenschaften der Aluminiumspezies zurückzuführen.

Ein dem Tebbe-Reagenz sehr ähnlicher Titankomplex ohne Aluminium-Komponente ist Dimethyltitanocen **1b**.^[19] Mit letzterem, das einfach aus Titanocendichlorid über die Substitution der Chlorid-Liganden mit Methylolithium darstellbar ist, konnte die Hydroaminierung von Diphenylacetylen **4a** bzw. 1-Phenyl-1-propin **4b** mit Anilin **2a** ohne die Bildung von Neben- oder Folgeprodukten erreicht werden, wobei im letzteren Fall erneut ausschließlich das Anti-Markovnikov-Produkt gebildet wurde (Schema 19).

Schema 19: Darstellung und Verwendung von Dimethyltitanocen als Katalysatorvorstufe.



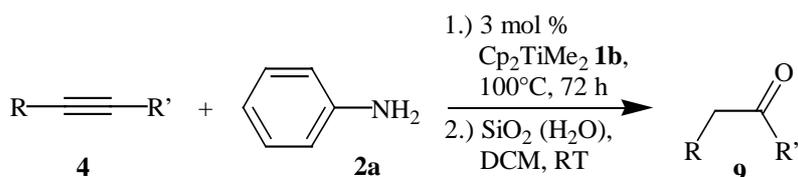
Dimethyltitanocen eignet sich als Präkatalysator besonders gut, da die Darstellung einfach und mit guter Ausbeute verläuft und die nur mäßig hydrolyseempfindliche Lösung in Toluol unter Lichtausschluß bei -30°C monatelang gelagert werden kann. Hierbei sei jedoch erwähnt, daß Dimethyltitanocen im trockenen Zustand zur explosiven Zersetzung neigt, weshalb Darstellung, Lagerung und Verwendung ausschließlich in Lösung erfolgen.

3.2. Anwendung des Hydroaminierungsverfahrens an verschiedenen Substraten

Die breite Anwendbarkeit von Dimethyltitanocen **1b** als Präkatalysator hinsichtlich der im Hydroaminierungsverfahren eingesetzten Amine und Alkine wurde im Folgenden aufgezeigt. Im Rahmen dieser Arbeit fand vor allem die Variation der Alkine statt, wodurch eine erste Reaktivitätsabstufung bezüglich ihres sterischen Anspruchs aufgezeigt werden konnte.^[20]

Sowohl Aryl- als auch Alkylalkine können umgesetzt werden. Die Reaktion gelingt mit internen sowie terminalen Dreifachbindungen. Besonders interessant ist die Regioselektivität der Aminaddition an unsymmetrisch substituierte Alkine, so wurde bei allen hier untersuchten internen Alkinen ausschließlich das Anti-Markovnikov-Produkt gebildet (Schema 20).

Schema 20: Dimethyltitanocen-katalysierte Hydroaminierung unterschiedlicher Alkine.



Alkin	R	R'	Ausbeute Keton
4a	Ph	Ph	9a 92 %
4a	Ph	Ph	9a 75 % [a,b]
4b	Ph	Me	9b 99 % [c,d]
4c	Ph	Et	9c 73 % [a,d]
4d	Ph	Pr	9d 35 % [a]
4e	Et	Et	9e 30 % [a,e,f]
4f	Pr	Pr	9f 20 % [a]
4h	<i>tert</i> -Bu	Bn	Kein Umsatz
4i	TMS	H	Zersetzung
4j	CH ₂ OMe	CH ₂ OMe	Zersetzung

[a] Unvollständiger Umsatz. [b] 0.5 mol % Cp₂TiMe₂. [c] 1 mol % Cp₂TiMe₂. [d] 40h. [e] Ausbeute bestimmt durch GC mit internem Standard. [f] Isolierung des korrespondierenden Amins **13e** nach Reduktion mit LiAlH₄ mit 27% Ausbeute.

Einige der primär gebildeten Imine sind *in situ* per NMR nachgewiesen bzw. mit LiAlH₄ zu den korrespondierenden Aminen reduziert worden. Bei den angegebenen Ausbeuten und Reaktionszeiten handelt es sich um die ersten Ergebnisse. Durch die in unserem Arbeitskreis

später durchgeführte Optimierung des Verfahrens konnten die Reaktionszeiten dramatisch verkürzt und die Ausbeuten gesteigert werden.

Insbesondere der sterische Einfluß der Alkin-Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird anhand der Ergebnisse deutlich. Als mit Abstand am reaktivsten erweist sich daher das sterisch einfache 1-Phenyl-1-propin **4b**. Beim Einsatz des Benzyl-*tert*-Butyl-Acetylen **4h** wurden schließlich die Edukte reisoliert. Es scheint hier aufgrund des sterischen Anspruchs nicht zur [2+2]-Cycloaddition zu kommen. Desweiteren ist ein starker Reaktivitätsabfall beim Übergang von Aryl- zu Alkylalkinen feststellbar. So liegt die Ausbeute nach gleicher Reaktionszeit im Fall des Bisarylalkins **4a** mit 92 % deutlich höher als die im Fall des Bisalkylalkins **4e** mit 30 %.

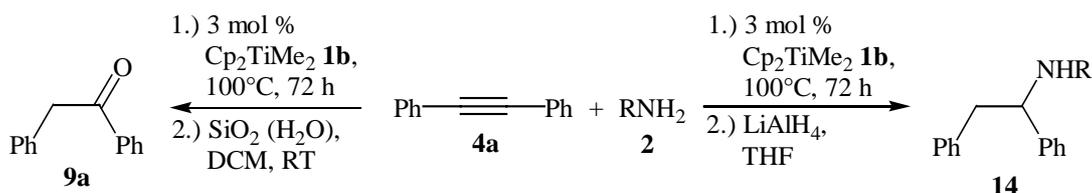
Die Verwendung von unsymmetrischen internen Alkinen führte ausschließlich zur Bildung der Anti-Markovnikov-Produkte. Beim Einsatz terminaler Alkine wie Phenylacetylen oder 1-Dodecin, konnten die korrespondierenden Aldehyde nur durch Spektroskopie von Produktgemischen detektiert werden. Hier tritt vor allem die Mannich-Reaktion der Aldimine bzw. die Aldolkondensation der während der Aufarbeitung gebildeten Aldehyde auf. Desweiteren konnte I. Bytschkov durch mikrowelleninduzierte Reaktionsführung zeigen, daß bei terminalen Alkinen die Produktverteilung zwischen Markovnikov und Anti-Markovnikov-Produkten sowohl vom Alkin als auch vom Amin abhängig ist.^[21]

Erste Grenzen des Verfahrens wurden beim Einsatz TMS-geschützter Acetylene wie **4i** sowie Propargylethern wie **4j** beobachtet, wobei die Zersetzung der eingesetzten Alkine eintritt. Vermutlich ist hierfür die große Oxophilie bzw. die Lewissäure-Qualität des Titans verantwortlich.

Bei Untersuchungen bezüglich des Einflusses des Lösemittels wurde schnell deutlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Verdünnung sinkt. Die besten Ergebnisse wurden im Falle von flüssigen Edukten ohne Lösemittel, im Falle von festen Edukten mit gesättigten Toluol-Lösungen bzw. Suspensionen erreicht. In polaren Lösemitteln wie THF konnte keine Hydroaminierung erreicht werden, eine Koordinierung des Ti-Atoms durch das Lösemittel scheint die katalytische Reaktion zu unterbinden.

Die Variation der Amine wurde parallel von I. Bytschkov durchgeführt.^[20] Da von diesen Untersuchungen teilweise abgeleitete Schlußfolgerungen für die Entwicklung der vorliegenden Arbeit genutzt wurden, sind einige der Ergebnisse im Schema 21 mit angegeben.

Schema 21: Dimethyltitanocen-katalysierte Hydroaminierung mit verschiedenen Aminen.



Amin	R	Ausb. an 9a	Ausb. an 14
2a	Ph	92 %	14a 62 %
		75 % ^[a,b]	
2b	C_6F_5	23 % ^[b,f]	
2d	2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$	89 % ^[f]	14d 68 % ^[f]
2e	p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	93 % ^[f]	14e 63 % ^[f]
2f	<i>tert</i> -Bu	91 % ^[f]	14f 86 % ^[c,f]
2g	Cy	65 % ^[f]	14g 86 % ^[c,f]
2h	<i>n</i> -Hex	19 % ^[b,f]	
2i	Bn	5 % ^[b,d,f]	14i 3 % ^[b,e,f]
		14 % ^[b,e,f]	

[a] 0.5 mol % Cp_2TiMe_2 . [b] Unvollständiger Umsatz. [c] Reduktion mit 1 bar H_2 , 5 mol % Pd/C an Stelle von LiAlH_4 . [d] 110°C . [e] 130°C . [f] Ergebnis von I. Bytschkov, vgl. Literaturstelle [20].

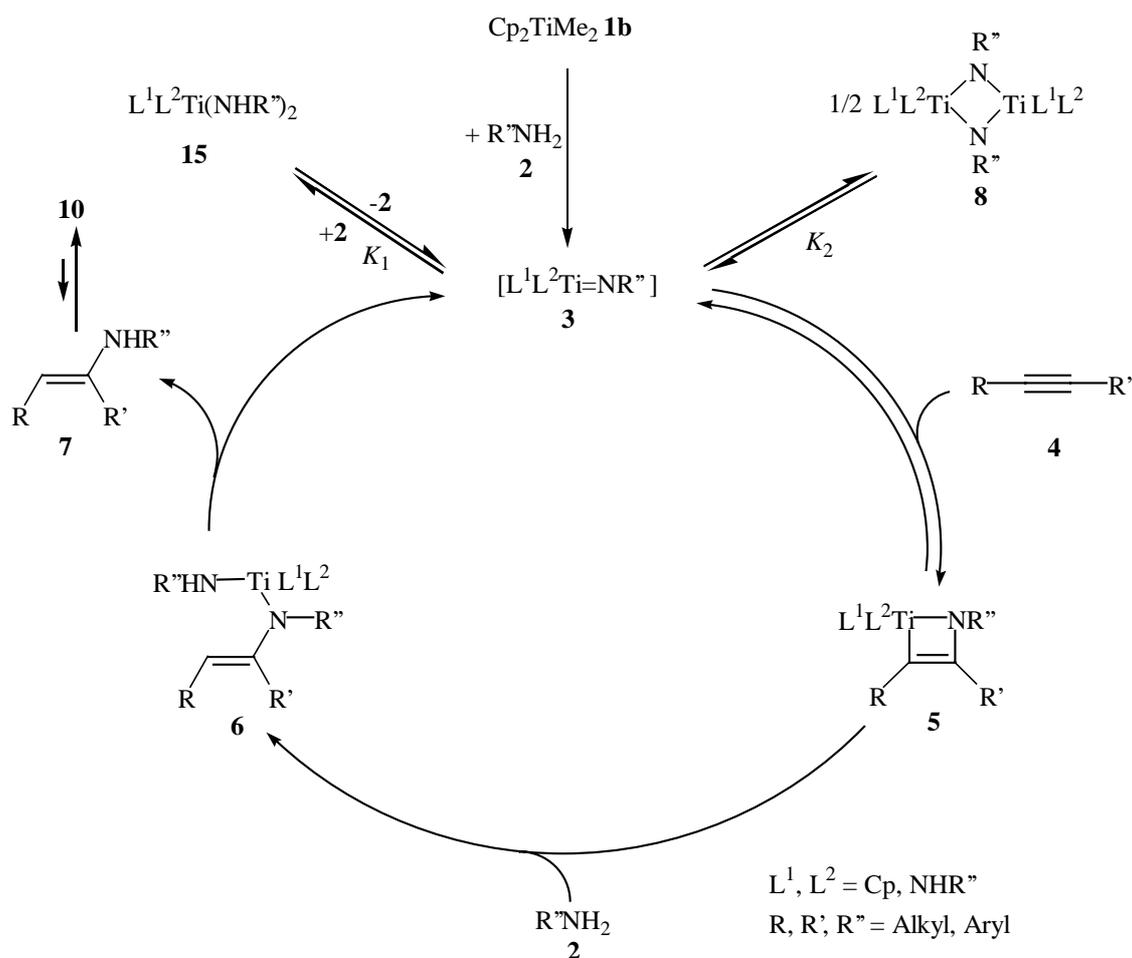
Es können sowohl Aryl- als auch Alkylamine an Diphenylacetylen gekuppelt werden. Primäre Arylamine sowie sterisch anspruchsvolle *tert*-Alkyl- und *sek*-Alkylamine ergeben gute Ausbeuten, sterisch weniger gehinderte Amine hingegen reagieren sehr langsam. Diese Tatsache läßt sich auf die günstigeren Gleichgewichtslagen zwischen Imidokomplex **3**, Imidokomplex-Dimer **8** und Titanbisamid **15** für sterisch anspruchsvolle Amine zurückführen, was durch kinetische Untersuchungen von F. Pohlki bestätigt werden konnte (Schema 22).^[22a]

Wie die bisher vorgestellten Ergebnisse belegen, stellt Dimethyltitanocen einen breit einsetzbaren, preisgünstigen und wenig toxischen Katalysator für die intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen dar, mit dessen Hilfe primäre Aryl- und Alkylamine an symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Alkine addiert werden können. Im Fall der unsymmetrisch substituierten internen Alkine bilden sich dabei hochregioselektiv die Anti-Markovnikov-Produkte.

Der postulierte Katalysezyklus für die Dimethyltitanocen-katalysierte Hydroaminierung von Alkinen ist in Schema 22 angegeben. Aus Cp_2TiMe_2 **1b** und dem Amin **2** bildet sich thermisch der katalytisch aktive Titanimidokomplex **3** aus, der dann mit dem Alkin **4** eine [2+2]-Cycloaddition eingeht. Das resultierende Azatitanacyclobuten **5** wird anschließend

irreversibel von weiterem Amin protoniert. Aus dem so erhaltenen Bisamid **6** wird unter Regenerierung von **3** thermisch das Enamin **7** abgespalten, das sich unter den Reaktionsbedingungen in das beobachtete Imin **10** umwandelt. Der Einfluß der Gleichgewichte zwischen dem Imidokomplex **3** und seinem Dimer **8** bzw. dem Bisamid **15**, die durch die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 beschrieben werden, sollte stark vom sterischen Anspruch desamins bzw. der Liganden abhängig sein. Ergebnissen von Bergman et al. sowie verschiedenen, in unserem Arbeitskreis gewonnenen Hinweisen zufolge, wird in der Hydroaminierungssequenz außerdem ein Cyclopentadienyl-Ligand des Präkatalysators Dimethyltitanocen **1b** gegen einen Amin-Liganden ausgetauscht.^[22b]

Schema 22: Postulierter Katalysecyclus für die Dimethyltitanocen-katalysierte Hydroaminierung von Alkinen.

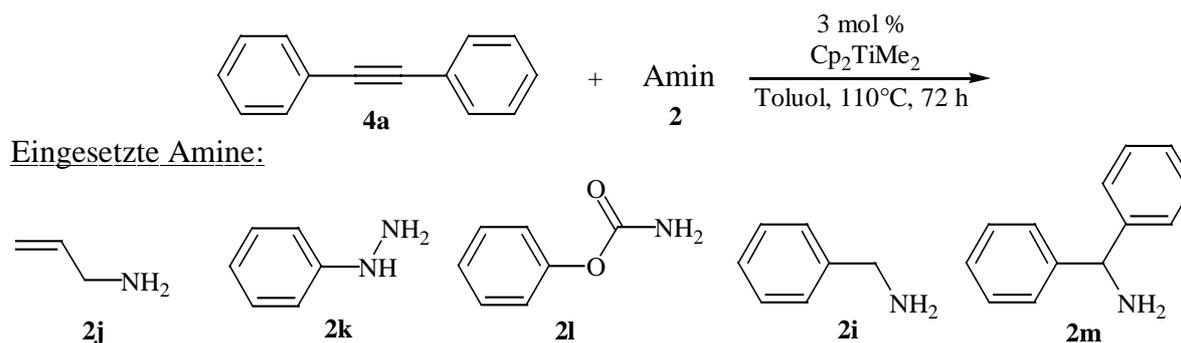


3.3. Darstellung primärer Amine

Ein besonderes Interesse liegt in der Darstellung primärer Amine aus Alkinen. Hierzu wäre die Hydroaminierung mit Ammoniak oder seinen Äquivalenten mit nachfolgender Reduktion des Imins notwendig.

Wie aufgrund der erörterten Dimerisierung von Imidokomplexen sterisch einfacher Amine und der an späterer Stelle gezeigten Einflüsse protischer Additive zu erwarten war, fand in Gegenwart von Cp_2TiMe_2 **1b** weder mit Ammoniak, noch mit Ammoniumchlorid eine Hydroaminierung statt. Es folgte die Suche nach einem Ammoniakäquivalent, welches reaktiv spaltbar ist, um die Reduktion des Imins und die Spaltung der Schutzgruppe in einem Schritt durchzuführen. Untersucht wurden Allylamin **2j**, Phenylhydrazin **2k**, Carbamidsäurephenylester **2l**, Benzylamin **2i** und Benzhydrylamin **2m** (Schema 23).^[23a]

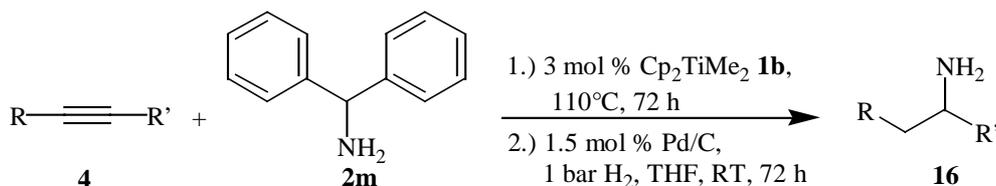
Schema 23: Versuche zur Hydroaminierung mit verschiedenen Ammoniakäquivalenten.



Durch die Verwendung von Allylamin **2j** wurde kein Erfolg erzielt, auch hier findet wohl die Dimerisierung des korrespondierenden Imididokomplexes aufgrund der geringen Größe des Amins statt. Als ungeeignet erwiesen sich auch Phenylhydrazin **2k** oder der Carbamidsäurephenylester **2l**. Im ersten Fall wurde die Zersetzung zu Anilin unter den Reaktionsbedingungen beobachtet, im zweiten Fall scheint die Carbonylgruppe für die Zersetzung des oxophilen Titan-Katalysators verantwortlich zu sein. Die Hydroaminierung mit Benzylamin **2i** wurde bereits in Schema 21 angegeben. Die Reaktion verläuft extrem langsam, was auf eine ungünstige Gleichgewichtslage zwischen Bisamid **15** und Imidokomplex **3** bei Einsatz dieses schlanken und sehr nucleophilen Amins, sowie die verstärkte Dimerisierungstendenz des resultierenden Imidokomplexes mit schlankem Liganden und schlankem Amin hindeutet.

Mit dem sterisch anspruchsvolleren Benzhydrylamin **2m** erfolgte die Hydroaminierung jedoch mit guter Ausbeute und die resultierenden Imine konnten ohne vorherige Isolierung mittels Hydrierung an Palladium in die korrespondierenden primären Amine überführt werden (Schema 24).^[24]

Schema 24: Hydroaminierungs-Reduktions-Sequenz zu primären Aminen.



Alkin	R	R'	Ausbeute Amin
4a	Ph	Ph	16a 67 % ^[a]
4b	Ph	Me	16b 79 %
4c	Ph	Et	16c 67 % ^[a]
4d	Ph	Pr	16d 70 %
4e	Et	Et	16e 59 % ^[a,b]
4f	Pr	Pr	16f 16 %
4g	Ph	H	16g 41 % ^[a,c]
4j	CH ₂ OMe	CH ₂ OMe	Zersetzung

[a] 5 mol % Pd/C zur Reduktion. [b] 3.0 eq. Alkin im Hydroaminierungsschritt. [c] 20 h Reaktionszeit im Hydroaminierungsschritt.

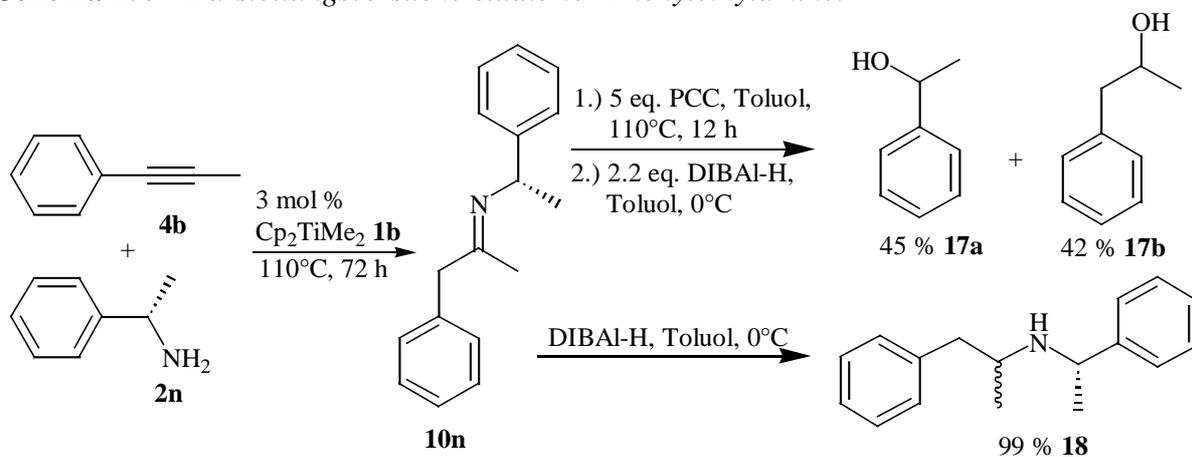
Die Ergebnisse stimmen mit den zuvor bei Hydroaminierungen mit Anilin beobachteten Trends überein. Erneut wird hierbei der große sterische Einfluß der Acetylen substituente auf die Reaktionszeit deutlich, ebenso die bereits bei den Hydroaminierungen mit Anilin beobachtete geringere Reaktivität der Alkylalkyne im Vergleich zu Arylalkinen. Beim Einsatz unsymmetrisch substituierter interner Alkine wurden ausschließlich die Anti-Markovnikov-Amine gebildet. Mit primären Acetylenen traten Aldol-analoge Reaktionen im Reaktionsgemisch auf, weshalb als Nebenprodukte höhere Amine isoliert wurden. Bei kürzeren Reaktionszeiten traten diese Nebenprodukte allerdings weit weniger in Erscheinung. Schließlich führten Versuche mit dem Propargylether **4j** erneut zur Zersetzung des Katalysators.

Wie die geschilderten Ergebnisse zeigen, eignet sich das Verfahren gut zur Darstellung von β -Phenylethylaminen, welche aufgrund der beachtlichen biologischen Aktivitäten der β -Phenylethylamin-Alkaloide von besonderem Interesse sind. β -Phenylethylamin wird mit der

Ätiologie von Depressionen und Migräne in Verbindung gebracht, Amphetamin und Analoga (z.B. Methylphenidat = Ritalin) finden bei Adipositas, Narkolepsie und den hyperkinetischen Syndromen aufgrund ihrer ZNS-Effekte therapeutische Anwendung. Viele Phenylethylamine, welche in Pflanzen unterschiedlicher Gattungen zu finden sind, zeigen aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu Neurotransmittern beachtliche biologische Aktivitäten (Mescaline, Cathinon). Insbesondere die β -oxidierten β -Phenylethylamine spielen als Neurotransmitter des sympathischen Nervensystems (Adrenalin, Noradrenalin, Dopamin) eine physiologisch wichtige Rolle, weshalb Analoga als Sympathomimetika im Einsatz sind (Ephedrin, Norephedrin, Pseudoephedrin).^[25]

Versuche, die primär gebildeten Imine, exemplarisch das Hydroaminierungsprodukt aus (S)-Methylbenzylamin **2n** und 1-Phenyl-1-propin **4b**, *in situ* mit PCC an der benzyliken Position zu oxidieren und nachfolgend zu den korrespondierenden Aminoalkoholen zu reduzieren blieben allerdings erfolglos. Nach wässriger Aufarbeitung des Reaktionsgemisches resultierten die Alkohole **17a** und **17b**. Eine zur Kontrolle durchgeführte Reduktion des aus der Hydroaminierung hervorgegangenen Imins mit DIBAL-H ergab das korrespondierende Amin **18** jedoch in quantitativer Ausbeute (Schema 25).

Schema 25: Darstellungsversuche oxidierter Phenylethylamine.

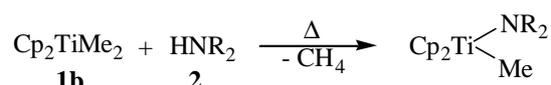


Wie gezeigt werden konnte, eignet sich Benzhydrylamin **2m** sehr gut als Ammoniakäquivalent für die Dimethyltitanocen-katalysierte intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen. Das über zwei Stufen verlaufende Verfahren zur Generierung primärer Amine aus Alkinen kommt ohne die Isolierung der intermediär gebildeten Imine aus.

3.4. Hydroaminierungsversuche mit sekundären Aminen

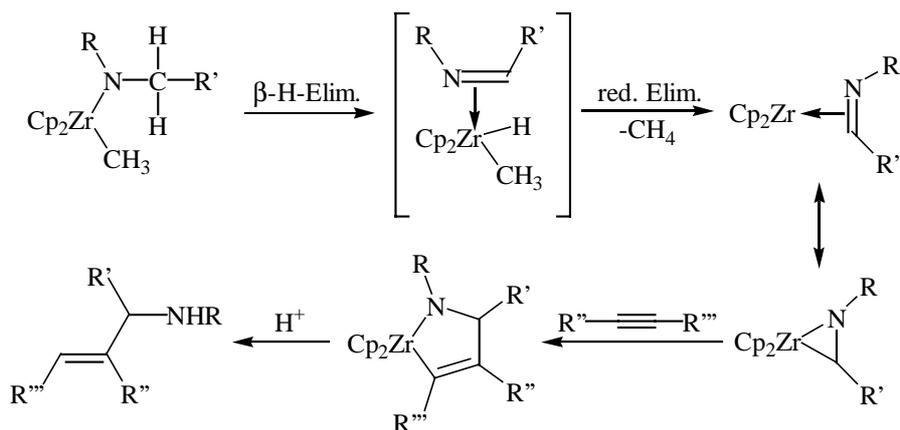
Der Einsatz sekundärer Amine im Hydroaminierungsverfahren, sollte zunächst analog der Umsetzung von Dimethyltitanocen mit primären Aminen über ein intermediäres Amin-Methyl-Derivat verlaufen (Schema 26).

Schema 26: Partielle Aminolyse von Dimethyltitanocen mit sekundären Aminen.



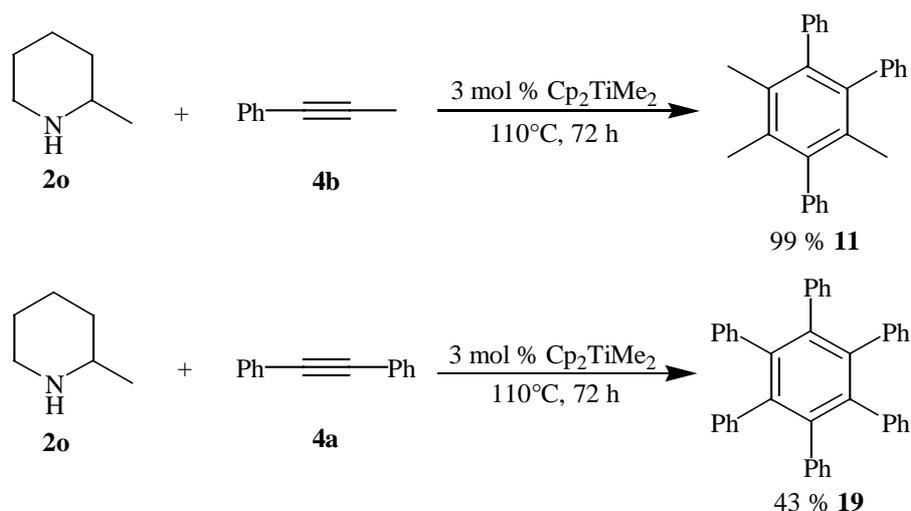
Einerseits könnte in der Folge eine zweite Substitution durch überschüssiges Amin zum Titanbisamid eintreten, woraufhin die Generierung eines besonders reaktiven kationischen Imidokomplexes denkbar wäre. Andererseits könnte eine für analoge Zirkon-Komplexe gut bekannte zweite Methanabspaltung über eine β -H- und eine anschließende reduktive Eliminierung zum Azametallacyclopropan führen, welches Alkine unter Ausbildung von Azametallacyclopenten inserieren sollte.^[26] Im Fall der literaturbekannten Zirkoniumkomplexe resultiert nach Protolyse des Azametallacyclopentens das α -alkylierte Allylamin (Schema 27).

Schema 27: Bildung von Allylaminen über Azazirkonacyclopropane.^[26]



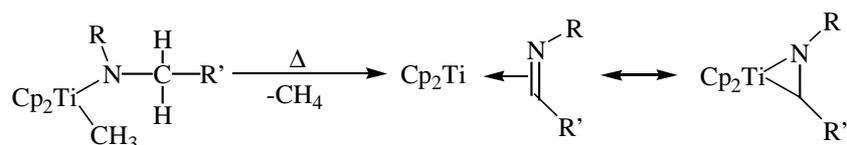
Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens sekundärer Amine wurde Diphenylacetylen **4a** bzw. 1-Phenyl-1-propin **4b** mit α -Methylpiperidin **2o** den Bedingungen der Dimethyltitanocen-katalysierten Hydroaminierung unterworfen (Schema 28).

Schema 28: *Hydroaminierungsversuche mit sekundären Aminen.*

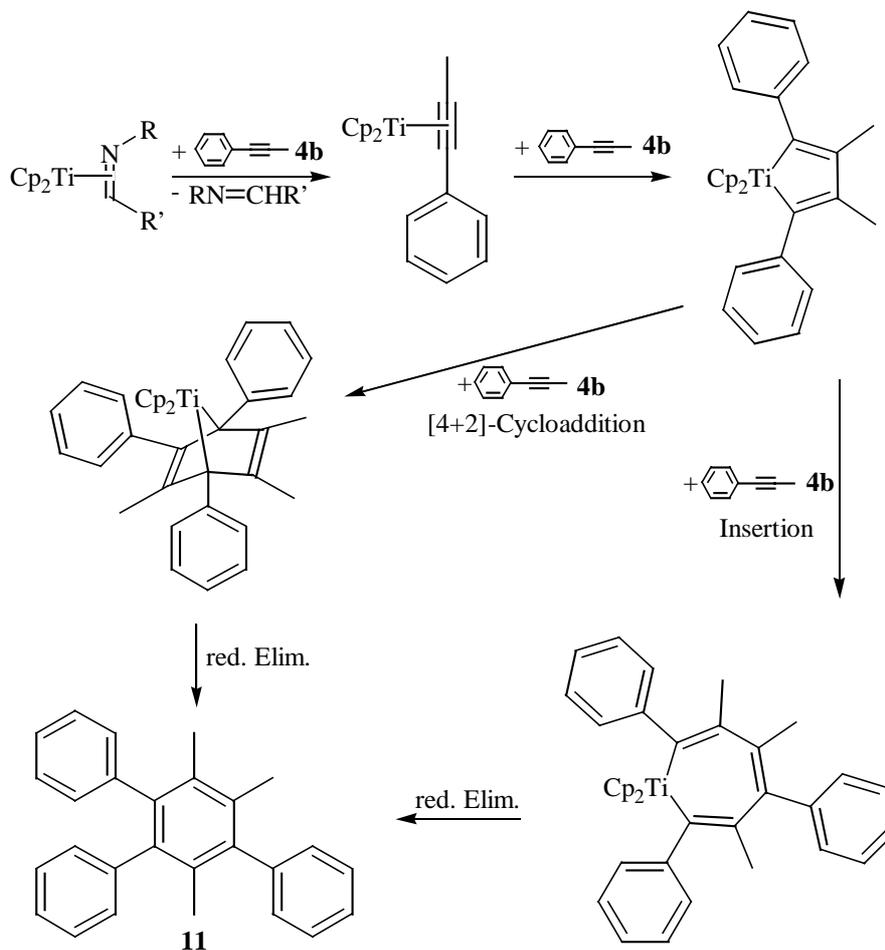


Der Einsatz des sekundärenamins **2o** führt hierbei ausschließlich zu den Trimerisierungsprodukten **11** bzw. **19**. Vermutlich findet zunächst in Analogie zum Zirkonium-Derivat, die Ausbildung eines Azatitanacyclopropans statt (Schema 29). Aufgrund des großen molaren Verhältnisses des Alkins zur Titanspezies (100:3), könnte nun ein Ligandenaustausch auf der Stufe des Ti-Imin-Komplexes erfolgen, wodurch ein Alkin-Komplex ausgebildet würde. Für solche Titanocen-generierenden Komplexe ist die katalytische Aktivität in der Cyclotrimerisierung von Alkinen zu Benzol-Derivaten literaturbekannt.^[18c] Hierbei wird durch Kupplung zweier Alkine unter formaler Oxidation des Metalls ein Metallacyclopentadien gebildet, welches entweder über die Insertion eines dritten Alkins und nachfolgender reduktiver Eliminierung oder nach einem [4+2]-Cycloadditionsmechanismus das Aren liefert. Die bevorzugte Bildung des Metallacyclopentadiens mit den sperrigen Substituenten in den Positionen 2 und 5 ist literaturbekannt und führt unabhängig von der Orientierung des dritten Alkins zur beobachteten Regioselektivität (Schema 30).

Schema 29 : *Mögliche Generierung eines Azatitanacyclopropans.*



Schema 30: *Postulierter Mechanismus der Titanocen-katalysierte Trimerisierung von Alkinen.*

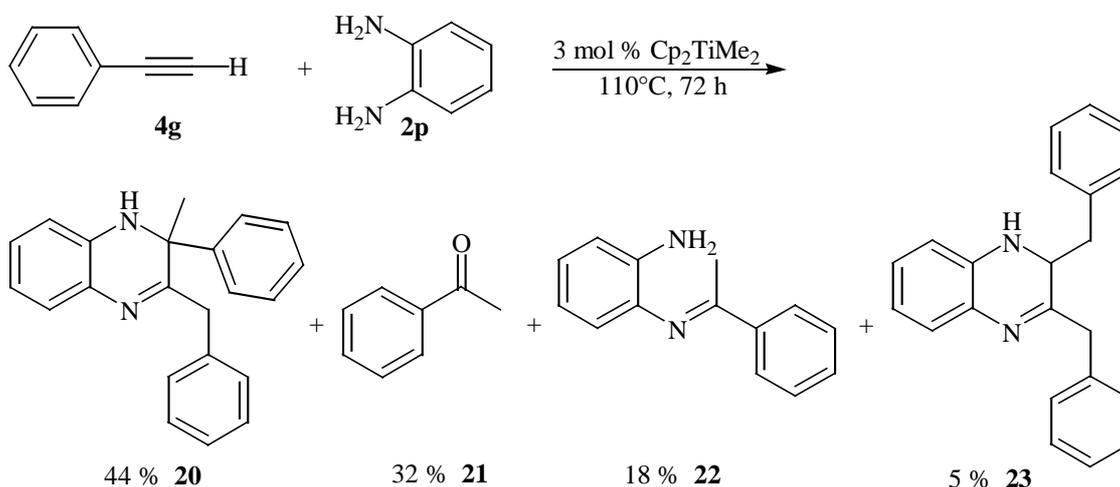


Die Ergebnisse machen deutlich, daß bei Verwendung sekundärer Amine keine stickstoffhaltigen Produkte erhalten werden. Wahrscheinlich findet die zweite Methanabspaltung trotz des Amin-Überschusses über eine Folge aus β -H- und reduktiver Eliminierung statt. Auf der Stufe des resultierenden Imin-Komplexes könnte der Alkin-Überschuß zum Austausch des Stickstoff-Liganden führen und damit ursächlich für die Bildung carbocyclischer Produkte verantwortlich sein.

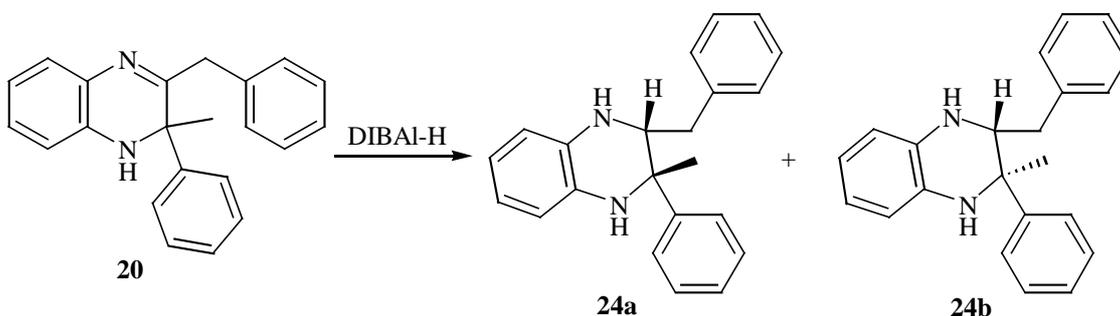
3.5. Hydroaminierungen mit Diaminen

Im Folgenden sollten primäre Diamine in der Hydroaminierungssequenz getestet werden. Hierzu wurde zunächst *o*-Phenylendiamin **2p** mit Phenylacetylen **4g** und 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** erhitzt. Die isolierten Produkte überraschen zunächst, das erwartete Anti-Markovnikov-Keton bzw. Imin konnte nicht detektiert werden. Als Hauptprodukt wurde das Dihydrobenzopyrazin **20**, dessen Struktur über die reduzierte Form **24a+b** aufgeklärt werden konnte gebildet. Desweiteren wurde Acetophenon **21**, sein Imin **22** und schließlich das symmetrische Dihydrobenzopyrazin **23** isoliert (Schema 31 + 32).

Schema 31: Hydroaminierung von Phenylacetylen mit *o*-Phenylendiamin.



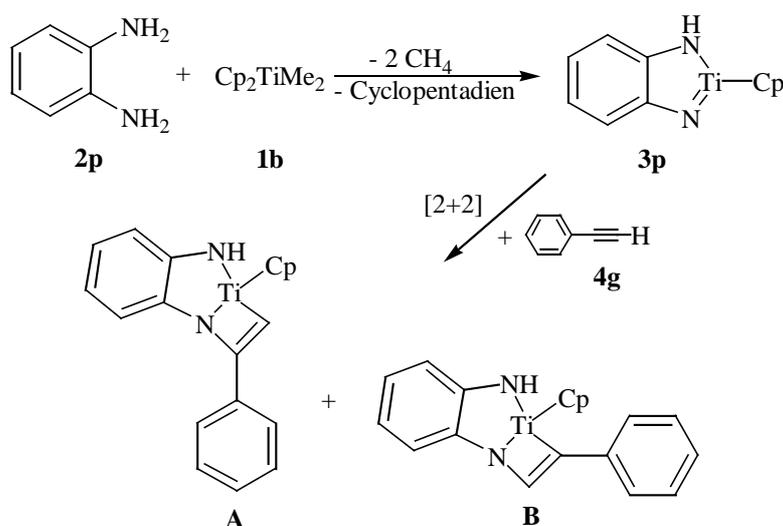
Schema 32: Reduktion des Dihydrobenzopyrazins **20**.



Wie bereits zuvor erwähnt wurde, ist die Regioselektivität zugunsten des Anti-Markovnikov-Produktes bei terminalen Alkinen wesentlich geringer als bei internen Acetylenen und kehrt sich in einigen Fällen sogar um.^[21] Somit ist die Bildung des Acetophenons, sowie seines Imins über eine Hydroaminierung im Markovnikov-Sinn erklärbar. Eine mögliche Erklärung

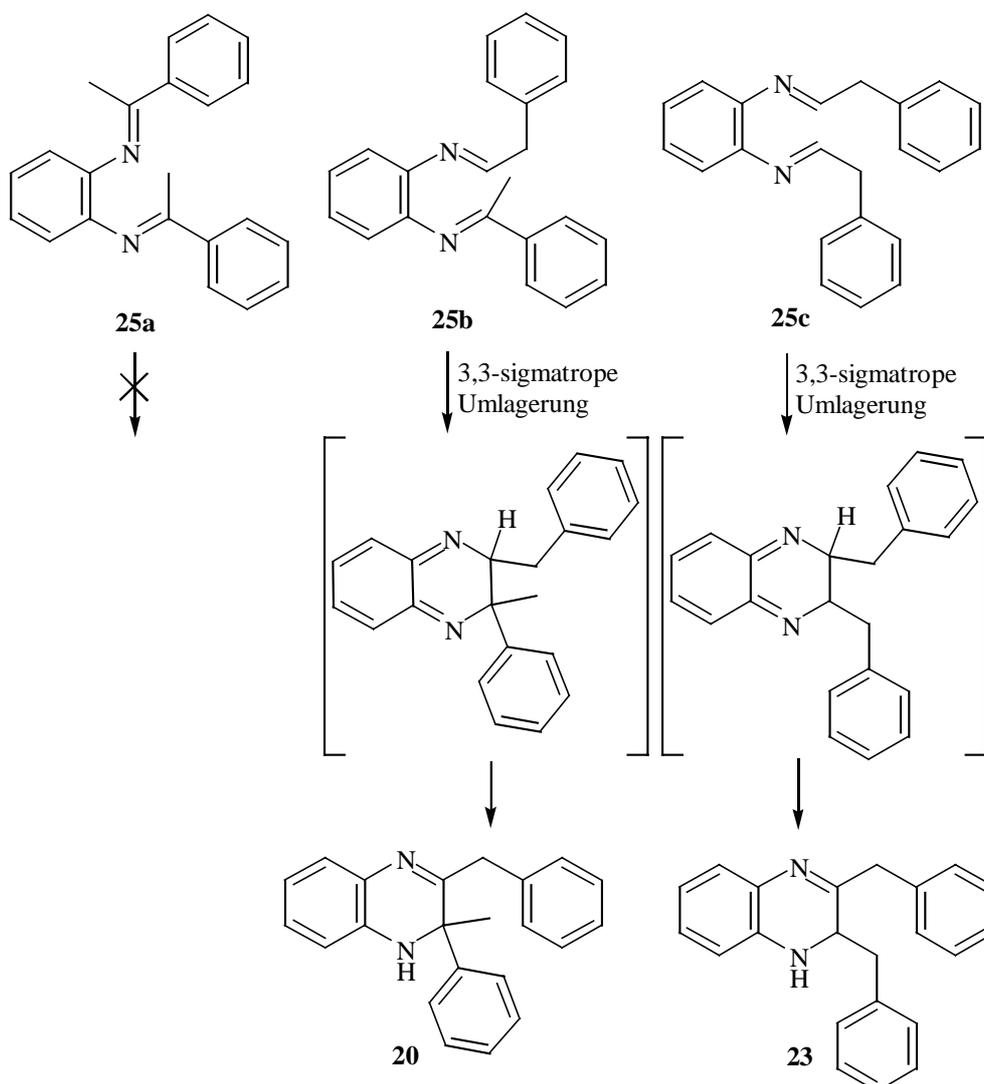
für die Bildung der weiteren Produkte liefert eine genauere Betrachtung der einzelnen Reaktionsschritte. Beim Erhitzen des Präkatalysators könnte unter Abspaltung von 2 eq. Methan und dem bereits an früherer Stelle erwähnten sehr wahrscheinlichen Austausch eines Cyclopentadienyl-Liganden der sehr rigide Imidokomplex **3p** gebildet werden.^[22b] Die folgende [2+2]-Cycloaddition könnte zu den beiden regioisomeren Azametallacyclobutenen **A** und **B** führen (Schema 33).

Schema 33: Postulierte Azatitanacyclobuten-Bildung beim ersten Hydroaminierungsschritt.



Unter der Voraussetzung, daß die Hydroaminierungsreaktion mit beiden primären Aminogruppen des *o*-Phenylendiamins **2p** stattfinden kann, würde nach einer zweiten Hydroaminierung ein statistisches Gemisch der drei Diimine **25a-c** resultieren (Schema 34). Die beiden Produkte **25b** und **25c** könnten unter den Reaktionsbedingungen eine 3,3-sigmatrope Umlagerung eingehen, woraus nach Rearomatisierung die Produkte **20** und **23** hervorgehen sollten. Bei Produkt **25a** würden im Falle einer Cyclisierung zunächst zwei quartäre Zentren nebeneinander generiert. Eine nachfolgende Rearomatisierung könnte dann nicht stattfinden. Daher sollten in diesem Fall die Hydrolyseprodukte **21** und **22** des gebildeten Diimins **25a** isoliert werden (Schema 34).

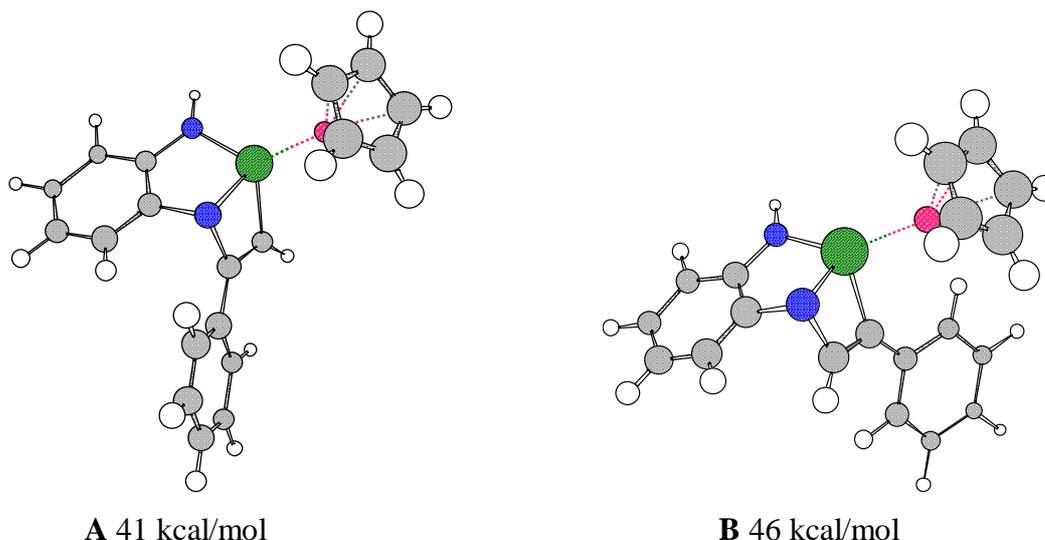
Schema 34: Postulierter Mechanismus der Bildung der Dihydrobenzopyrazine **20** und **23**.



Die beobachtete Produktverteilung entspricht einem Verhältnis von ca. 3:1 zugunsten der Hydroaminierung im Markovnikov-Sinn bei den einzelnen Hydroaminierungsschritten.

Die beobachtete Regioselektivität zugunsten des Markovnikov-Produktes wird durch einfache molekularmechanistische Berechnungen der sterischen Energien der intermediären Azametallacyclobutene bestätigt (Abbildung 1).

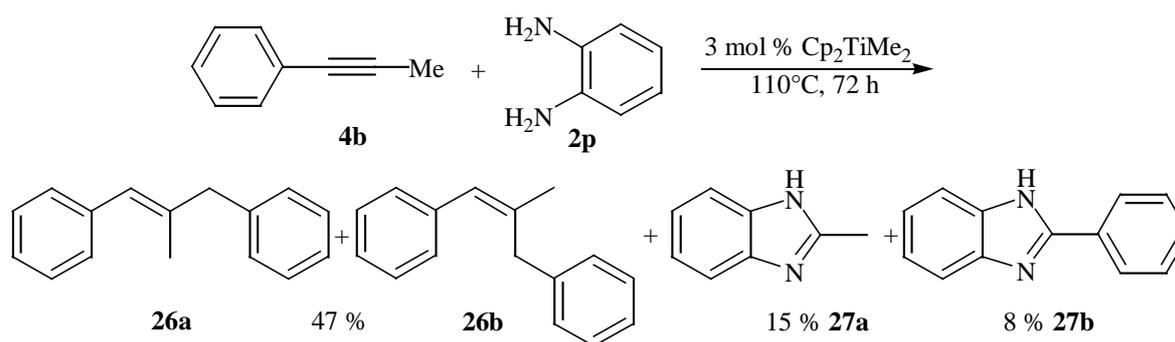
Abbildung 1: Berechnete sterische Energien regioisomerer Azatitanacyclobutene.^[a]



[a] Die Rechnungen wurden mit dem einfachen MM2-Kraftfeld vorgenommen. Dabei gingen strech-, bend-, strech-bend-, torsion-, non 1,4-van der Waals-, 1,4-van der Waals-, und dipole/dipole-Terme in die angegebenen totalen sterischen Energien ein. Die Darstellung erfolgte mit dem Programm Chem3D Pro von Cambridge Soft.

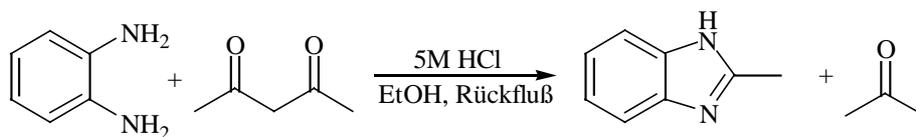
1-Phenyl-1-propin **4b** zeigt in der Hydroaminierung mit *o*-Phenylendiamin **2p** ein anderes Verhalten. Isoliert wurden hierbei die *E/Z*-isomeren Styrol-Derivate **26a** und **26b**, die beiden Benzimidazole **27a** und **27b**, sowie Spuren eines weiteren Produktes, dessen Struktur nicht aufgeklärt werden konnte (Schema 35).

Schema 35: Hydroaminierung von 1-Phenyl-1-propin mit *o*-Phenylendiamin.



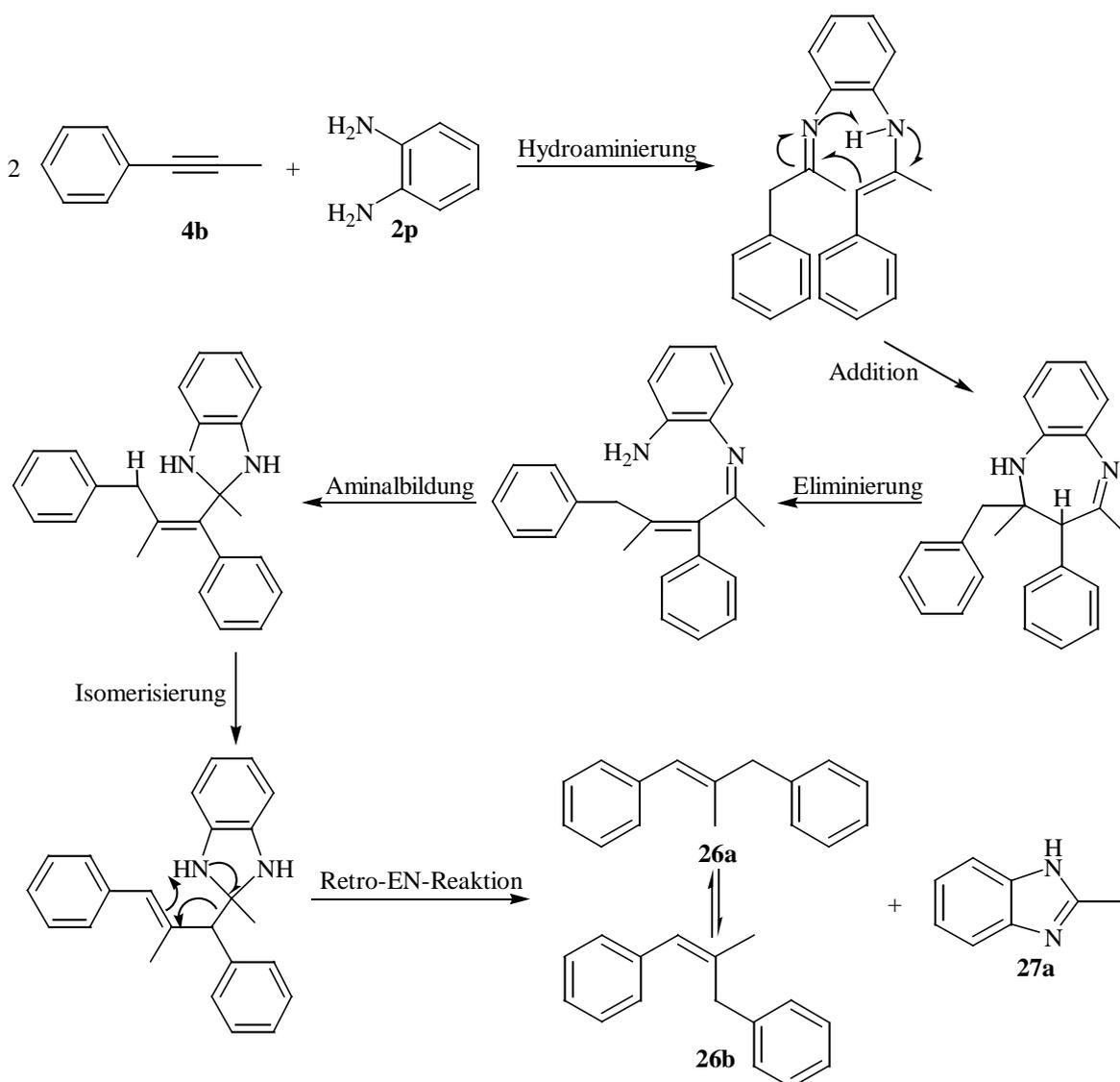
Die Bildung dieser Produkte läßt sich dennoch auf eine erfolgreiche Hydroaminierung zurückführen. Allgemein führt die Reaktion von *o*-Phenylendiamin **2p** mit Carbonylverbindungen die eine potentielle Abgangsgruppe tragen zu 2-substituierten Benzimidazolen.^[27] Im Falle von 1,3-Dicarbonylverbindungen erfolgt dies über eine Retro-Claisen-Kondensation (Schema 36).

Schema 36: Darstellung von 2-Methylbenzimidazol aus *o*-Phenylendiamin und 2,4-Pentadion.^[27]



Im vorliegenden Fall der Hydroaminierung mit 1-Phenyl-1-propin könnte die Hydroaminierung zunächst zum Bisimin führen, welches eine intramolekulare Aldol-ähnliche Reaktion zum Dihydro-1,5-Benzodiazepin-System eingehen könnte. Über eine Reaktionsfolge aus Eliminierung, Aminalbildung, Isomerisierung und nachfolgender Retro-EN-Reaktion könnte das beobachteten 2-Methylbenzimidazol **27a** und das Styrol-System **26** gebildet werden (Schema 37).

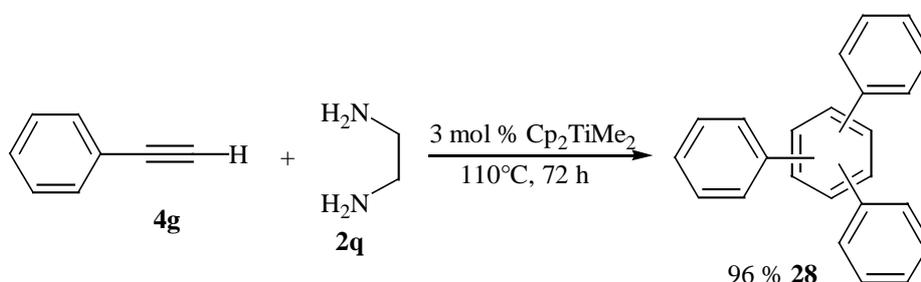
Schema 37: Möglicher Mechanismus der Benzimidazol-Bildung.



Die Bildung des 2-Phenylbenzimidazols **27b** lässt sich allerdings nur über eine initiale Hydroaminierung im Markovnikov-Sinn erklären. Eine anschließende zur Bildung des 2-Methylimidazols **27a** analoge Reaktionsfolge würde zum 2-Phenylbenzimidazol **27b** und einem weiteren Styrolderivat führen. Letzteres konnte jedoch nicht detektiert werden. Generell ließen sich die Benzimidazole aufgrund ihrer Hydrophilie schlecht isolieren, weshalb die tatsächlichen Reaktionsausbeuten vermutlich höher liegen.

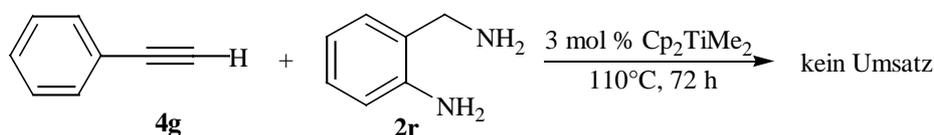
Hydroaminierungsversuche von Phenylacetylen **4g** mit Ethylendiamin **2q** führten aus bisher ungeklärten Gründen zur Trimerisierung des Alkyls (Schema 38). Diese Trimerisierung verlief allerdings nicht regioselektiv. Durch Spektroskopie des Rohproduktes konnten geringste Spuren weiterer Produkte detektiert, aber nicht charakterisiert werden.

Schema 38: Hydroaminierungsversuche mit Ethylendiamin.



Schließlich wurde noch versucht, Hydroaminierungen mit *o*-Aminobenzylamin **4r** durchzuführen, hierbei konnte jedoch kein Produkt isoliert werden (Schema 39). Wahrscheinlich neigt der intermediäre Imidokomplex stark zur Dimerisierung, wie sie auch für die Hydroaminierungen mit Benzylamin vermutet wird.

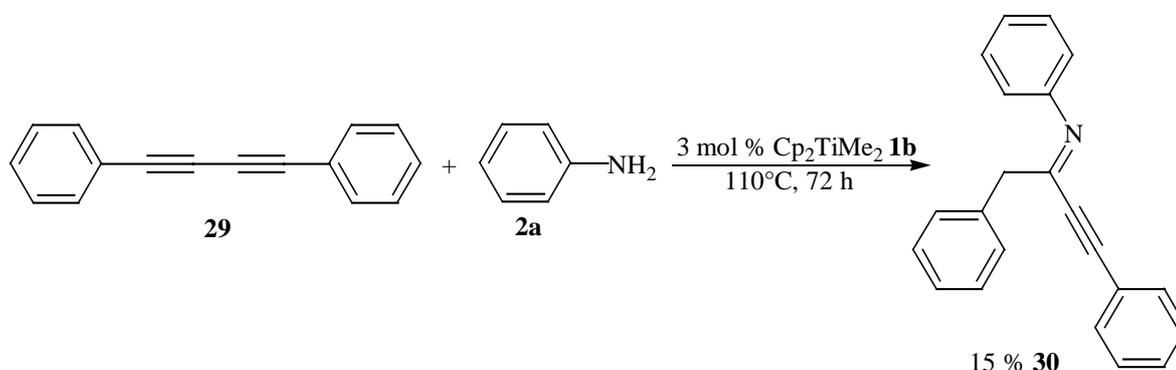
Schema 39: Hydroaminierungsversuche mit *o*-Aminobenzylamin.



3.6. Hydroaminierungen an konjugierten Diinen

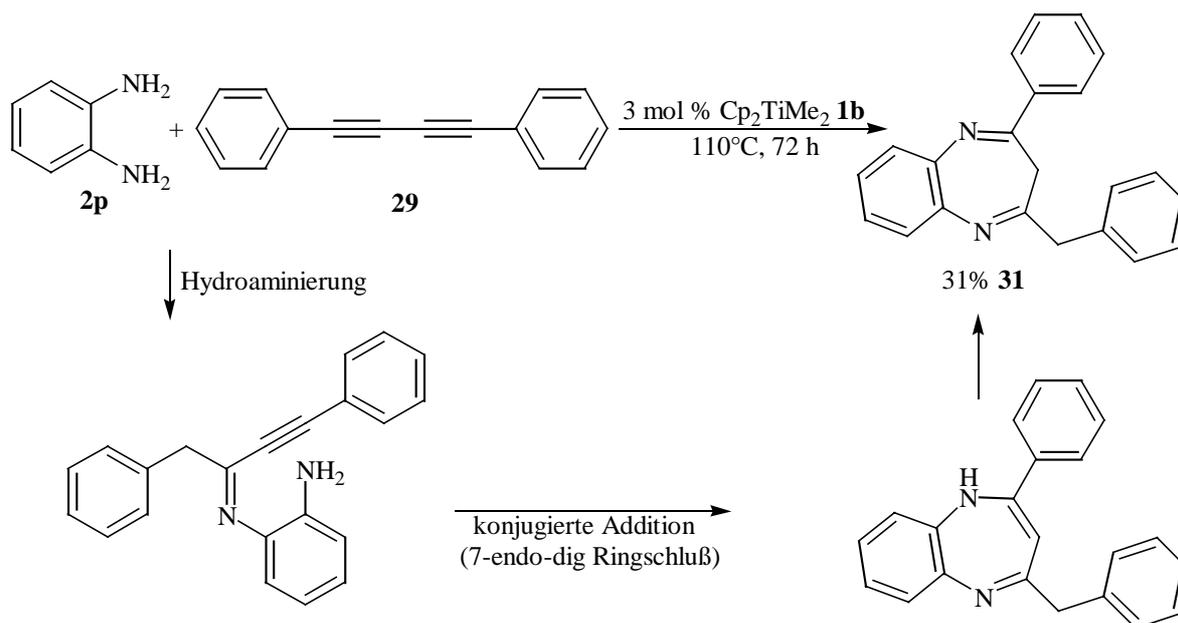
Zur Untersuchung des Verhaltens von Diinen wurde Diphenylbutadiin **29** einerseits mit Anilin **2a**, andererseits mit *o*-Phenylendiamin **2p** umgesetzt. Die erste der genannten Reaktionen führte bei schlechtem Umsatz zum einfachen Hydroaminierungsprodukt **30**, offensichtlich findet die Hydroaminierung sehr langsam und dabei bevorzugt an der Diin-Dreifachbindung und nicht an der verbleibenden Dreifachbindung des Produktes statt. Folgereaktionen wie eine zweite Hydroaminierung oder eine konjugierte Addition an das α,β -ungesättigte Imin **30** wurden nicht beobachtet (Schema 40).

Schema 40: Hydroaminierung von Diphenylbutadiin mit Anilin.



Die Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin **2p** schließlich führte zum 1,5-Benzodiazepin **31**. Vermutlich wird zunächst eine Dreifachbindung im Anti-Markovnikov-Sinn hydroaminiert, woraufhin die zweite primäre Aminogruppe eine konjugierte Addition an das α,β -ungesättigte Imin eingehen könnte wodurch ein nach den Baldwin-Regeln begünstigter 7-endo-dig-Ringschluß erfolgen würde. Aufgrund ihrer vielfältigen biologischen Aktivitäten, wie antikonvulsiven und tranqulizierenden Eigenschaften, pestizider und antitumor sowie peptidomimetischer Aktivität verschiedener Derivate, sind sowohl 1,4- als auch 1,5-Benzodiazepine von großem Interesse.^[28]

Schema 41: Darstellung eines 1,5-Benzodiazepins durch Hydroaminierung eines Diins.



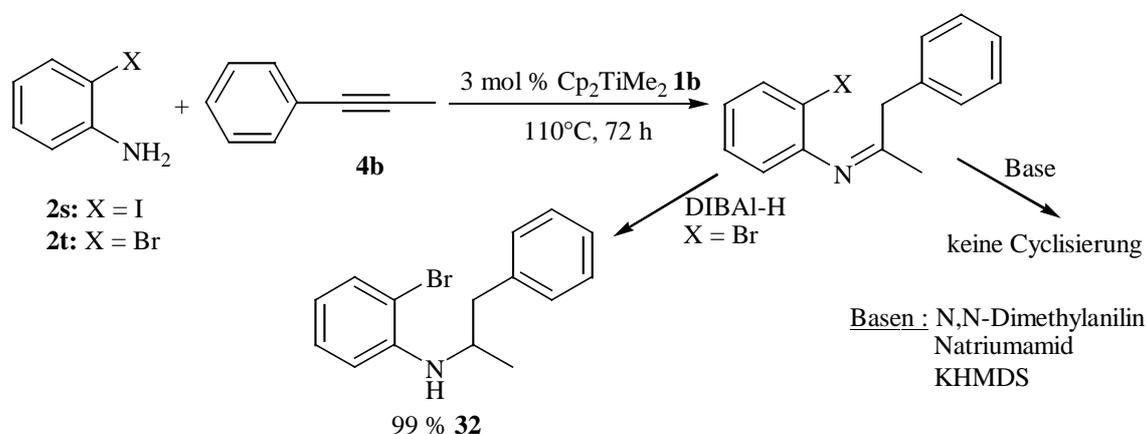
Es konnte gezeigt werden, daß die Cp_2TiMe_2 -katalysierte intermolekulare Hydroaminierung beim Einsatz von Diaminen oder Diinen zu interessanten heterocyclischen Folgeprodukten führen kann, allerdings bisher mit geringen Ausbeuten und Selektivitäten. Der sich an die Hydroaminierung anschließende Reaktionsverlauf ist dabei stark von der Natur der Edukte abhängig.

3.7. Kombination der Hydroaminierung mit Folgeprozessen

Nachdem bereits zur Darstellung primärer und sekundärer Amine die in der Hydroaminierung generierten Imine ohne Isolierung reduziert werden konnten (Kapitel 3.3.), sollten nun weitere Prozesse entwickelt werden, um die primär generierten Imine *in situ* zur Darstellung biologisch interessanter Produkte zu nutzen.

Zunächst könnte die Enaminqualität des Primärproduktes zur Funktionalisierung der α -Position genutzt werden. Oxidationsversuche mit PCC blieben allerdings erfolglos, wie bereits bei der Darstellung primärer Amine angeführt wurde (Kapitel 3.3. Schema 25). Auch eine basenkatalysierte Cyclisierung von Enaminen der o-Halogenaniline über einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus zu Indolderivaten ließ sich nicht erreichen. Untersucht wurde dabei die Reaktivität der Hydroaminierungsprodukte des o-Iodanilins **2s** bzw. o-Bromanilins **2t** mit 1-Phenyl-1-propin **4b** unter Zusatz verschiedener Basen (Schema 42). Die zur Kontrolle durchgeführte Reduktion des Brom-Derivates mit DIBAL-H ergab jedoch das korrespondierende Amin in quantitativer Ausbeute.

Schema 42: Versuche zur Indol-Darstellung.

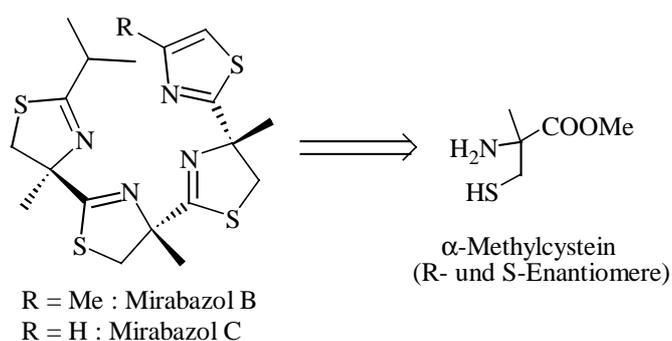


Bei Versuchen mit o-Iodanilin **2s** wurde in der Hydroaminierungsreaktion die Zersetzung des Amins **2s** zu Anilin **2a** beobachtet. Im Falle der o-Brom-Derivate wurde keine Cyclisierung erreicht, nach wässriger Aufarbeitung wurde hierbei das korrespondierende Keton isoliert. Da bereits viele Verfahren zur Darstellung von Indolderivaten, beispielsweise die Palladium-katalysierte oxidative Aminierung von 2-Allylanilinen,^[3b] zur Verfügung stehen, wurden keine weiteren Versuche zu diesem Themenkomplex durchgeführt.

Die bei der Hydroaminierung gebildete Iminfunktion sollte durch Nucleophile *in situ* angreifbar sein, zudem im Reaktionsgemisch das Lewis-saure Ti(IV) vorliegt, wodurch eine nucleophile Addition erleichtert werden sollte.

Zunächst wurde die Bildung von Cyanaminen als Vorstufe zu den biologisch interessanten α -alkylierten α -Aminosäuren untersucht, insbesondere im Hinblick auf die Darstellung einer α -Methylcystein-Vorstufe. Die Enantiomeren des α -Methylcysteins werden zum Aufbau von interessanten Oligo-(thiazolin)-Naturstoffen benötigt (Abbildung 2). Zu dieser Naturstoffklasse zählen die Mirabazole, Tantazole und Thiangazol, wobei die ersten beiden Substanzklassen selektive cytotoxische Eigenschaften zeigen und Thiangazol selektiv HIV-1-Infektionen hemmt.^[29]

Abbildung 2: Exemplarische Oligo-(thiazolin)-Naturstoffe Mirabazol B und C.



Zunächst wurden Vorversuche zur Darstellung α -alkylierter Cyanamine vorgenommen. Hierzu ist das aus der Hydroaminierung von Diphenylacetylen **4a** und Anilin **2a** hervorgehende Reaktionsgemisch in Ethanol aufgenommen und nachfolgend mit KCN versetzt worden. Hierbei wurde deutlich, daß die Cyanid-Addition an Ketimine unter den gewählten Bedingungen nicht funktioniert. Der Wechsel von KCN zur Blausäure in Toluol als Cyanidquelle und Zugabe von 3 mol % des käuflichen, von Jacobsen et al. entwickelten Salen-Liganden **34**,^[30a] führte schließlich zur Bildung des gewünschten Produktes **33** (Schema 43). Durch Koordination des Salen-Liganden **34** an die aus der Hydroaminierung stammenden Ti(IV)-Spezies sollte die stärkere Lewisäure **35** mit chiraler Umgebung resultieren (Abbildung 3). Für den analogen Komplex aus TiCl₄ und dem Salen-Liganden **34** ist die chirale Induktion der Blausäure-Addition an Aldimine literaturbekannt.^[30]

Schema 43: Versuche zur Darstellung α -alkylierter Cyanamine.

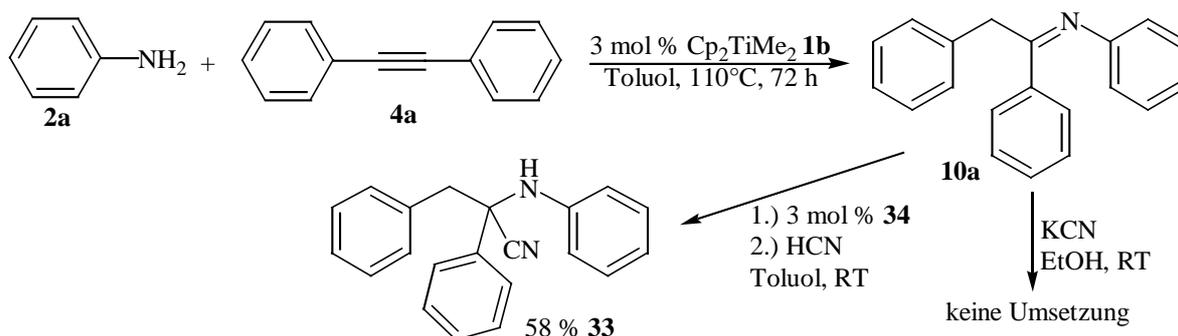
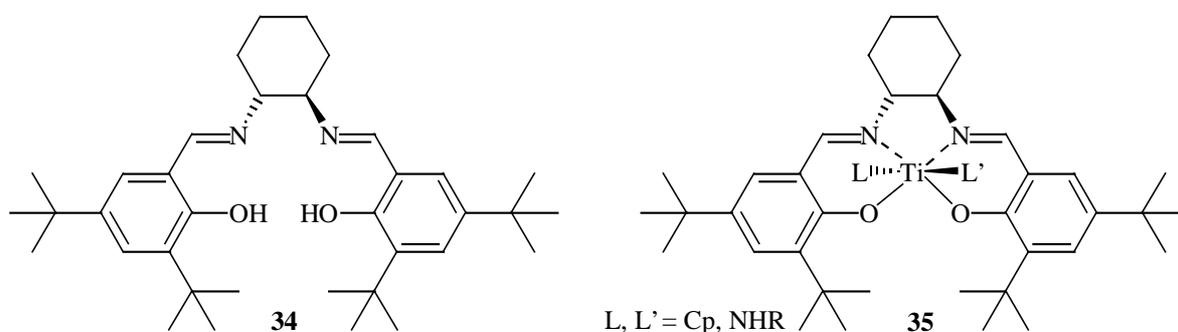


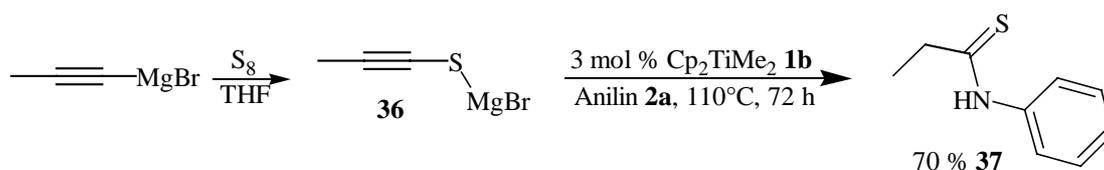
Abbildung 3: Salen-Ligand **34** und daraus eventuell in situ generierte chirale Lewissäure **35**.



Die Blausäure-Addition erfolgte zwar glatt, aber die Isolierung und chromatographische Reinigung des Cyanamins **33** führte teilweise zur Retro-Reaktion. Das in der Reaktion gebildete quartäre Zentrum verstärkt vermutlich die Rückreaktion zum Imin, welches schließlich zum Keton hydrolysiert wird. Aufgrund dieser hohen Hydrolyseempfindlichkeit wurde auf die Detektion eventueller Enantiomerenüberschüsse verzichtet. Die Hydrolyse der Cyanamine zu den α -alkylierten Aminosäuren gelang weder mit 6N HCl in Methanol, noch mit HCl(g) in Methanol, noch mit dem System SOCl₂-DMAP-Methanol. In allen Fällen wurde das korrespondierende Keton **9a** gebildet. Daß Cyanamine der Ketimine sowohl im sauren als auch im basischen Medium Blausäure abspalten ist literaturbekannt.^[31]

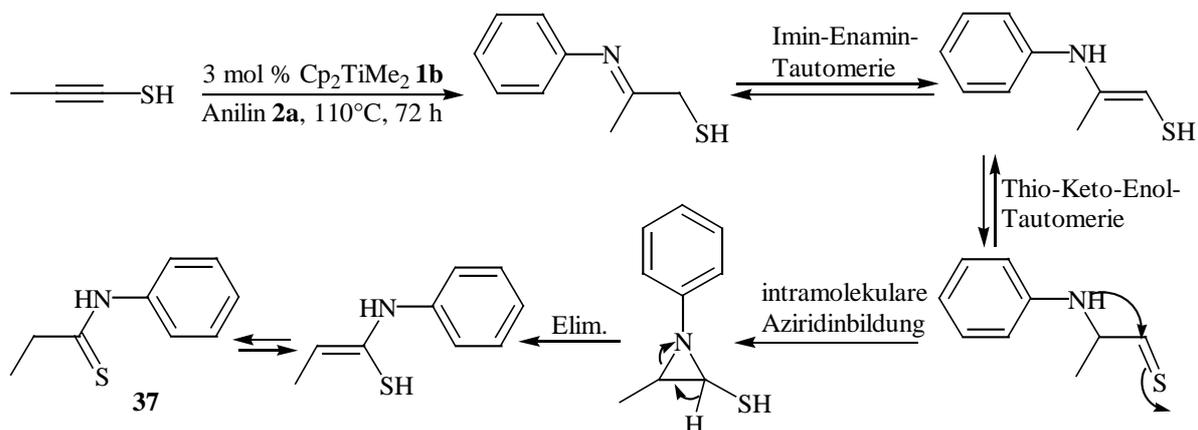
Nachdem die Synthese α -alkylierter Cyanamine prinzipiell möglich war, sollten nun Precursor für die Darstellung des α -Methylcysteins generiert werden. Erste Hydroaminierungsversuche wurden an dem mittels Insertion von elementarem Schwefel in das Propinylmagnesiumbromid generierte Mg-Thiolat **36** vorgenommen. Als Reaktionsprodukt isolierte man hierbei jedoch nicht das gewünschte α -Thioimin, sondern das Thioamid **37** (Schema 44).

Schema 44: Hydroaminierung eines Thiolats.



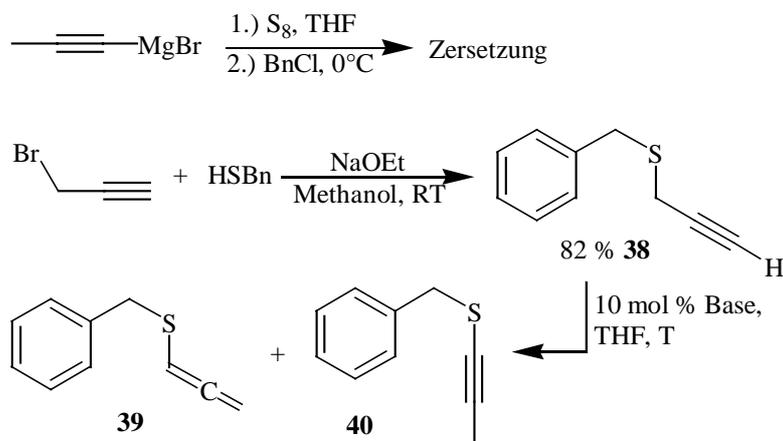
Hierbei findet die Hydroaminierung des nach Protonierung durch Anilin hervorgehenden Thiols entweder mit der unerwünschten Regiochemie, also am C-Atom das die Thiol-Gruppe trägt statt, oder ein primär gebildetes α -Thioimin geht unter den Reaktionsbedingungen eine Willgerodt-Kindler-Reaktion ein (Schema 45).^[32]

Schema 45: Mögliche Willgerodt-Kindler-Umlagerung eines durch Hydroaminierung generierten α -Thioimins.



Versuche, das Thiolat *in situ* mit einer Benzylgruppe zu schützen hatten keinen Erfolg. Das gewünschte S-Benzyl-Derivat **40** konnte jedoch durch Umsetzung von Propargylbromid mit Benzylmercaptan und anschließender Isomerisierung erhalten werden. Interessant ist hierbei die große Stabilität des im Zuge der Isomerisierung gebildeten Allens **39**. So wurde mit steigender Basenstärke und sinkender Temperatur das interne Alkin bevorzugt gebildet, bei -78°C ließ sich mit CsOH schließlich vollständige Isomerisierung erreichen (Schema 46).

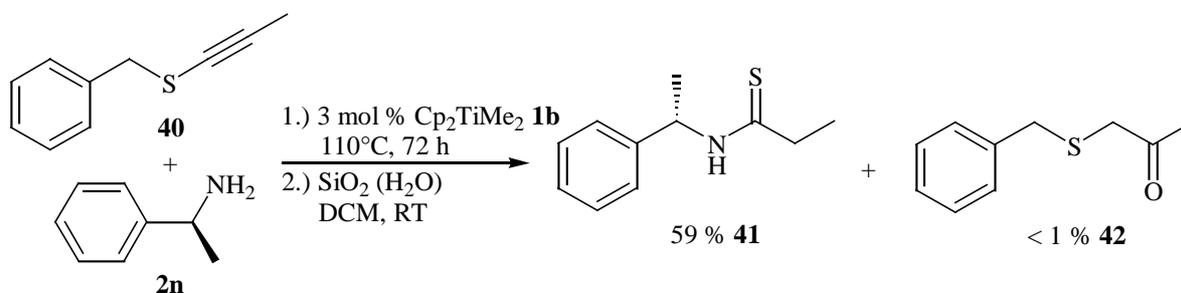
Schema 46: Versuche zur Darstellung einer α -Methylcystein Vorstufe.



Base	T	Ausbeute	
		39	40
KOH	RT	62 %	15 %
NaOEt	RT	68 %	18 %
KOtBu	0°C	55 %	38 %
KOtBu	-10°C	41 %	54 %
KOtBu	-78°C	31 %	64 %
CsOH	-78°C	0 %	84 %

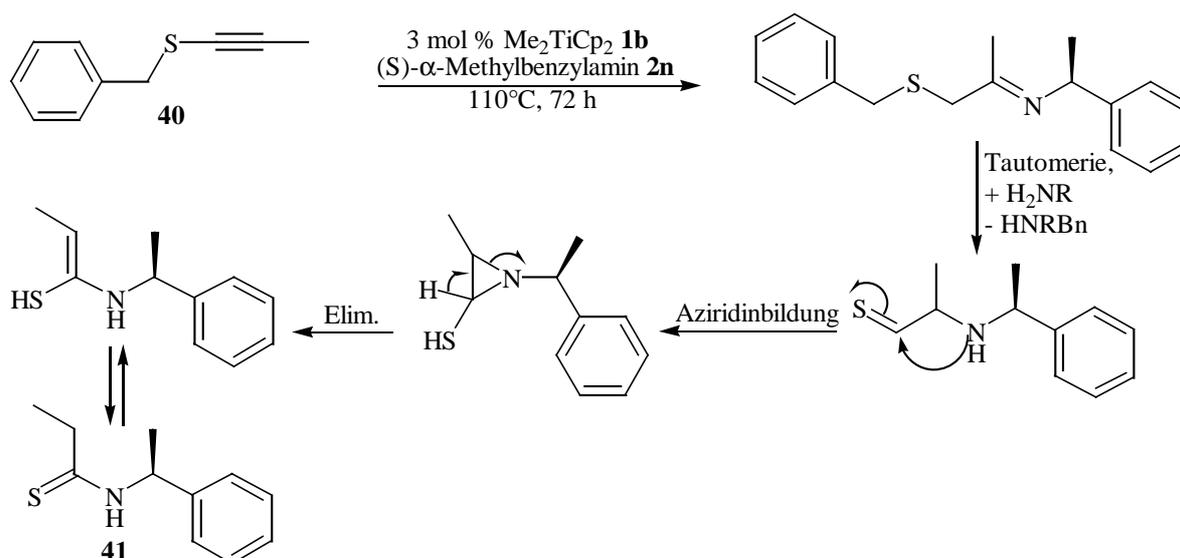
Die Hydroaminierung des internen Alkins **40** mit (S)- α -Methylbenzylamin **2n** führte erneut zum Thioamid, hier Verbindung **41**. In Spuren konnte allerdings das Keton **42**, welches nach wässriger Aufarbeitung hydrolytisch aus dem gewünschten Imin hervorgeht, isoliert werden (Schema 47).

Schema 47: Hydroaminierungsversuche am internen Alkin **40**.



Denkbar wäre, daß das bei der Hydroaminierung gebildete α -Thioimin unter Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppe eine Willgerodt-Kindler-Reaktion eingeht. Die Benzylgruppe könnte dabei durch überschüssiges Amin abgefangen werden (Schema 48).

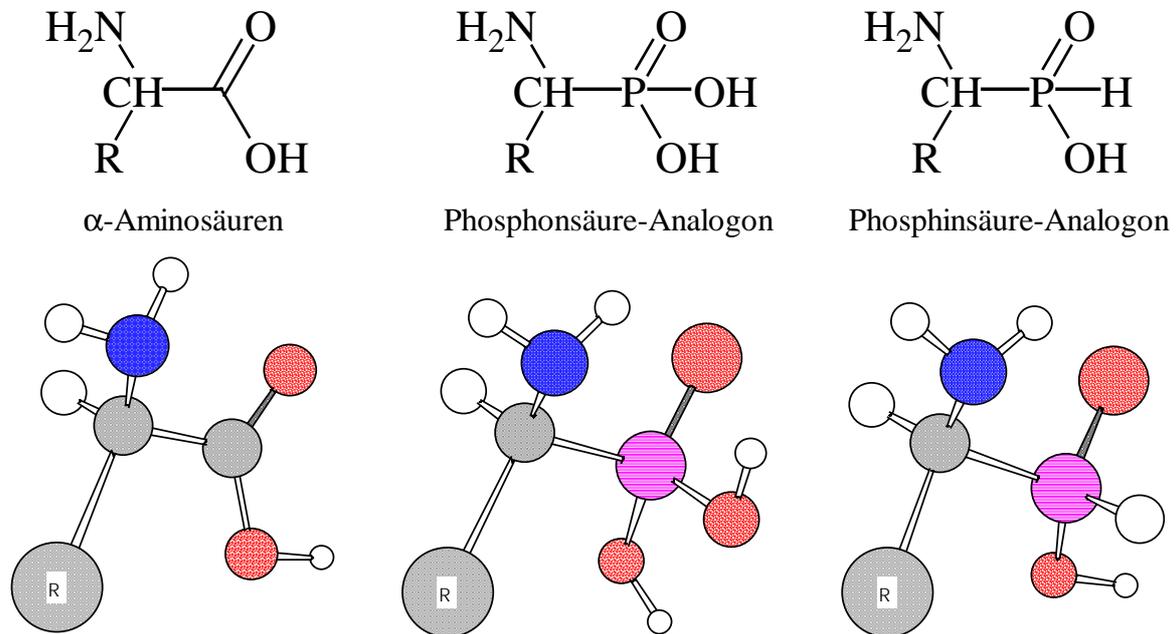
Schema 48: Postulierte Willgerodt-Kindler-Umlagerung des Hydroaminierungsproduktes.



Die geschilderten Ergebnisse zeigen, daß eine einfache *in situ* Darstellung des geschützten α -Methylcysteins offensichtlich nicht ohne weiteres möglich ist. Da bereits mehrere Verfahren entwickelt wurden, die die enantioselektive Alkylierung des natürlichen Cysteins zum α -Methylcystein ermöglichen,^[33a+b] wurde auf weitere Versuche zu diesem Themenkomplex verzichtet.

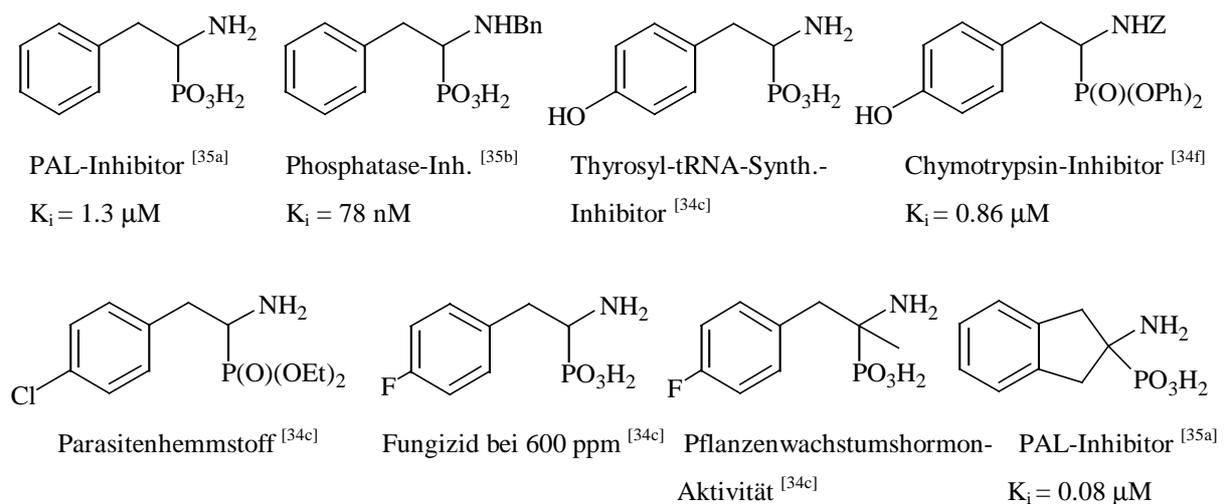
Im Vergleich zu den α -alkylierten α -Aminosäuren, die durch Alkylierung der gut verfügbaren natürlichen α -Aminosäuren erhältlich sind,^[33] ist die Synthese ihrer Phosphon- bzw. Phosphinsäure-Analoga wenig untersucht. Die Phosphonsäure- und Phosphinsäure-Analoga der α -Aminosäuren bzw. ihrer Ester, sind jedoch aufgrund ihrer biologischen Aktivität und als Bausteine für phosphorhaltige Peptidanaloga von großem Interesse. Verschiedene α -Aminophosphon- und phosphinsäuren zeigen Wirkungen als Enzyminhibitoren, Antibiotika, Herbizide, Fungizide oder Pflanzenwachstumsregulatoren.^[34] Beispielsweise inhibieren die Phosphonsäureanaloga des Phenylalanins bzw. Histidins die entsprechenden Ammoniak-Lyasen in Pflanzen bzw. Bakterien.^[35a] Andere α -Aminophosphonsäuren wirken als selektive Suicidinhibitoren der in der Signaltransduktion wichtigen Phosphatasen.^[35b] Diese Aktivitäten sind hauptsächlich auf ihre strukturelle Ähnlichkeit zu den Aminosäuren zurückzuführen (Abbildung 4).

Abbildung 4: Vergleich der α -Aminosäuren mit ihren Phosphonsäure- und Phosphinsäureanaloga.



Im Folgenden sind exemplarisch einige Phenylalanin-Analoga und ihre biologischen Wirkungen aufgeführt (Abbildung 5).

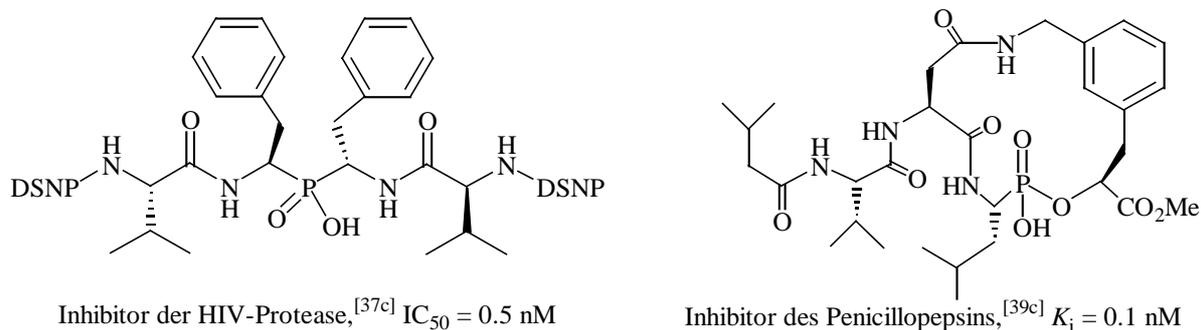
Abbildung 5: Ausgewählte biologische Aktivitäten einiger Phenylalanin-Analoga.



Analog der Peptidsynthese können Phosphin- oder Phosphonsäureanaloga von α -Aminosäure-Derivaten zu phosphorhaltigen Peptidanaloga verknüpft werden. Aufgrund der hydrolyseempfindlichen P-N-Bindung ist die pharmakologische Anwendung solcher

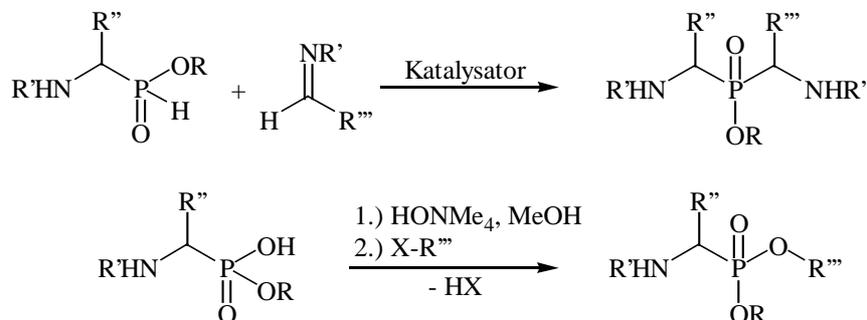
Substanzen jedoch nur beschränkt möglich.^[36] Im Gegensatz dazu sind phosphorhaltige Peptidanaloga in denen eine Phosphin- oder Phosphonsäuregruppe an Kohlenstoff gebunden oder verestert vorliegt hydrolysestabil und inhibieren selektiv Peptidasen und Proteinasen (HIV-Protease,^[37] Pepsin,^[38] Penicillopepsin,^[39] Serinproteasen^[40]), sowie Ligasen der Peptidoglycansynthese für die Bakterienzellwand.^[41] Die tetraedrale Phosphin- bzw. Phosphongruppe fungiert hierbei als Übergangszustandsanalogon der Peptidbindungsspaltung (Abbildung 6).

Abbildung 6: Beispiele für phosphorhaltige Peptidinhibitoren.



Die Darstellung solcher phosphorhaltiger Inhibitoren kann im Falle der Phosphinsäure-Einheit beispielsweise über die Addition der entsprechenden α -Aminophosphinsäure bzw. eines Derivates an ein Imin,^[34a] im Falle der Phosphonsäure-Einheit neben anderen Methoden über die Alkylierung des entsprechenden α -Aminophosphonsäure-Monoesters erfolgen (Schema 49).^[39a]

Schema 49: Mögliche Wege zu Phosphin- bzw. Phosphonsäure-Einheiten phosphorhaltiger Inhibitoren.



Als zentrale Bausteine werden demnach Derivate der α -Aminophosphon- bzw. der α -Aminophosphinsäuren benötigt, für deren Synthese verschiedene Methoden entwickelt wurden.^[42] Die nucleophile oder elektrophile Umwandlung von 1-

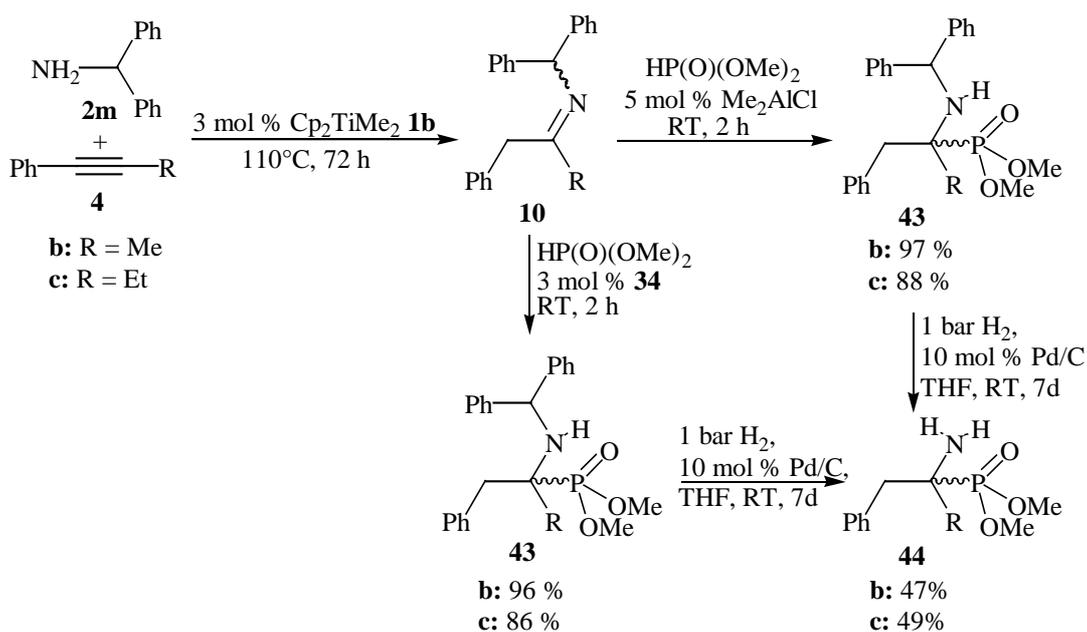
Aminomethylphosphonsäure-Derivaten^[42b-d] und die nucleophile Addition eines Dialkyl- oder Diarylphosphits (bzw. Hypophosphoriger Säure) an Imine^[42e-j] stellen dabei die am breitesten anwendbaren Methoden dar. Im Gegensatz zur Synthese der Analoga der natürlichen α -Aminosäuren ist die Darstellung von α,α -disubstituierten Derivaten nur in geringem Umfang beschrieben. Als direkteste Darstellungsmethode erfolgt nach Kabachnik-Fields die Addition eines Dialkyl- oder Diarylphosphits (bzw. Hypophosphoriger Säure) an ein *in situ* aus einer Carbonylkomponente und einem primären Amin generiertes Imin.^[43] Allerdings führt dies besonders bei Einsatz einer aromatischen Carbonylkomponente zur Bildung von Hydroxyphosphonaten (bzw. Hydroxyphosphinaten), die zu Phosphaten umlagern. In einigen Fällen wird sogar nur dieses Produkt erhalten. Dies ist auf die Konkurrenz zwischen dem harten Amin und dem weichen Phosphit um das Elektrophil zurückzuführen.^[44] Hinzu kommt die Problematik, daß zur Darstellung von α -alkylierten Derivaten die intermediär entstehenden Ketimine vom Phosphit nur unter Lewis-Säure-Katalyse angegriffen werden, bei einer Eintopf-Reaktion aber die Zahl der einsetzbaren Lewissäuren aufgrund des entstehenden Wassers beschränkt ist.^[45] Um diese Probleme zu umgehen, müßte das Imin isoliert werden. Die Darstellung von Iminen aus Ketonen ist allerdings nicht grundsätzlich als trivial anzusehen.

Wie zuvor beschrieben, stellt die Hydroaminierung von Alkinen einen direkten und breit anwendbaren Zugang zu Iminen dar. Zudem fällt bei diesem Prozeß kein Wasser an, wodurch die Reaktion zur Entwicklung von Eintopfprozessen, welche im Folgeschritt eine Lewissäure-Katalyse benötigen, prädestiniert ist. Die als Edukte benötigten Alkine sind mit Hilfe von Kreuzkupplungs-^[12] und Methathesetechniken^[13] einfach und in außerordentlich großer Vielfalt zugänglich.

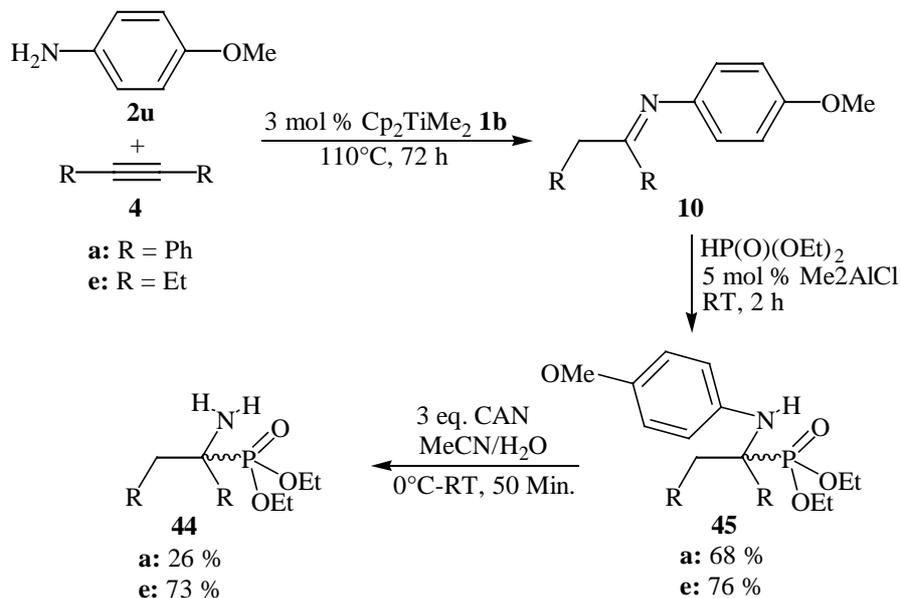
Zunächst sollte die Darstellung von α -alkylierten α -Aminophosphonaten aus Alkinen erfolgen. Exemplarisch wurden als Alkin-Komponenten 1-Phenyl-1-propin **4b**, 1-Phenyl-1-butin **4c**, Diphenylacetylen **4a** und 3-Hexin **4e** umgesetzt. Um eine möglichst breite Anwendbarkeit zu gewährleisten wurden als Aminkomponenten einerseits das reduktiv oder sauer spaltbare Benzhydrylamin **2m**,^[23a] andererseits das oxidativ spaltbare p-Methoxyanilin **2u**^[23b] im Hydroaminierungsschritt eingesetzt. Die folgende Phosphit-Addition erfolgte ohne vorherige Aufarbeitung des Reaktionsgemisches. Als Phosphit-Komponenten dienten Dimethylphosphit bzw. Diethylphosphit. Die Lewisaktivität der im Reaktionsgemisch vorliegenden Ti(IV)-Spezies reicht dabei, wie erste Versuche zeigten, zur Aktivierung des Imins nicht aus. Nach Zugabe von 5 mol % Dimethylaluminiumchlorid bzw. Aktivierung der aus dem Hydroaminierungsschritt vorhandenen Ti(IV)-Spezies mittels eines schon bei der

Darstellung der Cyanamine beschriebenen Ligandenaustauschs gegen 3 mol % des Salen-Liganden **34**, erfolgte die Phosphit-Addition jedoch innerhalb kurzer Zeit bei RT. Die nachfolgende Entschützung der Amin-Funktion erfolgte entsprechend der Schutzgruppe durch Reduktion mit Wasserstoff an Palladium bzw. über die Oxidation mit Cerammoniumnitrat (CAN) (Schema 50 + 51).^[46]

Schema 50: Darstellung α -alkylierter α -Aminophosphonate aus Alkinen (reduktive Entschützung).



Schema 51: Darstellung α -alkylierter α -Aminophosphonate aus Alkinen (oxidative Entschützung).



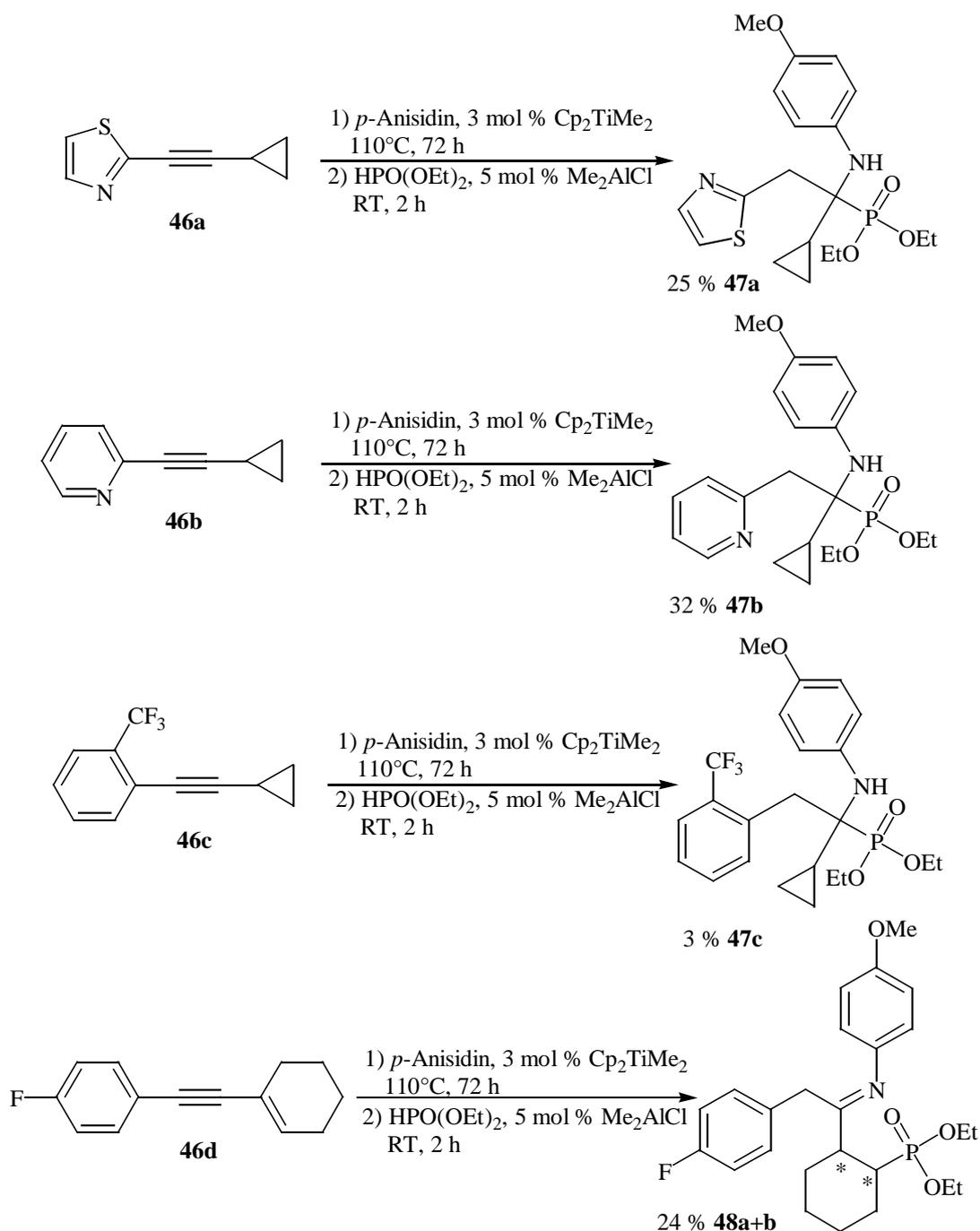
Die Darstellung der geschützten α -alkylierten α -Aminophosphonate erfolgte in allen untersuchten Fällen glatt und mit guten Ausbeuten. Bei Verwendung von Diphenylacetylen **4a** wurde allerdings das Alkin zu 32 % reisoliert, hier verläuft die Hydroaminierung offensichtlich langsamer. Während es sich bei den Benzhydrylderivaten **43b** und **43c** um stabile Verbindungen handelt, zeigen die 4-Methoxyanilin-Derivate **45a** und **45e** eine deutlich ausgeprägte Tendenz zum Ausstoß von Diethylphosphit. Die Ursache für dieses Verhalten liegt wahrscheinlich in der Donorkapazität der 4-Methoxy-Gruppe, wodurch die Kohlenstoff-Phosphor-Bindung geschwächt wird.

Eine chirale Induktion unter Verwendung des chiralen Liganden **34** konnte nicht bestätigt werden. Umsetzungen der Produkte mit Mosher-Säurechlorid^[47a] führten zur Zersetzung, ebenso Zusatz von shift-Reagentien wie Eu(fod)₃. Messungen chiraler GC's führten aufgrund extrem langer Retentionszeiten nicht zum Erfolg. Einzig NMR-Messungen unter Zusatz von 3 eq. des chiral solvatisierenden Lösemittels (R)-(-)-2,2,2-Trifluoro-1-(9-anthryl)-ethanol^[47b+c] deuteten auf ein racemisches Produkt.

Die Hydrierung der Benzhydrylderivate an Palladium fand nur schleppend statt und wurde vor Erreichen vollständigen Umsatzes abgebrochen. Vermutlich wird der Hydrierungskatalysator durch die Phosphorfunktionalität teilweise vergiftet. Die oxidative Spaltung mit Cerammoniumnitrat scheint an Alkyl-Derivaten gut einsetzbar zu sein, führte im Fall des Arylsystems Diphenylacetylen **4a** jedoch zu schlechteren Ergebnissen.

Da insbesondere β -Phenylethyl-Derivate und ihre heterocyclischen Analoga (z.B. das Histidin-Analogon) beachtlich hohe Aktivitäten aufweisen, wurde die Reaktionssequenz im Folgenden an Alkinen mit heterocyclischen bzw. substituierten Phenyl-Resten angewendet (Schema 52). Außerdem wurde das Verhalten der empfindlichen Cyclopropyl-Funktionalität unter den Reaktionsbedingungen untersucht. Schließlich ist ein konjugiertes Enin, woran die Regioselektivität der Phosphit-Addition geprüft werden sollte eingesetzt worden. Die verwendeten exemplarischen Substrate konnten neben einer Vielzahl weiterer disubstituierter Alkine von H. Siebeneicher über die Sonogashira-Kupplung dargestellt werden.^[48]

Schema 52: Darstellung funktionalisierter β -Phenylethyl-Aminophosphonate.

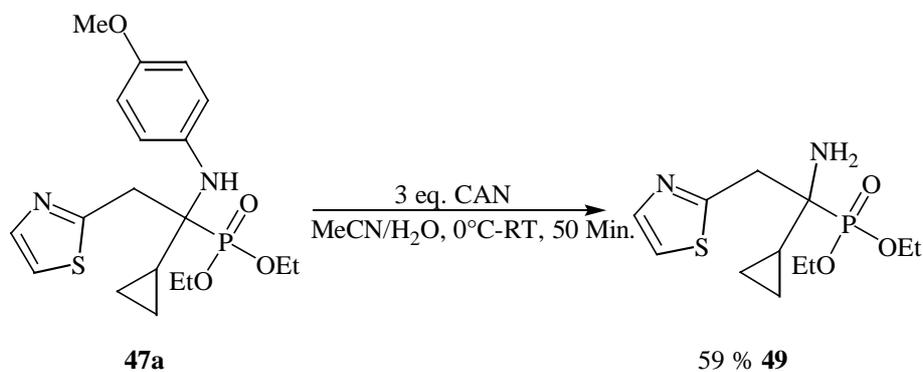


Wie die Ergebnisse zeigen, ist die Darstellung von α -Aminophosphonaten aus den eingesetzten Alkinen **46a-c** prinzipiell möglich, wenn auch mit geringen Ausbeuten. Die auffallend schlechte Reaktivität des *o*- CF_3 -Derivats **46c** wurde bereits bei anderen in unserem Arbeitskreis durchgeführten Hydroaminierungsversuchen mit diesem Substrat beobachtet. Eine befriedigende Erklärung konnte dafür bisher nicht gefunden werden, es gibt jedoch Hinweise auf eine Wechselwirkung des Titan-Katalysators mit der Trifluormethylgruppe. Die drei α -Aminophosphonsäuren **47a**, **47b** und **47c** zeigen erneut die bereits erörterte Tendenz

zum Ausstoß des Phosphits, insbesondere das 4-Pyridyl-Derivat **47b**. Am α,β -ungesättigten System **46d** tritt ausschließlich die konjugierte Phosphitaddition ein, wie es aufgrund des weichen Charakters des Phosphornucleophils zu erwarten ist. Die diastereomeren Imine **48a** und **48b** zeigen dabei eine auffallende Hydrolysestabilität. Letzteres Beispiel zeigt, daß über die entwickelte Methode gefolgt von einer anschließenden Reduktion die ebenfalls biologisch interessanten γ -Aminophosphonsäuren^[49] zugänglich sein könnten.

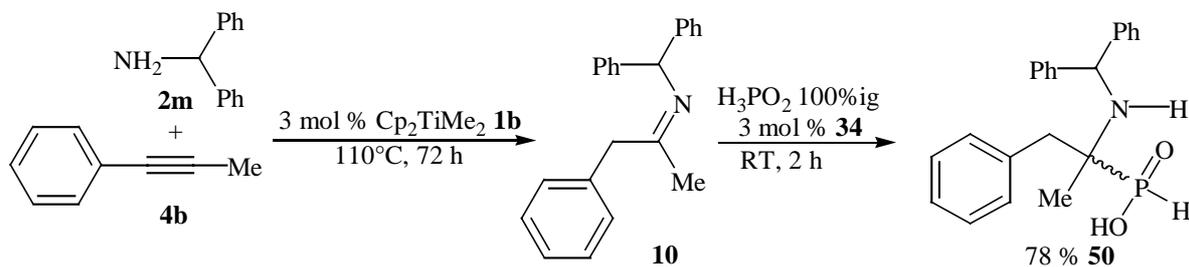
Die Spaltung der Schutzgruppe wurde exemplarisch am Thiazol-Derivat **47a** vorgenommen. Die Oxidation mit Cerammoniumnitrat führte hierbei innerhalb kurzer Zeit zum entschützten α -Aminophosphonat **49** in 59 % Ausbeute (Schema 53).

Schema 53: *Oxidative Entschützung eines Thiazol-Aminophosphonats.*



Abschließend sollte untersucht werden, inwiefern sich die entwickelte Methode zur Darstellung von α -Aminophosphonaten aus Alkinen auf die Darstellung analoger α -Aminophosphinsäuren übertragen läßt. Hierzu wurde 1-Phenyl-1-propin **4b** als Alkin-Komponente und das reaktiv oder sauer spaltbare Benzhydrylamin **2m** als Amin eingesetzt. Die Umsetzung des durch Hydroaminierung generierten Imins mit Hypophosphoriger Säure führte in 78 % Ausbeute zum gewünschten Produkt **50** (Schema 54). Als Lewisäure wurde erneut die aus der Hydroaminierung hervorgegangene Ti(IV)-Spezies nach Aktivierung durch den Salen-Liganden **34** verwendet.

Schema 54: Darstellung einer α -Aminophosphinsäure über initiale Hydroaminierung.

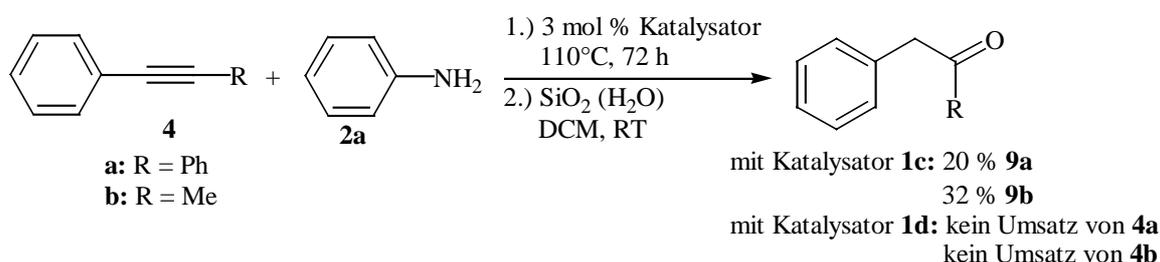


Insgesamt konnte gezeigt werden, daß sowohl Derivate der Phosphonsäure- als auch Phosphinsäureanaloge α -alkylierter Aminosäuren mit reduktiv, sauer oder oxidativ spaltbaren Schutzgruppen in zum Teil sehr guten Ausbeuten aus Alkinen über das beschriebene Eintopfverfahren darstellbar sind. Eine Isolierung der Intermediate ist hierbei nicht notwendig. Die als Substrate benötigten Edukte sind über Kreuzkupplungen in enormer Vielfalt zugänglich und eine Vielzahl funktioneller Gruppen werden toleriert. Allgemein wird deutlich, daß sich die katalytische Hydroaminierung von Alkinen hervorragend zur Kombination mit Folgeprozessen eignet.

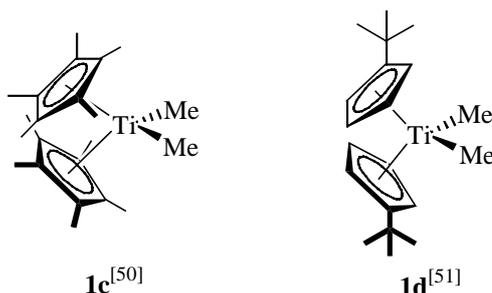
3.8. Variation der Liganden des Hydroaminierungskatalysators

Einen großen Einfluß auf die Hydroaminierungsaktivität der Katalysatorspezies sollten die Liganden am Zentralatom haben. Um diesen Einfluß insbesondere im Hinblick auf eine spätere Übertragung der Reaktion auf Alkene abzuschätzen, wurden zunächst Katalysatorvorstufen mit sterisch anspruchsvolleren Liganden eingesetzt (Schema 55).

Schema 55: Hydroaminierungsversuche mit sterisch anspruchsvollen Liganden.



Katalysatorsysteme

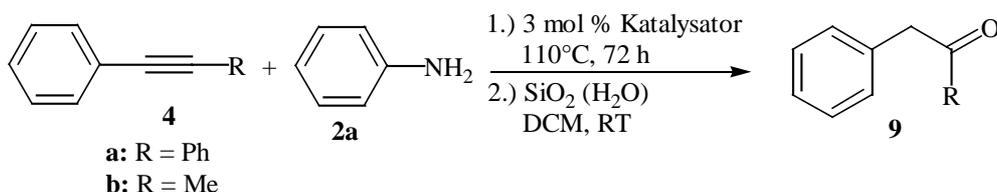


Hier zeigt sich eine deutlich abnehmende Aktivität des Katalysators mit zunehmender Ligandengröße bei der Hydroaminierung von Diphenylacetylen **4a** bzw. 1-Phenyl-1-propin **4b** mit Anilin **2a** im Vergleich zu den analogen Dimethyltitanocen-katalysierten Reaktionen, die zu Ausbeuten von 92 % **9a** bzw. 99 % **9b** führten.

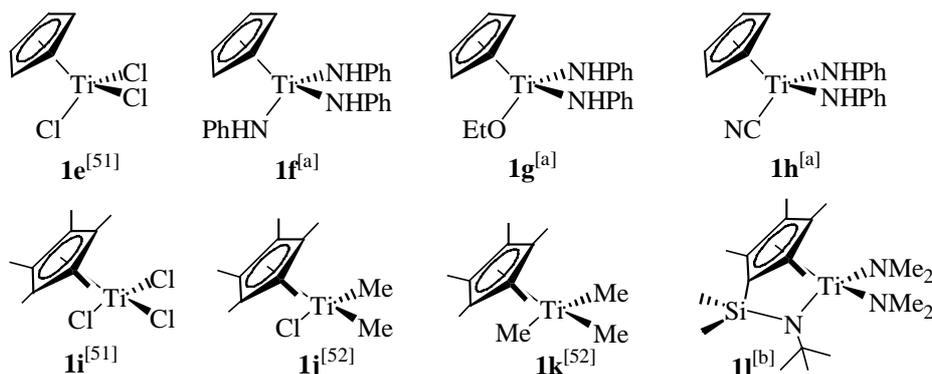
Der Austausch eines Cyclopentadienylliganden ermöglicht die Generierung von Komplexen, in denen eine Koordinationsstelle zur Feinabstimmung variiert werden kann.

Bei der Darstellung der Halbsandwich-Komplexe zeigte sich, daß die Mono-Cyclopentadienyl-Komplexe wesentlich instabiler sind als die Bis-Cyclopentadienyl-Komplexe. Dieses Manko konnte jedoch durch Verwendung von Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ausgeglichen werden. Einige Halbsandwich-Komplexe des Titans zeigen hohe Aktivitäten in der intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen (Schema 56).

Schema 56: Hydroaminierungsversuche mit Halbsandwich-Komplexen.



Katalysatorsysteme



[a] Eine definitive Charakterisierung des Komplexes war nicht möglich. [b] Die Darstellung des Liganden erfolgte nach einer Vorschrift aus Literaturstelle [53], eine definitive Charakterisierung des resultierenden Komplexes war jedoch nicht möglich.

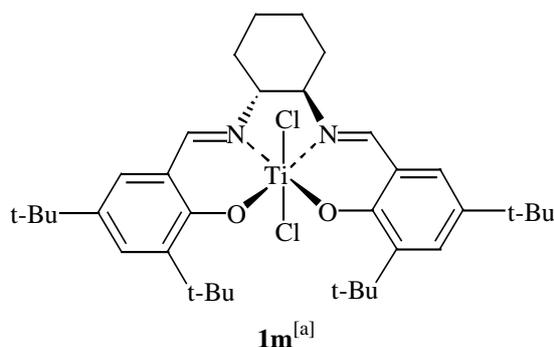
Katalysator	1e	1f	1g	1h	1i	1j	1k	1l
Ausbeute 9a	< 1 %	90 %	----	----	----	5 %	58 %	n. b.
Ausbeute 9b	< 1 %	94 %	----	----	----	5 %	64 %	49 %

Wie Titanocendichlorid zeigen die Halbsandwich-Chloride **1e** und **1i** keine bzw. nur minimale Aktivität. Im Falle der stabileren Cp*-Spezies **1i** ließ sich die Aktivierung durch schrittweisen Austausch der Chlorid-Liganden gegen Methylgruppen verdeutlichen (**1i-k**). Die im Vergleich zum Dimethyltitanocen **1b** geringere Reaktivität der Trimethylverbindung **1k** konnte von F. Pohlki mittels kinetische Messungen bestätigt werden.^[22a] Hier wie auch beim verbrückten Komplex **1l** kommt unter der Voraussetzung, daß die Größe des eingesetzten Amins die Dimerisierung des Imidokomplexes wirkungsvoll verhindert, die abnehmende Reaktivität mit zunehmendem sterischen Anspruch der Liganden zum Ausdruck. Mit dem Cyclopentadienyltitan-trianilid **1f** hingegen wurde ein ähnlich guter Umsatz erzielt wie mit Dimethyltitanocen **1b** selbst. Bereits zu Beginn der Arbeit wurde erwähnt, daß bei der Dimethyltitanocen-katalysierten Reaktion vermutlich ein Cyclopentadienyl-Ligand gegen einen Amin-Liganden ausgetauscht wird,^[22b] weshalb es sich wahrscheinlich in beiden Fällen um die gleiche aktive Katalysatorspezies handelt. Durch Austausch eines Liganden gegen den Donor Ethylat (**1g**) bzw. den Akzeptor Cyanid (**1h**) geht die Hydroaminierungsaktivität völlig

verloren. Allerdings war eine definitive Charakterisierung der Komplexe **1f**, **1g**, **1h** und **1l** nicht möglich.

Die Versuche zeigen, daß die Reaktivität durch Halogenid bzw. Pseudohalogenid-Liganden herabgesetzt wird. Sauerstoff-Liganden sind vermutlich aufgrund der starken Ti-O-Bindung ungeeignet. Auch der sterisch sehr anspruchsvolle chirale Salen-Komplex **1m** (Abbildung 7), der Sauerstoff-, Chlorid- und koordinierende Stickstoff-Liganden trägt, sowie *in situ* erzeugte Derivate, in denen die Chlorid-Liganden gegen Methyl- bzw. Dimethylamin-Liganden ausgetauscht wurden, katalysierten die Hydroaminierung nicht. Eine definitive Charakterisierung des nach einer Vorschrift aus Literaturstelle [30b] dargestellten Komplexes konnte allerdings nicht erfolgen.

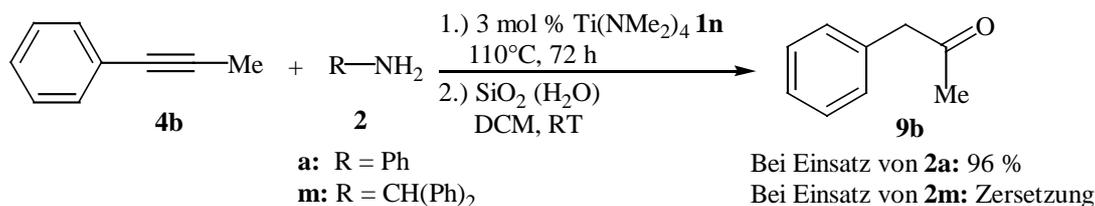
Abbildung 7: Chiraler Titan-Salen-Komplex.



[a] Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift aus Literaturstelle [30b]. Eine definitive Charakterisierung war jedoch nicht möglich.

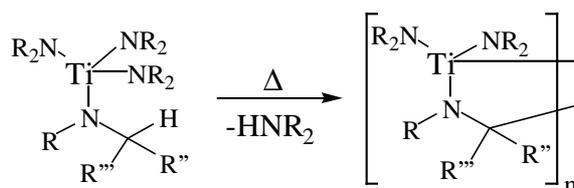
Amine hingegen stellen die bisher besten Liganden dar. Dieser Trend bestätigt sich bei Untersuchungen mit Titankomplexen ohne Cyclopentadienyl-Liganden. Zunächst wurde das käufliche Tetraamid $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ **1n** eingesetzt (Schema 57). Odom et al. berichteten kürzlich ebenfalls über ein von ihnen entwickeltes Hydroaminierungsverfahren, welches $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ **1n** als Katalysatorvorstufe zur Hydroaminierung verschiedener interner und terminaler Alkine mit Anilin oder *tert*-Butylamin, bzw. vom terminalen 1-Hexin mit unterschiedlichen Anilinderivaten, Benzylamin oder Benzhydrylamin, nutzt.^[54]

Schema 57: Hydroaminierungsversuche mit $Ti(NMe_2)_4$.



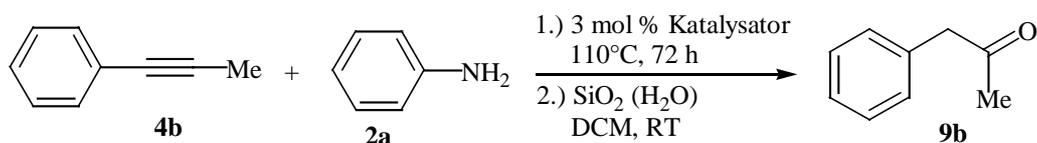
Mit dem Titan-tetraamid wurde im Falle der Hydroaminierung mit Anilin sehr guter Umsatz erzielt. Einsatz von Benzhydrylamin, welches ein abstrahierbares β -H-Atom trägt, führt unter den gewählten Reaktionsbedingungen jedoch zur Zersetzung des Katalysators. Dieses Verhalten läßt sich durch die Ergebnisse von Bürger zur thermischen Stabilität von Titanamiden erklären.^[55] Hier zeigt sich, daß Titan-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen oder nicht zur β -H-Abstraktion befähigten Amido-Liganden thermisch wesentlich stabiler sind als solche mit sterisch wenig anspruchsvollen Amido-Liganden mit abstrahierbarem β -H-Atom. Die Stabilität wird dabei im Wesentlichen vom sterischen Anspruch der Amido-Liganden bestimmt. Die im Fall des Tetraamidkomplexes über die Eliminierung eines Amido-Liganden verlaufende thermische Polymerisation ist in Schema 58 wiedergegeben.

Schema 58: Thermische Zersetzung von Titanamiden.

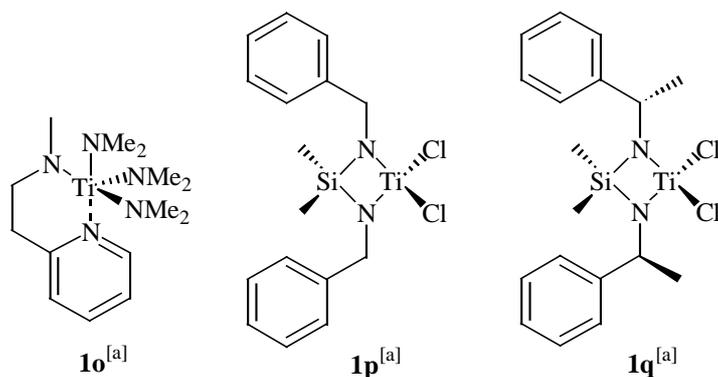


Im Folgenden sind verbrückte stickstoffhaltige Komplexe, welche eine geringere Tendenz zur Polymerisation aufweisen sollten, generiert und auf ihre Tauglichkeit als Katalysatoren für die Hydroaminierung untersucht worden (Schema 59).

Schema 59: Hydroaminierungen mit Titankomplexen mit verbrückten Amidliganden.



Katalysatorsysteme



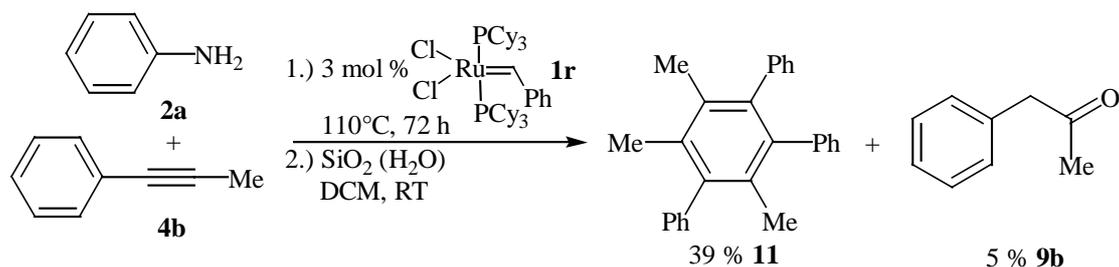
[a] Eine definitive Charakterisierung konnte nur für die Liganden erreicht werden.

Katalysator	1o	1p	1q
Ausbeute 9b	49 %	99 %	87 %

Die relativ geringe Aktivität des Pyridin-substituierten Komplexes **1o** deutet auf einen störenden Einfluß koordinierender Liganden auf die Hydroaminierungsaktivität hin, wobei die entsprechenden Präkatalysatoren durch solche Liganden stabilisiert werden. Die über Silicium-Gruppen verbrückten Bisbenzylamidokomplexe **1p** und **1q** zeigen hingegen eine beeindruckende Aktivität. Besonders interessant ist hierbei, daß noch jeweils zwei Chlorid-Liganden an den Präkatalysator gebunden sind. Mittels dieser sehr einfach darstellbaren Liganden kann einerseits das wohlfeile Titantetrachlorid als Metallkomponente in der Hydroaminierungsreaktion dienen, andererseits lassen sich im Hinblick auf eine chirale Anwendung problemlos C_2 -symmetrische Komplexe wie **1q** generieren. Allerdings konnte eine definitive Charakterisierung der aus den deprotonierten Liganden und TiCl_4 generierten Komplexe **1p** und **1q** nicht erreicht werden.

Um zu überprüfen, ob die zur Metathese befähigten Carben-Komplexe später Übergangsmetalle ebenso als Katalysatorvorstufen für die intermolekulare Hydroaminierung geeignet sind wie Dimethyltitanocen **1b**, wurde exemplarisch der Grubbs-Katalysator **1r** eingesetzt (Schema 60).

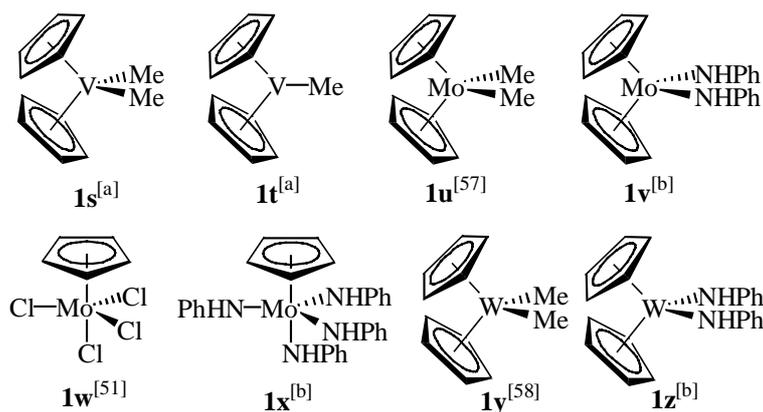
Schema 60: Hydroaminierungsversuche mit dem Grubbs-Katalysator.



Eine mit Dimethyltitanocen **1b** vergleichbare Aktivität ist nicht erkennbar, immerhin 5% des gewünschten Ketons **9b** konnten isoliert werden. Als Hauptprodukt wurde erwartungsgemäß das Trimerisierungsprodukt **11** erhalten, da Ruthenium-Komplexe dieses Typs für die Katalyse der Trimerisierung von Alkinen literaturbekannt sind.^[18d+e]

Abschließend sind einige Cyclopentadienyl-Komplexe von Metallen der 5. und 6. Nebengruppe, die prinzipiell zur Ausbildung von Imidokomplexen befähigt sind untersucht worden (Abbildung 8).^[56] Letztere zeigten jedoch bei Hydroaminierungsversuchen an Alkinen keine Aktivität, was vermutlich auf die veränderten elektronischen Gegebenheiten zurückzuführen ist.

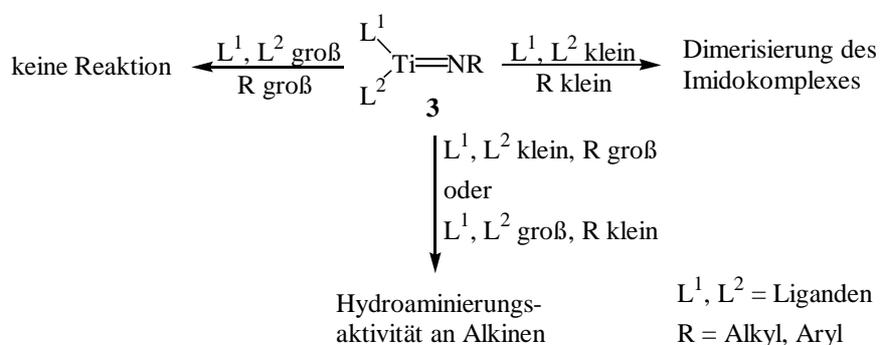
Abbildung 8: Auf Hydroaminierungsaktivität untersuchte Cyclopentadienyl-Komplexe von Metallen der 5. und 6. Nebengruppe.



[a] Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift aus Literaturstelle [59]. Eine definitive Charakterisierung konnte jedoch nicht erfolgen. [b] Die Darstellung erfolgte *in situ* aus dem korrespondierenden Chlorid, eine Charakterisierung des resultierenden Komplexes wurde nicht durchgeführt.

Insgesamt läßt sich aus diesen ersten Untersuchungen ableiten, daß Titanamide mit möglichst geringer Polymerisationstendenz bzw. ihre Vorstufen am besten für die Hydroaminierungsreaktion geeignet sind. Die notwendige Stabilisierung kann durch Cyclopentadienyl-Derivate oder sterisch anspruchsvolle Amid-Liganden (z.B. verbrückte Diamine) erreicht werden. Der jeweils günstigste Präkatalysator muß in Abhängigkeit vom einzusetzenden Amin gewählt werden. Beim Einsatz sterisch einfacher Amine müssen weitere Liganden am Zentralatom sterisch anspruchsvoll sein, um eine Dimerisierung des Imidokomplexes **3** weitgehend verhindern zu können. Andererseits erfordert der Einsatz sterisch anspruchsvoller Amine, daß weitere Liganden sterisch einfach sind, da anderenfalls die gewünschte [2+2]-Cycloaddition des Imidokomplexes **3** mit dem Alkin behindert wird (Schema 61). Bei der Wahl des Präkatalysators ist allerdings zu beachten, daß zur Ausbildung der aktiven Katalysatorspezies, die in allen untersuchten Fällen von einer Farbvertiefung zu schwarz-braun begleitet wurde, verschiedene Liganden durch Amine substituiert werden können. Beispielhaft hierfür ist der bereits erwähnte sehr wahrscheinliche Austausch eines Cyclopentadienyl-Liganden bei der Dimethyltitanocen-katalysierten Hydroaminierung.^[22b]

Schema 61: Schematische Darstellung sterischer Kriterien für die Hydroaminierung von Alkinen.

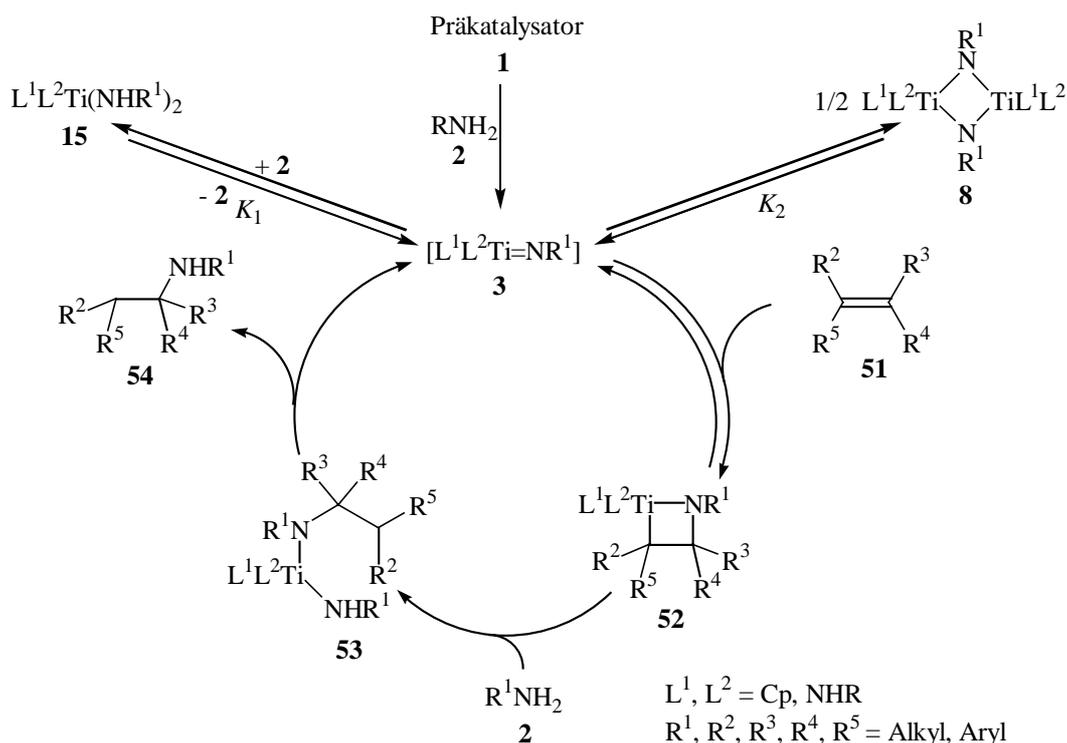


4. Versuche zur Übertragung der Titan-katalysierten Hydroaminierung auf Alkene

Nachdem ein effizientes Verfahren zur intermolekularen katalytischen Hydroaminierung von Alkinen entwickelt werden konnte, sollte dieses auf die Hydroaminierung von Alkenen übertragen werden. Der angestrebte Katalysezyklus ist in Schema 62 wiedergegeben.

Zunächst sollte sich hierbei aus dem Präkatalysator **1** und dem Amin **2** der katalytisch aktive Titanimidokomplex **3** bilden, der dann mit dem Alken **51** eine [2+2]-Cycloaddition eingehen könnte. Das resultierende Azatitanacyclobutan **52** könnte anschließend von weiterem Amin irreversibel protoniert werden. Aus dem so erhaltenen Bisamid **53** sollte unter Regenerierung von **3** thermisch das Amin **54** abgespalten werden. Der Einfluß der Gleichgewichte zwischen dem Imidokomplex **3** und seinem Dimer **8** bzw. dem Bisamid **15** ist stark vom sterischen Anspruch desamins **2** bzw. der Liganden L^1 und L^2 abhängig, wie aus Untersuchungen der Cp_2TiMe_2 -katalysierten Hydroaminierung von Alkinen hervorgeht. Wie bereits erwähnt wurde, gibt es verschiedene Hinweise, daß zur Generierung der aktiven Katalysatorspezies **3** unter Verwendung des Präkatalysators Dimethyltitanocen **1b** ein Cyclopentadienyl-Ligand gegen einen Amin-Liganden ausgetauscht wird.^[22b]

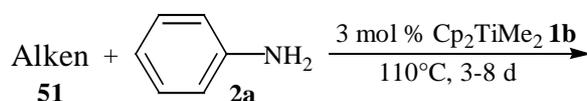
Schema 62: Angestrebter Katalysezyklus für die Hydroaminierung von Alkenen.



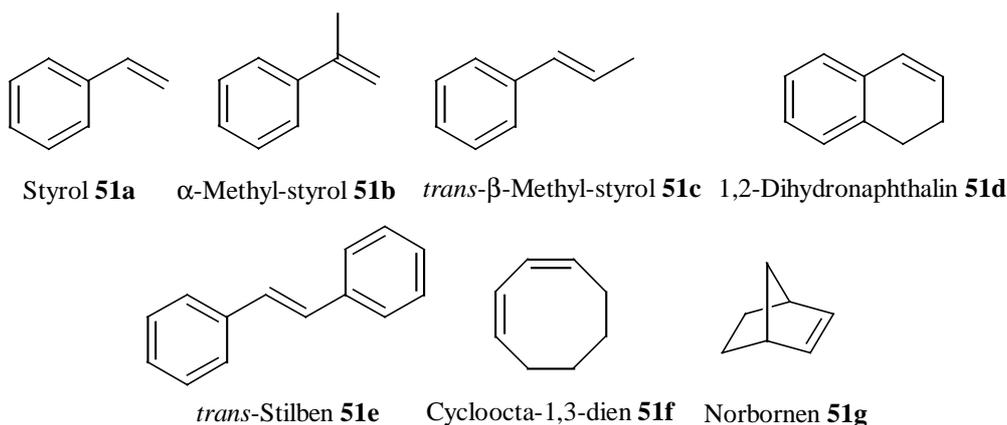
4.1. Versuche zur thermischen Hydroaminierung an Alkenen

Der in der Hydroaminierung von Alkinen verwendete Präkatalysator Dimethyltitanocen **1b** wurden zunächst an verschiedenen Alkenen auf Hydroaminierungsaktivität untersucht. Hierzu wurden Styrole, Norbornen sowie nicht-aktivierte Alkene den Bedingungen der Cp_2TiMe_2 -katalysierten Hydroaminierung von Alkinen unterworfen (Schema 63).

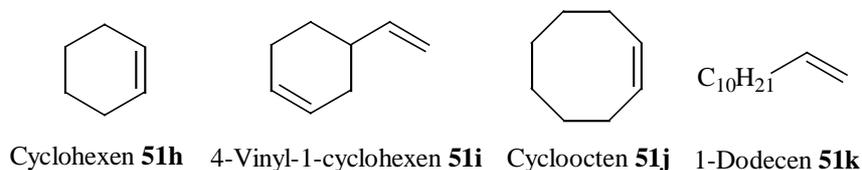
Schema 63: Versuche zur thermischen Dimethyltitanocen-katalysierten Hydroaminierung verschiedener aktivierter und nicht-aktivierter Alkene mit Anilin **2a**.



Aktivierte Alkene:



Nicht-aktivierte Alkene:

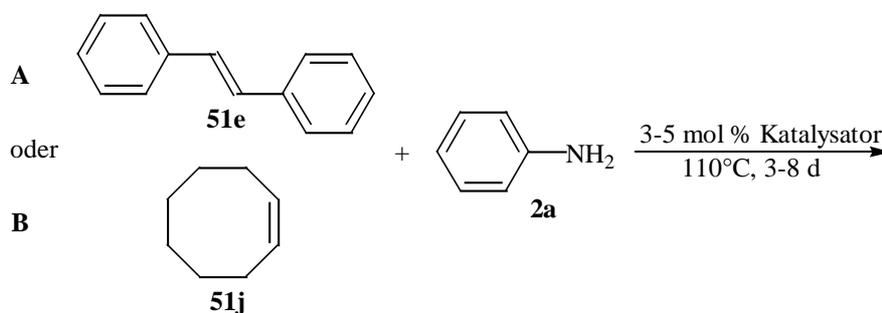


In keinem der Reaktionsgemische konnten Produkte detektiert werden. Offensichtlich findet mit Dimethyltitanocen **1b** weder mit aktivierten, noch mit nicht-aktivierten Alkenen eine Hydroaminierung unter den angegebenen Reaktionsbedingungen statt.

Der auffälligste Unterschied zwischen dem Katalysecyclus der Hydroaminierung an Alkinen im Vergleich zu dem gewünschten an Alkenen, liegt in der unterschiedlichen Hybridisierung der in der [2+2]-Cycloaddition involvierten Kohlenstoffatome der Edukte, und damit völlig unterschiedlichen sterischen Ansprüchen. Der große Einfluß der Ligandengröße am Zentralatom auf die Aktivität des Katalysators sowie die Tatsache, daß das Zusammenspiel sterischer Faktoren aller Reaktionspartner auf den Reaktionsverlauf Einfluß nimmt, wurde bereits durch Untersuchungen zur Hydroaminierung von Alkinen deutlich. Daher sind im Folgenden die beiden Modellsysteme **A**: *trans*-Stilben **51e** / Anilin **2a** und **B**: Cycloocten **51j** / Anilin **2a** mit weiteren Präkatalysatoren unter thermischen Bedingungen untersucht worden. Hierbei kamen sowohl die Präkatalysatoren zum Einsatz, die bereits bei der Hydroaminierung von Alkinen Aktivität zeigten, als auch solche, die sich an Alkinen als inaktiv erwiesen hatten (Schema 64).

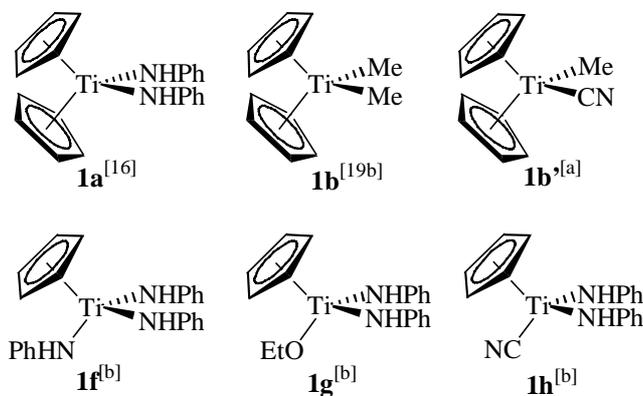
Eingesetzt wurden Sandwichkomplexe des Titans mit verschiedenen Cyclopentadienyl-Derivaten, Halbsandwichkomplexe des Titans, bei denen die vierte Koordinationsstelle mit unterschiedlichen Liganden besetzt wurde, sowie Titankomplexe ohne Cyclopentadienyl-Liganden. Zudem sind einige Cyclopentadienyl-Komplexe von Metallen der 5. und 6. Nebengruppe, die prinzipiell zur Ausbildung von Imidokomplexen befähigt sind untersucht worden.^[56] Letztere zeigten jedoch bei Hydroaminierungsversuchen von Alkinen keine Aktivität, was vermutlich auf die veränderten elektronischen Gegebenheiten zurückzuführen ist.

Schema 64: Versuche zur thermischen Hydroaminierung von *trans*-Stilben bzw. Cycloocten mit Anilin unter Verwendung verschiedener Präkatalysatoren.

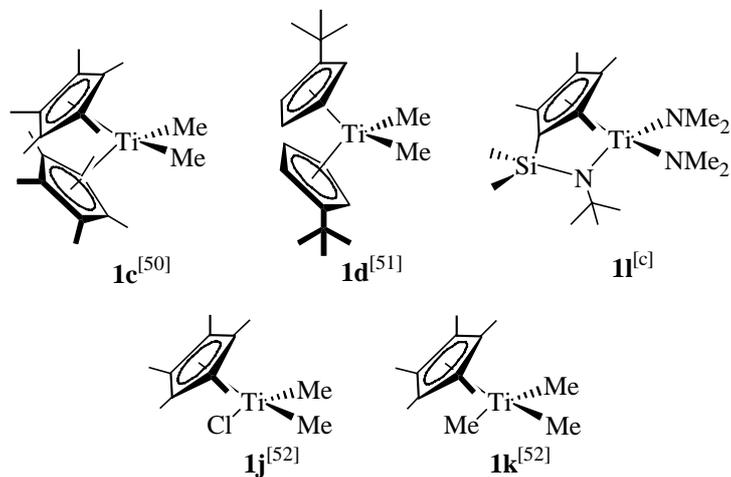


Schema 64 (Fortsetzung)

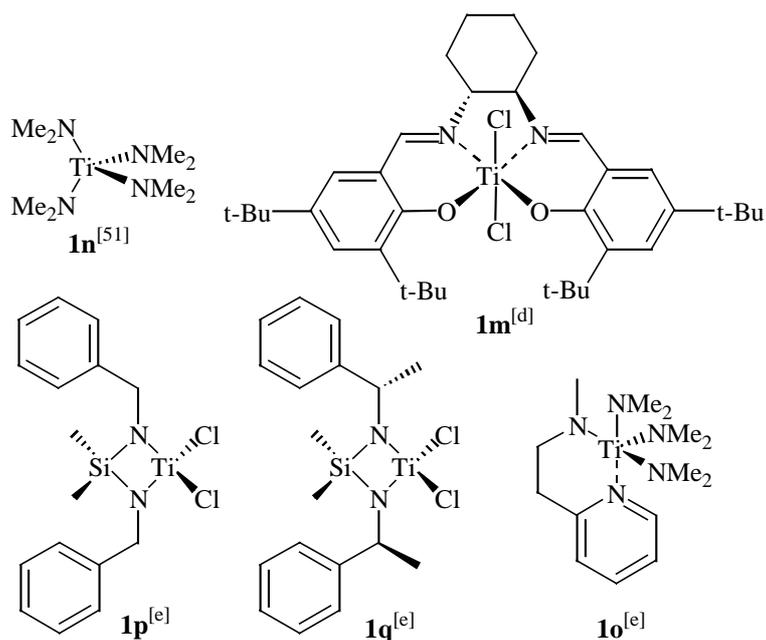
Eingesetzte Mono- und Biscyclopentadienyltitan-Komplexe:



Eingesetzte Pentamethylcyclopentadienyl- und *tert*-Butyl-cyclopentadienyltitan-Komplexe:

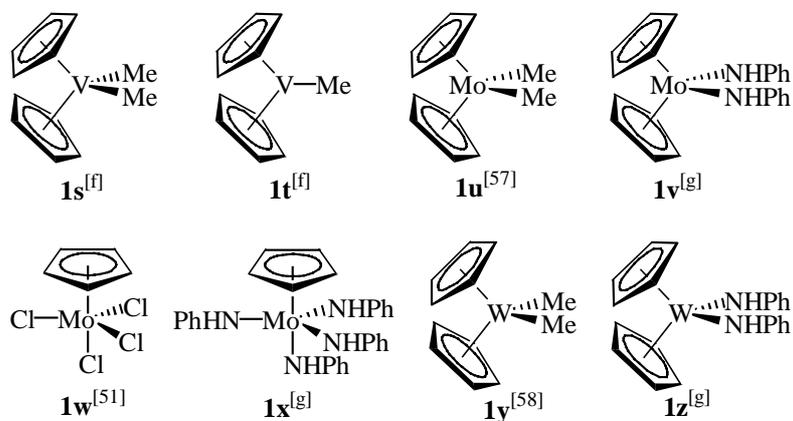


Titankomplexe ohne Cyclopentadienyl-Derivate:



Schema 64 (Fortsetzung)

Cyclopentadienyl-Komplexe von Metallen der 5. und 6. Nebengruppe:

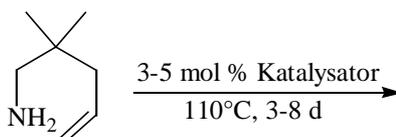


[a] Die Darstellung erfolgte *in situ* aus Verbindung **1b**, eine Charakterisierung des resultierenden Komplexes wurde nicht durchgeführt. [b] Eine definitive Charakterisierung des Komplexes war nicht möglich. [c] Die Darstellung des Liganden erfolgte nach einer Vorschrift aus Literaturstelle [53], eine definitive Charakterisierung des resultierenden Komplexes war jedoch nicht möglich. [d] Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift aus Literaturstelle [30b], eine definitive Charakterisierung war jedoch nicht möglich. [e] Eine definitive Charakterisierung konnte nur für die Liganden erreicht werden. [f] Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift aus Literaturstelle [59], eine definitive Charakterisierung war jedoch nicht möglich. [g] Die Darstellung erfolgte *in situ* aus dem korrespondierenden Chlorid, eine Charakterisierung des resultierenden Komplexes wurde nicht durchgeführt.

In der Hydroaminierung von Alkinen aktive Komplexe: **1a, 1b, 1c, 1f, 1j, 1k, 1l, 1n, 1o, 1p, 1q.**

Bei keinem der durchgeführten Experimente wurde ein Hydroaminierungsprodukt isoliert. Offensichtlich ist die intermolekulare thermische Hydroaminierung an Alkenen über Titanimidokomplexe unter den angegebenen Bedingungen nicht möglich. Da viele der literaturbekannten Hydroaminierungen von Alkenen, z. B. solche durch Lanthanoidkomplexe katalysierte, nur im intramolekularen Fall erfolgreich verlaufen,^[3c-i,4f] wurde im Folgenden 2,2-Dimethylpent-4-enylamin^[60] **55** den Bedingungen der Hydroaminierung mit Titankomplexen unterworfen (Schema 65).

Schema 65: Versuche zur thermischen Hydroaminierung eines Aminoalkens unter Verwendung verschiedener Präkatalysatoren.



2,2-Dimethyl-pent-4-enylamine **55**

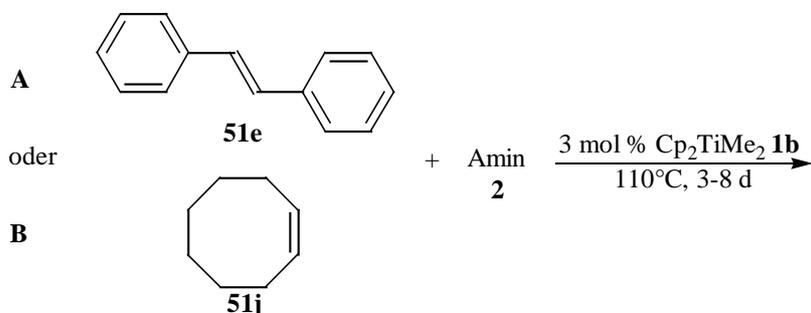
Eingesetzte Katalysatoren: **1b, 1c, 1f, 1l**

Auch im intramolekularen Fall konnte bei keinem der Versuche ein Hydroaminierungsprodukt isoliert werden.

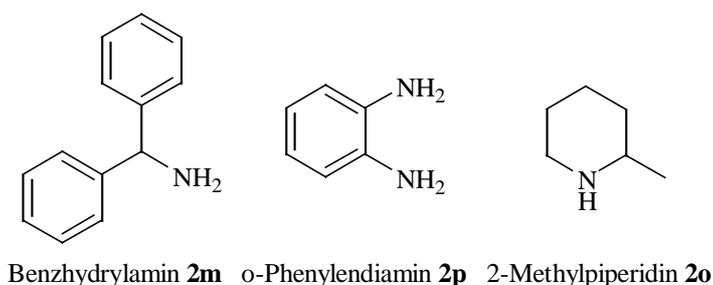
Um schließlich auszuschließen, daß Anilin **2a** aufgrund seiner besonderen Eigenschaften (geringere Nucleophilie sowie Basizität, Enaminqualität) im Vergleich zu Alkylaminen in den untersuchten Beispielen nicht reaktiv ist, wurde Benzhydrylamin **2m**, welches sich in der Hydroaminierung von Alkinen bewährt hatte, als Aminkomponente eingesetzt. Außerdem kam *o*-Phenylendiamin **2p** zum Einsatz, welches bei Hydroaminierungen von Alkinen zu unerwarteten Reaktionswegen führte (vgl. Kapitel 3.5. und 3.6.). Das abweichende Verhalten dieses Amins resultiert wahrscheinlich aus der besonderen Rigidität des korrespondierenden Imidokomplexes **3p** (Kapitel 3.5. Schema 33).

Als drittes Amin wurde 2-Methylpiperidin **2o** verwendet. Die Wahl dieses sekundären Amins erfolgte, weil bei Untersuchungen an Alkinen anstelle der Hydroaminierung die sonst für Titanocen-generierende Komplexe und für Komplexe des Ziegler-Typs bekannte Cyclotrimerisierung eintrat und die beiden letzteren Katalysator-Typen für ihre Wechselwirkungen mit Alkenen bekannt sind (vgl. Kapitel 3.4.). Alle Versuche wurden sowohl an *trans*-Stilben **51e (A)**, als auch an Cycloocten **51j (B)** durchgeführt (Schema 66).

Schema 66: Versuche zur thermischen Dimethyltitanocen-katalysierten Hydroaminierung von *trans*-Stilben bzw. Cycloocten mit anderen Aminen als Anilin.



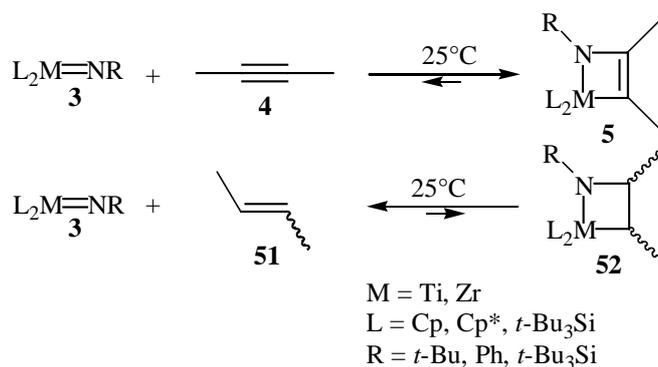
Eingesetzte Amine :



Auch beim Einsatz der aufgeführten Amine konnte kein Hydroaminierungsprodukt erhalten werden.

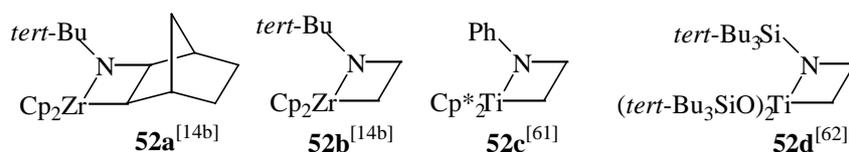
Die vorangegangenen Versuche machen deutlich, daß das thermische Hydroaminierungsverfahren von Alkinen nicht direkt auf Alkene übertragbar ist. Eine genauere Betrachtung der Katalysezyklen beider Verfahren macht grundsätzliche Unterschiede deutlich. Insbesondere die sehr unterschiedlichen sterischen und elektronischen Ansprüche von Alkenen gegenüber Alkinen für die gewünschte [2+2]-Cycloaddition sind offensichtlich. Ein Vergleich der Gleichgewichtslage der [2+2]-Cycloaddition von Alkenen mit Imidokomplexen des Titans bzw. Zirkoniums mit der von Alkinen zeigt, daß im Fall von Alkinen die Gleichgewichtslage bei 25°C weit auf die Seite der Azametallacyclobutene verschoben ist, wohingegen im Falle der Alkene hauptsächlich die Edukte vorliegen (Schema 67).^[9d,e,14b,61,62]

Schema 67: Gleichgewichtslage der [2+2]-Cycloaddition zwischen Metallimidokomplexen und Alkinen bzw. Alkenen.



Einer Studie von Bergmann et al. zufolge, verschiebt sich das Gleichgewicht der [2+2]-Cycloaddition mit Temperaturerhöhung weiter zugunsten der Edukte. Für den dort untersuchten Fall der [2+2]-Cycloaddition von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}=\text{NPh}$ mit Ethen liegt das Gleichgewicht erst bei Temperaturen um -40°C vollständig auf der Seite der Vierringverbindung.^[61] Trotz dieser ungünstigen Gleichgewichtslage konnten einige Azatitana- und Azazirconacyclobutane isoliert bzw. spektroskopisch nachgewiesen werden (Abbildung 9).^[14b, 61, 62]

Abbildung 9: Literaturbekannte Azametallacyclobutane früher Übergangsmetalle.

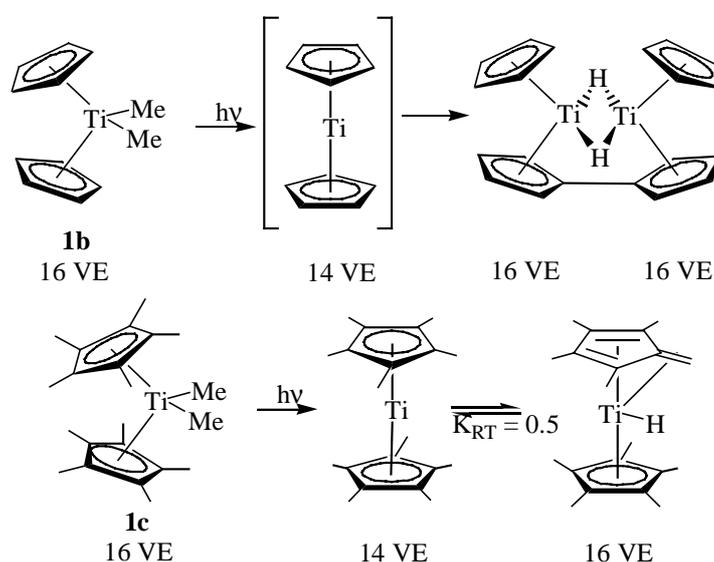


Das zuvor entwickelte Hydroaminierungsverfahren für Alkine erfordert Temperaturen über 80°C , da die (Re)-Generierung des Imidokomplexes thermisch erfolgt. Bei diesen hohen Temperaturen ist jedoch das Gleichgewicht für die Vierringbildung im Falle der Alkene vollständig auf die Seite der Edukte verschoben. Es wurde daher im Folgenden versucht, die Bildung des Imidokomplexes bei tieferen Temperaturen zu erreichen.

4.2. Photoinduzierte Hydroaminierung an Alkinen

Die normalerweise thermisch aktivierte Eliminierung eines Aminliganden bzw. Alkyliganden aus den Bisamiden **15** bzw. **53** oder dem Präkatalysator **1** könnte auch photolytisch bei tieferer Temperatur erfolgen (Schema 62). Für Bisalkyl-Komplexe des Typs **1b** und **1c** ist die Photodealkylierung literaturbekannt. Sie zeigt in Abhängigkeit vom Liganden unterschiedliche Reaktionsverläufe (Schema 68).^[63]

Schema 68: Photodealkylierung von Cp_2TiMe_2 bzw. $Cp^*_2TiMe_2$.



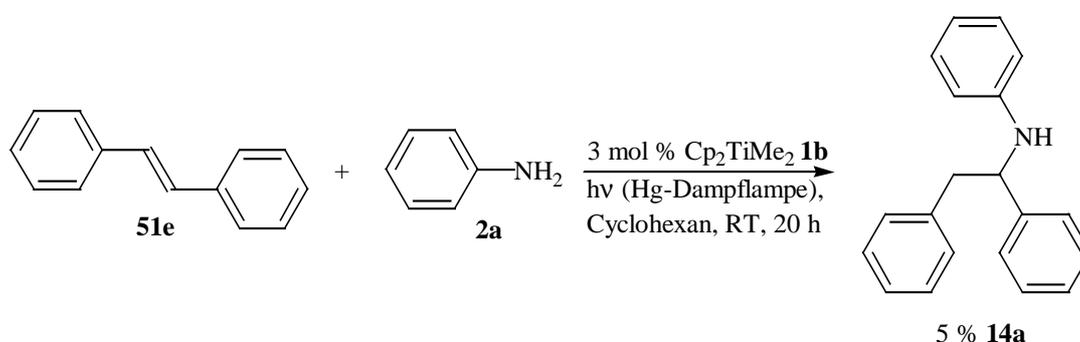
Bestrahlung von Cp_2TiMe_2 **1b** oder $Cp^*_2TiMe_2$ **1c** führt in beiden Fällen zunächst zur Ausbildung der 14-Valenzelektronen-Spezies unter Verringerung der Koordinationszahl. Im Falle der Titanocen-Spezies wird diese Verbindung durch Dimerisierung unter Hydridwanderung stabilisiert, wohingegen die Pentamethylspezies im Gleichgewicht mit dem durch Hydridshift gebildeten 16-Valenzelektronen-Analogon steht.

Es sollte nun überprüft werden, ob einerseits die aus dem Präkatalysator unter photolytischen Bedingungen generierte 14-Valenzelektronen-Spezies von anwesendem Amin abgefangen wird und andererseits eine Photodeaminierung der im Katalysezyklus (vgl. Schema 62) auftretenden bzw. daraus herausführenden Bisamide **15** und **53** (bei Alkinen **15** und **6**, vgl. Schema 22) eintritt (Schema 69).

4.3. Versuche zur photoinduzierten Hydroaminierung an Alkenen

Zunächst wurde trans-Stilben **51e** als Modellverbindung für aktivierte Alkene mit Anilin **2a** und 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** versetzt und in Cyclohexan bei RT mit einer Hg-Dampflampe für 20 h bestrahlt (Schema 71). Es wurde ein breiter Wellenlängenbereich inklusive UV gewählt, um möglichst viele photochemisch induzierbare Prozesse zu aktivieren.

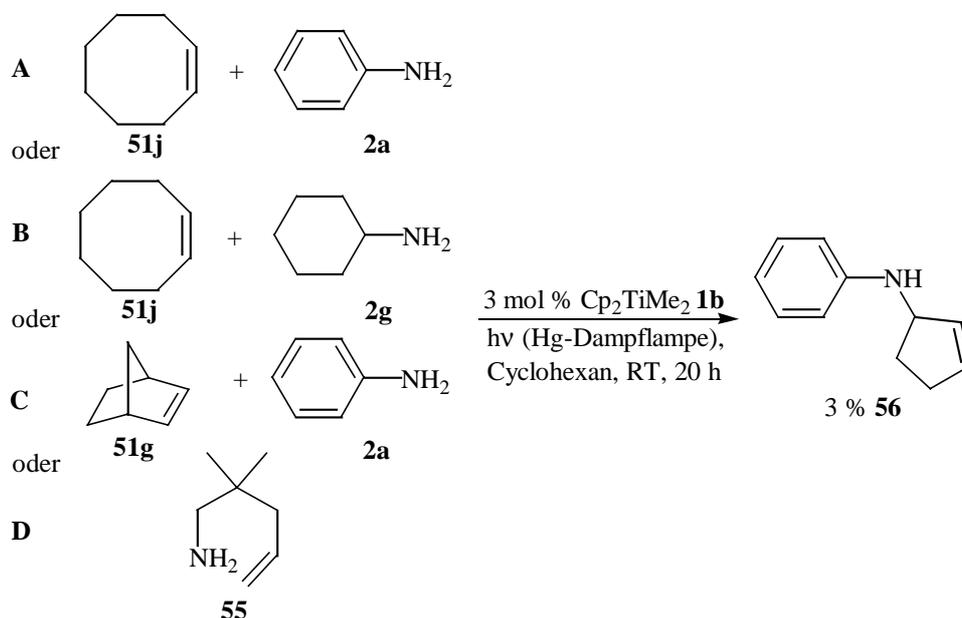
Schema 71: Versuche zur photochemisch induzierten Hydroaminierung von trans-Stilben.



Tatsächlich werden hierbei 5 % des Hydroaminierungsproduktes erhalten. Kontrollreaktionen ohne die Gegenwart des Katalysators zeigten jedoch, daß diese Umsetzung in Übereinstimmung mit Literaturstelle [64], auch ohne die Anwesenheit von Cp₂TiMe₂, vermutlich über einen radikalischen Mechanismus erfolgt. Aufgrund dieser Sonderstellung wurde trans-Stilben im Folgenden in photochemischen Reaktionen nicht weiter als Modellsystem verwendet.

Unter analogen Reaktionsbedingungen wurden die Systeme **A:** Cycloocten **51j** / Anilin **2a**, **B:** Cycloocten **51j** / Cyclohexylamin **2g**, **C:** Norbornen **51g** / Anilin **2a**, sowie **D:** 2,2-Dimethylpent-4-enylamin **55** untersucht (Schema 72).

Schema 72: Versuche zur photochemisch induzierten Hydroaminierung von Alkenen an verschiedenen Systemen.

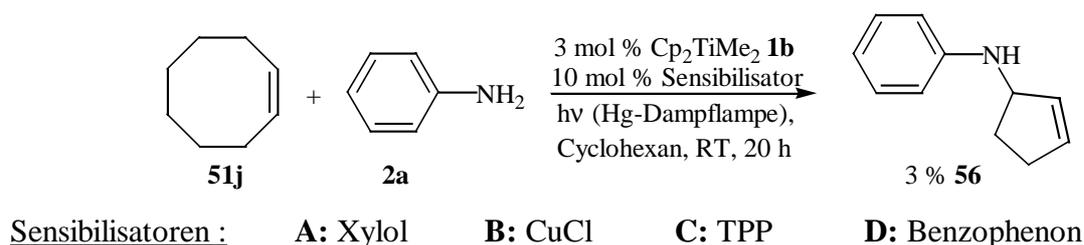


Bei allen in Schema 72 angegebenen Reaktionen entsteht zu 3 % das N-(Cyclopent-2-en)-anilin **56**. Wie bereits erwähnt wurde, findet in der Hydroaminierungssequenz höchstwahrscheinlich der Austausch eines Cyclopentadienyl-Liganden gegen einen Amin-Liganden statt.^[22b] Entweder wird das freigewordene Cyclopentadien oder ein Cyclopentadienyl-Ligand unter den Bestrahlungsbedingungen durch Anilin angegriffen. Ein weiteres Hydroaminierungsprodukt wurde nicht erhalten.

Aufgrund der tiefen Färbung der aktiven Katalysatorspezies ist zu erwarten, daß eine photochemische Anregung bei relativ großen Wellenlängen erfolgt. Um einen anderen Wellenlängenbereich zu erreichen, wurden zunächst verschiedene Sensibilisatoren dem Modellsystem Cycloocten **51j** / Anilin **2a** zugefügt und wie bei den zuvor beschriebenen Versuchen bestrahlt (Schema 73).

Als Sensibilisatoren wurden Xylol, CuCl, TPP und Benzophenon verwendet.

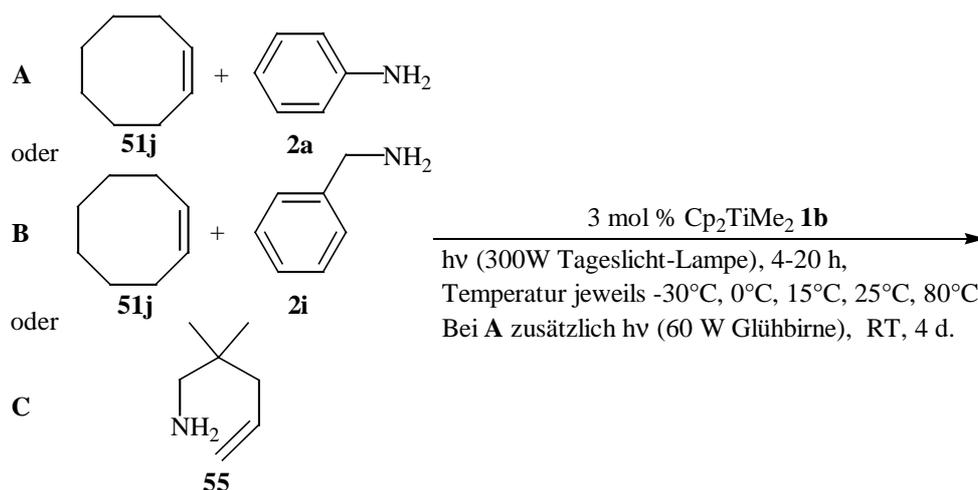
Schema 73: Versuche zur photochemisch induzierten Hydroaminierung unter Zusatz von Sensibilisatoren.



Bei Verwendung von Benzophenon als Sensibilisator erhält man erwartungsgemäß das korrespondierende Imin als Produkt, wobei durch das freiwerdende Wasser der Katalysator hydrolysiert wird. In allen Fällen wird erneut das N-(Cyclopent-2-en)-anilin **56** zu 3 % isoliert. Ein anderes Hydroaminierungsprodukt konnte nicht detektiert werden.

Alle folgenden Bestrahlungsversuche wurden nun mit einer 300 W Tageslichtlampe, bzw. einer handelsüblichen 60 W Glühlampe analog den Bestrahlungsversuchen an Alkinen (Kapitel 4.2.) vorgenommen. Die Bestrahlungen wurden jeweils bei -30°C , 0°C , 15°C , 25°C und 80°C durchgeführt. Als Modellsysteme dienen **A**: Cycloocten **51j** / Anilin **2a**, **B**: Cycloocten **51j** / Benzylamin **2i**, sowie **C**: 2,2-Dimethylpent-4-enylamin **55** (Schema 74).

Schema 74: Versuche zur photochemisch induzierten Hydroaminierung mit einer Tageslichtlampe.



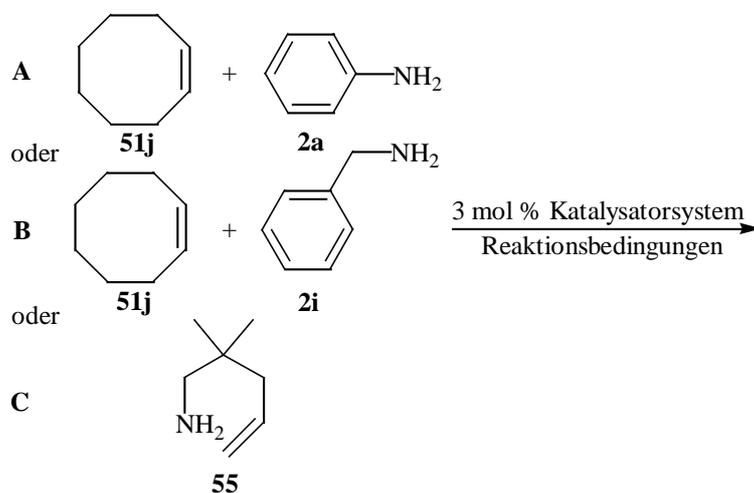
Bei den Bestrahlungen bei $T = 80^{\circ}\text{C}$ bildete sich erneut zu 3 % das N-(Cyclopent-2-en)-anilin **56**, ansonsten konnte kein Produkt detektiert werden.

Außer mit Dimethyltitanocen wurden im Folgenden noch Versuche zur photoinduzierten Hydroaminierung mit anderen Katalysatorsystemen durchgeführt, da in Abhängigkeit vom jeweiligen Liganden unterschiedliches Verhalten der Komplexe unter photochemischen Bedingungen zu erwarten ist. Insbesondere Komplexe die unterschiedliche Cyclopentadienyl-Derivate als Liganden tragen sind hier von Interesse, da die Stabilisierung ihrer Photolyseprodukte und somit ihr Verhalten gegenüber Aminen ligandenabhängig ist, wie aus der gut untersuchten Photodealkylierung solcher Komplexe bekannt ist (vgl. Schema 68).^[63] Exemplarisch wurde der Mono-cyclopentadienyl-Komplex **1f**, der Mono-(pentamethylcyclopentadienyl)-Komplex **1k**, der Bis-pentamethylcyclopentadienyl-Komplex **1c** und der Bis-(*tert*-butylcyclopentadienyl)-Komplex **1d** untersucht. Weiterhin wurde der

verbrückte Halbsandwich-Komplex **1l** eingesetzt. Für Komplexe dieses Typs ist die Photolabilität der Si-N-Bindung literaturbekannt.^[65] Aus analogen Überlegungen kam der ebenfalls Si-N-Bindungen enthaltende Komplex **1p** zum Einsatz. Schließlich ist das Verhalten des tiefroten Salen-Komplexes **1m** aufgrund seiner chromophoren Eigenschaften untersucht worden.

Als Modellsysteme dienten wieder **A: Cycloocten 51j / Anilin 2a**, **B: Cycloocten 51j / Benzylamin 2i**, sowie **C: 2,2-Dimethylpent-4-enylamin 55** (Schema 75).

Schema 75: Versuche zur photochemisch induzierten Hydroaminierung unter Verwendung verschiedener Präkatalysatoren.



Edukte	Reaktionsbedingungen	Katalysator-Systeme
A	hv (300 W Tageslicht-Lampe), 4-20 h Temperatur: jeweils -30°C, 0°C, 15°C, 25°C, 80°C	1c, 1d, 1f, 1k, 1l, 1m, 1p
B	hv (300 W Tageslicht-Lampe), 4-20 h Temperatur: jeweils 15°C, 25°C, 80°C	1c, 1d
C	hv (300W Tageslicht-Lampe), 4-20 h Temperatur: jeweils 15°C, 25°C, 80°C	1c, 1d, 1f, 1l, 1p

Ein Hydroaminierungsprodukt wurde nicht erhalten, aber ligandenabhängiges Verhalten der Komplexe konnte dennoch beobachtet werden. Wie bereits beschrieben wurde, tritt bei der Ausbildung der aktiven Katalysatorspezies im allgemeinen eine Farbvertiefung nach schwarzbraun ein. Bei photochemischen Reaktionen mit dem orangen Dimethyltitanocen **1b** und Anilin **2a**, wird diese ab 15°C erhalten (siehe Kapitel 4.2). Weder mit dem gelben Bis-pentamethylcyclopentadienyl-Komplex **1c**, noch mit dem hellbraunen Bis-*tert*-butylcyclopentadienyl-Komplex **1d** läßt sich beim Einsatz von Anilin **2a** eine

Farbveränderung im untersuchten Temperaturbereich bis 80°C beobachten. Mit den nucleophileren Aminen **2i** und **55** tritt die Farbvertiefung in beiden Fällen schon bei 15°C ein. Unter Verwendung des orangen Komplexes **1l** wird bereits bei Zugabe des Amins die gewünschte Farbänderung erhalten. Der Mono-pentamethylcyclopentadienyl-Komplex **1k** zeigt zum Dimethyltitanocen **1b** analoges Verhalten und mit dem tiefrote Salen-Komplex **1m** tritt unter Bestrahlung ab 15°C ebenfalls eine Farbvertiefung zu schwarz ein. Die beiden weiteren untersuchten Komplexe **1f** und **1p** haben bereits die schwarze Färbung, eine Veränderung unter den photochemischen Bedingungen ist nicht zu beobachten.

Trotz der tieferen Temperatur konnte die Hydroaminierung von Alkenen unter photochemischen Bedingungen nicht erreicht werden.

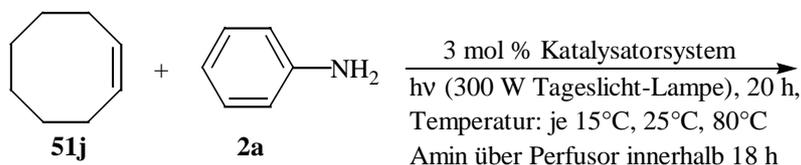
4.4. Hydroaminierungsversuche bei geringer stationärer Aminkonzentration

Die thermische Hydroaminierung von Alkinen verläuft erst ab 80°C mit befriedigender Geschwindigkeit. Diese Tatsache läßt sich auf das Gleichgewicht zwischen Imidokomplex **3** und Bisamid **15** zurückführen, welches bei tiefen Temperaturen auf die Seite des Bisamids verschoben ist. Um die [2+2]-Cycloaddition des Imidokomplexes **3** mit einem Alken **51** gegenüber der konkurrierenden Gleichgewichtsreaktion zum Bisamid **15** zu bevorzugen, sollte die stationäre Aminkonzentration möglichst gering, die stationäre Alken-Konzentration möglichst hoch gehalten werden. Allerdings konnte F. Pohlki für die Hydroaminierung von Alkinen anhand kinetischer Untersuchungen zeigen, daß die Protonierung des aus der [2+2]-Cycloaddition hervorgehenden Azatitanacyclobutens durch das Amin langsamer verläuft, als dessen Rückreaktion zum Imidokomplex und die Geschwindigkeit der Hydroaminierung von Alkinen bei geringen Aminkonzentrationen verringert ist.^[22] Im Fall von Alkinen liegt das Gleichgewicht der [2+2]-Cycloaddition jedoch weit auf der Seite des Vierrings (vgl. Schema 67), die stationäre Konzentration des Imidokomplexes **3** sollte dementsprechend minimal sein. Im Falle von Alkenen liegt das Gleichgewicht der [2+2]-Cycloaddition bei Raumtemperatur jedoch weit auf der Seite der Edukte, wodurch der Lage des durch die Konstante K_1 beschriebenen Gleichgewichtes große Bedeutung zukommt.

Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens bei geringen Aminkonzentrationen wurde das Amin unter den Bedingungen der Bestrahlung langsam über einen Perfusor zugetropft. Die Reaktionen wurden am Modell Cycloocten **51j** / Anilin **2a** mit den Katalysatorsystemen **1b**,

1f und **1p** durchgeführt. Es wurden jeweils 3 mol % Präkatalysator eingesetzt und für 20 h mit einer 300 W Tageslichtlampe bestrahlt. Die Aminaddition erfolgte dabei innerhalb von 18 h. Die Versuche erfolgten jeweils bei 15°C, 25°C und 80°C (Schema 76).

Schema 76: *Versuche zur Hydroaminierung bei geringer stationärer Aminkonzentration.*



Katalysatoren: **1b, 1f, 1p**

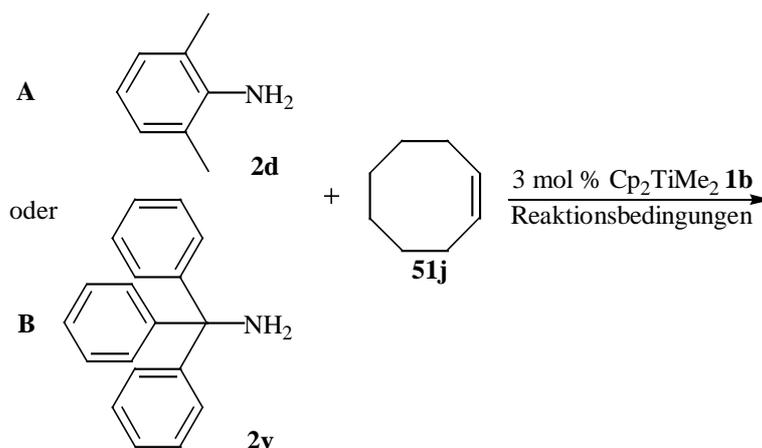
Das gewünschte Hydroaminierungsprodukt konnte nicht detektiert werden.

4.5. Einsatz sterisch anspruchsvoller Amine

Ein Problem der homogenen Katalyse mit Metallimidokomplexen liegt in ihrer Dimerisierungstendenz, wodurch inaktive Spezies entstehen (vgl. Schema 62). Diese Dimerisierung ist im Vergleich zu Zirkonium-Imidokomplexen bei den analogen Titanspezies weniger bevorzugt und reversibel, könnte aber bei der Hydroaminierung von Alkenen gegenüber der gewünschten [2+2]-Cycloaddition in den Vordergrund treten, da das Gleichgewicht letzterer Reaktion auf der Seite des Imidokomplexes **3** liegt (vgl. Schema 67 und Kap. 4.4). Zur Verringerung dieses Problems wurden sterisch anspruchsvolle Amine eingesetzt, wodurch die Dimerisierung des Imidokomplexes **3** zum Komplex **8** erschwert bzw. verhindert werden sollte.

Hierzu wurde Cycloocten **51j** mit 2,6-Dimethylanilin **2d** bzw. Tritylamin **2v** unter Zusatz von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** bei 110°C über 10 Tage auf 110°C erhitzt. Weiterhin wurden Versuche unter photolytischen Bedingungen mit 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** durchgeführt. Hierbei wurde die Temperatur innerhalb von 4h von 15°C auf 60°C erhöht (Schema 77).

Schema 77: Einsatz sterisch anspruchsvoller Amine.



Reaktionsbedingungen: **a:** 110°C, 10 d

b: hv (300 W Tageslicht-Lampe), 4 h, T = 15-60°C

Erneut konnte kein Hydroaminierungsprodukt isoliert werden.

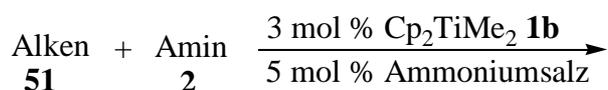
4.6. Ammoniumsalze nichtnucleophiler Anionen als protische Additive

Ein weiterer Grund für das bisherige Fehlschlagen der Übertragung der Hydroaminierung von Alkinen auf die Alkene könnte in der Protonierung des Metallacyclobutans durch überschüssiges Amin bei tiefen Temperaturen liegen. Die Protonierung von Azametallacyclobutenen ist problemlos möglich, bei tiefen Temperaturen erfolgt sie jedoch auch hier langsam. Über die analoge Protonierung von Azametallacyclobutenen ist hingegen bislang nicht berichtet worden.

Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, wurde dem Reaktionsgemisch Ammoniumhexafluorphosphat bzw. Ammoniumtetrafluorborat zugesetzt, wodurch die Protonierung erleichtert werden sollte. Die Wahl der Ammoniumsalze erfolgte aufgrund ihrer nichtnucleophilen Anionen.

Die Versuche wurden sowohl thermisch und im Falle des Ammoniumtetrafluorborats auch photochemisch (300 W Tageslichtlampe) durchgeführt. Als Modellalkene dienten erneut *trans*-Stilben **51e** und Cycloocten **51j**, welche mit Anilin **2a** und Cycloocten zusätzlich mit Benzhydrylamin **2m** bzw. Cyclohexylamin **2g** umgesetzt werden sollten. Desweiteren ist die Hydroaminierung von 2,2-Dimethylpent-4-enylamin **55** unter den angegebenen Bedingungen versucht worden. Es erfolgte jeweils eine thermische Kontrollreaktion mit 1-Phenyl-1-propin **4b**, Anilin **2a** und dem entsprechenden Ammoniumsalz (Schema 78).

Schema 78: *Hydroaminierungsversuche unter Zusatz von Ammoniumsalzen nicht-nucleophiler Anionen.*



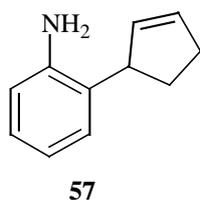
Alken	Amin	Additiv	Bedingungen
<i>trans</i> -Stilben 51e	Anilin 2a	NH ₄ PF ₆	110°C, 4 d
Cycloocten 51j	Anilin 2a	NH ₄ PF ₆	110°C, 6 d
	Cyclohexylamin 2g		110°C, 6 d
	Benzhydrylamin 2m		110°C, 6 d
Cycloocten 51j	Anilin 2a	NH ₄ BF ₄	110°C, 5 d
			hv, -30°C, 20 h
			hv, 15°C, 20 h
			hv, 25°C, 20 h
			hv, 80°C, 4 h
	-----	NH ₄ PF ₆	110°C, 8 d

Kontrollreaktion 1: 1-Phenyl-1-propin **4b**, Anilin **2a**, 3 mol % Cp₂TiMe₂ **1b**,
5 mol % NH₄PF₆, 110°C, 3 d.

Kontrollreaktion 2: 1-Phenyl-1-propin **4b**, Anilin **2a**, 3 mol % Cp₂TiMe₂ **1b**,
5 mol % NH₄BF₄, 110°C, 3 d.

Bei der Kontrollreaktion 1 wird die Zersetzung des Katalysators beobachtet, bei Kontrollreaktion 2 konnten nur 5 % des korrespondierenden Ketons isoliert werden. Bei den an Alkenen durchgeführten Reaktionen wird die Katalysatorzersetzung bei Zusatz von Ammoniumhexafluorophosphat ab RT beobachtet, Hydroaminierungsprodukte konnten nicht detektiert werden. Bei allen mit Ammoniumhexafluorophosphat durchgeführten Reaktionen (inklusive Kontrollreaktion 1) konnte das ortho-Friedel-Crafts-Produkt aus Anilin und Cyclopentadien, 2-Cyclopent-2-enylphenylamin **57** zu 6 % isoliert werden (Abbildung 10). Bei Verwendung von Ammoniumtetrafluoroborat wurde dieses Produkt nicht beobachtet.

Abbildung 10: *Friedel-Crafts-Produkt aus Cyclopentadien.*

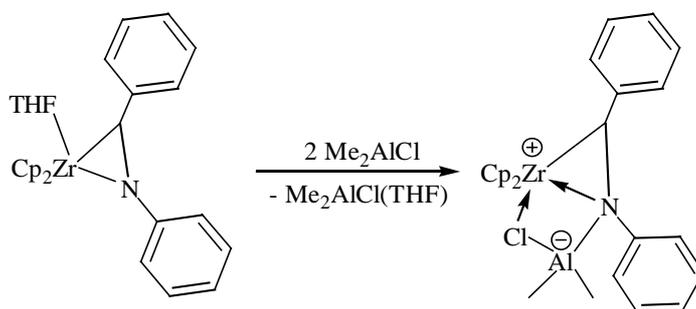


Eventuell wird der mit dem Azatitanacyclobutan **51** im Gleichgewicht stehende Imidokomplex **3** wesentlich schneller protoniert als der Vierring selbst, woraufhin aufgrund des Aminüberschusses das Bisamid **15** bzw. seine protonierte Form entstehen sollte (vgl. Schema 62). Die Zersetzung des Katalysators tritt vermutlich aufgrund der Protonierung der Cp-Liganden ein. Weshalb jedoch ausschließlich bei Verwendung von Ammoniumhexafluorophosphat das Friedel-Crafts-Produkt **57** gebildet wird, konnte nicht geklärt werden.

4.7. Aluminium-Lewisäuren als Additive

Eine weitere Möglichkeit, die Öffnung des Azametallacyclobutans zu erleichtern liegt in der Schwächung der Ti-N-Bindung durch harte Aluminium(III)-Lewisäuren. Literaturbekannt ist die Öffnung eines Azazirkonacyclopropans durch Dimethylaluminiumchlorid (Schema 79).^[66]

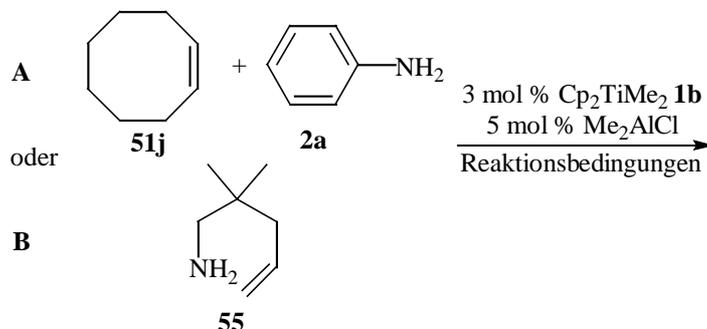
Schema 79: *Öffnung eines Azazirkonacyclopropans durch Dimethylaluminiumchlorid.*^[66]



Diesen Ergebnissen folgend, wurde Dimethylaluminiumchlorid als Additiv verwendet um die Protonierung des Azatitanacyclobutans **52** durch das Amin **2** zu erleichtern. Untersucht wurden die Modellsysteme **A**: Cycloocten **51j** / Anilin **2a** und **B**: 2,2-Dimethylpent-4-enylamin **55** (Schema 80). Daß die Dimethyltitanocen-katalysierte

Hydroaminierungsreaktionen an Alkenen unter Anwesenheit von Al(III)-Spezies prinzipiell möglich ist, wurde bereits in Kapitel 3.1. erörtert.

Schema 80: Versuche zur Hydroaminierung von Alkenen unter Zusatz von Me_2AlCl .



Reaktionsbedingungen:

a:	110°C, 3 d	b:	hv, -30°C, 5 h
c:	hv, 15°C, 20 h	d:	hv, 25°C, 20 h
e:	hv, 80°C, 5 h		

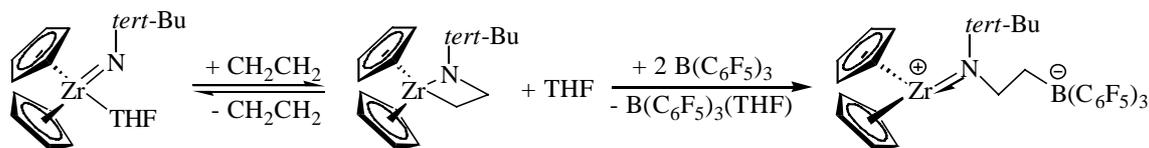
Eine Hydroaminierung der Alkene konnte nicht erreicht werden. Als einziges Produkt wurde bei Bestrahlung bei 80°C erneut das N-(Cyclopent-2-en)-anilin **55** zu 3 % erhalten.

Auch durch Zusatz von Dimethylaluminiumchlorid konnte die Hydroaminierung an Alkenen nicht erreicht werden. Ähnlich wie bei den Protonierungsversuchen mit Ammoniumsalzen findet der Angriff der Lewisäure vermutlich am Imidokomplex **3** statt, woraufhin das Bisamid **15** ausgebildet werden könnte (vgl. Schema 62).

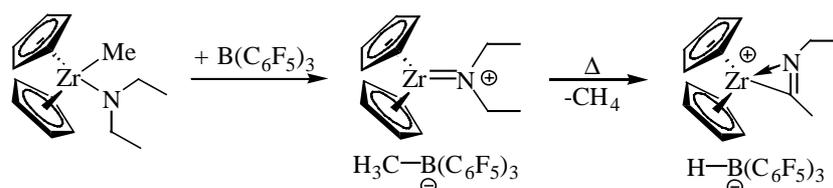
4.8. Bor-Lewisäuren als Additive

Norton et. al. zeigten kürzlich die Öffnung eines Azazirkonacyclobutans durch die Lewisäure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mittels der Schwächung der M-C-Bindung (Schema 81).^[66] Einer Veröffentlichung von Erker et. al. zufolge, ermöglicht die gleiche Lewisäure die Generierung von Zirkoniumimidiumkomplexen aus einer vierfach koordinierten Vorstufe (Schema 82). Außer der Alkylabstraktion sind auch Beispiele für die analoge Abstraktion von Amin-Liganden bekannt.^[67]

Schema 81: $B(C_6F_5)_3$ -induzierte Öffnung eines Azazirkonacyclobutans.^[66]



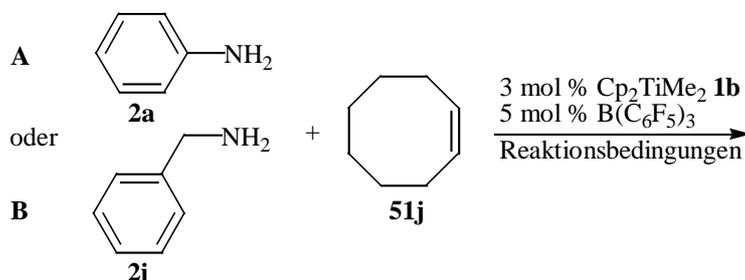
Schema 82: $B(C_6F_5)_3$ -induzierte Methan-Eliminierung.^[67]



Beide Sachverhalte sollten den angestrebten Katalysezyklus in die gewünschte Richtung verschieben. Einerseits könnte die Lewisäure das Gleichgewicht zwischen Imidokomplex **3** und Bisamid **15** zugunsten des Imidokomplexes verschieben, andererseits sollte ein aus der [2+2]-Cycloaddition des Imidokomplexes mit einem Alken gebildetes Azatitanacyclobutan **52** in der gewünschten Weise durch Bruch der M-C-Bindung geöffnet werden (vgl. Schema 62).

Im Folgenden wurden nun Hydroaminierungsversuche unter Zusatz von $B(C_6F_5)_3$ durchgeführt. Es wurden die Modellsysteme **A**: Cycloocten **51j** / Anilin **2a** und **B**: Cycloocten **51j** / Benzylamin **2i** unter den angegebenen Bedingungen untersucht. Zudem wurde eine Kontrollreaktion mit 1-Phenyl-1-propin **4b** und Anilin **2a** durchgeführt (Schema 83).

Schema 83: Versuche zur Hydroaminierung unter Zusatz von $B(C_6F_5)_3$.



Reaktionsbedingungen: **a:** RT, 3 d **b:** hv, 15°C, 3 d **c:** hv, 25°C, 20 h
 d: hv, 80°C, 4 h
 nur bei **A**: **e:** 110°C, 20 h **f:** hv, -70°C, 4 h

Kontrollreaktion: 1-Phenyl-1-propin **4b**, Anilin **2a**, 3 mol % Cp_2TiMe_2 **1b**, 5 mol % $B(C_6F_5)_3$, 110°C, 3 d.

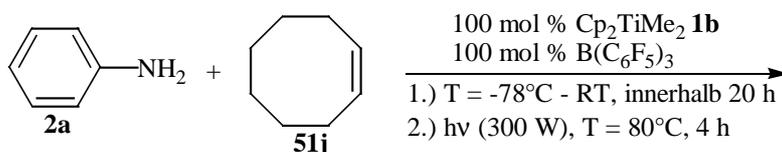
Beim Zufügen der Bor-Lewisäure zum Dimethyltitanocen-enthaltenden Gemisch wurde unter Gasentwicklung die Zersetzung des Präkatalysators beobachtet. Hierbei findet die literaturbekannte Alkylabstraktion durch $B(C_6F_5)_3$ statt, wobei eine instabile kationische Titanspezies des Ziegler-Natta-Typs resultiert.^[66] Daher wurde bei den aufgeführten Versuchen zunächst die Katalysatorvorstufe unter Anwesenheit des Alkens und des Amins auf 110°C erhitzt, bis die für die Ausbildung der aktiven Katalysatorspezies typische Schwarzfärbung eintrat. Die Zugabe der Bor-Lewisäure erfolgte danach bei den unter den Reaktionsbedingungen angegebenen Temperaturen.

Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 110°C , bzw. 80°C unter Bestrahlung erfolgte ebenfalls Zersetzung des Katalysators, wie auch bei der thermischen Kontrollreaktion. Bei tieferen Temperaturen ließen sich keine Zersetzungserscheinungen beobachten.

Wie zuvor wurde bei Bestrahlung bei 80°C zu 3% N-(Cyclopent-2-en)-anilin **55** isoliert. Ansonsten konnten keine Produkte detektiert werden.

Um auszuschließen, daß die Bor-Lewisäure aufgrund des hohen Aminüberschusses nicht die gewünschte Reaktivität zeigt, wurde das System **A** mit einer stöchiometrischen Menge Dimethyltitanocen **1b** erhitzt und im Folgenden bei $T = -78^\circ\text{C}$ mit der stöchiometrischen Menge $B(C_6F_5)_3$ versetzt. Weder beim langsamen Erwärmen auf RT, noch beim anschließenden Bestrahlen bei $T = 80^\circ\text{C}$ konnte die zuvor beschriebene Zersetzung beobachtet werden (Schema 84). Ein Hydroaminierungsprodukt ist allerdings ebenfalls nicht gebildet worden.

Schema 84: Versuche zur stöchiometrischen Hydroaminierung unter Zusatz von $B(C_6F_5)_3$.

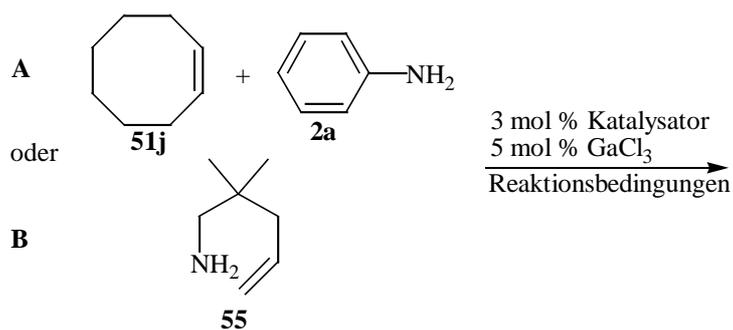


4.9. Versuche zur Aktivierung des Alkens durch weiche Lewissäuren

Alle bisherigen Versuche zur Hydroaminierung von Alkenen beruhen auf der Annahme, daß sich intermediär das gewünschte Azatitanacyclobutan **52** bildet. Die [2+2]-Cycloaddition eines Titanimidokomplexes **3** mit Alkinen gegenüber der analogen Reaktion mit Alkenen ist nicht nur sterisch bevorzugt. Alkine lassen sich wesentlich leichter nucleophil angreifen als Alkene. Formuliert man die Cycloaddition als schrittweisen Prozeß, wie es bei metallvermittelten Cycloadditionen im allgemeinen der Fall ist, so könnte die initiale Bindungsbildung durch einen nucleophilen Angriff des Imido-Stickstoffatoms stattfinden. Ein solcher Angriff sollte an Alkinen relativ problemlos erfolgen, ist bei Alkenen aber durch die hohe Elektronendichte der Doppelbindung stark gehindert. Um diese Hinderung zu verringern, sollte das Alken im Folgenden durch weiche Lewissäuren die bevorzugt am π -System des Alkens koordinieren zur Cycloaddition aktiviert werden.

Um das Alken zur Addition zu aktivieren, wurde zunächst Galliumtrichlorid als Additiv zugesetzt. Als Katalysator fungierte Dimethyltitanocen **1b** bzw. der verbrückte Halbsandwich-Komplex **1l**. Die Reaktionen wurden sowohl thermisch bei 110°C, als auch photochemisch bei 15°C und 25°C durchgeführt. Als Modellsysteme dienten erneut **A**: Cycloocten **51j** / Anilin **2a** sowie **B**: 2,2-Dimethylpent-4-enylamin **55** (Schema 85).

Schema 85: Galliumtrichlorid als Alken-aktivierendes Additiv.



Katalysatoren: **1b, 1l**

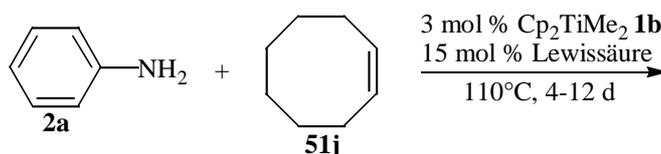
Reaktionsbedingungen: **a:** 110°C, 3 d **b:** hv, 15°C, 20 h **c:** hv, 25°C, 20 h

Nachdem hierbei kein Produkt isoliert werden konnte, wurde im Folgenden die Additiv-Konzentration auf 15 mol % erhöht, wobei verschiedene weiche Akzeptoren des Galliums und Indiums verwendet wurden (Schema 86). Besonderes Interesse galt hierbei der abnehmenden Akzeptorstärke gegenüber weichen Donoren (z.B. Alkenen) in der Reihenfolge

$\text{MI}_3 > \text{MBr}_3 > \text{MCl}_3$, die sich gegenüber harten Donoren (z.B. Aminen) umkehrt. Die Trimethyl-Derivate zeigen sowohl gegenüber harten als auch weichen Donoren eine geringere Akzeptorstärke als die Trihalogenide.^[68] Schließlich wurde noch Indiumtriflat, welches für seine hervorragende katalytische Aktivität bei der Friedel-Crafts-Alkenylierung von Aromaten mit Alkinen bekannt ist, eingesetzt.^[69]

Alle eingesetzten Lewissäuren bilden mit primären Aminen neutrale 1:1 Addukte, weshalb sie unter den Reaktionsbedingungen in der Form $[\text{MX}_3 \cdot \text{NH}_2\text{R}]$ vorliegen.^[70] Versuche die Lewissäure mit dem Alken vorzulegen, führten im Fall von Galliumhalogeniden innerhalb kurzer Zeit zu Produktgemischen dimerisierter Alkene, weshalb in allen aufgeführten Versuchen die Lewissäure als letzte Komponente zugefügt wurde.

Schema 86: *Weiche Akzeptoren als Alken-aktivierende Additive.*



Lewissäuren : GaCl_3 , GaBr_3 , GaI_3 , GaMe_3 ^[a], $\text{GaMe}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ^[b], $\text{In}(\text{OTf})_3$

[a] Die Darstellung erfolgte nach einer Literaturvorschrift aus GaCl_3 und 1.5 eq. ZnMe_2 in Toluol.^[70]

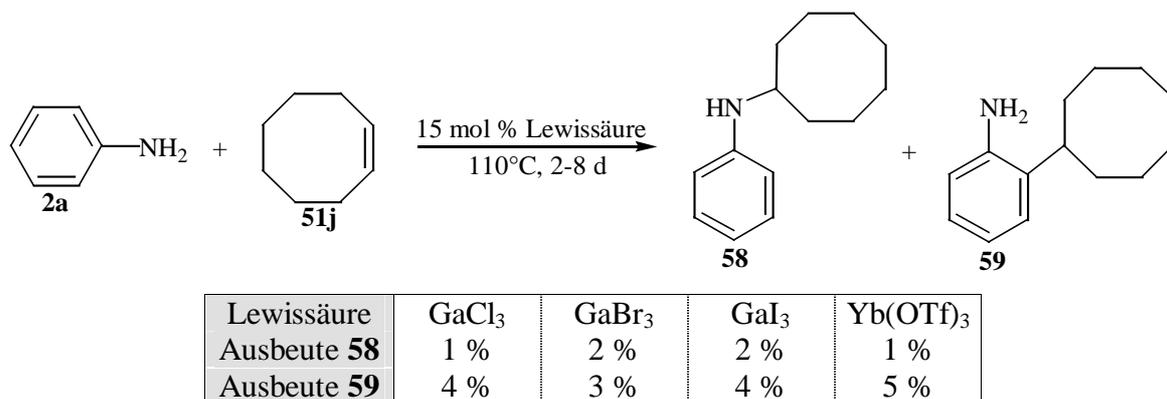
[b] Die Darstellung erfolgte nach einer Literaturvorschrift aus GaCl_3 und 3 eq. MeLi in Et_2O .^[70]

Auch bei den zuvor dargestellten Reaktionen wurde kein Hydroaminierungsprodukt erhalten. Allerdings wurde beim Einsatz von 15% der Galliumtrihalogenide jeweils 6% des Friedel-Crafts-Produktes aus Anilin und Cyclopentadien, 2-Cyclopent-2-enylphenylamin **57** isoliert. Dieses Produkt wurde bei den Reaktionen mit den schwächeren Akzeptoren Trimethylgallium bzw. Indiumtriflat nicht gebildet. Eventuell aktivieren Galliumhalogenide die Cyclopentadienylliganden am Titankatalysator für einen Angriff des Amins.

4.10. Lewisäure-katalysierte Hydroaminierung von Alkenen ohne Titan-Katalysator

Inspiziert von der Bildung des Friedel-Crafts-Produktes **57** bei Verwendung von 15 mol % eines Galliumhalogenides (Kapitel 4.9.), wurden nun Versuche ohne Titan-Katalysatoren durchgeführt. Das Alken sollte durch weiche Lewisäuren über einen π -Komplex aktiviert werden, damit es nachfolgend durch das Amin nucleophil angegriffen werden kann. Als Modellsystem diente erneut Cycloocten **51j** / Anilin **2a**. Es wurden 15 mol % der jeweiligen Lewisäure eingesetzt. Außer den bereits in Kapitel 4.9. verwendeten Lewisäuren kamen noch einige weitere weiche Akzeptoren zum Einsatz (Schema 87).

Schema 87: Hydroaminierung von Cycloocten mit Anilin in Gegenwart von Lewisäuren.



Inaktiv : Ga(NHPh)₃^[a], GaMe₃^[b], GaMe₃·OEt₂^[c], Ga(acac)₃, In(OTf)₃, Sc(OTf)₃, BH₃·NHMe₂

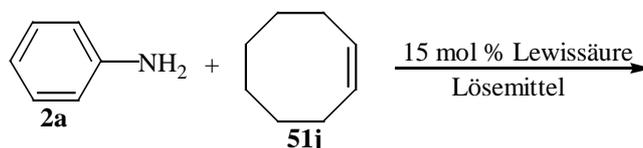
[a] Die Darstellung erfolgte nach einer Literaturvorschrift aus GaCl₃ und 1.5 eq. ZnMe₂ in Toluol.^[70] [b] Die Darstellung erfolgte nach einer Literaturvorschrift aus GaCl₃ und 3 eq. MeLi in Et₂O.^[70] [c] Die Darstellung erfolgte nach einer Literaturvorschrift aus GaCl₃ und 3 eq. LiNHPPh.^[70]

Tatsächlich konnte bei Verwendung der Galliumtrihalogenide bzw. Ytterbiumtriflat neben dem Friedel-Crafts-Produkt **59**, von dem nur das gezeigte ortho-Isomer gebildet wurde, auch das gewünschte Hydroaminierungsprodukt **58** in geringer Ausbeute isoliert werden. Die angeführten Ausbeuten waren in den meisten Fällen bereits nach 2 d erreicht, weiteres Erhitzen bis zu 8 d führte nicht zu einer Ausbeutesteigerung. Die schwächeren Akzeptoren führten nicht zu Reaktionsprodukten.

Alle Reaktionsmischungen lagen als Suspensionen vor. Die besten Ergebnisse für eine nucleophile Addition mit Aminen sollten jedoch in homogenen Reaktionsmischungen unter Verwendung aprotischer polarer Solventien erhalten werden. Im Folgenden wurden einige

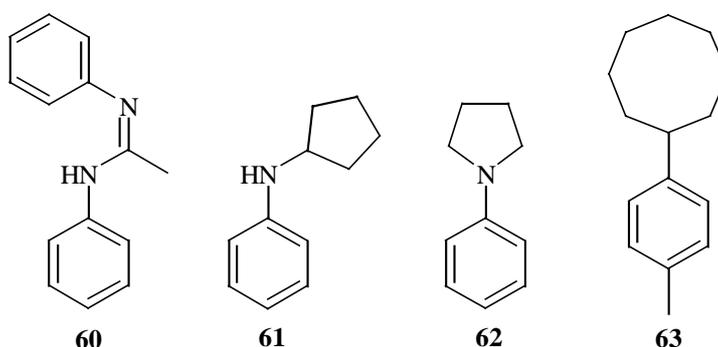
Standardlösemittel auf ihre Tauglichkeit als Reaktionsmedium untersucht. Es wurden polare protische und aprotische Solventien sowie Toluol eingesetzt (Schema 88).

Schema 88: Verwendung unterschiedlicher Lösemittel für die Hydroaminierung mit Lewisäuren.



Lösemittel	Lewisäure	T, t	Ausbeute 58	Ausbeute 59	weitere Produkte
MeCN	GaCl ₃	110°C, 20 h	----	----	14 % 60
	GaI ₃	110°C, 4 d	----	----	10 % 60
	Ga(NHPh) ₃	110°C, 5 d	----	----	----
	In(OTf) ₃	110°C, 4 d	----	----	55 % 60
Cyclopentanol	GaCl ₃	110°C, 3 d	----	----	6 % 61
	GaBr ₃	110°C, 3 d	----	----	17 % 61
	GaI ₃	110°C, 3 d	----	----	9 % 61
THF	GaCl ₃	110°C, 20 h	----	----	20 % 62
Toluol	GaCl ₃	110°C, 3 d	2 %	3 %	20 % 63
	GaI ₃	110°C, 3 d	3 %	3 %	25 % 63
DMSO	GaI ₃	110°C, 3 d	----	----	----
Sulfolan	GaCl ₃	110°C, 6 d	5 %	8 %	----
	GaCl ₃ 100%	110°C, 6 d	5 %	3 %	----
Nitromethan / DCM	GaCl ₃	80°C, 5 d	<1 %	----	----
Anilin	GaCl ₃	110°C, 6 d	7 %	10 %	----
Wasser	In(OTf) ₃	100°C, 4 d	----	----	----

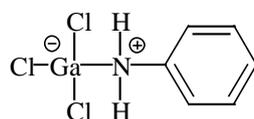
Produkte:



Acetonitril, Cyclopentanol, THF und Toluol sind unter den Bedingungen nicht inert, wobei in Toluol dennoch das gewünschte Produkt in geringer Ausbeute erhalten wird. Interessant sind dabei die Umsetzungen mit Indiumtriflat in Acetonitril, bei der die sonst für Lanthanoid(III)-triflate literaturbekannte Acylierung des Anilins durch das Lösemittel mit nachfolgender

Iminbildung eintritt,^[71] sowie die durch Galliumtrichlorid katalysierte Pyrrol-Bildung aus THF. Von allen untersuchten Lösemitteln scheinen sich nur Sulfolan und Anilin als Reaktionsmedium zu eignen, wobei in überschüssigem Anilin eine merkliche Ausbeutesteigerung festgestellt werden konnte. Bei allen anderen Lösemitteln wird das gewünschte Produkt nicht oder nur in Spuren gebildet. Der Einsatz einer stöchiometrischen Menge Galliumtrichlorid in Sulfolan führt zwar zu keiner Ausbeutesteigerung bezüglich dem Hydroaminierungsprodukt **58**, die Bildung des unerwünschten Friedel-Crafts-Produktes **59** wird hierbei jedoch zurückgedrängt. Bei dieser Reaktion sollte das eingesetzte Amin vollständig als 1:1-Addukt mit der Lewissäure vorliegen (Abbildung 11).^[70]

Abbildung 11: Addukt aus Anilin und Galliumtrichlorid.



Durch die Koordination am Stickstoffatom wird die Aktivität des Aromaten bezüglich elektrophiler Substitutionsreaktionen herabgesetzt. Ein analoger Effekt sollte durch protische saure Additive aufgrund der Bildung von Ammoniumsalzen erreicht werden. Um dies zu untersuchen, wurden im Folgenden HCl in Diethylether, Trifluoressigsäure (TFA) und Ammoniumhexafluorophosphat auf ihre Eignung als Additive untersucht (Schema 89).

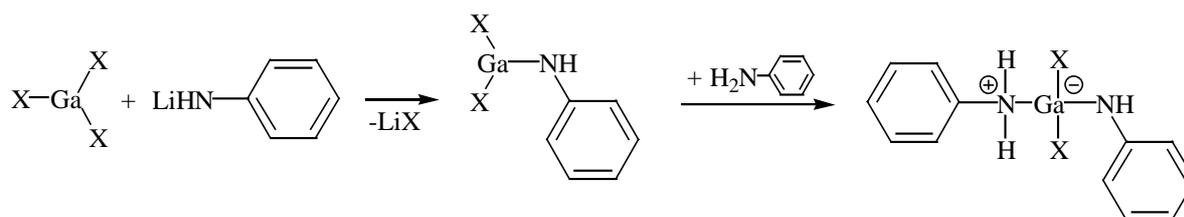
Schema 89: Versuche mit protischen Additiven.



Lewissäure	Additive	Lösemittel	t	Ausbeute	
				58	59
GaCl ₃	NH ₄ PF ₆	----	10 d	15 %	17 %
	NH ₄ PF ₆	Sulfolan	12 d	4 %	12 %
	HCl / Et ₂ O 1eq.	Sulfolan	4 d	5 %	7 %
GaBr ₃	NH ₄ PF ₆	----	6 d	5 %	8 %
	NH ₄ PF ₆	----	10 d	12 %	20 %
	TFA	----	6 d	1 %	8 %

Die Verschiebung des Produktverhältnisses zugunsten des Hydroaminierungsproduktes **58** konnte durch saure Additive kaum erreicht werden. Bei der Verwendung von Trifluoressigsäure ist sogar das Gegenteil der Fall. Die Verwendung von Ammoniumhexafluorophosphat führt aber zu einer Ausbeutesteigerung und zur Beschleunigung der Reaktion und es konnte erstmals die bezüglich der Lewisäure stöchiometrische Menge an Hydroaminierungsprodukt isoliert werden. In Sulfolan sind die positiven Effekte dieses Additivs jedoch nicht bemerkbar. Die chemische Umgebung des Amin-Stickstoffatoms übt offensichtlich einen großen Einfluß auf den Reaktionsverlauf aus. So scheint die Protonierung desamins durch Ammoniumsalze nichtnucleophiler großer Anionen förderlich zu sein, obwohl die Nucleophilie des Stickstoffatoms herabgesetzt wird. Hierbei wird jedoch die Adduktbildung zwischen Amin und Lewisäure geschwächt, woraus eine erhöhte Akzeptorstärke der Lewisäure und damit effizientere Aktivierung des Alkens resultieren könnte. Den gegenteiligen Effekt erwartet man beim Einsatz basischer Additive. Hier wird bei einer 1:1-Stöchiometrie bezüglich Lewisäure und Base die literaturbekannte Substitution eines Halogenidsubstituenten aus der Lewisäure durch deprotoniertes Amin erwartet, wodurch die Akzeptorstärke der Lewisäure gegenüber weichen Donoren sinken sollte (Schema 90).^[70] Die dreifach substituierte Verbindung zeigt keine Aktivität wie bereits in Schema 87 angegeben wurde.

Schema 90: *Substitution eines Halogenid-Substituenten durch Lithiumamid.*



Zur Überprüfung der Auswirkung sinkender Akzeptorstärke der Lewisäure und steigender Nucleophilie desamins wurde die Reaktion unter Zusatz verschiedener Basen durchgeführt. Außerdem wurden in einigen Fällen zusätzlich chelatisierende Ethylendiamine, welche einerseits durch Komplexierung des Li-Kations die Nucleophilie des Amids erhöhen, andererseits mit der Lewisäure 1:1-Addukte bilden, eingesetzt (Schema 91).

Schema 91 : *Untersuchung basischer Additive in der Lewissäure-katalysierten Hydroaminierung.*



Lewissäure	Additive	Lösemittel	t	Ausbeute 58	Ausbeute 59
GaCl ₃	<i>n</i> -BuLi	----	2 d	1 %	----
	<i>n</i> -BuLi	Sulfolan	12 d	----	----
	<i>n</i> -BuLi, TMEDA	----	5 d	----	----
	<i>n</i> -BuLi	TMEDA	5 d	----	----
	<i>n</i> -BuLi, DPEDA	----	12 d	----	----
GaI ₃	<i>n</i> -BuLi	----	20 h	1 %	----
	KOtBu	----	20 h	<1 %	5 %
	Cs ₂ CO ₃	----	20 h	----	----
	<i>n</i> -BuLi	Toluol	6 d	3 % ^[a]	----
	KHMDS	----	4 d	----	----
	<i>n</i> -BuLi, TMEDA	----	12 d	----	----
	<i>n</i> -BuLi	TMEDA	20 h	----	----

[a] Außerdem wurde zu 47 % das Friedel-Crafts-Produkt **63** isoliert.

Tatsächlich wird das Hydroaminierungsprodukt unter basischen Bedingungen kaum noch, das Friedel-Crafts-Produkt nur noch in einem Fall gebildet. Durch chelatisierende Diamine kommt die Reaktion vollständig zum Erliegen.

Außer der Akzeptorfähigkeit der Lewissäure, kann auch die Qualität des Nucleophils durch Additive beeinflusst werden. An sich eignen sich Amine aufgrund ihrer Härte schlecht für den gewünschten Angriff. Aus Aminen und Kupfer-(I)-Salzen (insbesondere CuI) könnten sich intermediär Kupferamide bilden, in denen der harte Charakter der Amine abgeschwächt ist.^[72] Basierend auf dieser Überlegung wurden Kupfer-(I)-Salze als Additive und zur Gewährleistung der Löslichkeit von Cu-(I)-Verbindungen bei einigen Versuchen zusätzlich Tributylphosphin zugesetzt (Schema 92).

Schema 92: Kupfer-(I)-Salze als Additive.



Lewisäure	t	Weitere Additive	Cu-Salz	Ausb. 58	Ausb. 59
GaCl ₃	17 d	----	CuCl	10 %	20 %
	14 d	15 mol % <i>n</i> -BuLi	CuCl	14 %	18 %
	4 d	----	CuI	8 %	10 %
	3 d	15 mol % <i>n</i> -BuLi	CuI	2 %	3 %
	7 d	----	100 mol % CuI	15 %	20 %
	4 d	15 mol % PBU ₃	CuI	7 %	8 %
	20 h	15 mol % <i>n</i> -BuLi, 15 mol % PBU ₃	CuI	1 %	2 %
	20 h	100 mol % PBU ₃	100 mol % CuI	----	----
	3 d	100 mol % PBU ₃ , 100 mol % <i>n</i> -BuLi	100 mol % CuI	----	----
	4 d	15 mol % NH ₄ PF ₆	CuI	15 %	12 %
GaI ₃	7 d	15 mol % <i>n</i> -BuLi	CuCl	5 %	7 %
	20 h	15 mol % PBU ₃	CuI	3 %	3 %
	2 d	100 mol % PBU ₃	CuI 100%	----	----
	4 d	100 mol % PBU ₃ , 100 mol % <i>n</i> -BuLi	CuI 100%	----	----

Tatsächlich konnte die Geschwindigkeit der Reaktion und das Produktverhältnis durch Zusatz von Kupfer-(I)-Halogeniden verbessert werden. Hierbei ist CuI besser geeignet als CuCl. Bei letzterem scheint der Zusatz einer Base notwendig zu sein. In allen anderen Fällen ist unter basischen Bedingungen in Analogie zu den vorherigen Versuchen eine geringere Ausbeute zu verzeichnen. Bei Reaktionen ohne Tributylphosphin handelte es sich um heterogene Gemische. Durch Zusatz des Phosphins wurde zwar die Löslichkeit gewährleistet, aber die Ausbeute verringerte sich merklich, was auf die Bildung sehr stabiler Addukte zwischen der Gallium-Lewisäure und dem Phosphin zurückgeführt wird. Durch Zusatz von Ammoniumhexafluorophosphat konnte die Reaktion erneut beschleunigt werden. Hier wurde schließlich das bisher beste Hydroaminierungsergebnis mit einer Ausbeute von 15 % Hydroaminierungsprodukt **58** gegenüber 12 % Friedel-Crafts-Produkt **59** innerhalb von 4 Tagen erzielt.

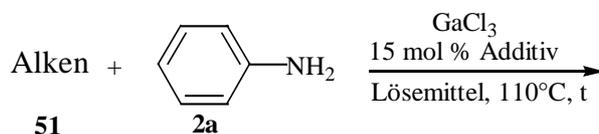
Für das gezeigte durch Lewisäuren vermittelte Hydroaminierungsverfahren konnten drei wesentliche Faktoren ausgemacht werden. Die Lewisäure sollte eine hohe Akzeptorfähigkeit für weiche Donoren besitzen, mit harten Donoren aber nur schwache Addukte eingehen. Die

Ausbildung solcher Addukte kann durch protische Additive geschwächt werden, wobei sich hierzu besonders Ammoniumsalze großer nichtnucleophiler Anionen eignen.

Nachdem ein Verfahren entwickelt wurde, mit dessen Hilfe Cycloocten **51j** zumindest in geringen Ausbeuten hydroaminiert werden konnte, wurden die reaktiveren Styrole analogen Hydroaminierungsbedingungen unterworfen.

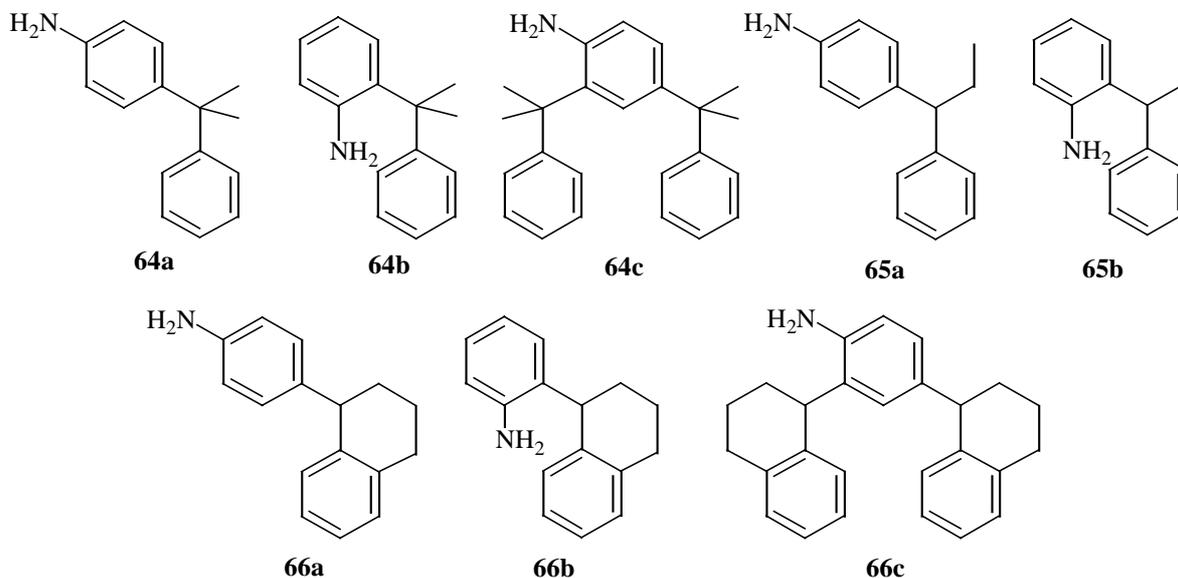
Die Reaktionen wurden mit jeweils 3 mol % bzw. 15 mol % Galliumtrichlorid durchgeführt. Zusätzlich wurden die Modellsysteme in Sulfolan mit Ammoniumhexafluorophosphat als Additiv untersucht (Schema 93).

Schema 93: Durch Lewissäuren vermittelte Hydroaminierung an Styrolen.



Alken	Additiv	Lösemittel	GaCl ₃	t	Produkte
α -Methyl-Styrol 51b	----	----	15 mol %	20 h	50 % 64a , 15 % 64b , 20 % 64c
	NH ₄ PF ₆	Sulfolan	15 mol %	3 d	42 % 64a , 16 % 64b , 22 % 64c
	----	----	3 mol %	3 d	40 % 64a , 10 % 64b , 22 % 64c
<i>trans</i> - β -Methyl-Styrol 51c	----	----	15 mol %	3 d	29 % 65a , 53 % 65b
	NH ₄ PF ₆	Sulfolan	15 mol %	3 d	kein Produkt
	----	----	3 mol %	3 d	14 % 65a , 22 % 65b
1,2-Dihydro-naphthalin 51d	NH ₄ PF ₆	Sulfolan	15 mol %	3 d	Produktspuren
	----	----	15 mol %	20 h	42 % 66a , 40 % 66b , 14 % 66c

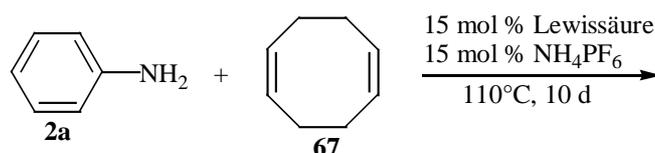
Produkte:



Erwartungsgemäß findet eine Reaktion an den aktivierten Styrolen schneller statt als am zuvor untersuchten unreaktiven Cycloocten. Offensichtlich ist hierbei jedoch die Friedel-Crafts-Reaktion gegenüber der Hydroaminierung stark bevorzugt. Durch Spektroskopie von Produktgemischen konnten nur Hinweise auf Spuren des Hydroaminierungsproduktes erhalten werden. Auffällig ist auch die wesentlich geringere Regioselektivität der Friedel-Crafts-Reaktion im Vergleich zum Cycloocten, sowie der starke Reaktivitätsabfall in Sulfolan im Falle der weniger reaktiven Styrol-Derivate **51c** und **51d**. Die Diastereomeren des gemischten Friedel-Crafts-Produktes **66c** wurden durch Spektroskopie von Produktgemischen identifiziert.

Im Folgenden wurde die Hydroaminierung mit Anilin auf das dekonjugierte Cycloocta-1,5-dien **67** angewendet, um das Verhalten einer zweiten im Molekül vorhandenen Doppelbindung zu untersuchen (Schema 94).

Schema 94: *Durch Lewissäuren vermittelte Hydroaminierung an Cycloocta-1,5-dien.*

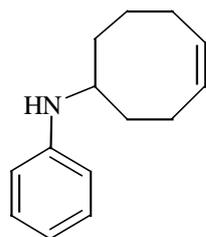


Lewissäure:

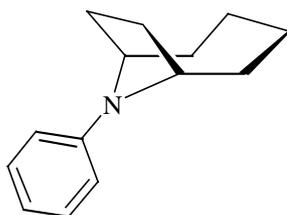
a: GaCl₃

b: GaBr₃

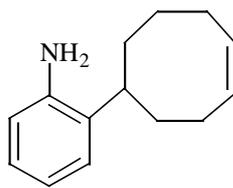
Produkte:



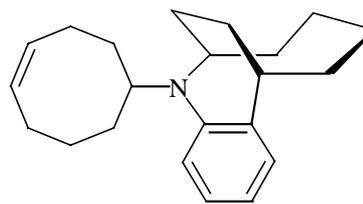
68
a 9 %
b 12 %



69
a 9 %
b 6 %



70
a 14 %
b 16 %

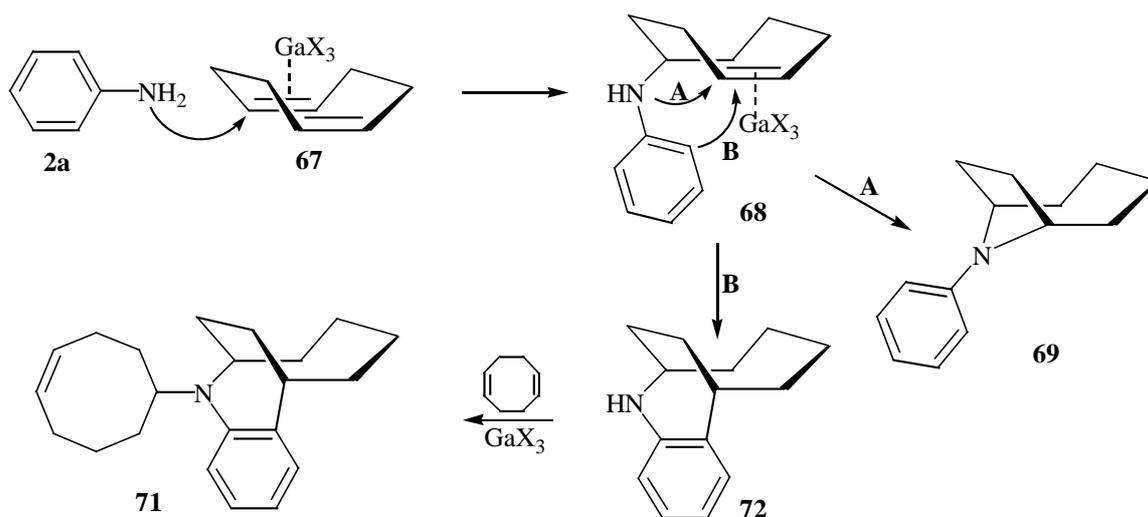


71
a 4 %
b 4 %

Zunächst konnten die beiden erwarteten Produkte **68** und **70** in ähnlichen Ausbeuten wie beim Cycloocten isoliert werden. Zusätzlich wurden aber noch die Produkte **69** und **71** erhalten, wobei jedoch die Identität der Verbindung **71** nicht zweifelsfrei bewiesen werden konnte, wohingegen die Produkte **68** und **69** durch Literaturvergleich eindeutig identifiziert wurden.^[90] Spuren weiterer Produkte konnten durch Spektroskopie von Produktgemischen

detektiert, aufgrund der geringen Mengen aber nicht eindeutig charakterisiert werden. Substituierte [3.3.0]-Bicyclooctan-Derivate, die über einen transannularen Ringschluß entstehen könnten, sind dabei nicht beobachtet worden. Eine mögliche Erklärung für die Bildung von **69** und **71** liefert die räumliche Nähe der zweiten Doppelbindung im Molekül. Nach dem Angriff des Amins auf die erste Doppelbindung könnte eine zweite nun intramolekulare Hydroaminierung der zweiten Doppelbindung zum 1,4-Azabicycloalkan **69** führen. Das entsprechende 1,5-Isomer, welches über einen ebenfalls denkbaren regioisomeren Angriff gebildet würde, konnte nicht detektiert werden. Falls die zweite Doppelbindung anstelle einer Hydroaminierung eine Friedel-Crafts-Reaktion einging, würde das bicyclische Produkt **72** gebildet, woraus über eine zweite intermolekulare Hydroaminierung das mit hoher Wahrscheinlichkeit beobachtete Produkt **71** resultieren könnte (Schema 95).

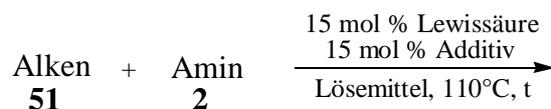
Schema 95 : *Postulierter Mechanismus für die Bildung von 69 und 71.*

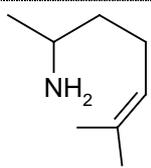
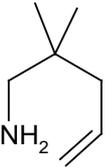


Auch am dekonjugierten Cycloocta-1,5-dien **67** ist die durch Lewisäuren katalysierte Hydroaminierung mit Anilin **2a** möglich. Außer den einfachen Hydroaminierungs- und Friedel-Crafts-Produkten **68** und **70** werden die interessanten Bicyclen **69** und **71** gebildet.

Abschließend wurde versucht, Cycloocten **51j** unter verschiedenen in den vorangegangenen Abschnitten entwickelten Methoden mit den basischeren Alkylaminen umzusetzen. Die Umsetzung vom aktivierten α -Me-Styrol **51b** mit Cyclohexylamin **2g** und zwei intramolekulare Beispiele wurden ebenfalls untersucht (Schema 96).

Schema 96: Versuche zur Lewis säure-vermittelten Hydroaminierung mit anderen Aminen.



Alken	Amin	Lewis-säure	Additive	t
Cycloocten 51j	Benzylamin 2i	GaCl ₃	----	5 d
		GaCl ₃	CuI, PBU ₃	7 d
		GaI ₃	n-BuLi	9 d
Cycloocten 51j	α -Methylbenzylamin 2o	GaBr ₃ ,	----	6 d
		GaBr ₃	NH ₄ PF ₆	6 d
		GaBr ₃	TFA	6 d
		GaI ₃	----	3 d
		GaI ₃	NH ₄ PF ₆	3 d
Cycloocten 51j	NH ₄ Cl	GaCl ₃	----	4 d
		GaBr ₃	----	3 d
Cycloocten 51j	Cyclohexylamin 2g	GaCl ₃	CuI, PBU ₃	7 d
		GaI ₃	n-BuLi	9 d
α -Me-Styrol 51b	Cyclohexylamin 2g	GaCl ₃	----	2 d
 73 ^[73]	----	GaCl ₃	CuI, PBU ₃	3 d
		GaI ₃	n-BuLi	7 d
		GaI ₃	CuCl, n-BuLi	7 d
 55	----	GaCl ₃	----	14 d
		GaCl ₃	NH ₄ PF ₆	10 d
		GaBr ₃	NH ₄ PF ₆	10 d

Die aufgeführten Reaktionen wurden zum Teil zusätzlich in Sulfolan durchgeführt. In keinem Fall konnte das Hydroaminierungsprodukt isoliert werden. Alle Reaktionsgemische lagen heterogen vor, auch in polaren Lösungsmitteln wie Sulfolan. Vermutlich wird mit den basischeren Alkylaminen ein sehr inertes Gallium-Addukt gebildet, woraufhin die Lewis säure das Alken nicht mehr aktivieren und die Reaktion nicht mehr stattfinden kann.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Entwicklung eines breit anwendbaren Verfahrens zur Hydroaminierung von Alkinen konnte erreicht werden, wobei Dimethyltitanocen als besonders vielseitig verwendbare Katalysatorvorstufe identifiziert wurde. Mit diesem wohlfeilen und einfach darstellbaren Reagenz sind intermolekulare Hydroaminierungen an unterschiedlichen Substraten in guten bis sehr guten Ausbeuten durchgeführt worden. Bei Verwendung unsymmetrisch substituierter interner Alkine wurden streng regioselektiv die Anti-Markovnikov-Produkte gebildet. Es konnten sowohl Aryl- als auch Alkylalkine mit aromatischen und aliphatischen primären Aminen umgesetzt werden. Die mittels Hydroaminierung primär gebildeten Imine konnten ohne vorhergehende Isolierung zu sekundären Aminen reduziert, zu Ketonen hydrolysiert oder mit entsprechenden Nucleophilen zu biologisch interessanten α -Cyanaminen, α -Aminophosphonaten sowie α -Aminophosphinsäuren umgesetzt werden. Über die Hydroaminierung mit Benzhydrylamin und nachfolgende katalytische Hydrierung konnten primäre Amine in einem zweistufigen Prozeß aus Alkinen in guten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt werden. Schließlich wurden durch Hydroaminierungen mit Diaminen und an Diinen Gemische pharmakologisch interessanter heterocyclischer Produkte erhalten.

Die Untersuchung des Einflusses der Ligandensphäre am Zentralatom verdeutlichte das Zusammenspiel der sterischen Einflüsse der Liganden und der eingesetzten Amine auf die Hydroaminierungsaktivität. Hier konnten einige alternative Hydroaminierungskatalysatoren identifiziert werden. Zudem wurden Amino-Liganden als besonders aktivierend detektiert, wobei siliciumverbrückte Diamine den Einsatz des wohlfeilen Titan-tetrachlorids als Metallkomponente in der Hydroaminierungsreaktion erlauben. Durch Einsatz letztgenannter Liganden ist die Generierung C_2 -symmetrischer Katalysatoren, die eventuell eine chirale Anwendung ermöglichen, einfach durchführbar.

Zur Übertragung der Cp_2TiMe_2 -katalysierten Hydroaminierung von Alkinen auf Alkene konnte zunächst eine photochemische Variante der Hydroaminierung von Alkinen entwickelt werden. Leider ermöglichte weder die photochemische Reaktionsführung bei deutlich herabgesetzter Temperatur, noch der Zusatz saurer Additive (Ammoniumsalze, Bor-, Aluminium-, Gallium-, Indium-Lewis-Säuren) die Hydroaminierung von Alkenen in Gegenwart von Cp_2TiMe_2 bzw. anderer in der Hydroaminierung von Alkinen aktiver Übergangsmetall-Katalysatoren.

In Gegenwart weicher Lewis-Säuren ohne einen Titan-Katalysator ließ sich die Hydroaminierung von Cycloocten und Cycloocta-1,5-dien realisieren. Trotz der

unbefriedigenden Ausbeuten und Reaktionszeiten handelt es sich bei den erhaltenen Ergebnissen um einen interessanten Ausgangspunkt für die Entwicklung neuer, durch Lewis-Säuren katalysierter Hydroaminierungsverfahren für Alkene.

Zur Entwicklung der Hydroaminierung von Alkinen, sollte nach weiteren, noch aktiveren Hydroaminierungskatalysatoren gesucht werden. Insbesondere der Einfluß des sterischen Anspruchs der Katalysatorliganden im Zusammenhang mit dem der Amine auf die Hydroaminierungsaktivität bedarf im Hinblick auf eine zukünftige Hydroaminierung mit Ammoniak weiterer Untersuchung. Ferner sollte die besondere Eignung des Verfahrens zur Kombination mit Folgeprozessen zur Synthese biologisch interessanter Zielmoleküle genutzt werden, wobei die weitere Entwicklung chiraler Hydroaminierungskatalysatoren von großem Wert sein könnte.

Die Fortsetzung der Versuche zur Übertragung der Hydroaminierung von Alkinen auf Alkene erfordert zunächst die Synthese von Azatitanacyclobutanen. Durch die Untersuchung ihres Verhaltens unter Protonierungsbedingungen sollten Erklärungen für das bisherige Scheitern sowie neue Ansatzpunkte zur Übertragung des Hydroaminierungsverfahrens auf Alkene erhalten werden.

Insgesamt konnte das Ziel, ein effizientes und allgemein anwendbares Verfahren zur intermolekularen katalytischen Hydroaminierung von Alkinen zu entwickeln, das eine möglichst einfache Reaktionsführung, hohe Katalysatoraktivität, große Anwendungsbreite und Flexibilität hinsichtlich der Einbindung des Verfahrens in die Syntheseplanung komplexer Moleküle ermöglicht, erreicht werden.

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeine Bemerkungen

¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten WP 200 (200MHz), Avance 400 (400 MHz) und Avance 500 (500 MHz) der Firma Bruker gemessen. Alle Messungen wurden in deuterierten Lösemitteln durchgeführt. In allen Fällen, in denen kein Tetramethylsilan als interner Standard hinzugefügt wurde, sind die Spektren auf den jeweiligen Lösemittelpeak kalibriert worden (bei CDCl₃: 7.27). Die chemischen Verschiebungen δ sind in *ppm* angegeben. Bei der Angabe der Spinmultiplizität wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, tr = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br = breites Signal. Hinter den δ -Werten sind in Klammern der Reihenfolge nach die Multiplizitäten, die Kopplungskonstanten (in [Hz]) sowie die Anzahl der zum Signal gehörenden Protonen (Integration) angegeben.

¹³C-NMR-Spektren (DEPT, HSQC-Edit) wurden mit den Geräten AVS 400 (100MHz, Avance) und AVS 500 (125MHz, Avance) der Firma Bruker gemessen. Alle Messungen wurden in deuterierten Lösemitteln durchgeführt. In allen Fällen, in denen kein Tetramethylsilan als interner Standard hinzugefügt wurde, sind die Spektren auf den jeweiligen Lösemittelpeak kalibriert worden (bei CDCl₃: 77.0). Die chemische Verschiebungen δ sind in *ppm* angegeben. Bei der Angabe der Spinmultiplizität wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett (C), d = Dublett (CH), t = Triplett (CH₂), q = Quartett (CH₃).

IR-Spektren wurden mit dem Spektrometer FT 1710 der Firma Perkin-Elmer mit der Golden Gate ATR-Technik aufgenommen. Die Wellenzahlen ν der charakteristischen Banden tragen die Einheit [cm⁻¹]. Die Intensitäten wurden mit folgenden Abkürzungen gekennzeichnet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach.

Massenspektren (MS) wurden mit dem Massenspektrometer MAT 312 der Firma Finigan bei einem Ionisierungspotential von 70 eV und der jeweils angegebenen Meßtemperatur aufgenommen. Die relativen Intensitäten sind bezogen auf das Basissignal in [%] angegeben.

MS-Hochauflösungen (HRMS) wurden nach der Peak-Matching Methode mit dem VG-Autospec gemessen.

Gaschromatogramme (GC) wurden mit dem Gaschromatograph HP 6890 von Hewlett-Packard aufgenommen.

Elementaranalysen wurden mit den Geräten varioEL der Firma elementar Analysensysteme GmbH und CHN-Rapid der Firma Haraeus gemessen.

Analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit DC-Alufolien Kieselgel 60F₂₅₄ der Firma Merck und mit Fertigfolien Polygram[®] Alox N/UV₂₅₄ der Firma Macherey-Nagel durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit Hilfe einer UV-Lampe ($\lambda = 254\text{nm}$), mit Cer(IV)-Sulfat/Phosphormolybdänsäure-Reagenz, KMnO₄-Tauchreagenz und mit Ninhydrin-Tauchreagenz.^[74]

Präparative Säulenchromatographie wurde nach dem Prinzip der Flashchromatographie^[75] mit Kieselgel der Firma Baker (Korngröße 0.03-0.06mm) bei schwachem Überdruck (ca. 0.5bar) durchgeführt. Die verwendeten Laufmittel wurden jeweils angegeben.

Lösemittel wurden vor Gebrauch destilliert und ggf. nach den üblichen Verfahren absolutiert.^[75a,76]

Chemikalien aus dem Handel wurden im Regelfall nicht weiter gereinigt. Die Handhabung Metallorganischer Verbindungen erfolgte unter Feuchtigkeits- und Luftausschluß.^[75a,77]

6.2. Allgemeine Vorschriften

A) Thermische Hydroaminierungsversuche mit Übergangsmetallkatalysatoren

Als Reaktionsgefäße wurden mit Teflonhähnen verschließbare Schlenk-Rohre eingesetzt. Diese wurden vor der Verwendung evakuiert, ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült.

Als Ansatzgröße wurden 1.4 mmol bezüglich des Amins und Alkins bzw. Alkens gewählt, Abweichungen sind bei der Charakterisierung der Produkte (Kapitel 6.3.) angegeben. Falls ein Lösemittel zugesetzt wurde, sind 2 mL eingesetzt worden.

Zunächst wurde das Alkin bzw. Alken in das Schlenkgefäß überführt, danach das Amin zugefügt. Bei Verwendung eines Lösemittels folgte seine Zugabe als dritte Komponente, dann eventuelle Additive und zuletzt die jeweils angegebene Menge (3 bzw. 5 mol %) des Übergangsmetall-Katalysators in toluolischer Lösung. Die Konzentration der Katalysatorlösung ist bei der jeweiligen Darstellungsvorschrift (Kapitel 6.4.) angegeben.

Die thermischen Reaktionen erfolgten bei 100 bzw. 110°C innerhalb des jeweils angegebenen Zeitraums. Die verschlossenen Schlenk-Rohre wurden dazu in einem Aluminium-Heizblock erhitzt. Der Fortschritt der Reaktionen wurde per Dünnschichtchromatographie verfolgt.

Bei Hydroaminierungsreaktionen an Alkinen, mit Ausnahme der Versuche mit sekundären Aminen (Kapitel 3.4.), Diaminen (Kapitel 3.5.) sowie Diinen (Kapitel 3.6.), wurde das Reaktionsgemisch ohne weitere Aufarbeitung Folgereaktionen unterworfen.

Die Reaktionsgemische der Hydroaminierungsversuche an Alkenen, der Hydroaminierungsreaktionen an Diinen, sowie an Alkinen mit sekundären Aminen oder Diaminen, wurden im Folgenden aufgearbeitet.

Zur Aufarbeitung ist das abgekühlte Reaktionsgefäß mehrfach mit DCM und Wasser ausgespült worden. Nachdem das 2-phasige Gemisch mit ges. Na_2CO_3 -Lösung auf pH 8 gebracht wurde, erfolgte die Phasentrennung und anschließend mehrfache Extraktion der wässrigen Phase mit DCM. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen und anschließend über Mg_2SO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Lösemittels am Rotationsverdampfer erfolgte die säulenchromatographische Trennung des Rohproduktes an Kieselgel. Die jeweiligen Laufmittel sind bei der Charakterisierung der Produkte (Kapitel 6.3.) angegeben.

B) Hydrolyse primär gebildeter Imine zu den korrespondierenden Ketonen

Die bei der Hydroaminierung von Alkinen mit primären Aminen gebildeten Imine wurden zum Teil zu den korrespondierenden Ketonen hydrolysiert. Hierzu wurde das aus der Hydroaminierungsreaktion hervorgegangene Reaktionsgemisch mit DCM aufgenommen und mit ca. 5 g Kieselgel versetzt. Die Suspension wurde 30 Minuten bei RT gerührt, abfiltriert und der Rückstand mit DCM gespült. Das Filtrat wurde über Mg_2SO_4 getrocknet, im Vakuum eingengt und säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt. Die jeweiligen Laufmittel sind bei der Charakterisierung der Produkte (Kapitel 6.3.) angegeben.

C) Katalytische Hydrierung der Imine

Die jeweils angegebene Menge Pd/C (1.5-5.0 mol %) wurde in 5 mL THF suspendiert und für 30 Min. unter 1 atm H_2 bei 25°C gerührt. Die aus der Hydroaminierung von Alkinen hervorgehende Reaktionsmischung wurde ohne vorhergehende Aufarbeitung mit 5 mL THF aufgenommen und zur vorhydrierten Katalysatorsuspension zugefügt. Das Gemisch wurde für 72 h bei 25°C unter 1 bar H_2 gerührt, filtriert, im Vakuum eingengt und säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt. Die jeweiligen Laufmittel sind bei der Charakterisierung der Produkte (Kapitel 6.3.) angegeben.

D) Photochemische Hydroaminierungsversuche mit Übergangsmetallkatalysatoren

Alle photochemischen Reaktionen erfolgten ebenfalls in Schlenk-Rohren aus Duran-Glas, wodurch die Einstrahlung im UV-Bereich beschränkt ist. Das Befüllen der Reaktionsgefäße erfolgte analog der zuvor angegebenen Vorschrift A.

Bestrahlungen mit einer gekühlten 125W Hg-Hochdrucklampe (Phillips HPK 125W) erfolgten bei RT. Für die mit einer 300W Tageslichtlampe (Osram VitaLux) durchgeführten Reaktionen befand sich das Schlenk-Gefäß in einem entsprechend temperierten Wasserbad aus Duran-Glas, durch welches es bestrahlt wurde. Für Temperaturen unter 0°C wurde das Wasserbad-Gefäß mit entsprechenden Aceton-Trockeneis-Kühlmischungen befüllt. Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen sind im Ergebnisteil jeweils angegeben. Der Fortschritt der Reaktionen wurde per Dünnschichtchromatographie verfolgt.

Bei photochemischen Hydroaminierungsversuchen an Alkinen wurden die Reaktionsprodukte nach Vorschrift **B** zu den korrespondierenden Ketonen hydrolysiert.

Bei photochemischen Hydroaminierungsversuchen an Alkenen erfolgte die Aufarbeitung der Reaktionsmischungen und die Isolierung der Produkte wie bei Verfahren **A** angegeben.

E) Durch Lewissäuren katalysierte Hydroaminierungen ohne Titan-Katalysator

Bei der durch Lewissäuren katalysierten Hydroaminierungen erfolgte die Vorbereitung und Befüllung der Reaktionsgefäße analog der Vorschrift **A**. Anstelle des Übergangsmetall-Katalysators wurde als letzte Komponente die angegebene Menge der Lewissäure, entweder in fester Form oder in toluolischer Lösung zugefügt. Eine Ausnahme bilden die Reaktionen bei denen Cu(I)-Salze als Additive fungierten. Die jeweils angegebene Menge des Cu(I)-Salzes wurde als erste Komponente in das Gefäß gefüllt, mit dem Alken versetzt und bei Verwendung eines Phosphin-Liganden folgte dieser an dritter Stelle. Die Reihenfolge der Zugabe weiterer Komponenten wurde wie zuvor beschrieben durchgeführt.

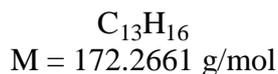
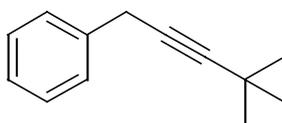
Die thermischen Reaktionen erfolgten bei 110°C innerhalb des im Ergebnisteil jeweils angegebenen Zeitraums. Die verschlossenen Schlenk-Rohre wurden dazu in einem Aluminium-Heizblock auf 110°C (Reaktionen in Nitromethan: 80°C) erhitzt. Der Fortschritt der Reaktionen wurde per Dünnschichtchromatographie verfolgt.

Die Aufarbeitung der Reaktionsmischungen und die Isolierung der Produkte erfolgte wie bei Verfahren **A** angegeben.

Weitere Darstellungsvorschriften sind bei der Charakterisierung der Produkte (Kapitel 6.3.) angegeben. Die Darstellung der Metall-Komplexe folgt in Kapitel 6.4.

6.3. Charakterisierung der Reaktionsprodukte

Benzyl-*tert*-butylacetylen **4h**

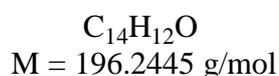
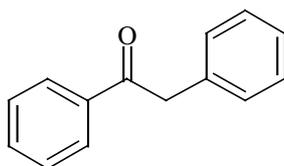


Benzyl-*tert*-butylacetylen **4h** ist nach einer in Literaturstelle [78] angegebenen Vorschrift dargestellt und als Alkin-Komponente in thermischen Hydroaminierungsversuchen (Verfahren **A**) eingesetzt worden.

0.25 mL (0.17 g, 2.03 mmol) *tert*-Butylacetylen sind in 5 mL abs. THF gelöst und bei 0°C mit 1.27 mL einer Lösung von *n*-BuLi in Hexan (1.6 M, 2.03 mmol) versetzt worden. Nachdem für 30 Min. gerührt wurde sind bei 0°C 0.30 mL (0.42 g, 2.44 mmol) Benzylbromid zugetropft worden. Nach weiteren 90 Min. Rühren, ist das Reaktionsgemisch mit ges. NaHCO₃-Lsg. ausgeschüttelt und nach Phasentrennung die wässrige Phase mehrfach mit DCM extrahiert worden. Die vereinigten organischen Phasen sind mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und anschließend über Mg₂SO₄ getrocknet, sowie im Vakuum eingeeengt worden. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Laufmittel: PE / EtOAc, 30:1) wurden 0.312 g (89 %) des Produktes **4h** als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (s, 9H), 3.58 (s, 2H), 7.19-7.32 (m, 5H).

1,2-Diphenylethanon **9a**



1,2-Diphenylethanon **9a** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**) von Diphenylacetylen **4a** mit Anilin **2a** unter Verwendung verschiedener Katalysatoren, gefolgt von der Hydrolyse der primär gebildeten Imine (Verfahren **B**) dargestellt.

Es wurden jeweils 0.25 g (1.4 mmol) Diphenylacetylen **4a**, 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** sowie 3 mol % Katalysator eingesetzt. Als aktive Katalysatoren wurden in dieser Hydroaminierungsreaktion die Systeme **1a**, **1b**, **1c**, **1f**, **1j** und **1k** eingesetzt. Die jeweiligen Reaktionszeiten und Temperaturen sind dem Ergebnisteil zu entnehmen. Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem PE / EtOAc, 20:1. Das Produkt wurde in Form weißer Kristalle erhalten. Die jeweiligen Ausbeuten sind dem Ergebnisteil zu entnehmen.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 4.28 (s, 2H), 7.22-7.27 (m, 3H), 7.32 (tr, J = 7.2Hz, 2H), 7.44 (tr, J = 7.8Hz, 2H), 7.54 (tr, J = 7.4Hz, 1H), 8.01 (d, J = 7.0Hz, 2H).

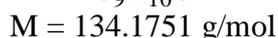
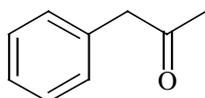
¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 45.49 (t), 126.88 (d), 128.60 (d, 2x), 128.63 (d, 2x), 128.66 (d, 2x), 129.46 (d, 2x), 133.14 (d), 134.55 (s), 136.62 (s), 197.60 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3061 (w), 3030 (w), 2904 (w), 1682 (s), 1594 (m), 1579 (m), 1497 (m), 1448 (m), 1411 (w), 1337 (m), 1324 (m), 1217 (m), 1199 (m), 1105 (w), 1076 (m), 1026 (m), 991 (s), 923 (m), 904 (w), 841 (m), 796 (m), 752 (s), 728 (s), 700 (s), 686 (s), 663 (m).

MS (RT): m/z (%) = 196 (12, M⁺), 165 (2), 106 (17), 105 (100), 91 (12), 77 (61).

HRMS: ber. 196.0888, gef. 196.0888.

1-Phenylpropan-2-on **9b**



1-Phenylpropan-2-on **9b** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**) von 1-Phenyl-1-propin **4b** mit Anilin **2a** unter Verwendung verschiedener Katalysatoren, gefolgt von der Hydrolyse der primär gebildeten Imine (Verfahren **B**) dargestellt.

Es wurden jeweils 0.175 mL (0.16 g, 1.4 mmol) 1-Phenyl-1-propin **4b**, 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** sowie 3 mol % Katalysator eingesetzt. Als aktive Katalysatoren wurden in

dieser Hydroaminierungsreaktion die Systeme **1b**, **1c**, **1f**, **1j**, **1k**, **1l**, **1o**, **1p**, **1q** und **1r** eingesetzt.

Außerdem wurde das Produkt bei photochemisch induzierten Hydroaminierungsversuchen (Verfahren **D**) von 1-Phenyl-1-propin **4b** mit Anilin **2a** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b**, gefolgt von der Hydrolyse der primär gebildeten Imine (Verfahren **B**) dargestellt. Die jeweiligen Reaktionszeiten und Temperaturen sind dem Ergebnisteil zu entnehmen.

Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem PE / EtOAc, 20:1. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten. Die jeweiligen Ausbeuten sind dem Ergebnisteil zu entnehmen.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 2.15 (s, 3H), 3.69 (s, 2H), 7.20 (d, J = 7.0Hz, 2H), 7.27 (tr, J = 6.7Hz, 1H), 7.33 (tr, J = 7.0Hz, 2H).

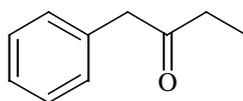
¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 29.27 (q), 51.02 (t), 127.06 (d), 128.76 (d, 2x), 129.39 (d, 2x), 134.25 (s), 206.42 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3063 (w), 3029 (m), 2962 (s), 1713 (vs), 1602 (m), 1496 (s), 1454 (s), 1357 (s), 1228 (m), 1158 (s), 1030 (m), 846 (m), 735 (s), 700 (s), 634 (s).

MS (RT): m/z (%) = 134 (44, M⁺), 115 (3), 106 (3), 105 (3), 92 (40), 91 (100).

HRMS: ber. 134.0732 , gef. 134.0732.

1-Phenylbutan-2-on **9c**



C₁₀H₁₂O
M = 148.2017 g/mol

1-Phenylbutan-2-on **9c** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 100°C) von 0.20 mL (0.18 g, 1.4 mmol) 1-Phenyl-1-butin **4c** mit 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gefolgt von der Hydrolyse der primär gebildeten Imine (Verfahren **B**) dargestellt. Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem PE / EtOAc, 20:1. Es wurden 0.151 g (73 %) des Produktes als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.02 (tr, J = 7.3 Hz, 3H), 2.47 (q, J = 7.3Hz, 2H), 3.68 (s, 2H), 7.20 (d, J = 7.0Hz, 2H), 7.25 (tr, J = 7.2Hz, 1H), 7.32 (tr, J = 7.2Hz, 2H).

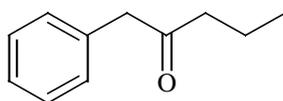
¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 7.72 (q), 35.16 (t), 49.78 (t), 126.90 (d), 128.65 (d, 2x), 129.33 (d, 2x), 134.43 (s), 208.95 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3062 (w), 3029 (m), 2977 (s), 2938 (m), 1713 (vs), 1602 (m), 1496 (s), 1454 (s), 1411 (m), 1377 (w), 1350 (m), 1204 (m), 1109 (s), 1037 (m).

MS (RT): m/z (%) = 148 (40, M⁺), 92 (21), 91 (100).

HRMS: ber. 148.0888, gef. 148.0888.

1-Phenylpentan-2-on **9d**



C₁₁H₁₄O
M = 162.2283 g/mol

1-Phenylpentan-2-on **9d** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 100°C) von 0.22 mL (0.20 g, 1.4 mmol) 1-Phenyl-1-pentin **4d** mit 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gefolgt von der Hydrolyse der primär gebildeten Imine (Verfahren **B**) dargestellt. Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem PE / EtOAc, 20:1. Es wurden 0.079 mg (35 %) des Produktes als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (tr, J = 7.4Hz, 3H), 1.58 (sextett, J = 7.4Hz, 2H), 2.42 (tr, J = 7.3Hz, 2H), 3.67 (s, 2H), 7.20 (d, J = 7.0Hz, 2H), 7.26 (tr, J = 7.2Hz, 1H), 7.33 (tr, J = 7.2Hz, 2H).

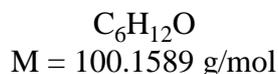
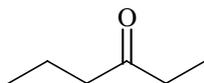
¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 13.59 (q), 17.13 (t), 43.85 (t), 50.12 (t), 126.90 (d), 128.64 (d, 2x), 129.36 (d, 2x), 134.34 (s), 208.43 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3063 (w), 3029 (m), 2962 (s), 2933 (w), 2875 (w), 1713 (vs), 1602 (m), 1496 (m), 1454 (s), 1363 (m), 1221 (m), 1031 (m), 920 (m), 856 (m), 700 (s).

MS (RT): m/z (%) = 162 (20, M⁺), 153 (3), 152 (3), 106 (6), 92 (9), 91 (46), 71 (100).

HRMS: ber. 162.1045, gef. 162.1042.

Hexan-3-on **9e**

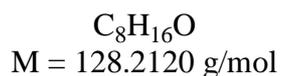
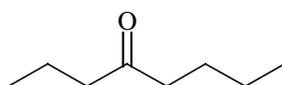


Hexan-3-on **9e** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 100°C) von 0.19 mL (0.14 g, 1.7 mmol) 3-Hexin **4e** mit 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gefolgt von der Hydrolyse der primär gebildeten Imine (Verfahren **B**) dargestellt. Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem PE / EtOAc, 20:1. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten. Zur Ausbeutebestimmung sind GC's mit internem Standard aufgenommen worden. Als Referenzlösung diente ein Gemisch aus 0.10 g 3-Hexin, 0.10 g Hexan-3-on und 0.10 g Dodecan. Die Reaktionsmischung wurde nach der Aufarbeitung mit 0.10 g Dodecan versetzt. Anhand des internen Standards Dodecan konnte die Ausbeute zu 30 % (0.042 g) bestimmt werden.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (tr, J = 7.4Hz, 3H), 1.05 (tr, J = 7.3Hz, 3H), 1.61 (sextett, J = 7.3Hz, 2H), 2.35-2.43 (m, 4H).

Die Identität der Verbindung wurde durch ein Literaturspektrum aus Literaturstelle [79] bestätigt.

Octan-4-on **9f**



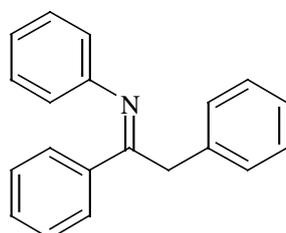
Octan-4-on **9f** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 100°C) von 0.20 mL (0.15 g, 1.4 mmol) 4-Octin **4f** mit 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gefolgt von der Hydrolyse der primär gebildeten Imine (Verfahren **B**) dargestellt. Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel

mit dem Laufmittelsystem PE / EtOAc, 20:1. Es wurden 0.036 g (20 %) des Produktes als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (tr, J = 7.2Hz, 6H), 1.25-1.37 (m, 2H), 1.52-1.66 (m, 4H), 2.36-2.43 (m, 4H).

Die Identität der Verbindung wurde durch ein Literaturspektrum aus Literaturstelle [80] bestätigt.

(1,2-Diphenylethyliden)-phenylamin **10a**

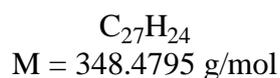
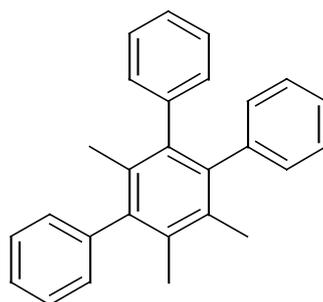


C₂₀H₁₇N
M = 271.3557 g/mol

(1,2-Diphenylethyliden)-phenylamin **10a** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren A, 72 h, 110°C) von 0.25 g (1.4 mmol) Diphenylacetylen **4a** mit 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** und 2 mL C₆D₆ als Lösemittel dargestellt. Die Spektroskopie erfolgte aus der Reaktionslösung ohne vorherige Aufarbeitung unter Schutzgas.

¹H-NMR (400MHz, C₆D₆): δ = 4.08 (s, 2H), 6.82-7.92 (m, 15H).

3,4,6-Trimethyl-1,2,5-triphenylbenzol **11**



3,4,6-Trimethyl-1,2,5-triphenylbenzol **11** wurde bei verschiedenen thermischen Hydroaminierungsversuchen (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) an 1-Phenyl-1-propin **4b** erhalten:

- Die Hydroaminierung von 0.175 mL (0.16 g, 1.4 mmol) 1-Phenyl-1-propin **4b** mit 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** unter Verwendung von 3 mol % des Tebbe-Reagenzes und nachfolgende hydrolytische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nach Verfahren **B**, ergab nach säulenchromatographischer Trennung als Nebenprodukt 0.047 g (29 %) eines Regioisomeren-Gemisches, dessen Hauptkomponente Verbindung **11** war. Die Verbindung konnte bereits durch PE pur eluiert werden.

- Bei Versuchen zur Hydroaminierung von 0.175 mL (0.16 g, 1.4 mmol) 1-Phenyl-1-propin **4b** mit 0.165 mL (0.14 g, 1.4 mmol) α -Methylpiperidin **2o** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** und nachfolgender Aufarbeitung (Verfahren **A**) des Reaktionsgemisches, wurden nach säulenchromatographischer Trennung 0.162 g (99 %) der Verbindung **11** als einziges Produkt in Form eines hellgelben Schaumes erhalten. Die Verbindung konnte bereits durch PE pur eluiert werden.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.72 (s, 3H), 2.04 (s br, 6H), 6.96-7.48 (m, 15H).

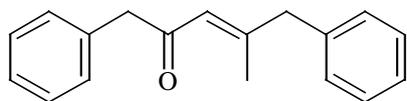
¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 18.10 (q), 18.28 (q), 19.43 (q), 125.66 (d), 125.71 (d), 126.46 (d), 127.29 (d), 127.32 (d), 128.41 (d), 128.46 (d), 129.40 (d), 130.31 (d), 131.26 (s), 131.88 (s), 133.93 (s), 139.22 (s), 139.82 (s), 140.63 (s), 141.65 (s), 142.16 (s), 142.47 (s).

MS (90°C): m/z (%) = 348 (M⁺, 100), 273 (22), 234 (38), 219 (55), 117 (43), 91 (76).

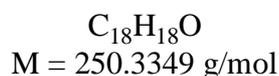
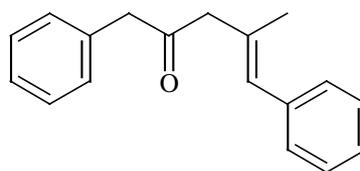
HRMS: ber. 348.1878, gef. 348.1876.

Die Identität der Verbindung wurde durch ein Literaturspektrum aus Literaturstelle [81] bestätigt.

E-4-Methyl-1,5-diphenyl-
pent-3-en-2-on **12a**



E-4-Methyl-1,5-diphenyl-
pent-4-en-2-on **12b**



Die regioisomeren Verbindungen **12a** und **12b** wurden bei der thermischen Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.175 mL (0.16 g, 1.4 mmol) 1-Phenyl-1-propin **4b** mit 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** unter Verwendung von 3 mol % des Tebbe-Reagenzes und nachfolgende hydrolytische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nach Verfahren **B** als Hauptprodukt erhalten. Die säulenchromatographische Trennung (PE / EtOAc, 20:1) ergab 0.121 g (69 %) des Regioisomeren-Gemisches im Verhältnis 1:1.

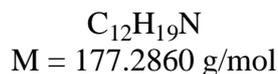
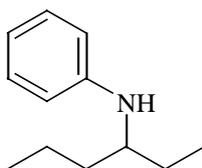
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.82 (s, 3H, 12b), 2.07 (s, 3H, 12a), 3.28 (s, 2H, 12a), 3.37 (s, 2H, 12b), 3.69 (s, 2H, 12a), 3.78 (s, 2H, 12b), 6.08 (s, 1H, 12a), 6.34 (s, 1H, 12b), 7.06-7.40 (m, 20H, 12a+b).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 18.18 (q), 19.29 (q), 47.25 (t), 49.14 (t), 51.49 (t), 53.91 (t), 123.94 (d), 126.52 (d), 126.66 (d), 126.78 (d), 127.05 (d), 128.13 (d, 2x), 128.53 (d, 2x), 128.62 (d, 2x), 128.73 (d, 2x), 128.84 (d, 2x), 129.10 (d, 2x), 129.50 (d, 2x), 129.53 (d, 2x), 129.77 (d), 132.08 (s), 134.13 (s), 134.88 (s), 137.56 (s), 137.67 (s), 157.98 (s), 198.09 (s), 206.24 (s).

MS (70°C): m/z (%) = 250 (30, M⁺), 160 (13), 159 (100), 144 (11), 131 (44), 92 (13), 91 (69).

Die Identität der Verbindung **12a** wurde durch ein Literaturspektrum aus Literaturstelle [82] bestätigt.

(1-Ethylbutyl)-phenylamin **13e**

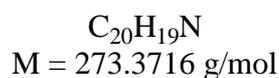
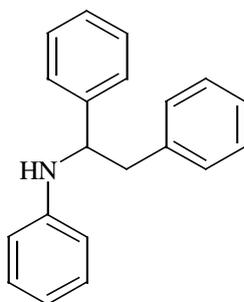


(1-Ethylbutyl)-phenylamin **13e** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 100°C) von 0.19 mL (0.14 g, 1.7 mmol) 3-Hexin **4e** mit 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gefolgt von der Reduktion mit $LiAlH_4$ dargestellt. Hierzu wurde das aus der Hydroaminierung hervorgegangene Reaktionsgemisch mit 2 mL abs. THF versetzt und bei RT zu einer Suspension von 0.053 g (1.4 mmol) $LiAlH_4$ in 5 mL abs. THF zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch 2h bei RT gerührt wurde, folgte die Aufarbeitung wie unter Verfahren **A** angegeben. Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem PE / EtOAc, 5:1 und ergab 68 mg (27%) des Produktes als farbloses Öl.

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.91$ (tr, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.92 (tr, $J = 7.4$ Hz, 3H), 1.32 - 1.62 (m, 6H), 3.29 (quint. $J = 5.8$ Hz, 1H), 6.56 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.63 (tr, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.14 (tr, $J = 7.4$ Hz, 2H).

Für weitere spektroskopische Daten vgl. Literaturstelle [21].

(1,2-Diphenylethyl)-phenylamin **14a**



(1,2-Diphenylethyl)-phenylamin **14a** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 100°C) von 0.25 g (1.4 mmol) Diphenylacetylen **4a** mit 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gefolgt von der Reduktion mit LiAlH₄ dargestellt. Hierzu wurde das aus der Hydroaminierung hervorgegangene Reaktionsgemisch mit 2 mL abs. THF versetzt und bei RT zu einer Suspension von 0.053 g (1.4 mmol) LiAlH₄ in 5 mL abs. THF zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch 2h bei RT gerührt wurde, folgte die Aufarbeitung wie unter Verfahren **A** angegeben. Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem PE / EtOAc, 15:1 und ergab 237 mg (62 %) des Produktes als hellgelbes Öl.

Die Verbindung **14a** wurde außerdem zu 5 % bei der photochemisch induzierten Hydroaminierung (Verfahren **D**) von 0.25 g (1.4 mmol) *trans*-Stilben **51e** mit 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** unter Bestrahlung mit einer Hg-Dampflampe erhalten. Die Bestrahlung wurde bei RT für 20 h vorgenommen und führte sowohl mit, als auch ohne Zusatz von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** zum beobachteten Produkt.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 3.01 (dd, J = 13.9Hz, J = 8.3Hz, 1H), 3.13 (dd, J = 13.9Hz, J = 5.7Hz, 1H), 4.00 (br, 1H), 4.58 (dd, J = 8.2Hz, J = 5.8Hz, 1H), 6.47 (d, J = 8.0Hz, 2H), 6.63 (tr, J = 7.4Hz, 1H), 7.04 (tr, J = 7.5Hz, 2H), 7.11 (d, J = 6.8Hz, 2H), 7.15-7.35 (m, 8H).

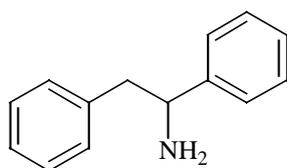
¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 45.0 (t), 59.5 (d), 113.9 (d), 117.8 (d), 126.5 (d), 126.7 (d), 127.1 (d), 128.5 (d), 128.5 (d), 129.0 (d), 129.2 (d), 137.6 (s), 143.1 (s), 146.9 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3422, 3085, 3063, 2999, 2926, 2855, 1673, 1601, 1504, 1453, 1428, 1355, 1317, 1263, 1178, 993, 912, 872, 829.

MS (60°C): m/z (%) = 273 (2, M⁺), 196 (5), 182 (79), 120 (16), 105 (100), 91 (45), 77 (36), 65 (6).

HRMS: ber.273.1518 , gef. 273.1519.

1,2-Diphenylethylamin **16a**



C₁₄H₁₅N
M = 197.2756 g/mol

1,2-Diphenylethylamin **16a** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.25 g (1.4 mmol) Diphenylacetylen **4a** mit 0.24 mL (0.26 g, 1.4 mmol) Benzhydrylamin **2m** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b**, gefolgt von der katalytischen Hydrierung nach Verfahren **C** mit 5 mol % Pd/C dargestellt. Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem PE / EtOAc, 1:1. Es wurden 0.185 g (67 %) des Produktes in Form hellgelber Kristalle erhalten.

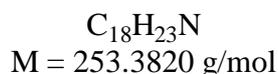
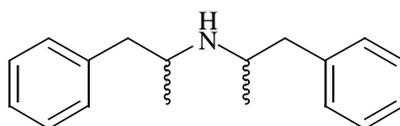
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 2.61 (s br, 2H, NH), 2.87 (dd, J = 13.3Hz, J = 8.5Hz, 1H), 3.02 (dd, J = 13.3Hz, J = 5.3Hz, 1H), 4.19 (dd, J = 8.4Hz, J = 5.4Hz, 1H), 7.14-7.36 (m, 10H)
¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 45.33 (t), 56.78 (d), 125.72 (d), 125.78 (d, 2x), 126.50 (d), 127.71 (d, 2x), 127.74 (d, 2x), 128.65 (d, 2x), 138.05 (s), 144.14 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3030 (br m), 2113 (w), 1562 (w), 1495 (m), 1453 (m), 1400 (s), 1340 (m), 1321 (w), 1201 (w), 1133 (w), 1074 (m), 1027 (s), 916 (m), 772 (m), 758 (m), 742 (s), 696 (s), 654 (s).

MS (RT): m/z (%) = 196 (1, M⁺), 178 (3), 148 (2), 106 (100), 91 (14).

HRMS: ber. 197.1205, gef. 197.1152.

Bis-(1-methyl-2-phenylethyl)-amin



Bis-(1-methyl-2-phenylethyl)-amin wurde als Nebenprodukt erhalten, wenn die Hydrierung des aus 1-Phenylpropin **4b** und Benzhydrylamin **2m** gebildeten Imins in feuchtem Lösemittel durchgeführt wurde.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.02 (d, J = 6.3Hz, 2x 3H), 1.09 (d, J = 6.2Hz, 2x 3H), 2.45 (s br, 2x 1H, NH), 2.55 (dd, J = 13.3Hz, J = 7.0Hz, 2x 1H), 2.60 (dd, J = 13.3Hz, J = 7.6Hz, 2x 1H), 2.77 (dd, J = 13.2Hz, J = 6.1Hz, 2x 1H), 2.90 (dd, J = 13.2Hz, J = 5.6Hz, 2x 1H), 3.05-3.14 (m, 2x 2H), 7.09-7.35 (m, 2x 10H).

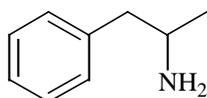
¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 18.93+20.05 (q, je 2x), 42.23+42.96 (t, je 2x), 40.74+50.96 (d, je 2x), 125.31+125.35 (d, je 2x), 127.52+127.56 (d, je 4x), 128.48+128.53 (d, je 4x), 138.33+138.49 (s, je 2x).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3028 (m), 2923 (m), 2736 (s), 2454 (m), 1603 (m), 1495 (s), 1471 (m), 1453 (s), 1386 (m), 1157 (m), 1077 (m), 740 (s), 698 (s).

MS (RT): m/z (%) = 253 (1%, M⁺), 239 (1), 225 (1), 173 (1), 163 (12), 162 (100), 91 (42).

HRMS: ber. 253.1831, gef. 253.1793.

1-Methyl-2-phenylethylamin **16b**



C₉H₁₃N
M = 135.2063 g/mol

1-Methyl-2-phenylethylamin **16b** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.175 mL (0.16 g, 1.4 mmol) 1-Phenyl-1-propin **4b** mit 0.24 mL (0.26 g, 1.4 mmol) Benzhydrylamin **2m** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b**, gefolgt von der katalytischen Hydrierung nach Verfahren **C** mit 1.5 mol % Pd/C dargestellt. Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem DCM / MeOH, 10:1. Es wurden 0.149 g (79 %) des Produktes in Form farbloser Kristalle erhalten.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.15 (d, J = 6.4Hz, 3H), 2.64 (dd, J = 13.3Hz, J = 7.5Hz, 1H), 2.72 (dd, J = 13.3Hz, J = 7.2Hz, 1H), 3.16 (s br, 2H, NH), 3.17-3.25 (m, 1H), 7.19 (d, J = 6.9Hz, 2H), 7.22 (tr, J = 7.3Hz, 1H), 7.30 (tr, J = 7.2Hz, 2H).

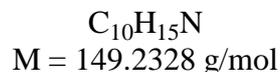
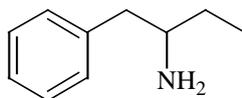
¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 22.58 (q), 45.72 (t), 48.55 (d), 126.35 (d), 128.47 (d, 2x), 129.27 (d, 2x), 139.11 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3354 (br), 3273 (br), 3027 (m), 2961 (m), 2926 (s), 1958 (m), 1563 (s), 1496 (m), 1454 (s), 1402 (m), 1091 (m), 888 (m), 742 (s), 701 (s).

MS (RT): m/z (%) = 135 (4, M⁺), 134 (9), 120 (27), 117 (13), 115 (12), 106 (27), 103 (10), 92 (20), 91 (100).

HRMS: ber. 135.1048, gef. 135.1013.

1-Benzylpropylamin **16c**



1-Benzylpropylamin **16c** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.20 mL (0.18 g, 1.4 mmol) 1-Phenyl-1-butan **4c** mit 0.24 mL (0.26 g, 1.4 mmol) Benzhydrylamin **2m** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b**, gefolgt von der katalytischen Hydrierung nach Verfahren **C** mit 5 mol % Pd/C dargestellt. Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem DCM / MeOH, 10:1. Es wurden 0.140 g (67 %) des Produktes in Form farbloser Kristalle erhalten.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 0.98 (tr, J = 7.5Hz, 3H), 1.35-1.42 (m, 1H), 1.50-1.56 (m, 1H), 1.94 (s br, 2H), 2.49 (dd, J = 13.3Hz, J = 8.6Hz, 1H), 2.81 (dd, J = 13.3Hz, J = 4.9Hz, 1H), 2.90-2.97 (m, 1H), 7.19-7.23 (m, 3H), 7.30 (tr, J = 7.3Hz, 2H).

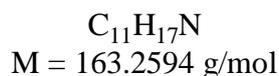
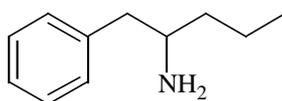
¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 10.57 (q), 30.01 (t), 43.92 (t), 54.28 (d), 126.20 (d), 128.43 (d, 2x), 129.30 (d, 2x), 139.57 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3365 (br), 3282 (br), 3062 (w), 3027 (m), 2963 (s), 2876 (m), 2831 (m), 1603 (m), 1494 (m), 1454 (m), 1382 (w), 834 (m), 740 (m), 700 (s).

MS (RT): m/z (%) = 149 (6, M⁺), 148 (6), 146 (4), 120 (92), 106 (31), 103 (21), 91 (100).

HRMS: ber. 149.1205, gef. 149.1150.

1-Benzylbutylamin **16d**



1-Benzylbutylamin **16d** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.22 mL (0.20 g, 1.4 mmol) 1-Phenyl-1-pentin **4d** mit 0.24 mL (0.26 g, 1.4 mmol) Benzhydrylamin **2m** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b**, gefolgt

von der katalytischen Hydrierung nach Verfahren **C** mit 1.5 mol % Pd/C dargestellt. Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem DCM / MeOH, 10:1. Es wurden 0.160 g (70 %) des Produktes in Form farbloser Kristalle erhalten.

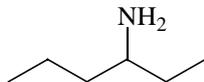
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (tr, J = 6.3Hz, 3H), 1.32-1.51 (m, 4H), 2.59 (dd, J = 13.4Hz, J = 8Hz, 1H), 2.80 (dd, J = 13.3Hz, J = 5.4Hz, 1H), 3.06 (br, 1H), 3.32 (br, 2H, NH), 7.18 (d, J = 7.0Hz, 2H), 7.20 (tr, J = 7.2Hz, 1H), 7.28 (tr, J = 7.4Hz, 2H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 14.08 (q), 19.25 (t), 38.72 (t), 43.66 (t), 52.54 (d), 126.29 (d), 128.46 (d, 2x), 129.31 (d, 2x), 139.14 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3341 (br w), 2957 (m), 2929 (m), 2871 (m), 1566 (s), 1532 (s), 1483 (s), 1454 (s), 1375 (s), 1308 (s), 1272 (m), 1156 (w), 1114 (w), 1068 (w), 1030 (w), 741 (s), 721 (s), 700 (s).

MS (RT): m/z (%) = 120 (M⁺-C₃H₇, 13), 106 (3), 103 (3), 91 (12), 72 (100).

1-Ethylbutylamine **16e**



C₆H₁₅N
M = 101.1900 g/mol

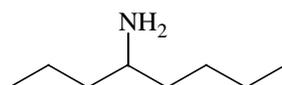
1-Ethylbutylamin **16e** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.48 mL (0.34 g, 4.2 mmol) 3-Hexin **4e** mit 0.24 mL (0.26 g, 1.4 mmol) Benzhydrolamin **2m** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b**, gefolgt von der katalytischen Hydrierung nach Verfahren **C** mit 5 mol % Pd/C dargestellt. Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem DCM / MeOH, 10:1. Es wurden 0.083 g (59 %) des Produktes in Form eines farblosen Öls erhalten.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (tr, J = 6.5 Hz, 3H), 0.93 (tr, J = 7.5Hz, 3H), 1.25-1.52 (m, 6H), 2.26 (s br, 2H), 2.68 (m, 1H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 10.35 (q), 14.20 (q), 19.28 (t), 30.21 (t), 39.32 (t), 52.56 (d).

IR (Golden Gate ATR): $\nu = 3226$ (w), 2961 (s), 2920 (s), 2876 (s), 2644 (w), 2551 (w), 1728 (w), 1603 (m), 1510 (s), 1461 (s), 1390 (m), 1276 (w), 1198 (w), 1183 (w), 1140 (m), 1015 (w), 992 (w), 944 (w), 890 (w), 783 (w), 742 (m).

1-Propylpentylamine **16f**



$C_8H_{19}N$
 $M = 129.2432$ g/mol

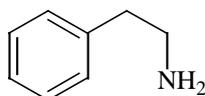
1-Propylpentylamin **16f** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.21 mL (0.15 g, 1.4 mmol) 4-Octin **4f** mit 0.24 mL (0.26 g, 1.4 mmol) Benzhydrylamin **2m** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b**, gefolgt von der katalytischen Hydrierung nach Verfahren **C** mit 1.5 mol % Pd/C dargestellt. Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem DCM / MeOH, 10:1. Es wurden 0.029 g (16 %) des Produktes in Form eines farblosen Öls erhalten.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): $\delta = 0.88$ -0.93 (m, 6H), 1.26-1.45 (m, 10H), 1.97 (s br, 2H), 2.72 (m, 1H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): $\delta = 14.04$ (q), 14.15 (q), 19.22 (t), 22.81 (t), 28.28 (t), 37.46 (t), 39.99 (t), 50.98 (d).

IR (Golden Gate ATR): $\nu = 3308$ (w), 2956 (s), 2925 (s), 2856 (s), 1729 (w), 1625 (m), 1603 (m), 1566 (m), 1516 (m), 1458 (m), 1377 (m), 1258 (w), 1121 (w), 1074 (w), 836 (w), 742 (w), 700 (w).

Phenylethylamin **16g**



$C_8H_{11}N$
 $M = 121.1797$ g/mol

Phenylethylamin **16g** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 20 h, 110°C) von 0.15 mL (0.14 g, 1.4 mmol) Phenylacetylen **4g** mit 0.24 mL (0.26 g, 1.4 mmol) Benzhydrylamin **2m** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b**, gefolgt von der katalytischen Hydrierung nach Verfahren **C** mit 5 mol % Pd/C dargestellt. Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem DCM / MeOH, 10:1. Es wurden 0.069 g (41 %) des Produktes in Form eines farblosen Öls erhalten.

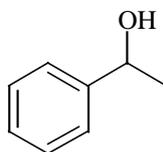
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.90 (s br, 2H), 2.77 (tr, J = 6.9Hz, 2H), 2.99 (tr, J = 6.9Hz, 2H), 7.16-7.22 (m, 3H), 7.27 (tr, J = 7.3 Hz, 2H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 39.51 (t), 43.24 (t), 125.65 (d), 128.42 (d, 2x), 128.77 (d, 2x), 139.49 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3256 (br), 3060 (w), 3027 (m), 2927 (m), 2862 (m), 1662 (s), 1602 (m), 1548 (w), 1496 (s), 1454 (s), 1382 (w), 1030 (w), 749 (s), 699 (s).

MS (RT): m/z (%) = 121 (62, M⁺), 118 (45), 104 (100), 91 (99).

1-Phenylethanol **17a**



C₈H₁₀O
M = 122.1644 g/mol

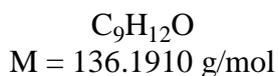
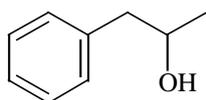
1-Phenylethanol **17a** wurde durch eine Oxidations-Reduktionssequenz aus dem Reaktionsprodukt der thermischen Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.175 mL (0.16 g, 1.4 mmol) 1-Phenyl-1-propin **4b** mit 0.18 mL (0.17 g, 1.4 mmol) S-(-)-Methylbenzylamin **2n** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** erhalten. Zur Oxidation wurde das aus der Hydroaminierungsreaktion hervorgegangene Reaktionsgemisch mit 10 mL abs. Toluol aufgenommen, mit 1.50 g (7.0 mmol) PCC versetzt und für 12 h rückflusiert. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgel filtriert und das Eluat im Folgenden reduktiven Bedingungen unterworfen. Zur Reduktion wurde die rohe Toluol-Lösung bei 0°C mit 2.57 mL (3.1 mmol) einer Lösung von DIBAL-H in Toluol (1.2 M) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h bei RT gerührt, mit Wasser gequenscht und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen sind mit ges. NaHCO₃-Lsg.

neutralisiert, mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen sowie über MgSO₄ getrocknet worden. Nach dem Einengen im Vakuum folgte die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem PE / EtOAc, 5:1. Es wurden 0.077 g (45 %) des Produktes als Gemisch mit Verbindung **17b** erhalten. Die Ausbeutebestimmung und Identifizierung erfolgte aus Mischspektren der Verbindungen **17a** und **17b**.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.50 (d, J = 6.4Hz, 3H), 1.72 (br, 1H), 4.90 (q, J = 6.4Hz, 1H), 7.20-7.37 (m, 5H).

Die Identität der Verbindung **17a** wurde durch ein Literaturspektrum aus Literaturstelle [79] bestätigt.

1-Phenylpropan-2-ol **17b**



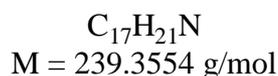
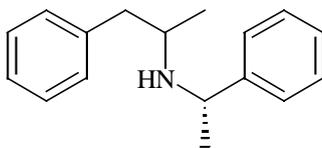
1-Phenylpropan-2-ol **17b** wurde als weiteres Produkt der bereits bei Verbindung **17a** angegebenen Oxidations-Reduktionssequenz erhalten.

Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem PE / EtOAc, 5:1. Es wurden 0.080 g (42 %) des Produktes als Gemisch mit Verbindung **17a** erhalten. Die Ausbeutebestimmung und Identifizierung erfolgte aus Mischspektren der Verbindungen **17a** und **17b**.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (d, J = 6.2Hz, 3H), 1.73 (br, 1H), 2.69 (dd, J = 13.4Hz, J = 7.9Hz, 1H), 2.79 (dd, J = 13.4Hz, J = 4.8Hz, 1H), 4.02 (m, 1H), 7.18-7.39 (m, 5H).

Die Identität der Verbindung **17b** wurde durch ein Literaturspektrum aus Literaturstelle [83] bestätigt.

(1-Methyl-2-phenylethyl)-(1-phenylethyl)-amine **18**

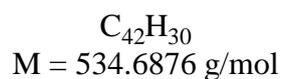
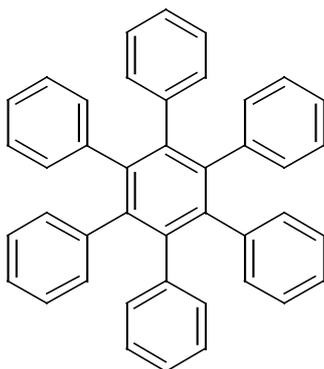


Das Diastereomergemisch der Verbindung **18** ist durch thermischen Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.175 mL (0.16 g, 1.4 mmol) 1-Phenyl-1-propin **4b** mit 0.18 mL (0.17 g, 1.4 mmol) S-(-)-Methylbenzylamin **2n** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** und nachfolgender Reduktion mit DIBAL-H gebildet worden. Zur Reduktion wurde das rohe Reaktionsgemisch mit 2 mL abs. Toluol versetzt und bei 0°C mit 1.28 mL (1.54 mmol) einer Lösung von DIBAL-H in Toluol (1.2 M) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h bei RT gerührt, mit Wasser gequenscht und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen sind mit ges. NaHCO₃-Lsg. neutralisiert und mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, sowie über MgSO₄ getrocknet worden. Nach dem Einengen im Vakuum folgte die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem PE / EtOAc, 1:1. Es wurden 0.332 g (99 %) des Produktes als 1:1-Gemisch beider Diastereomeren erhalten.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 0.94+1.06 (2x d, beide J = 5.4Hz, 2x 3H), 1.25-1.39 (m, 2x 3H), 1.45 (br, 2x 1H), 2.53 (dd, J = 12.9 Hz, J = 7.7Hz, 1H), 2.64 (m, 3H), 2.78 (dd, J = 12.9Hz, J = 6.2Hz, 1H), 2.89 (m, 1H), 3.90+3.95 (m, 2x 1H), 6.98-7.36 (m, 2x 10H).

Die Identität der Verbindung **18** wurde durch ein Literaturspektrum aus Literaturstelle [84] bestätigt.

Hexaphenylbenzol **19**



Hexaphenyl-benzol **19** wurde bei Versuchen zur thermischen Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.25 g (1.4 mmol) Diphenylacetylen **4a** mit 0.165 mL (0.14 g, 1.4 mmol) α -Methylpiperidin **2o** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gebildet. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Verfahren **A**) und säulenchromatographischer Trennung, wurden 0.107 g (43 %) der Verbindung **18** als einziges Produkt in Form eines gelben Schaumes erhalten. Die Verbindung konnte bereits durch PE pur eluiert werden.

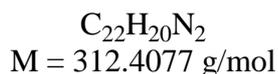
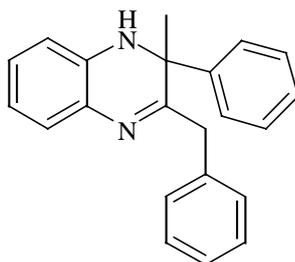
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): $\delta = 6.74\text{-}7.59$ (m, 36H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT, 100MHz, CDCl_3): $\delta =$ Das ^{13}C -Spektrum zeigt verschiedene Rotationsisomere: Doublets (CH) bei 125.17-131.64, Singulets (C) bei 133.84-147.96.

MS (150°C): m/z (%) = 534 (M^+ , 12), 458 (19), 358 (63), 267 (46), 230 (18), 194 (24), 180 (74), 179 (83), 178 (100).

Die Identität der Verbindung **19** wurde durch Literaturspektren aus Literaturstelle [81] bestätigt.

3-Benzyl-2-methyl-2-phenyl-1,2-dihydrochinoxalin **20**



Das substituierte Dihydrochinoxalin **20** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.15 mL (0.14 g, 1.4 mmol) Phenylacetylen **4g** mit 0.15 g (1.4 mmol) *o*-Phenylendiamin **2p** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gebildet. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Verfahren **A**) und säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel (Laufmittelsystem PE / EtOAc, 20:1), wurden 0.096 g (43 %) der Verbindung **20** als hellgelber Feststoff erhalten. Die Zuordnung der Substituentenpositionen erfolgte mit Hilfe der reduzierten Verbindungen **24a** und **24b**. Spektroskopiert wurde sowohl die freie Base **20**, als auch ihr Hydrochlorid.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.73 (s, 3H), 2.95 (d, J = 13.2Hz, 1H), 3.12 (d, J = 13.2Hz, 1H), 3.52 (br, 1H), 6.82 (dd, J = 7.3 Hz, J = 1.9Hz, 1H), 7.01-7.09 (m, 2H), 7.16 (tr, J = 7.2Hz, 1H), 7.21-7.24 (m, 4H), 7.28 (tr, J = 7Hz, 1H), 7.34 (d, J = 6.1Hz, 1H), 7.58 (d, J = 8.5Hz, 4H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 29.87 (q), 43.08 (t), 73.66 (s), 121.41 (d), 121.62 (d), 125.40 (d, 2x), 126.43 (d), 127.06 (d), 127.14 (d, 2x), 128.02 (d, 2x), 128.29 (d, 2x), 128.61 (d), 129.82 (d), 138.11 (s), 139.38 (s), 139.77 (s), 147.52 (s), 167.80 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3334 (br), 3056 (w), 2924 (w), 1606 (m), 1570 (m), 1492 (m), 1469 (s), 1445 (s), 1418 (m), 1374 (m), 1329 (s), 1306 (m), 1243 (m), 1215 (s), 1181 (m), 1156 (m), 1110 (m), 1076 (m), 1027 (m), 747 (vs), 689 (vs).

MS (90°C): m/z (%) = 312 (37, M⁺), 297 (24), 235 (21), 206 (21), 195 (44), 194 (100).

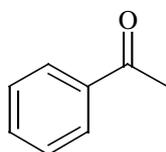
HRMS: ber. 312.1626, gef. 312.1626.

Hydrochlorid **20-HCl**:

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): $\delta = 1.75$ (s, 3H), 2.97 (d, $J = 13.2\text{Hz}$, 1H), 3.14 (d, $J = 13.2\text{Hz}$, 1H), 6.83 (d, $J = 7.4\text{Hz}$, 1H), 7.03-7.09 (m, 2H), 7.17 (tr, $J = 7.3\text{Hz}$, 1H), 7.22-7.26 (m, 4H), 7.29 (tr, $J = 7.2$, 1H), 7.33 (d, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H), 7.57-7.60 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT, 100MHz, CDCl_3): $\delta = 29.90$ (q), 43.13 (t), 73.67 (s), 121.43 (d), 121.64 (d), 125.41 (d, 2x), 126.40 (d), 127.07 (d), 127.11 (d, 2x), 128.03 (d, 2x), 128.30 (d, 2x), 128.60 (d), 129.78 (d), 138.12 (s), 139.51 (s), 139.91 (s), 147.57 (s), 167.78 (s).

1-Phenylethanon **21**



$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$
 $M = 120.1485 \text{ g/mol}$

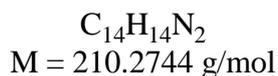
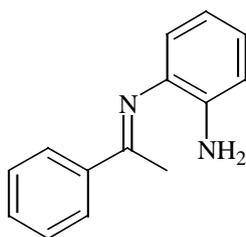
1-Phenylethanon **21** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.15 mL (0.14 g, 1.4 mmol) Phenylacetylen **4g** mit 0.15 g (1.4 mmol) *o*-Phenylendiamin **2p** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gebildet. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Verfahren **A**) und säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel (Laufmittelsystem PE / EtOAc, 20:1), wurden 0.054 g (32 %) der Verbindung **21** als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): $\delta = 2.60$ (s, 3H), 7.46 (tr, $J = 7.8\text{Hz}$, 2H), 7.56 (tr, $J = 7.3\text{Hz}$, 1H), 7.96 (d, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT, 100MHz, CDCl_3): $\delta = 26.58$ (q), 128.31 (d, 2x), 128.57 (d, 2x), 133.08 (d), 137.20 (s), 198.12 (s).

MS (RT): m/z (%) = 120 (40, M^+), 105 (100), 77 (60).

N-(1-Phenylethyliden)-phenylen-1,2-diamin **22**

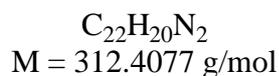
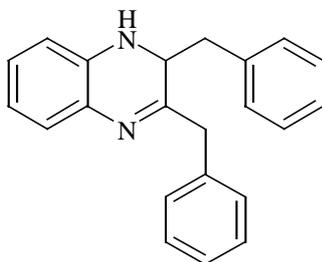


Das Imin **22** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.15 mL (0.14 g, 1.4 mmol) Phenylacetylen **4g** mit 0.15 g (1.4 mmol) *o*-Phenylendiamin **2p** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gebildet. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Verfahren **A**) und säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel (Laufmittelsystem PE / EtOAc, 10:1), wurden 0.053 g (18 %) der Verbindung **22** als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ = 2.32 (s, 3H), 3.41 (br, 2H), 6.62 (dd, J = 7.5Hz, J = 1.1Hz, 1H), 6.77 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 6.96 (dtr, J = 7.8Hz, J = 1.4Hz, 1H), 7.46 (tr, J = 6.5Hz, 2H), 7.58-7.60 (m, 1H), 8.03 (dd, J = 8.0Hz, J = 1.6Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT, 100MHz, CDCl_3): δ = 17.39 (q), 115.38 (d), 118.39 (d), 119.52 (d), 124.84 (d), 127.17 (d, 2x), 128.35 (d, 2x), 130.52 (d), 137.40 (s), 138.17 (s), 139.49 (s), 166.82 (s).

2,3-Dibenzyl-1,2-dihydrochinoxalin **23**

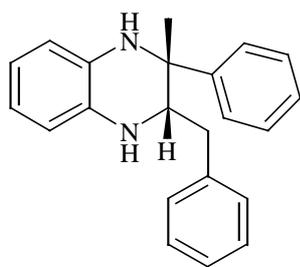


Das substituierte Dihydrochinoxalin **23** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.15 mL (0.14 g, 1.4 mmol) Phenylacetylen **4g** mit 0.15 g (1.4 mmol) *o*-

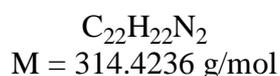
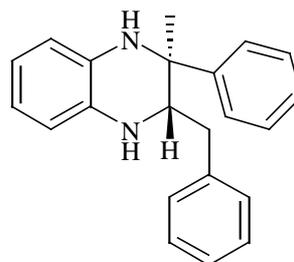
Phenylendiamin **2p** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gebildet. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Verfahren **A**) und säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel (Laufmittelsystem PE / EtOAc, 20:1), wurden 0.011 g (5 %) der Verbindung **23** als hellgelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 2.73 (dd, J = 13.3Hz, J = 8.8Hz, 1H), 2.88 (d, J = 7.0Hz, 2H), 3.10 (dd, J = 13.4Hz, J = 4.3Hz, 1H), 3.55 (br, 1H), 4.33 (m, 1H), 6.75 (d, J = 8.4Hz, 1H), 7.01-7.07 (m, 2H), 7.21 (d, J = 7.1Hz, 2H), 7.29 (d, J = 7.3Hz, 1H), 7.36 (tr, J = 7.4Hz, 2H), 7.40-7.48 (m, 4H), 7.98 (d, J = 6.5Hz, 2H).

cis-3-Benzyl-2-methyl-2-phenyl-
1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin **24a**



trans-3-Benzyl-2-methyl-2-phenyl-
1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin **24b**



0.14 g (0.45 mmol) des unsymmetrisch substituierten Dihydrochinoxalins **20** sind in 4 mL abs. Toluol gelöst und bei 0°C mit 0.83 mL (1.00 mmol) einer Lösung von DIBAL-H in Toluol (1.2 M) versetzt worden. Nachdem das tiefviolette Reaktionsgemisch für 12 h bei RT gerührt wurde, ist mit Wasser gequentscht, mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaHCO₃-Lsg. neutralisiert worden. Nach Waschen mit ges. NaCl-Lsg. und Trocknen über MgSO₄ wurde das Rohprodukt im Vakuum eingengt. Säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE / EtOAc, 20:1) ergab als Hauptprodukt 0.041 g (29 %) des unpolaren Diastereomers sowie 0.017 g (12 %) des polaren Diastereomers als Nebenprodukt, jeweils in Form weißer Kristalle.

Haupt-Diastereomer:

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.63 (s, 3H), 1.88 (dd, J = 13.6Hz, J = 1.8 Hz, 1H), 2.43 (dd, J = 13.6Hz, J = 11.9Hz, 1H), 3.81 (br, 2H), 4.22 (dd, J = 11.6Hz, J = 1.5Hz, 1H), 6.69-6.71

(m, 1H), 6.73-6.76 (m, 1H), 6.81-6.86 (m, 2H), 7.24-7.28 (m, 2H), 7.32-7.38 (m, 4H), 7.44-7.46 (m, 2H), 7.71-7.73 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT, 100MHz, CDCl_3): $\delta = 23.69$ (q), 55.47 (t), 57.08 (s), 57.61 (d), 120.53 (d), 122.16 (d, 2x), 122.17 (d), 125.25 (d, 2x), 126.63 (d, 2x), 126.97 (d), 127.63 (d), 128.45 (d, 2x), 128.78 (d, 2x), 137.55 (s), 139.78 (s), 145.14 (s), 149.98 (s).

MS (90°C): m/z (%) = 314 (56, M^+), 196 (20), 195 (100), 194 (11), 191 (10), 119 (27), 103 (10), 91 (11).

HRMS: ber. 314.1783, gef. 314.1783.

Neben-Diastereomer:

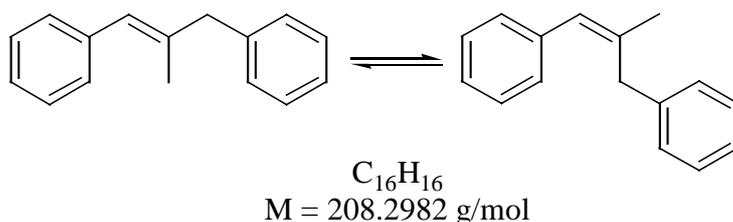
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): $\delta = 1.58$ (s, 3H), (dd, $J = \text{Hz}$, $J = \text{Hz}$, 1H), (dd, $J = \text{Hz}$, $J = \text{Hz}$, 1H), 3.80 (br, 2H), 4.07 (dd, $J = 9.9\text{Hz}$, $J = 2.6\text{Hz}$, 1H), 6.58 (dd, $J = 7.6\text{Hz}$, $J = 1.5\text{Hz}$, 1H), 6.69-6.87 (m, 4H), 7.20 (tr, $J = 7.2\text{Hz}$, 1H), 7.26-7.38 (m, 7H), 7.51 (d, $J = 7.3\text{Hz}$, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT, 100MHz, CDCl_3): $\delta = 34.56$ (q), 50.21 (t), 57.31 (d), 58.63 (s), 119.67 (d), 121.22 (d), 121.81 (d), 122.41 (d), 126.26 (d), 126.39 (d, 2x), 126.65 (d, 2x), 127.56 (d), 128.44 (d, 2x), 128.88 (d, 2x), 136.18 (s), 139.26 (s), 146.09 (s), 147.18 (s).

MS (90°C): m/z (%) = 314 (80, M^+), 299 (25), 223 (16), 210 (10), 209 (14), 196 (28), 195 (100), 194 (18), 193 (15), 166 (32), 133 (16), 126 (29), 119 (42), 110 (37), 105 (24), 97 (18).

HRMS: ber. 314.1783, gef. 314.1783.

E-1,3-Diphenylisobuten **26a** Z-1,3-Diphenylisobuten **26b**



Die E/Z-isomeren Styrollderivate **26a** und **26b** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren A, 72 h, 110°C) von 0.175 mL (0.16 g, 1.4 mmol) 1-Phenyl-1-propin **4b** mit 0.15 g (1.4 mmol) *o*-Phenylendiamin **2p** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gebildet. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Verfahren A) und säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel (Laufmittelsystem PE / EtOAc, 30:1),

wurden 0.068 g (47 %) der Verbindung **26** als 2:1 Gemisch ihrer E/Z-Isomere in Form eines farblosen Öls erhalten.

E-Isomer:

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.80 (s, 3H), 3.48 (s, 2H), 6.37 (s, 1H), 7.19-7.31 (m, 10H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 17.64 (q), 47.10 (t), 126.05 (d), 126.17 (d), 126.74 (d), 128.04 (d, 2x), 128.34 (d, 2x), 128.87 (d, 2x), 128.99 (d, 2x), 138.07 (s), 138.31 (s), 139.82 (s).

MS (RT): m/z (%) = 208 (100, M⁺), 193 (56), 179 (19), 178 (16), 130 (11), 115 (37), 91 (36).

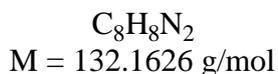
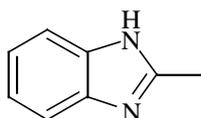
Z-Isomer:

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.80 (s, 3H), 3.60 (s, 2H), 6.52 (s, 1H), 7.19-7.31 (m, 10H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 24.04 (q), 38.47 (t), 125.99 (d), 126.26 (d), 127.44 (d), 128.22 (d, 2x), 128.39 (d, 2x), 128.44 (d, 2x), 128.56 (d, 2x), 137.02 (s), 138.17 (s), 139.71 (s).

Die spektroskopischen Daten und das Isomerenverhältnis von 2 :1 stimmen mit den Angaben in Literaturstelle [85] überein.

2-Methyl-1*H*-benzimidazol **27a**



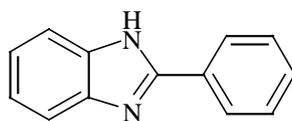
2-Methylbenzimidazol **27a** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.175 mL (0.16 g, 1.4 mmol) 1-Phenyl-1-propin **4b** mit 0.15 g (1.4 mmol) *o*-Phenylendiamin **2p** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gebildet. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Verfahren **A**) und säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel (Laufmittelsystem PE / EtOAc, 10:1), wurden 0.028 g (15 %) der Verbindung **27a** als hellgelber Feststoff erhalten. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit der Verbindung, erwies sich die Isolierung als schwierig. Die Verbindung konnte nur als Gemisch

mit Verbindung **27b** erhalten werden. Durch weitere Trennungsversuche konnte nur Produkt **27b** rein erhalten werden, welches sich als weniger hydrophil erwies.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 2.61 (s, 3H), 7.22 (d, J = 6.0Hz, 1H), 7.23 (d, J = 6.0Hz, 1H), 7.53 (d, J = 5.9Hz, 1H), 7.54 (d, J = 6.0Hz, 1H).

Die Identität der Verbindung **27a** wurde durch Literaturspektren aus Literaturstelle [79] und [86] bestätigt.

2-Phenyl-1*H*-benzimidazol **27b**



C₁₃H₁₀N₂
M = 194.2320 g/mol

2-Phenylbenzimidazol **27b** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.175 mL (0.16 g, 1.4 mmol) 1-Phenyl-1-propin **4b** mit 0.15 g (1.4 mmol) *o*-Phenylendiamin **2p** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gebildet. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Verfahren **A**) und säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel (Laufmittelsystem PE / EtOAc, 10:1), wurden 0.022 g (8 %) der Verbindung **27a** als hellgelber Feststoff erhalten. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit der Verbindung, erwies sich die Isolierung als schwierig. Die Verbindung konnte aber mittels mehrfacher Extraktion mit DCM von Verbindung **27a** getrennt werden.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 4.6 (sehr br, 1H), 7.27 (d, J = 6.1Hz, 1H), 7.28 (d, J = 6.0Hz, 1H), 7.43-7.44 (m, 3H), 7.65 (d, J = 6.0Hz, 1H), 7.66 (d, J = 6.0Hz, 1H), 8.08-8.10 (m, 2H).

¹H-NMR (400MHz, Aceton-d₆): δ = 5.8 (sehr br, 1H), 7.21 (d, J = 5.9Hz, 1H), 7.22 (d, J = 5.9Hz, 1H), 7.48 (tr, J = 7.0Hz, 1H), 7.53 (tr, J = 6.9Hz, 2H), 7.60 (d, J = 6.0Hz, 1H), 7.61 (d, J = 6.0Hz, 1H), 8.24 (d, J = 7.0Hz, 2H).

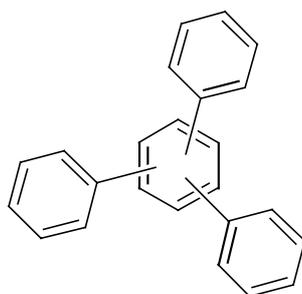
¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, Aceton-d₆): δ = 116.04 (d, 2x), 123.14 (d, 2x), 127.43 (d, 2x), 129.74 (d, 2x), 130.65 (d), 131.49 (s), 140.65 (s, 2x), 152.33 (s).

MS (80°C): m/z (%) = 194 (M⁺, 100), 167 (12), 149 (19), 117 (11), 75 (14).

HRMS: ber. 194.0844, gef. 194.0844.

Die Identität der Verbindung **27b** wurde durch Literaturspektren aus Literaturstelle [79] bestätigt.

Triphenylbenzol **28**



$C_{24}H_{18}$
M = 306.3997 g/mol

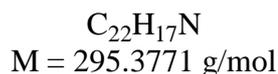
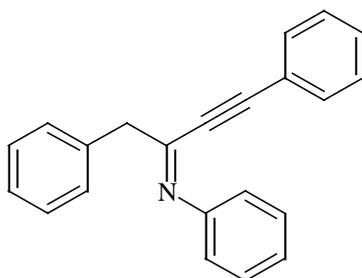
Das Gemisch regioisomerer Triphenylbenzole **28** wurde bei Versuchen zur thermischen Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.15 mL (0.14 g, 1.4 mmol) Phenylacetylen **4g** mit 0.095 mL (0.085 g, 1.4 mmol) Ethylendiamin **2q** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gebildet. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Verfahren **A**) und säulenchromatographischer Trennung, wurden 0.137 g (96 %) des Isomerengemisches **28** als einziges Produkt in Form eines weißen Schaumes erhalten. Die Verbindung konnte bereits durch PE pur eluiert werden.

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ = 7.10-7.72 (m, 18H).

MS (160°C): m/z (%) = 306 (M^+ , 100), 230 (48), 206 (25), 205 (28), 204 (50), 203 (39), 202 (35), 194 (28), 105 (26), 91 (40).

HRMS: ber. 306.1408, gef. 306.1406.

(1-Benzyl-3-phenylprop-2-ynylidene)-phenylamin **30**



Das Imin **30** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.28 g (1.4 mmol) Diphenylbutadiin **29** mit 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gebildet. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Verfahren **A**) und säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel (Laufmittelsystem PE / EtOAc, 20:1), wurden 0.062 g (15 %) der Verbindung **30** als hellgelber Feststoff erhalten.

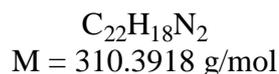
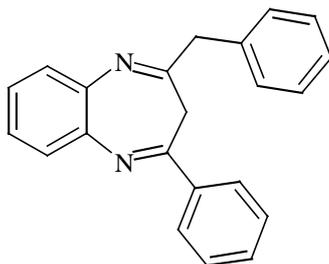
1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ = 4.48 (s, 2H), 7.22 (d, J = 7.6Hz, 2H), 7.30 (tr, J = 7.2Hz, 2H), 7.34-7.38 (m, 2H), 7.43 (tr, J = 7.2Hz, 1H), 7.49 (tr, J = 7.5Hz, 2H), 7.63 (s br, 1H), 7.69 (tr, J = 8.1Hz, 1H), 8.00 (d, J = 8.3Hz, 1H), 8.10 (d, J = 7.2Hz, 2H), 8.22 (d, J = 8.4Hz, 1H).

^{13}C -NMR (DEPT, 100MHz, $CDCl_3$): δ = 38.53 (t), 119.88 (d), 123.73 (d), 126.31 (d), 126.59 (s), 126.63 (d), 127.58 (d, 2x), 128.73 (d, 2x), 128.79 (d, 2x), 128.86 (d, 2x), 129.31 (d), 129.41 (d), 130.36 (d), 138.71 (s), 139.58 (s), 147.20 (s), 148.42 (s), 157.10 (s).

MS (90°C): m/z (%) = 296 (16, M^{+1}), 295 (71, M^+), 294 (80, M^{-1}), 220 (14), 181 (11), 129 (100), 122 (11), 105 (34), 84 (76), 77 (21), 69 (23).

HRMS: ber. 295.1361, gef. 295.1363.

2-Benzyl-4-phenyl-3*H*-benzo[*b*][1,4]diazepin **31**



Das substituierte Benzodiazepin **31** wurde durch thermische Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.28 g (1.4 mmol) Diphenylbutadiin **29** mit 0.15 g (1.4 mmol) *o*-Phenylendiamin **2p** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gebildet. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Verfahren **A**) und säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel (Laufmittelsystem PE / EtOAc, 20:1), wurden 0.135 g (31 %) der Verbindung **31** als hellgelber Feststoff erhalten.

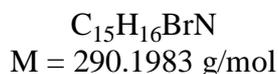
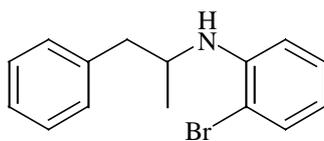
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 3.1 (sehr breit, 2H, Diazepin-CH₂), 3.79 (s, 2H), 7.15-7.17 (m, 1H), 7.19-7.23 (m, 4H), 7.29 (dd, J = 6.2Hz, J = 3.5Hz, 2H), 7.34-7.41 (m, 3H), 7.53 (dd, J = 6.0Hz, J = 3.5Hz, 2H), 7.80 (d, J = 6.8Hz, 2H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 36.43 (t, Diazepin-CH₂), 47.00 (t), 125.28 (d), 125.30 (d), 127.13 (d), 128.04 (d), 128.16 (d, 2x), 128.55 (d, 2x), 128.65 (d), 128.80 (d, 2x), 129.31 (d, 2x), 130.50 (d), 135.71 (s), 136.84 (s), 140.05 (s), 140.89 (s), 154.31 (s), 159.50 (s).

MS (90°C): m/z (%) = 311 (22, M⁺¹), 310 (100, M⁺), 309 (50, M⁻¹), 295 (18), 233 (14), 220 (13), 219 (38), 207 (11), 206 (26), 194 (10), 105 (8), 91 (11), 86 (27), 84 (40), 77 (7).

HRMS: ber. 310.1470, gef. 310.1470.

(2-Bromophenyl)-(1-methyl-2-phenylethyl)-amin **32**



Die Verbindung **32** ist durch thermischen Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.175 mL (0.16 g, 1.4 mmol) 1-Phenyl-1-propin **4b** mit 0.24 g (1.4 mmol) *o*-Bromanilin **2t** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** und nachfolgender Reduktion mit DIBAL-H gebildet worden. Zur Reduktion wurde das rohe Reaktionsgemisch mit 2 mL abs. Toluol versetzt und bei 0°C mit 1.28 mL (1.54 mmol) einer Lösung von DIBAL-H in Toluol (1.2 M) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h bei RT gerührt, mit Wasser gequentscht und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen sind mit ges. NaHCO₃-Lsg. neutralisiert, mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen sowie über MgSO₄ getrocknet worden. Nach dem Einengen im Vakuum folgte die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem PE / EtOAc, 20:1. Es wurden 0.402 g (99 %) des Produktes in Form eines hellgelben Feststoffes erhalten.

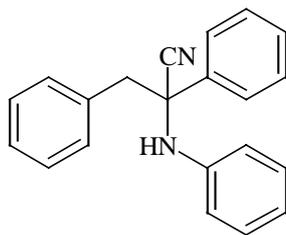
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.21 (d, J = 6.3Hz, 3H), 2.76 (dd, J = 13.4Hz, J = 7.3Hz, 1H), 2.97 (dd, J = 13.4Hz, J = 4.9Hz, 1H), 3.76-3.81 (m, 1H), 6.58 (tr, J = 7.3Hz, 1H), 6.76 (d, J = 8.0Hz, 1H), 7.17-7.32 (m, 5H), 7.37-7.39 (m, 1H), 7.43 (d, J = 7.9Hz, 1H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 19.91 (q), 42.14 (t), 49.99 (d), 110.33 (s), 126.44 (d), 128.20 (d), 128.41 (d, 2x), 128.46 (d), 129.52 (d, 2x), 131.48 (d), 132.70 (d), 138.06 (s), 143.44 (s).

MS (RT): m/z (%) = 291 (8, M⁺²), 289 (7, M⁺), 262 (5), 260 (5), 234 (4), 232 (3), 200 (95), 198 (100), 91 (17).

HRMS: ber. 289.0466 , gef. 289.0467.

2,3-Diphenyl-2-phenylaminopropionitril **33**



$$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2$$
$$M = 298.3811 \text{ g/mol}$$

Zur Darstellung des Cyanamins **33** wurden zunächst 0.25 g (1.4 mmol) Diphenylacetylen **4a** den Bedingungen der thermischen Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) mit 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** und 2 mL Toluol als Lösemittel unterworfen. Das rohe Reaktionsgemisch wurde im Folgenden mit 23 mg (3 mol %) des Salen-Liganden **34** versetzt und 30 Min. bei RT gerührt, danach bei 0°C mit 3 mL (2.8 mmol) einer Lösung von HCN in Toluol (0.93 M) versetzt und über Nacht im geschlossenen Schlenk-Rohr bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser gequentscht und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen sind mit ges. NaHCO₃-Lsg. neutralisiert, mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen sowie über MgSO₄ getrocknet worden. Nach dem Einengen im Vakuum folgte die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem PE / EtOAc, 20:1. Es wurden 0.242 g (58 %) des Produktes in Form weißer Kristalle erhalten.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 3.23 (d, J = 13.4Hz, 1H), 3.35 (d, J = 13.4Hz, 1H), 4.41 (s br, 1H), 6.46 (dd, J = 7.6Hz, J = 1.0Hz, 2H), 6.77 (trtr, J = 7.4Hz, J = 1.0Hz, 1H), 7.05 (ddtr, J = 8.6Hz, J = 7.4Hz, J = 2.3Hz, 2H), 7.24 (tr, J = 2.9Hz, 2H), 7.33-7.40 (m, 6H), 7.57 (dd, J = 8.0Hz, J = 1.5Hz, 2H).

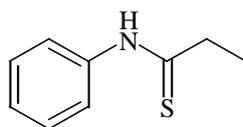
¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 51.07 (t), 61.59 (s), 116.10 (d, 2x), 119.62 (s), 120.05 (d), 125.62 (d, 2x), 128.30 (d), 128.67 (d), 128.82 (d, 2x), 128.87 (d, 2x), 129.04 (d, 2x), 130.52 (d, 2x), 132.84 (s), 138.59 (s), 143.27 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3381 (s), 3031 (m), 2928 (w), 2361 (w), 2234 (w), 1604 (s), 1524 (m), 1497 (s), 1450 (m), 1319 (w), 1307 (s), 1260 (m), 1173 (m), 1081 (m), 1030 (w), 990 (w), 873 (w), 780 (m), 748 (s), 723 (m), 697 (s), 606 (w), 490 (m).

MS (120°C): m/z (%) = 298 (3, M⁺), 272 (7), 207 (100), 180 (74), 77 (30).

HRMS: ber. 298.1470, gef. 298.1471.

N-Phenylthiopropionamid **37**



Mol. Wt.: 165.2564 g/mol

Ein wie in Verfahren **A** beschriebenes vorbereitetes Schlenk-Rohr wurde mit 0.01 g (3 mmol) elementarem Schwefel befüllt und mit 6.60 mL (3.3 mmol) einer Lösung von Propinylmagnesiumbromid in THF (0.5 M) versetzt. Das Reaktionsgemisch ist über Nacht bei RT gerührt und die resultierende tiefrote Lösung im Folgenden den Bedingungen der thermischen Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) mit 0.27 mL (0.28 g, 3 mmol) Anilin **2a** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** unterworfen worden. Nach hydrolytischer Aufarbeitung wie in Verfahren **B** beschrieben, wurde das Rohprodukt an Kieselgel getrennt (Laufmittelgemisch PE / EtOAc, 10:1). Es wurden 0.347 g (70 %) des Thioamids **37** in Form hellbrauner Kristalle erhalten.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.40 (tr, J = 7.5Hz, 3H), 2.81 (q, J = 7.5Hz, 2H), 7.26 (tr, J = 7.4Hz, 1H), 7.40 (tr, J = 8.2Hz, 2H), 7.66 (d, J = 7.9Hz, 2H), 8.65 (br, 1H).

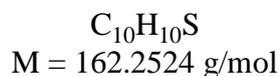
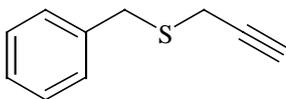
¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 13.81 (q), 41.56 (t), 123.99 (d, 2x), 126.82 (d), 128.85 (d, 2x), 138.60 (s), 206.44 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3454 (br), 3384 (s), 3209 (w), 3073 (m), 2999 (s), 1925 (w), 1619 (vs), 1602 (s), 1499 (vs), 1467 (m), 1445 (w), 1390 (s), 1309 (w), 1272 (s), 1230 (w), 1174 (s), 1154 (w), 1119 (w), 1064 (w), 1028 (m), 995 (w), 971 (w), 881 (m), 556 (w), 526 (w).

MS (100°C): m/z (%) = 165 (100, M⁺), 164 (74, M¹), 136 (16), 132 (60), 110 (45), 93 (73).

HRMS: ber. 165.0612, gef. 165.0613.

Prop-2-ynylsulfanylmethylbenzol **38**

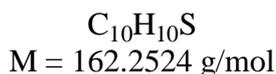
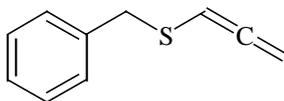


0.585 mL (0.62 g, 5 mmol) Benzylmercaptan sind bei RT zu einer Suspension von 0.34 g (5 mmol) NaOEt in 10 mL MeOH getropft worden. Nachdem das Reaktionsgemisch 10 Min. bei RT gerührt wurde, sind 0.445 mL (0.595 g, 5 mmol) Propargylbromid zugetropft worden. Das Reaktionsgemisch ist für weitere 30 Min. bei RT gerührt, mit Wasser versetzt und mit DCM extrahiert worden. Die vereinigten organischen Phasen sind mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet sowie im Vakuum eingengt worden. Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Laufmittel PE pur) ergab 0.664 g (82 %) des Produktes in Form eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): $\delta = 2.30$ (tr, $J = 2.6\text{Hz}$, 1H), 3.07 (d, $J = 2.6\text{Hz}$, 2H), 3.87 (s, 2H), 7.32-7.34 (m, 5H).

Die Identität der Verbindung **38** wurde durch Literaturspektren aus Literaturstelle [87a] bestätigt.

Propa-1,2-dienylsulfanylmethylbenzol **39**



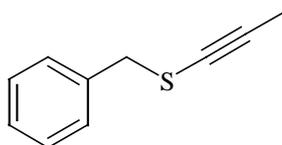
Die basenkatalysierte Isomerisierung der Verbindung **38** führte zu den Verbindungen **39** und **40** in unterschiedlichen Verhältnissen (vgl. Schema 46). Hierzu wurden jeweils 0.65 g (4 mmol) des terminalen Alkins **38** bei RT zu einer Suspension von 10 mol % (0.4 mmol) der entsprechenden Base (KOH, NaOEt, KOtBu, CsOH) in 10 mL abs. THF getropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 3 h bei der in Schema 46 jeweils angegebenen Temperatur

gerührt und im Folgenden bei dieser Temperatur mit 0.5 mL (0.5 mmol) einer Lösung von HCl in Diethylether (1 M) gequentscht. Nach Extraktion mit DCM, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und Einengen des Rohproduktes im Vakuum, folgte die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Laufmittel PE pur). Es wurden Gemische der Verbindungen **39** und **40** erhalten, Ausbeuten und Produktverhältnisse sind Schema 46 zu entnehmen.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 3.84 (s, 2H), 4.97 (d, J = 6.4Hz, 2H), 5.74 (tr, J = 6.4Hz, 1H), 7.23-7.34 (m, 5H).

Eine ähnliche Darstellung der Verbindung **39** findet sich in Literaturstelle [87b].

Prop-1-ynylsulfanylmethylbenzol **40**



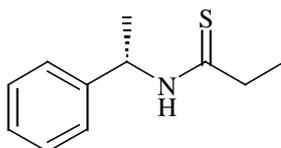
C₁₀H₁₀S
M = 162.2524 g/mol

Die Darstellung des internen Alkins **40** erfolgte wie bereits beim Allen **39** beschrieben. Die jeweiligen Ausbeuten sind Schema 46 zu entnehmen.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.92 (s, 3H), 3.89 (s, 2H), 7.23-7.32 (m, 5H).

Eine ähnliche Darstellung der Verbindung **40** findet sich in Literaturstelle [87b].

N-(1-Phenylethyl)-thiopropionamid **41**



C₁₁H₁₅NS
M = 193.3095 g/mol

Das Thioamid **41** wurde als Hauptprodukt der thermischen Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) von 0.225 g (1.4 mmol) des internen Alkins **40** mit 0.18 mL (0.17 g, 1.4 mmol) S-(-)-Methylbenzylamin **2n** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** gefolgt von der Hydrolyse der primär gebildeten Produkte nach Verfahren **B** dargestellt. Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem PE / EtOAc, 10:1. Es wurden 0.114 g (59 %) des Produktes in Form gelber Kristalle erhalten.

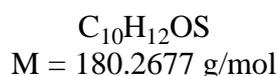
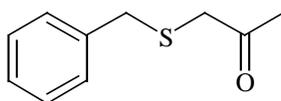
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.29 (tr, J = 7.5Hz, 3H), 1.60 (d, J = 6.9Hz, 3H), 2.66 (q, J = 7.5Hz, 2H), 5.78 (dq, J = 7.2Hz, J = 6.9Hz, 1H), 7.28-7.37 (m, 6H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 13.58 (q), 19.89 (q), 40.36 (t), 54.33 (d), 126.54 (d, 2x), 127.85 (d), 128.86 (d, 2x), 141.39 (s), 205.52 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3233 (br), 3029 (w), 2967 (m), 2929 (m), 2872 (w), 1714 (m), 1652 (w), 1601 (w), 1523 (s), 1495 (m), 1447 (s), 1403 (vs), 1374 (m), 1277 (s), 1241 (w), 1215 (w), 1179 (m), 1101 (m), 1073 (m), 1043 (m), 1019 (w), 961 (m), 912 (w), 790 (w), 759 (s), 696 (vs),

MS (RT): m/z (%) = 194 (26, M⁺), 193 (99, M⁺), 161 (10), 160 (45), 120 (15), 106 (21), 105 (100), 104 (70), 103 (17), 89 (11), 79 (14), 77 (25).

1-Benzylsulfanylpropan-2-on **42**

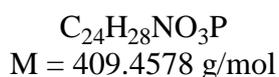
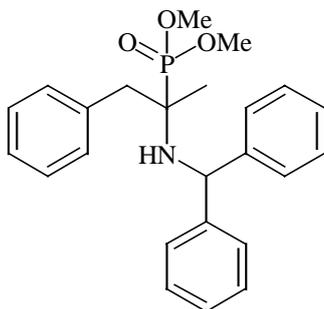


Das Produkt **42** ist als Nebenprodukt bei der thermischen Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) des internen Alkins **40** wie sie für das Thioamid **41** angegeben wurde, gebildet worden. Nach säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE / EtOAc, 20:1) wurden geringe Spuren (<1 %) des Produktes **42** erhalten.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 2.24 (s, 3H), 3.11 (s, 2H), 3.68 (s, 2H), 7.31 (s br, 5H).

Die Identität der Verbindung **42** wurde durch Literaturspektren aus Literaturstelle [87c] bestätigt.

[1-(Benzhydrylamino)-1-methyl-2-phenylethyl]-
phosphonsäuredimethylester **43b**



0.175 mL (0.16 g, 1.4 mmol) 1-Phenyl-1-propin **4b** wurden den Bedingungen der thermischen Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) mit 0.24 mL (0.26 g, 1.4 mmol) Benzhydrylamin **2m** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** unterworfen. Für die folgende Phosphitaddition wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet:

a: Das Reaktionsgemisch wurde bei 0°C zunächst mit 0.13 mL (0.155 g, 1.4 mmol) $HP(O)(OMe)_2$ und 0.07 mL (0.07 mmol, 5 mol %) einer Lösung von Me_2AlCl in Toluol (1.0 M) versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch für 2 h bei RT gerührt wurde, ist Wasser zugefügt und mit 2.0 M KOH pH 9 eingestellt worden. Nach mehrfacher Extraktion mit DCM sind die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet sowie im Vakuum eingengt worden. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE / EtOAc, 1:1) wurden 0.556 g (97 %) des Produktes in Form farbloser Kristalle erhalten.

b: Das Reaktionsgemisch wurde bei RT mit 0.023 g (3 mol %) des Salen-Liganden **34** versetzt, 30 Min. bei RT gerührt, auf 0°C gekühlt und 0.13 mL (0.155 g, 1.4 mmol) $HP(O)(OMe)_2$ zugefügt. Nachdem das Reaktionsgemisch für 2 h bei RT gerührt wurde, ist Wasser zugefügt und mit 2.0 M KOH pH 9 eingestellt worden. Nach mehrfacher Extraktion mit DCM sind die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet sowie im Vakuum eingengt worden. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE / EtOAc, 1:1) wurden 0.550 g (96 %) des Produktes in Form farbloser Kristalle erhalten.

Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen wurde durch das Verfahren **b** kein Enantiomerenüberschuß erhalten. Zur Detektion sind 1H -NMR-Spektren von Gemischen aus 1 eq. des Produktes mit 3 eq. des chiralen Lösemittels (R)-(-)-2,2,2-Trifluoro-1-(9-anthryl)-

ethanol sowohl in CDCl_3 als auch in C_6D_6 aufgenommen worden. Die Integration über das aufgespaltene Methylsignal bei $\delta = 1.03$ wies für beide Teilsignale die gleiche Größe auf.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): $\delta = 1.03$ (d, $J = 17.7\text{Hz}$, 3H), 1.87 (br, 1H), 2.94 (d, $J = 9.6\text{Hz}$, 2H), 3.73 (d, $J = 10.3\text{Hz}$, 3H), 3.74 (d, $J = 10.3\text{Hz}$, 3H), 5.41 (d, $J = 3.0\text{Hz}$, 1H), 7.06-7.11 (m, 3H), 7.14-7.18 (m, 3H), 7.27-7.38 (m, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT, 100MHz, CDCl_3): $\delta = 18.99$ (q, $J = 2.3\text{Hz}$), 43.54 (t, $J = 5.3\text{Hz}$), 52.67 (q, $J = 7.8\text{Hz}$), 53.13 (q, $J = 7.7\text{Hz}$), 58.33 (s, $J = 141.8\text{Hz}$), 61.51 (d, $J = 1.5\text{Hz}$), 126.33 (d), 126.53 (d), 126.73 (d), 127.03 (d, 2x), 127.41 (d, 2x), 127.63 (d, 2x), 127.99 (d, 2x), 128.44 (d, 2x), 131.52 (d, 2x), 135.86 (s, $J = 11.4\text{Hz}$), 145.87 (s), 146.10 (s, $J = 2.2\text{Hz}$).

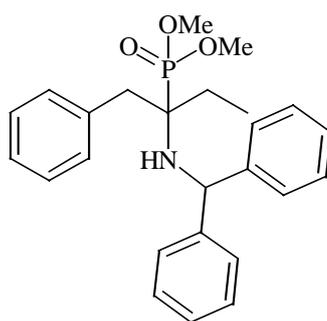
IR (Golden Gate ATR): $\nu = 3329$ (m), 3061 (w), 3026 (w), 2999 (w), 2947 (w), 1599 (w), 1492 (m), 1450 (m), 1375 (w), 1230 (s), 1179 (m), 1115 (w), 1046 (s), 1018 (s), 910 (w), 882 (w), 820 (m), 798 (m), 784 (m), 751 (m), 697 (s).

MS (120°C): m/z (%) = 409 (M^+ , 1), 320 (9), 319 (47), 301 (17), 300 (52), 222 (4), 221 (12), 183 (3), 182 (6), 168 (52), 167 (100), 166 (30), 165 (52), 152 (35).

HRMS: ber. 409.1807 , gef. 409.1815

Elementaranalyse: ber. C 70.40, H 6.89, N 3.91; gef. C 70.21, H 6.75 N 3.35.

[1-(Benzhydrylamino)-1-benzylpropyl]-
phosphonsäuredimethylester **43c**



$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{P}$
 $M = 423.4844 \text{ g/mol}$

0.20 mL (0.18 g, 1.4 mmol) 1-Phenyl-1-butin **4c** wurden den Bedingungen der thermischen Hydroaminierung (Verfahren A, 72 h, 110°C) mit 0.24 mL (0.26 g, 1.4 mmol) Benzhydrylamin **2m** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** unterworfen. Für die folgende Phosphitaddition wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet:

a: Das Reaktionsgemisch wurde bei 0°C zunächst mit 0.13 mL (0.155 g, 1.4 mmol) HP(O)(OMe)₂ und 0.07 mL (0.07 mmol, 5 mol %) einer Lösung von Me₂AlCl in Toluol (1.0 M) versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch für 2 h bei RT gerührt wurde, ist Wasser zugefügt und mit 2.0 M KOH pH 9 eingestellt worden. Nach mehrfacher Extraktion mit DCM sind die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet sowie im Vakuum eingengt worden. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE / EtOAc, 1:1) wurden 0.522 g (88 %) des Produktes in Form farbloser Kristalle erhalten.

b: Das Reaktionsgemisch wurde bei RT mit 0.023 g (3 mol %) des Salen-Liganden **34** versetzt, 30 Min. bei RT gerührt, auf 0°C gekühlt und 0.13 mL (0.155 g, 1.4 mmol) HP(O)(OMe)₂ zugefügt. Nachdem das Reaktionsgemisch für 2 h bei RT gerührt wurde, ist Wasser zugefügt und mit 2.0 M KOH pH 9 eingestellt worden. Nach mehrfacher Extraktion mit DCM sind die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet sowie im Vakuum eingengt worden. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE / EtOAc, 1:1) wurden 0.509 g (86 %) des Produktes in Form farbloser Kristalle erhalten.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.01 (tr, J = 7.4Hz, 3H), 1.29-1.43 (m, 1H), 1.66-1.78 (m, 1H), 1.98 (br, 1H), 2.83 (dd, J = 16.2Hz, J = 13.8Hz, 1H), 3.04 (dd, J = 13.5Hz, J = 12.3Hz, 1H), 3.57 (d, J = 10.4Hz, 3H), 3.62 (d, J = 10.5Hz, 3H), 5.45 (d, J = 2.6Hz, 1H), 7.08-7.39 (m, 15H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 8.71 (q, J = 4.2Hz), 25.88 (t, 4.4Hz), 39.68 (t, J = 5.5Hz), 51.86 (q, J = 8.2Hz), 52.59 (q, J = 8.0Hz), 61.48 (d), 63.01 (s, J = 135.7Hz), 126.42 (d), 126.48 (d), 126.65 (d), 127.12 (d, 2x), 127.26 (d, 2x), 127.66 (d, 2x), 128.15 (d, 2x), 128.43 (d, 2x), 131.37 (d, 2x), 136.28 (s, J = 7.8Hz), 146.24 (s), 146.36 (s).

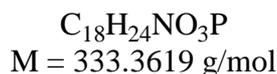
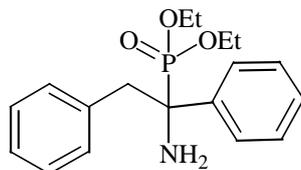
IR (Golden Gate ATR): ν = 3467 (br), 3060 (w), 3027 (w), 2950 (m), 2848 (w), 1952 (w), 1736 (m), 1600 (w), 1494 (m), 1453 (m), 1373 (w), 1235 (s), 1182 (m), 1104 (w), 1024 (vs), 920 (w), 815 (s), 767 (s), 744 (s), 698 (vs).

MS (80°C): m/z (%) = 423 (2, M⁺), 332 (8), 314 (17), 168 (17), 167 (100), 165 (18), 152 (8), 148 (8), 106 (6), 91 (21).

HRMS: ber. 423.1963, gef. 423.1963.

Elementaranalyse: ber. C 70.90, H 7.14, N 3.31; gef. C 69.63, H 6.95 N 3.25.

(1-Amino-1,2-diphenylethyl)-
phosphonsäurediethylester **44a**



0.44 g (1.0 mmol) des N-geschützten Phosphonats **45a** wurde in 5.0 mL MeCN gelöst und bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 1.64 g (3.00 mmol) CAN in 5.0 mL Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 Min. bei 0°C, dann für 30 Min. bei RT gerührt. Nachdem mit 2.0 M KOH pH 12 eingestellt wurde, ist mehrfach mit DCM extrahiert worden. Die vereinigten organischen Phasen sind mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet sowie im Vakuum eingengt worden. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittelgemisch DCM / MeOH, 10:1) wurden 0.087 g (26 %) des Produktes in Form farbloser Kristalle erhalten. Durchführung der Aufarbeitung bei pH-Werten unter pH 12, führt zur Isolierung des korrespondierenden Imins.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.06 (tr, J = 7.1Hz, 3H), 1.28 (tr, J = 7.0Hz, 3H), 1.84 (br, 2H), 3.31 (dd, J = 13.6Hz, J = 8.3Hz, 1H), 3.59 (dd, J = 13.8Hz, J = 9.2Hz, 1H), 3.61 (m, 1H), 3.89 (m, 1H), 4.10 (q, J = 7.2Hz, 1H), 4.12 (q, J = 7.2Hz, 1H), 6.90 (dd, J = 7.4Hz, J = 2.0Hz, 2H), 7.11-7.14 (m, 3H), 7.27 (tr, J = 7.3Hz, 1H), 7.34 (tr, J = 8.0Hz, 2H), 7.66 (dd, J = 8.0Hz, J = 1.9Hz, 2H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 16.26 (q, J = 5.3Hz), 16.37 (q, J = 5.7Hz), 44.31 (t, J = 2.3Hz), 59.31 (s, J = 149.0Hz), 62.42 (t, J = 7.5Hz), 63.48 (t, J = 7.2Hz), 126.68 (d), 127.21 (d, 2x), 127.26 (d), 127.78 (d, 2x), 128.01 (d, 2x, J = 2.7Hz), 130.80 (d, 2x), 135.10 (s, J = 13.1Hz), 139.08 (s, J = 2.1Hz).

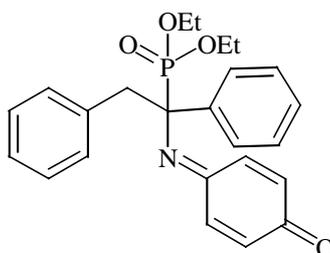
IR (Golden Gate ATR): ν = 3377 (br), 3060 (w), 3029 (w), 2979 (m), 2928 (m), 1601 (w), 1495 (m), 1446 (m), 1390 (m), 1367 (w), 1292 (w), 1233 (s), 1161 (m), 1097 (m), 1050 (s), 1020 (vs), 955 (vs), 846 (m), 768 (m), 765 (m), 737 (w), 699 (vs), 670 (w), 601 (s), 571 (m), 549 (s).

MS (50°C): m/z (%) = 333 (1, M⁺), 263 (1), 242 (76), 196 (100), 121 (8), 111 (10), 106 (11), 105 (52), 104 (52), 92 (15), 91 (21).

HRMS: ber. 333.1494, gef. 333.1498.

Elementaranalyse: ber. C 64.85, H 7.26, N 4.20; gef. C 64.06, H 7.05 N 3.90.

[1-(4-Oxocyclohexa-2,5-dienylidenamino)-1,2-diphenylethyl]-
phosphonsäurediethylester



$C_{24}H_{26}NO_4P$
M = 423.4413 g/mol

Wurde die Aufarbeitung der oxidativen Entschüttung der Verbindung **45a** bei niedrigeren pH-Werten als pH 12 durchgeführt, so ist das korrespondierende Imin isoliert worden.

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ = 1.31 (tr, J = 7.0Hz, 6H), 3.75 (dd, J = 13.5Hz, J = 9.8Hz, 1H), 3.81 (dd, J = 13.7Hz, J = 8.0Hz, 1H), 4.05-4.22 (m, 4H), 5.69 (dd, J = 10.6Hz, J = 1.8Hz, 1H), 5.89 (dd, J = 10.5Hz, J = 2.6Hz, 1H), 6.51 (ddd, J = 10.0Hz, J = 2.1Hz, J = 1.0Hz, 1H), 6.96 (d, J = 7.0Hz, 2H), 7.06 (tr, J = 7.5Hz, 2H), 7.12 (tr, J = 7.2Hz, 1H), 7.21 (dd, J = 10.2Hz, J = 2.6Hz, 1H), 7.27 (s br, 5H).

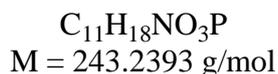
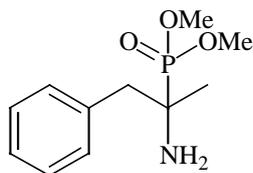
^{13}C -NMR (DEPT, 100MHz, $CDCl_3$): δ = 16.43 (q, J = 5.7Hz, 2x), 42.28 (t, J = 3.0Hz), 63.46 (t, J = 8.0Hz), 64.26 (t, J = 7.4Hz), 74.33 (s, J = 156.2Hz), 127.00 (d), 127.65 (d, J = 2.7Hz), 127.74 (d, 2x), 128.08 (d, 2x, J = 3.2Hz), 128.12 (d, 2x, J = 0.8Hz), 128.36 (d, J = 0.8Hz), 129.40 (d, J = 2.9Hz), 131.58 (d, J = 1.3Hz), 131.78 (d, 2x), 135.44 (s, J = 13.2Hz), 138.95 (s, J = 2.1Hz), 143.32 (d, J = 3.2Hz), 162.11 (s, J = 19.5Hz), 187.54 (s, J = 1.5Hz).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3060 (w), 3030 (w), 2981 (m), 2929 (m), 1731 (w), 1650 (s), 1620 (m), 1583 (m), 1495 (m), 1446 (m), 1389 (w), 1367 (w), 1309 (w), 1240 (s), 1161 (m), 1091 (m), 1050 (s), 1017 (vs), 951 (vs), 868 (s), 791 (m), 761 (s), 731 (m), 701 (s), 621 (m), 600 (s), 578 (s), 556 (s), 533 (m).

MS (110°C): m/z (%) = 423 (9, M^+), 333 (18), 332 (100), 287 (21), 286 (79), 196 (42), 195 (21), 167 (15).

HRMS: ber. 423.1599, gef. 423.1599.

(1-Amino-1-methyl-2-phenylethyl)-
phosphonsäuredimethylester **44b**



0.21 g Pd/C (5 % Pd, 10.0 mol %) wurden in 5 mL THF suspendiert und für 30 Min. unter 1 atm H_2 bei 25°C gerührt. Dann ist eine Lösung von 0.41 g (1.0 mmol) des Benzhydrylderivates **43b** in 5 mL abs. THF zugefügt worden. Das Gemisch wurde für 7 d bei 25°C unter 1 bar H_2 gerührt, filtriert, im Vakuum eingengt und säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt (Laufmittelgemisch DCM / MeOH, 10:1). Es wurden 0.114 g (47 %) des Produktes in Form farbloser Kristalle erhalten. Die Hydrierung wurde vor Erreichen vollständigen Umsatzes abgebrochen, offensichtlich wird der Katalysator durch die Phosphorverbindungen teilweise vergiftet.

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.22$ (d, $J = 16.3\text{Hz}$, 3H), 1.78 (br, 1H), 2.93 (dd, $J = 13.4\text{Hz}$, $J = 9.2\text{Hz}$, 1H), 2.99 (dd, $J = 13.3\text{Hz}$, $J = 9.2\text{Hz}$, 1H), 3.80 (d, $J = 10.3\text{Hz}$, 3H), 3.82 (d, $J = 10.2\text{Hz}$, 3H), 7.23 (d, $J = 6.7\text{Hz}$, 2H), 7.29 (tr, $J = 7.2\text{Hz}$, 1H), 7.31 (tr, $J = 6.6\text{Hz}$, 2H).

^{13}C -NMR (DEPT, 100MHz, $CDCl_3$): $\delta = 22.23$ (q), 42.73 (t, $J = 3.8\text{Hz}$), 52.99 (s, $J = 152.8\text{Hz}$), 53.46 (q, $J = 7.6\text{Hz}$), 53.50 (q, $J = 7.4\text{Hz}$), 126.82 (d), 128.02 (d, 2x), 131.05 (d, 2x), 135.19 (s, $J = 12.8\text{Hz}$).

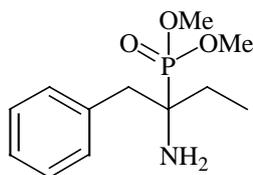
IR (Golden Gate ATR): $\nu = 3374$ (br), 3028 (w), 2953 (m), 2851 (w), 1603 (w), 1496 (m), 1455 (m), 1373 (w), 1227 (s), 1182 (m), 1124 (w), 1053 (s), 1027 (vs), 822 (s), 776 (s), 750 (m), 705 (s), 686 (m).

MS (RT): m/z (%) = 243 (1, M^+), 167 (1), 166 (2), 152 (100), 148 (4), 134 (80), 120 (11), 111 (18), 93 (26), 92 (28), 91 (31).

HRMS: ber. 243.1024, gef. 243.1020.

Elementaranalyse: ber. C 54.32, H 7.46, N 5.76; gef. C 52.98, H 7.58 N 5.24.

(1-Amino-1-benzylpropyl)-
phosphonsäuredimethylester **44c**



$C_{12}H_{20}NO_3P$
 $M = 257.2659 \text{ g/mol}$

0.21 g Pd/C (5 % Pd, 10.0 mol %) wurden in 5 mL THF suspendiert und für 30 Min. unter 1 atm H_2 bei 25°C gerührt. Dann ist eine Lösung von 0.42 g (1.0 mmol) des Benzhydrylderivates **43c** in 5 mL abs. THF zugefügt worden. Das Gemisch wurde für 7 d bei 25°C unter 1 bar H_2 gerührt, filtriert, im Vakuum eingengt und säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt (Laufmittelgemisch DCM / MeOH, 10:1). Es wurden 0.126 g (49 %) des Produktes in Form farbloser Kristalle erhalten. Die Hydrierung wurde vor Erreichen vollständigen Umsatzes abgebrochen, offensichtlich wird der Katalysator durch die Phosphorverbindungen teilweise vergiftet.

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.06$ (tr, $J = 7.4\text{Hz}$, 3H), 1.56-1.67 (m, 2H), 1.90 (br, 2H), 2.96 (dd, $J = 13.6\text{Hz}$, $J = 7.8\text{Hz}$, 1H), 3.01 (dd, $J = 13.6\text{Hz}$, $J = 6.9\text{Hz}$, 1H), 3.74 (d, $J = 10.3\text{Hz}$, 3H), 3.76 (d, $J = 10.4\text{Hz}$, 3H), 7.20-7.33 (m, 5H).

^{13}C -NMR (DEPT, 100MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.58$ (q, $J = 3.8\text{Hz}$), 28.92 (t, $J = 2.1\text{Hz}$), 40.80 (t, $J = 3.8\text{Hz}$), 53.05 (q, $J = 7.6\text{Hz}$), 53.17 (q, $J = 7.8\text{Hz}$), 56.53 (s, $J = 149.2\text{Hz}$), 126.75 (d), 128.01 (d, 2x), 131.03 (d, 2x), 135.57 (s, $J = 10.7\text{Hz}$).

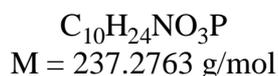
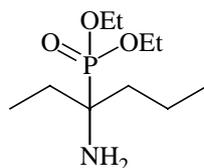
IR (Golden Gate ATR): $\nu = 3377$ (br), 3028 (w), 2951 (m), 2850 (m), 1712 (m), 1601 (w), 1495 (m), 1451 (m), 1380 (w), 1349 (w), 1233 (s), 1182 (m), 1107 (w), 1053 (s), 1024 (vs), 818 (s), 768 (s), 741 (m), 701 (s), 669 (m).

MS (RT): m/z (%) = 257 (4, M^+), 228 (15), 183 (9), 166 (80), 149 (13), 148 (98), 147 (29), 111 (11), 106 (12), 105 (15), 93 (17), 92 (71), 91 (100).

HRMS: ber. 257.1181, gef. 257.1177.

Elementaranalyse: ber. C 56.02, H 7.84, N 5.44; gef. C 58.41, H 7.79 N 4.85.

(1-Amino-1-ethylbutyl)-
phosphonsäurediethylester **44e**



0.343 g (1.0 mmol) des N-geschützten Phosphonats **45e** wurde in 5.0 mL MeCN gelöst und bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 1.64 g (3.00 mmol) CAN in 5.0 mL Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 Min. bei 0°C, dann für 30 Min. bei RT gerührt. Nachdem mit 2.0 M KOH pH 12 eingestellt wurde, ist mehrfach mit DCM extrahiert worden. Die vereinigten organischen Phasen sind mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet sowie im Vakuum eingengt worden. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittelgemisch DCM / MeOH, 10:1) wurden 0.173 g (73 %) des Produktes in Form eines farblosen Öls erhalten.

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.93$ (tr, $J = 7.2\text{Hz}$, 3H), 0.97 (tr, $J = 7.5\text{Hz}$, 3H), 1.33 (tr, $J = 7.0\text{Hz}$, 6H), 1.39 - 1.49 (m, 2H), 1.51 - 1.76 (m, 6H), 4.13 (q, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H), 4.15 (q, $J = 7.1\text{Hz}$, 2H).

^{13}C -NMR (DEPT, 100MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.67$ (q, $J = 5.9\text{Hz}$), 14.74 (q), 16.34 (t, $J = 5.7\text{Hz}$), 16.61 (q, 2x, $J = 5.5\text{Hz}$), 28.04 (t, $J = 3.6\text{Hz}$), 37.17 (t, $J = 3.4\text{Hz}$), 55.03 (s, $J = 143.9\text{Hz}$), 62.01 (t, 2x, $J = 7.8\text{Hz}$).

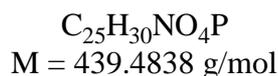
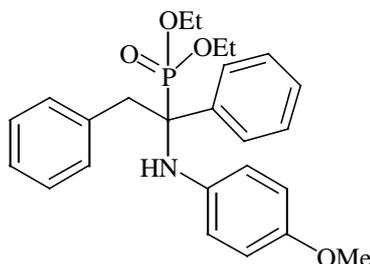
IR (Golden Gate ATR): $\nu = 3377$ (br), 2962 (m), 2934 (m), 2873 (w), 1602 (w), 1461 (m), 1390 (m), 1294 (w), 1223 (s), 1162 (m), 1097 (m), 1050 (s), 1021 (vs), 951 (vs), 825 (m), 785 (s), 749 (s), 680 (m), 654 (w), 559 (m), 519 (w).

MS (RT): m/z (%) = 237 (1, M^+), 208 (2), 194 (3), 123 (2), 111 (37), 100 (100), 98 (35), 97 (14), 93 (13).

HRMS: ber. 237.1494, gef. 237.1492.

Elementaranalyse: ber. C 50.62, H 10.19, N 5.90; gef. C 50.61, H 10.23 N 6.22.

[1-(4-Methoxyphenylamino)-1,2-diphenylethyl]-
phosphonsäurediethylester **45a**



0.25 g (1.4 mmol) Diphenylacetylen **4a** wurden den Bedingungen der thermischen Hydroaminierung (Verfahren A, 72 h, 110°C) mit 0.175 g (1.4 mmol) 4-Methoxyanilin **2u** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** unterworfen.

Das Reaktionsgemisch wurde bei 0°C zunächst mit 0.18 mL (0.19 g, 1.4 mmol) $HP(O)(OEt)_2$ und 0.07 mL (0.07 mmol, 5 mol %) einer Lösung von Me_2AlCl in Toluol (1.0 M) versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch für 2 h bei RT gerührt wurde, ist Wasser zugefügt und mit 2.0 M KOH pH 9 eingestellt worden. Nach mehrfacher Extraktion mit DCM sind die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet sowie im Vakuum eingengt worden. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE / EtOAc, 2:1) wurden 0.418 g (68 %) des Produktes in Form eines farblosen Öls erhalten.

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ = 1.00 (tr, J = 5.7Hz, 6H, OEt), 3.04-3.12 (m, 1H, OEt), 3.55-3.62 (m, 1H, OEt), 3.71 (s, 3H, OMe), 3.71-3.73+3.77-3.79 (m, 1H, Bn), 3.74-3.76 (m, 1H, OEt), 3.84-3.89 (m, 1H, OEt), 3.90 (dd, J = 10.6Hz, J = 5.0Hz, 1H, Bn), 4.48 (d, J = 7.7Hz, 1H, NH), 6.36 (d, J = 7.2Hz, 2H), 6.66 (d, J = 7.1Hz, 2H), 7.12-7.14 (m, 2H), 7.15-7.18 (m, 3H), 7.31 (dtr, J = 5.0Hz, 1.6Hz, 1H), 7.38 (tr, J = 6.0Hz, 2H), 7.73 (dd, J = 6.5Hz, J = 2.0Hz, 2H). Die Zuordnung erfolgte mittels HSQC-Edit (500MHz, $CDCl_3$).

^{13}C -NMR (DEPT, 100MHz, $CDCl_3$): δ = 15.78 (q, J = 5.0Hz), 16.23 (q, J = 4.4Hz), 37.66 (t), 55.48 (q), 61.78 (t, J = 6.5Hz), 63.59 (t, J = 5.9Hz), 64.45 (s, J = 116.8Hz), 114.26 (d, 2x), 117.70 (d, 2x), 126.49 (d), 127.50 (d, 2x), 127.52 (d), 128.24 (d, 2x, J = 2.5Hz), 128.74 (d, 2x, J = 4.0Hz), 131.35 (d, 2x), 136.32 (s, J = 2.5Hz), 137.50 (s, J = 5.9Hz), 138.61 (s, J = 12.2Hz), 152.09 (s).

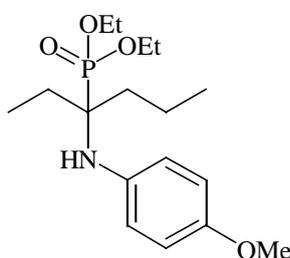
IR (Golden Gate ATR): $\nu = 3404$ (br), 3059 (w), 3031 (w), 2980 (m), 2930 (m), 2906 (m), 2832 (w), 1735 (w), 1603 (w), 1509 (vs), 1444 (m), 1391 (w), 1296 (w), 1235 (vs), 1180 (m), 1162 (w), 1097 (w), 1020 (vs), 960 (s), 882 (w), 821 (s), 803 (m), 774 (m), 755 (m), 731 (m), 698 (s), 567 (m).

MS (110°C): m/z (%) = 439 (4, M^+), 302 (23), 210 (40), 123 (100), 108 (98), 80 (20).

HRMS: ber. 439.1912, gef. 439.1910.

Elementaranalyse: ber. C 68.32, H 6.89, N 3.19; gef. C 67.30, H 6.72 N 3.61.

[1-Ethyl-1-(4-methoxyphenylamino)-butyl]-
phosphonsäurediethylester **4e**



$C_{17}H_{30}NO_4P$
 $M = 343.3982$ g/mol

0.16 mL (0.115 g, 1.4 mmol) 3-Hexin **4e** wurden den Bedingungen der thermischen Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) mit 0.175 g (1.4 mmol) 4-Methoxyanilin **2u** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** unterworfen.

Das Reaktionsgemisch wurde bei 0°C zunächst mit 0.18 mL (0.19 g, 1.4 mmol) $HP(O)(OEt)_2$ und 0.07 mL (0.07 mmol, 5 mol %) einer Lösung von Me_2AlCl in Toluol (1.0 M) versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch für 2 h bei RT gerührt wurde, ist Wasser zugefügt und mit 2.0 M KOH pH 9 eingestellt worden. Nach mehrfacher Extraktion mit DCM sind die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet sowie im Vakuum eingengt worden. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE / EtOAc, 1:1) wurden 0.365 g (76 %) des Produktes in Form eines farblosen Öls erhalten.

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.92$ (tr, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.01 (tr, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.23 (tr, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.23 (tr, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.45-1.52 (m, 2H), 1.71-1.91 (m, 4H), 3.54 (br, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.95-4.09 (m, 4H), 6.74 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 8.03 (q, J = 5.5Hz), 14.66 (q), 16.48 (q, 2x, J = 5.9Hz), 16.55 (t, J = 5.7Hz), 26.93 (t, J = 3.4Hz), 36.04 (t, J = 3.4Hz), 55.52 (q), 61.22 (s, J = 146.1Hz), 61.79 (t, J = 7.8Hz), 61.81 (t, J = 7.8Hz), 113.92 (d, 2x), 122.83 (d, 2x, J = 1.5Hz), 138.73 (s, J = 4.2Hz), 154.40 (s).

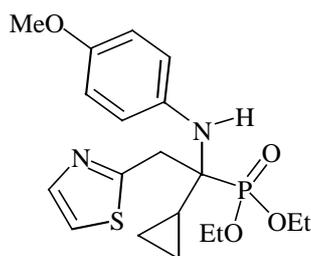
IR (Golden Gate ATR): ν = 3337 (br), 2962 (m), 2873 (w), 2833 (w), 1722 (w), 1613 (w), 1509 (s), 1464 (m), 1442 (m), 1390 (w), 1292 (w), 1232 (vs), 1164 (m), 1097 (w), 1022 (vs), 955 (vs), 826 (m), 788 (m), 760 (m), 638 (w), 555 (m).

MS (RT): m/z (%) = 343 (8, M⁺), 206 (100), 176 (25), 162 (20).

HRMS: ber. 343.1912, gef. 343.1922.

Elementaranalyse: ber. C 59.46, H 8.81, N 4.08; gef. C 56.94, H 8.38 N 6.22.

[1-Cyclopropyl-1-(4-methoxyphenylamino)-
2-thiazol-2-ylethyl]-phosphonsäurediethylester **47a**



C₁₉H₂₇N₂O₄PS
M = 410.4685 g/mol

0.21 g (1.4 mmol) Cyclopropyl-thiazol-acetylen **46a**^[48] wurden den Bedingungen der thermischen Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) mit 0.175 g (1.4 mmol) 4-Methoxyanilin **2u** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** und 2 mL Toluol als Lösemittel unterworfen.

Das Reaktionsgemisch wurde bei 0°C zunächst mit 0.18 mL (0.19 g, 1.4 mmol) HP(O)(OEt)₂ und 0.07 mL (0.07 mmol, 5 mol %) einer Lösung von Me₂AlCl in Toluol (1.0 M) versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch für 2 h bei RT gerührt wurde, ist Wasser zugefügt und mit 2.0 M KOH pH 9 eingestellt worden. Nach mehrfacher Extraktion mit DCM sind die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet sowie im Vakuum eingengt worden. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE / EtOAc, 2:1) wurden 0.144 g (25 %) des Produktes in Form gelber Kristalle erhalten.

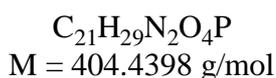
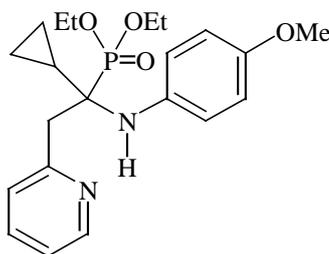
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 0.43-0.62 (m, 2H), 0.80-0.88 (m, 1H), 1.12-1.18 (m, 1H), 1.19-1.28 (m, 7H), 3.27-3.36 (m, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.93-4.17 (m, 4H), 4.45 (br, 1H), 6.76 (d, J = 8.9Hz, 2H), 7.23 (d, J = 9.0Hz, 2H), 7.23 (d, J = 3.5Hz, 1H), 7.78 (d, J = 3.4Hz, 1H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 2.15 (t, J = 5.5Hz), 3.74 (t, J = 4.0Hz), 15.77 (d, J = 1.1Hz), 16.43 (q, 2x, J = 5.9Hz), 36.04 (t, J = 4.4Hz), 55.46 (q), 60.33 (s, J = 156.8Hz), 62.04 (t, J = 7.6Hz), 62.76 (t, J = 7.6Hz), 113.71 (d, 2x), 119.29 (d), 124.09 (d, 2x, J = 1.1Hz), 138.00 (s, J = 5.7Hz), 142.12 (d), 154.75 (s), 165.14 (s, J = 12.0Hz).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3326 (br), 3079 (w), 2980 (m), 2931 (m), 2906 (m), 2833 (w), 2233 (w), 1700 (w), 1613 (m), 1509 (s), 1464 (m), 1441 (m), 1390 (m), 1367 (w), 1286 (m), 1237 (s), 1178 (m), 1134 (w), 1097 (w), 1019 (vs), 960 (vs), 825 (m), 787 (m), 727 (s), 644 (w), 619 (w), 539 (m).

MS (100°C): m/z (%) = 410 (8, M⁺), 312 (11), 273 (100). 257 (6), 174 (89), 136 (6), 111 (8).

[1-Cyclopropyl-1-(4-methoxyphenylamino)-
2-pyridin-2-ylethyl]-phosphonsäurediethylester **47b**



0.20 g (1.4 mmol) Cyclopropyl-pyridyl-acetylen **46b**^[48] wurden den Bedingungen der thermischen Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) mit 0.175 g (1.4 mmol) 4-Methoxyanilin **2u** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** und 2 mL Toluol als Lösemittel unterworfen.

Das Reaktionsgemisch wurde bei 0°C zunächst mit 0.18 mL (0.19 g, 1.4 mmol) HP(O)(OEt)₂ und 0.07 mL (0.07 mmol, 5 mol %) einer Lösung von Me₂AlCl in Toluol (1.0 M) versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch für 2 h bei RT gerührt wurde, ist Wasser zugefügt und mit 2.0 M KOH pH 9 eingestellt worden. Nach mehrfacher Extraktion mit DCM sind die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet sowie im Vakuum eingengt worden. Nach Flashchromatographie an Kieselgel

(Laufmittelgemisch PE / EtOAc, 1:1) wurden 0.181 g (32 %) des Produktes in Form gelber Kristalle erhalten.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 0.35-0.45 (m, 1H), 0.58-0.61 (m, 2H), 0.95-1.01 (m, 2H), 1.19 (tr, J = 6.8Hz, 3H), 1.20 (tr, J = 7.0Hz, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.91- 4.20 (m, 6H), 5.35 (br, 1H), 6.73 (d, J = 8.9Hz, 2H), 7.18 (dd, J = 6.6Hz, J = 5.8Hz, 1H), 7.22 (d, J = 8.9Hz, 2H), 7.30 (d, J = 7.8Hz, 1H), 7.58 (dtr, J = 7.7Hz, J = 1.9Hz, 1H), 8.59 (d, J = 4.0Hz, 1H).

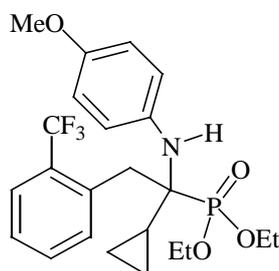
¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 2.01 (t, J = 5.0Hz), 4.70 (t, J = 3.4Hz), 15.90 (d, J = 3.8Hz), 16.33 (q, J = 6.5Hz), 16.47 (q, J = 6.9Hz), 40.62 (t, J = 2.3Hz), 55.48 (q), 61.18 (s, J = 160.4Hz), 61.58 (t, J = 7.8Hz), 61.78 (t, J = 5.5Hz), 113.60 (d, 2x), 121.64 (d), 122.88 (d, 2x, J = 1.3Hz), 125.87 (d), 135.96 (d), 139.12 (s, J = 4.8Hz), 148.52 (d), 153.91 (s), 157.90 (s, J = 9.7Hz).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3311 (br), 2981 (m), 2931 (m), 2906 (m), 2833 (w), 1698 (w), 1622 (m), 1589 (m), 1569 (w), 1545 (w), 1508 (s), 1470 (m), 1438 (m), 1391 (w), 1367 (w), 1287 (w), 1238 (vs), 1178 (m), 1165 (m), 1100 (m), 1022 (vs), 959 (vs), 826 (m), 786 (m), 749 (m), 632 (w), 608 (w), 549 (m).

MS (100°C): m/z (%) = 404 (2, M⁺), 312, (1), 267 (47), 266 (62), 265 (30), 251 (10), 238 (8), 188 (13), 174 (100), 164 (18), 130 (10), 111 (11), 93 (15).

HRMS: ber. 404.1865, gef. 404.1866.

[1-Cyclopropyl-1-(4-methoxyphenylamino)-
2-(2-trifluoromethylphenyl)-ethyl]-phosphonsäurediethylester **47c**



C₂₃H₂₉F₃NO₄P
M = 471.4497 g/mol

0.295 g (1.4 mmol) Cyclopropyl-*o*-CF₃-phenyl-acetylen **46c**^[48] wurden den Bedingungen der thermischen Hydroaminierung (Verfahren A, 72 h, 110°C) mit 0.175 g (1.4 mmol) 4-

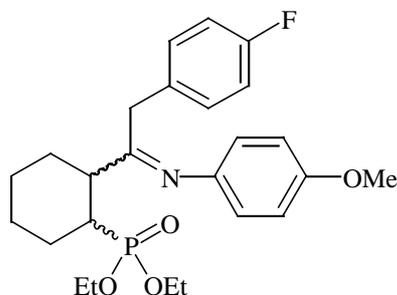
Methoxyanilin **2u** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** und 2 mL Toluol als Lösemittel unterworfen.

Das Reaktionsgemisch wurde bei 0°C zunächst mit 0.18 mL (0.19 g, 1.4 mmol) HP(O)(OEt)_2 und 0.07 mL (0.07 mmol, 5 mol %) einer Lösung von Me_2AlCl in Toluol (1.0 M) versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch für 2 h bei RT gerührt wurde, ist Wasser zugefügt und mit 2.0 M KOH pH 9 eingestellt worden. Nach mehrfacher Extraktion mit DCM sind die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet sowie im Vakuum eingeeengt worden. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE / EtOAc, 2:1) wurden 0.020 g (3 %) des Produktes in Form hellgelber Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ = 0.07-1.09 (m, 5H), 1.34 (tr, J = 7.0Hz, 3H), 1.37 (tr, J = 7.0Hz, 3H), 3.15 (br, 1H), 3.39 (dd, J = 15.7Hz, J = 9.0Hz, 1H), 3.64 (dd, J = 15.5Hz, J = 6.0Hz, 1H), 3.76 (s, 3H), 4.00-4.19 (m, 4H), 6.76 (d, J = 8.9Hz, 2H), 7.05 (d, J = 8.9Hz, 2H), 7.31 (tr, J = 7.5Hz, 1H), 7.40 (tr, J = 7.4Hz, 1H), 7.65 (d, J = 7.8Hz, 1H), 7.89 (d, J = 7.8Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT, 100MHz, CDCl_3): δ = 1.37 (t, $J_{\text{C-P}}$ = 2.5Hz), 2.70 (t, $J_{\text{C-P}}$ = 6.9Hz), 15.66 (d), 16.15 (q, $J_{\text{C-P}}$ = 6.8Hz), 16.46 (q, $J_{\text{C-P}}$ = 5.5Hz), 33.51 (t), 55.56 (q), 59.74 (s, $J_{\text{C-P}}$ = 149.9Hz), 61.94 (t, $J_{\text{C-P}}$ = 7.8Hz), 62.42 (t, $J_{\text{C-P}}$ = 8.0Hz), 114.20 (d, 2x), 121.91 (d, 2x, $J_{\text{C-P}}$ = 1.3Hz), 124.66 (s, $J_{\text{C-F}}$ = 268.2Hz), 125.94 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 5.9Hz), 126.36 (d), 129.60 (s, $J_{\text{C-F}}$ = 28.8Hz), 130.91 (d), 132.83 (d), 135.91 (s, $J_{\text{C-F}}$ = 1.7Hz), 138.45 (s, $J_{\text{C-P}}$ = 1.3Hz), 154.22 (s).

cis/trans-{2-[2-(4-Fluorophenyl)-1-(4-methoxyphenylimino)-ethyl]-cyclohexyl}-phosphonsäurediethylester **48a+b**



$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{FNO}_4\text{P}$
 $M = 461.5060 \text{ g/mol}$

0.28 g (1.4 mmol) Cyclohexen-*p*-fluor-phenyl-acetylen **46d**^[48] wurden den Bedingungen der thermischen Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) mit 0.175 g (1.4 mmol) 4-Methoxyanilin **2u** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** und 2 mL Toluol als Lösemittel unterworfen.

Das Reaktionsgemisch wurde bei 0°C zunächst mit 0.18 mL (0.19 g, 1.4 mmol) HP(O)(OEt)₂ und 0.07 mL (0.07 mmol, 5 mol %) einer Lösung von Me₂AlCl in Toluol (1.0 M) versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch für 2 h bei RT gerührt wurde, ist Wasser zugefügt und mit 2.0 M KOH pH 9 eingestellt worden. Nach mehrfacher Extraktion mit DCM sind die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet sowie im Vakuum eingengt worden. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE / EtOAc, 2:1) wurden 0.155 g (24 %) der Diastereomeren des Produktes in Form gelber Kristalle erhalten.

Diastereomer A:

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.00-1.09 (m, 1H, CH₂), 1.24-1.27 (m, 1H, CH₂), 1.30-1.36 (m, 6H, CH₃), 1.40-1.80 (m, 5H, CH₂), 2.01-2.09 (m, 1H, CH₂), 2.28-2.39 (m, 1H, CH), 2.49-2.55 (m, 1H, CH), 3.47 (d, J = 11.5Hz, 1H, CH₂), 3.78 (s, 3H, CH₃), 3.88 (d, J = 11.4Hz, 1H, CH₂), 4.07-4.14 (m, 4H, CH₂), 6.79-7.09 (m, 8H).

Zuordnung mittels HSQC-Edit (500MHz, CDCl₃).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 16.54 (q, J_{C-P} = 4.6Hz), 16.62 (q, J_{C-P} = 4.4Hz), 25.33 (t, J_{C-P} = 4.2Hz), 25.40 (t, J_{C-P} = 6.7Hz), 26.43 (t, J_{C-P} = 4.0Hz), 33.12 (t, J_{C-P} = 11.8Hz), 39.07 (d, J_{C-P} = 137.0Hz), 39.61 (t), 44.25 (d br), 55.46 (q), 61.48 (t, 2x, J_{C-P} = 5.3Hz), 114.30 (d, 2x), 115.29 (d, 2x, J_{C-F} = 16.8Hz), 120.62 (d, 2x), 131.06 (d, 2x, J_{C-F} = 6.3Hz), 132.27 (s, J_{C-F} = 2.5Hz), 144.31 (s), 155.80 (s), 161.64 (s, J_{C-F} = 194.8Hz), 175.32 (s, J_{C-P} = 1.3Hz).

IR (Golden Gate ATR): ν = 2980 (m), 2931 (m), 2856 (m), 1737 (w), 1652 (m), 1604 (w), 1503 (s), 1443 (m), 1391 (w), 1368 (w), 1288 (w), 1236 (s), 1180 (m), 1159 (m), 1098 (m), 1022 (s), 953 (s), 824 (s), 785 (s), 716 (w), 696 (w), 576 (m).

MS (100°C): m/z (%) = 461 (28, M⁺), 352 (60), 324 (26), 247 (11), 244 (93), 228 (24), 214 (39), 204 (56), 182 (14), 176 (14), 155 (100), 139 (14), 138 (19), 137 (15), 127 (55), 125 (19), 123 (44), 111 (59), 110 (17), 109 (66), 108 (45), 99 (83).

HRMS: ber. 461.2131, gef. 461.2131.

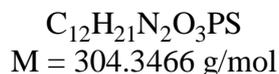
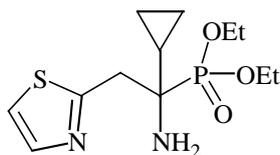
Diastereomer B:

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): $\delta = 1.28\text{-}1.38$ (m, 8H, CH_2+CH_3), $1.50\text{-}1.80$ (m, 3H, CH_2), $1.81\text{-}1.95$ (m, 2H, CH_2), $2.28\text{-}2.39$ (m, 2H, $\text{CH}+\text{CH}_2$), $2.78\text{-}2.86$ (m, 1H, CH), 3.54 (d, $J = 12.0\text{Hz}$, 1H, CH_2), 3.77 (s, 3H, CH_3), 3.79 (d, $J = 12.0\text{Hz}$, 1H, CH_2), $4.07\text{-}4.14$ (m, 4H, CH_2), $6.79\text{-}7.09$ (m, 8H).

Zuordnung mittels HSQC-Edit (500MHz, CDCl_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT, 100MHz, CDCl_3): $\delta = 16.57$ (q, $J_{\text{C-P}} = 4.6\text{Hz}$), 16.62 (q, $J_{\text{C-P}} = 4.4\text{Hz}$), 22.98 (t br), 24.38 (t br), 24.48 (t, $J_{\text{C-P}} = 9.5\text{Hz}$), 27.94 (t, $J_{\text{C-P}} = 8.0\text{Hz}$), 37.99 (t), 38.15 (d, $J_{\text{C-P}} = 140.0\text{Hz}$), 41.29 (d br), 55.48 (q), 61.05 (t, $J_{\text{C-P}} = 5.5\text{Hz}$), 61.92 (t, $J_{\text{C-P}} = 5.5\text{Hz}$), 114.30 (d, 2x), 115.41 (d, 2x, $J_{\text{C-F}} = 17.0\text{Hz}$), 120.31 (d, 2x), 130.49 (d, 2x, $J_{\text{C-F}} = 6.3\text{Hz}$), 132.92 (s, $J_{\text{C-F}} = 2.7\text{Hz}$), 144.60 (s), 161.55 (s, $J_{\text{C-F}} = 194.6\text{Hz}$), 172.74 (s, $J_{\text{C-P}} = 1.7\text{Hz}$).

(1-Amino-1-cyclopropyl-2-thiazol-2-ylethyl)-
phosphonsäurediethylester **49**



0.115 g (0.28 mmol) des N-geschützten Phosphonats **47a** wurde in 3.0 mL MeCN gelöst und bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 1.64 g (3.00 mmol) CAN in 3.0 mL Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 Min. bei 0°C , dann für 30 Min. bei RT gerührt. Nachdem mit 2.0 M KOH pH 12 eingestellt wurde, ist mehrfach mit DCM extrahiert worden. Die vereinigten organischen Phasen sind mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet sowie im Vakuum eingengt worden. Nach Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittelgemisch DCM / MeOH, 10:1) wurden 0.050 g (59 %) des Produktes in Form farbloser Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): $\delta = 0.07\text{-}0.13$ (m, 2H), $0.38\text{-}0.44$ (m, 2H), $1.14\text{-}1.17$ (m, 1H), 1.30 (tr, $J = 7.1\text{Hz}$, 3H), 1.33 (tr, $J = 7.2\text{Hz}$, 3H), 1.87 (br, 2H), $3.30\text{-}3.46$ (m, 2H), $4.10\text{-}4.24$ (m, 4H), 7.25 (d, $J = 3.2\text{Hz}$, 1H), 7.73 (d, $J = 3.5\text{Hz}$, 1H).

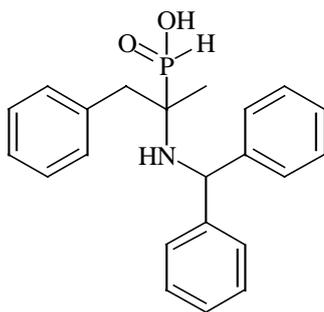
$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT, 100MHz, CDCl_3): $\delta = -0.96$ (t, $J = 9.7\text{Hz}$), 0.35 (t, $J = 1.7\text{Hz}$), 14.72 (d, $J = 3.6\text{Hz}$), 16.50 (q, $J = 5.9\text{Hz}$), 16.62 (q, $J = 5.3\text{Hz}$), 40.18 (t, $J = 3.4\text{Hz}$), 53.88 (s, $J = 155.5\text{Hz}$), 62.33 (t, $J = 7.6\text{Hz}$), 62.92 (t, $J = 7.4\text{Hz}$), 118.99 (d), 142.35 (d), 165.16 (s, $J = 8.6\text{Hz}$).

IR (Golden Gate ATR): $\nu = 3376$ (br), 3078 (w), 2978 (m), 2929 (w), 1607 (w), 1497 (m), 1426 (w), 1391 (w), 1367 (w), 1293 (w), 1230 (s), 1177 (w), 1163 (w), 1096 (m), 1048 (s), 1020 (vs), 957 (vs), 859 (w), 787 (m), 768 (m), 731 (m), 675 (w), 625 (w), 595 (w), 565 (m), 542 (m).

MS (RT): m/z (%) = 304 (2, M^+), 257 (2), 206 (28), 167 (100), 165 (10), 120 (26), 111 (11), 100 (15), 84 (14).

HRMS: ber. 304.1011, gef. 304.1015.

[1-(Benzhydrylamino)-1-methyl-2-phenylethyl]-
phosphinsäure **50**



$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{P}$
 $M = 365.4053$ g/mol

0.310 mL (0.23 g, 2.5 mmol) 1-Phenyl-1-propin **4b** wurden den Bedingungen der thermischen Hydroaminierung (Verfahren **A**, 72 h, 110°C) mit 0.43 mL (0.46 g, 2.5 mmol) Benzhydrylamin **2m** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** unterworfen.

Das Reaktionsgemisch wurde bei RT mit 0.041 g (3 mol %) des Salen-Liganden **34** versetzt, 30 Min. bei RT gerührt, auf 0°C gekühlt und ist zu 0.165 g (2.5 mmol) H_3PO_2 (100 %ig) zugefügt worden. Nachdem das Reaktionsgemisch für 2 h bei RT gerührt wurde, ist Wasser zugefügt und mit 2.0 M KOH pH 9 eingestellt worden. Nach mehrfacher Extraktion mit DCM sind die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet sowie im Vakuum eingeeengt worden. Nach Flashchromatographie an Kieselgel

(Laufmittelgemisch DCM / MeOH, 10:1) wurden 0.712 g (78 %) des Produktes in Form farbloser Kristalle erhalten.

Die Darstellung der 100 %igen Unterphosphorigen Säure erfolgte nach einer Literaturvorschrift aus Literaturstelle [88].

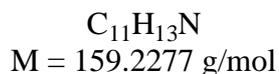
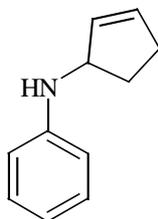
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CD_3OD): $\delta = 0.86$ (d, $J = 16.8\text{Hz}$, 3H), 2.80 (d, 8.6Hz, 2H), 5.30 (s, 1H), 6.79 (d, $J = 489\text{Hz}$, 1H), 7.01-7.37 (m, 15H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT, 100MHz, CD_3OD): $\delta = 18.62$ (q, $J = 4.4\text{Hz}$), 43.00 (t, $J = 7.4\text{Hz}$), 58.19 (s, $J = 102.1\text{Hz}$), 62.36 (d, $J = 4.6\text{Hz}$), 127.08 (d), 127.18 (d), 127.42 (d), 128.26 (d, 2x), 128.49 (d, 2x), 128.60 (d, 2x), 128.90 (d, 2x), 129.24 (d, 2x), 132.54 (d, 2x), 138.82 (s, $J = 11.6\text{Hz}$), 148.25 (s), 148.41 (s).

IR (Golden Gate ATR): $\nu = 3059$ (w), 3026 (w), 2847 (br), 2659 (br), 2295 (br), 1600 (w), 1555 (m), 1493 (m), 1450 (m), 1373 (w), 1306 (w), 1237 (w), 1165 (s), 1072 (m), 1022 (s), 919 (m), 836 (w), 805 (w), 743 (s), 695 (s), 641 (m), 589 (m), 550 (s), 511 (m).

MS (160°C): m/z (%) = 299 ($\text{M}^+ - \text{PO}_2\text{H}_3$, 2), 221 (4), 183 (6), 167 (100), 106 (24).

N-Cyclopent-2-enylphenylamin **56**

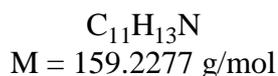
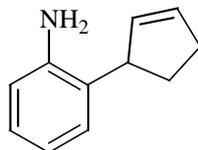


N-Cyclopent-2-enylphenylamin **56** wurde bei photochemischen Hydroaminierungsversuchen an Alkenen (Verfahren **D**) mit Anilin **2a** unter Bestrahlung mit einer Hg-Dampfampe oder einer 300 W Tageslichtlampe bei Temperaturen von über 80°C und Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** zu jeweils etwa 3 % gebildet. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 20:1) und ergab das Produkt in Form eines gelben Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): $\delta = 2.29$ -2.51 (m, 4H), 3.70 (br, 1H), 4.54 (m, 1H), 5.85 (m, 1H), 5.97 (m, 1H), 6.64 (d, $J = 7.8\text{Hz}$, 2H), 6.70 (tr, $J = 7.3\text{Hz}$, 1H), 7.17 (tr, $J = 7.5\text{Hz}$, 2H).

Die Identität der Verbindung **56** wurde durch Literaturspektren aus Literaturstelle [89] bestätigt.

2-Cyclopent-2-enylphenylamin **57**



2-Cyclopent-2-enylphenylamin **57** wurde bei thermischen Hydroaminierungsversuchen (Verfahren **A**) mit Anilin **2a** unter Verwendung von 3 mol % Dimethyltitanocen **1b** und Zusatz von 5 mol % Ammoniumhexafluorphosphat oder 15 mol % eines Galliumtrihalogenids zu 6 % gebildet. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 15:1) und ergab das Produkt in Form eines farblosen Öls.

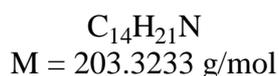
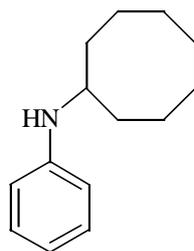
1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ = 1.76-1.86 (m, 1H), 2.36-2.57 (m, 3H), 3.76 (s br, 2H), 3.91 (s br, 1H), 5.86 (dd, J = 5.6Hz, J = 2.0Hz, 1H), 6.01 (dd, J = 5.5Hz, J = 2.3Hz), 6.69 (d, J = 8.0Hz, 1H), 6.74 (tr, J = 7.4Hz, 1H), 7.04 (d, J = 7.4Hz, 1H), 7.06 (tr, J = 6.6Hz, 1H).

^{13}C -NMR (DEPT, 100MHz, $CDCl_3$): δ = 30.40 (t), 32.49 (t), 47.05 (d), 115.88 (d), 118.60 (d), 127.03 (d), 127.80 (d), 129.72 (s), 132.60 (d), 133.25 (d), 144.15 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3447 (br), 3369 (br), 3051 (w), 2928 (m), 2848 (m), 1619 (s), 1581 (m), 1493 (s), 1455 (s), 1288 (s), 1156 (m), 1052 (m), 1010 (m), 913 (w), 748 (s).

MS (RT): m/z (%) = 160 (14, M+1), 159 (100, M+), 158 (44, M-1), 144 (47), 130 (39), 118 (20).

N-Cyclooctylphenylamin **58**



N-Cyclooctylphenylamin **58** wurde bei durch Lewissäuren katalysierten Hydroaminierungsversuchen ohne Titankatalysator (Verfahren **E**) mit Anilin **2a** unter Verwendung verschiedener Gallium- bzw. Ytterbiumsalzen sowie gegebenenfalls weiterer Additive gebildet. Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind Kapitel 4.10. zu entnehmen. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 30:1) und ergab das Produkt in Form eines gelben Öls.

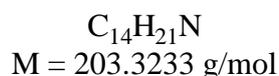
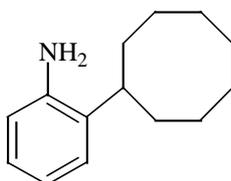
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.52-1.91 (m, 14H), 3.49 (m, 1H), 3.75 (br, 1H), 6.56 (d, J = 7.8Hz, 2H), 6.66 (tr, J = 7.28, 1H), 7.15 (tr, J = 7.5Hz, 1H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 24.03 (t, 2x), 25.91 (t), 27.07 (t, 2x), 32.58 (t, 2x), 52.69 (d), 113.41 (d, 2x), 116.90 (d), 129.23 (d, 2x), 147.06 (s).

MS (RT): m/z (%) = 203 (41, M⁺), 107 (24), 106 (100).

HRMS: ber. 203.1674, gef. 203.1676.

2-Cyclooctylphenylamin **59**



2-Cyclooctylphenylamin **59** wurde bei durch Lewissäuren katalysierten Hydroaminierungsversuchen ohne Titankatalysator (Verfahren **E**) mit Anilin **2a** unter

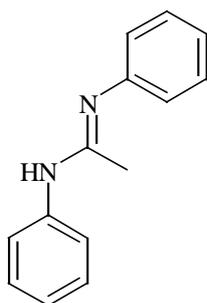
Verwendung verschiedener Gallium- bzw. Ytterbiumsalzen sowie gegebenenfalls weiterer Additive gebildet. Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind Kapitel 4.10. zu entnehmen. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 10:1) und ergab das Produkt in Form eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.54-1.88 (m, 14H), 2.78 (m, 1H), 4.25 (br, 2H), 6.74 (d, J = 7.9Hz, 1H), 6.79 (tr, J = 7.4 Hz, 1H), 7.01 (dtr, J = 7.6 Hz, J = 1.4Hz, 1H), 7.11 (d, J = 7.6Hz, 1H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 26.24 (t, 2x), 26.43 (t), 26.84 (t, 2x), 33.01 (t, 2x), 38.10 (d), 116.46 (d), 119.64 (d), 126.21 (d), 126.85 (d), 135.03 (s), 141.68 (s).

MS (RT): m/z (%) = 203 (100, M⁺), 132 (58), 120 (31), 119 (23), 106 (58).

N,N'-Diphenyl-acetamidin **60**



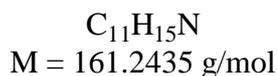
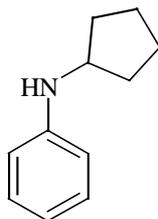
C₁₄H₁₄N₂
M = 210,2744 g/mol

N,N'-Diphenylacetamidin **60** wurde bei durch Lewissäuren katalysierten Hydroaminierungsversuchen ohne Titankatalysator (Verfahren **E**) mit Anilin **2a** unter Verwendung verschiedener Lewissäuren und Acetonitril als Lösemittel gebildet. Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind Schema 88 zu entnehmen. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 20:1) und ergab das Produkt in Form eines gelben Öls.

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃): δ = 1.94 (s, 3H), 7.01 (tr, J = 7.2Hz, 2H), 7.13 (d, J = 7.4Hz, 4H), 7.25 (tr, J = 7.3Hz, 4H).

Die Identität der Verbindung **60** wurde durch Literaturspektren aus Literaturstelle [71] bestätigt.

N-Cyclopentylphenylamin **61**



N-Cyclopentylphenylamin **61** wurde bei durch Lewissäuren katalysierten Hydroaminierungsversuchen ohne Titankatalysator (Verfahren **E**) mit Anilin **2a** unter Verwendung verschiedener Gallium-Lewissäuren und Cyclopentanol als Lösemittel gebildet. Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind Schema 88 zu entnehmen. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 30:1) und ergab das Produkt in Form eines farblosen Öls.

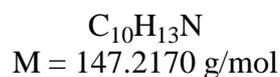
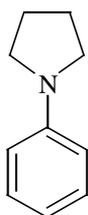
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.44-1.50 (m, 2H), 1.56-1.65 (m, 2H), 1.67-1.74 (m, 2H), 1.97-2.05 (m, 2H), 3.64 (br, 1H), 3.77 (quint., J = 6.0Hz, 1H), 6.60 (d, J = 7.8Hz, 2H), 6.67 (tr, J = 7.3Hz, 1H), 7.15 (tr, J = 7.5Hz, 2H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 24.07 (t, 2x), 33.56 (t, 2x), 54.76 (d), 113.27 (d, 2x), 117.01 (d), 129.18 (d, 2x), 147.93 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3401 (br), 3050 (w), 3018 (w), 2953 (m), 2867 (m), 1312 (w), 1726 (w), 1601 (s), 1502 (s), 1450 (w), 1429 (m), 1353 (w), 1311 (m), 1283 (w), 1256 (m), 1179 (m), 1153 (w), 1077 (w), 1030 (w), 992 (w), 866 (w), 745 (s), 691 (s).

MS (RT): m/z (%) = 161 (55, M⁺), 133 (13), 132 (100), 119 (23), 118 (11), 93 (13), 77 (10).

1-Phenyl-pyrrolidin **62**

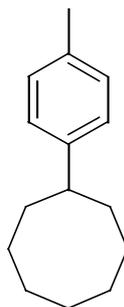


1-Phenylpyrrolidin **62** wurde bei durch Lewissäuren katalysierten Hydroaminierungsversuchen ohne Titankatalysator (Verfahren **E**) mit Anilin **2a** unter Verwendung von 15 mol % Galliumtrichlorid und THF als Lösemittel gebildet. Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind Schema 88 zu entnehmen. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 30:1) und ergab das Produkt in Form eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.99 (m, 4H), 3.27 (m, 4H), 6.57 (d, J = 8.0Hz, 2H), 6.66 (tr, J = 7.3Hz, 1H), 7.22 (tr, J = 8.6Hz, 2H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 25.45 (t, 2x), 47.65 (t, 2x), 111.72 (d, 2x), 115.48 (d), 129.12 (d, 2x), 147.92 (s).

p-Tolylcyclooctan **63**



C₁₅H₂₂
M = 202.3352 g/mol

p-Tolylcyclooctan **63** wurde bei durch Lewissäuren katalysierten Hydroaminierungsversuchen ohne Titankatalysator (Verfahren **E**) mit Anilin **2a** unter Verwendung verschiedener Lewissäuren und Toluol als Lösemittel gebildet. Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind Schema 88 bzw. 91 zu entnehmen. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte an Kieselgel (Laufmittel PE pur) und ergab das Produkt in Form eines farblosen Öls.

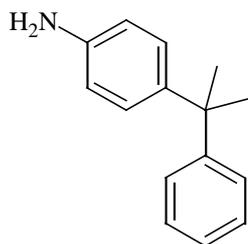
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.56-1.83 (m, 14H), 2.30 (s, 3H), 2.72 (m, 1H), 7.08 (s, 4H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 20.94 (q), 26.04 (t, 2x), 26.83 (t), 27.05 (t, 2x), 34.68 (t, 2x), 44.26 (d), 126.83 (d, 2x), 128.94 (d, 2x), 134.81 (s), 147.43 (s).

MS (RT): m/z (%) = 202 (69, M⁺), 131 (100), 118 (95), 105 (75), 91 (23), 72 (42).

HRMS: ber. 202.1721, gef. 202.1720.

4-(1-Methyl-1-phenylethyl)-
phenylamin **64a**



$C_{15}H_{17}N$
 $M = 211.3022 \text{ g/mol}$

0.18 mL (0.12 g, 1.4 mmol) α -Methylstyrol **51b** wurden den Bedingungen der durch Lewisäuren katalysierten Hydroaminierung nach (Verfahren **E**) mit 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** unter Verwendung von 3 bzw. 15 mol % Galliumtrichlorid unterworfen. (vgl. Schema 93). Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 5:1) wurde das Produkt in Form eines gelben Öls erhalten. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen sind Schema 93 zu entnehmen.

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.63$ (p, 2x), 3.53 (br, 2H), 6.57 (d, $J = 8.5\text{Hz}$, 2H), 7.00 (d, $J = 8.5\text{Hz}$, 2H), 7.12-7.15 (m, 1H), 7.22-7.24 (m, 4H).

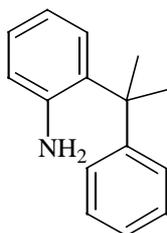
^{13}C -NMR (DEPT, 100MHz, $CDCl_3$): $\delta = 30.86$ (q, 2x), 42.15 (s), 114.77 (d, 2x), 125.40 (d), 126.73 (d, 2x), 127.62 (d, 2x), 127.88 (d, 2x), 140.86 (s), 143.97 (s), 151.20 (s).

IR (Golden Gate ATR): $\nu = 3437$ (br), 3359 (br), 3214 (br), 3028 (w), 2966 (m), 2870 (w), 1619 (s), 1602 (s), 1513 (s), 1495 (s), 1466 (m), 1444 (m), 1383 (w), 1363 (w), 1275 (s), 1242 (m), 1186 (s), 1029 (w), 826 (s), 762 (s), 751 (s), 699 (vs), 539 (s).

MS (RT): m/z (%) = 211 (34, M^+), 197 (16), 196 (100), 93 (16).

HRMS: ber. 211.1361, gef. 211.1359.

2-(1-Methyl-1-phenylethyl)-
phenylamin **64b**



$C_{15}H_{17}N$
 $M = 211.3022 \text{ g/mol}$

Zur Darstellung vgl. Verbindung **64a**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 20:1) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen sind Schema 93 zu entnehmen.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): $\delta = 1.68$ (s, 6H), 3.14 (br, 2H), 6.53 (dd, $J = 7.9\text{Hz}$, $J = 1.3\text{Hz}$, 1H), 6.82 (dtr, $J = 7.6\text{Hz}$, $J = 1.2\text{Hz}$, 1H), 7.08 (dtr, $J = 7.6\text{Hz}$, $J = 1.5\text{Hz}$, 1H), 7.18-7.22 (m, 1H), 7.23-7.30 (m, 4H), 7.45 (dd, $J = 7.9\text{Hz}$, $J = 1.4\text{Hz}$, 1H).

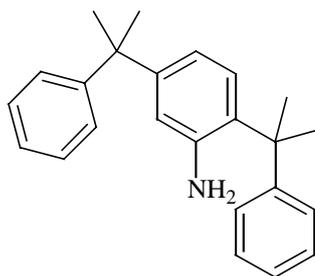
$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT, 100MHz, CDCl_3): $\delta = 29.06$ (q, 2x), 42.30 (s), 117.43 (d), 118.33 (d), 125.83 (d, 2x), 126.17 (d), 126.45 (d), 127.44 (d), 128.79 (d, 2x), 133.46 (s), 144.47 (s), 149.34 (s).

IR (Golden Gate ATR): $\nu = 3442$ (br), 3364 (br), 3057 (w), 3021 (w), 2965 (m), 2926 (m), 1619 (m), 1599 (w), 1493 (s), 1467 (m), 1445 (s), 1410 (m), 1383 (m), 1362 (m), 1292 (m), 1266 (m), 1090 (w), 1029 (m), 820 (m), 746 (s), 699 (vs), 558 (m).

MS (70°C): m/z (%) = 211 (84, M^+), 196 (100), 180 (10), 120 (12), 118 (37), 103 (16), 91 (15).

HRMS: ber. 211.1361, gef. 211.1348.

2,5-Bis-(1-methyl-1-phenylethyl)-
phenylamin **64c**



$C_{24}H_{27}N$
M = 329.4779 g/mol

Zur Darstellung vgl. Verbindung **64a**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 20:1) wurde das Produkt in Form farbloser Kristalle erhalten. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen sind Schema 93 zu entnehmen.

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ = 1.61 (s, 6H), 1.70 (s, 6H), 3.01 (br, 2H), 6.42 (d, J = 8.2Hz, 1H), 6.92 (dd, J = 8.2Hz, J = 2.3Hz, 1H), 7.13-7.20 (m, 2H), 7.24-7.30 (m, 8H), 7.33 (d, J = 2.3Hz, 1H).

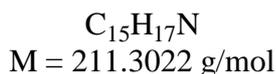
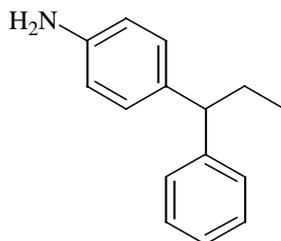
^{13}C -NMR (DEPT, 100MHz, $CDCl_3$): δ = 29.07 (q, 2x), 31.02 (q, 2x), 42.43 (s), 42.46 (s), 117.02 (d), 124.88 (d), 125.35 (d), 125.73 (d), 125.82 (d, 2x), 126.10 (d), 126.76 (d, 2x), 127.83 (d, 2x), 128.72 (d, 2x), 132.84 (s), 140.37 (s), 141.93 (s), 149.46 (s), 151.44 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3441 (br), 3363 (br), 3056 (w), 3021 (w), 2965 (m), 2871 (w), 1620 (m), 1599 (w), 1494 (s), 1466 (w), 1444 (m), 1409 (w), 1383 (w), 1362 (m), 1290 (w), 1267 (w), 1230 (w), 1208 (w), 1092 (w), 1029 (m), 820 (m), 763 (s), 698 (vs), 554 (s).

MS (70°C): m/z (%) = 329 (35, M^+), 315 (35), 314 (100), 211 (45), 196 (59), 121 (32), 118 (27), 103 (16), 91 (19).

HRMS: ber. 329.2143, gef. 329.2143.

4-(1-Phenylpropyl)-phenylamin **65a**



0.185 mL (0.12 g, 1.4 mmol) *trans*- β -Methylstyrol **51c** wurden den Bedingungen der durch Lewisäuren katalysierten Hydroaminierung nach (Verfahren **E**) mit 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** unter Verwendung von 3 bzw. 15 mol % Galliumtrichlorid unterworfen. (vgl. Schema 93). Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 5:1) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen sind Schema 93 zu entnehmen.

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 (tr, J = 7.3Hz, 3H), 2.00 (quint, J = 7.5Hz, 2H), 3.58 (br, 2H), 3.67 (tr, J = 7.8Hz, 1H), 6.58 (d, J = 8.4Hz, 2H), 7.00 (d, J = 8.3Hz, 2H), 7.13-7.15 (m, 1H), 7.19 (d, J = 6.5Hz, 2H), 7.19-7.26 (m, 4H).

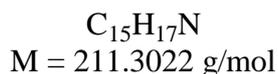
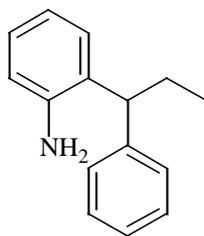
^{13}C -NMR (DEPT, 100MHz, $CDCl_3$): δ = 12.80 (q), 28.71 (t), 52.38 (d), 115.20 (d, 2x), 125.77 (d), 127.81 (d, 2x), 128.25 (d, 2x), 128.67 (d, 2x), 135.33 (s), 144.37 (s), 145.90 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3443 (br), 3361 (br), 3213 (br), 3025 (w), 2960 (m), 2928 (m), 2871 (m), 1619 (s), 1601 (s), 1513 (s), 1496 (s), 1451 (m), 1275 (s), 1179 (m), 818 (m), 750 (s), 696 (s), 536 (s).

MS (RT): m/z (%) = 211 (18, M^+), 183 (15), 182 (100), 180 (10), 165 (10), 106 (12), 97 (18).

HRMS: ber. 211.1361, gef. 211.1359.

2-(1-Phenylpropyl)-phenylamin **65b**



Zur Darstellung vgl. Verbindung **65a**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 20:1) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen sind Schema 93 zu entnehmen.

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.93$ (tr, $J = 7.4\text{Hz}$, 3H), 1.90-2.02 (m, 1H), 2.04-2.16 (m, 1H), 3.38 (br, 2H), 3.71 (tr, $J = 7.5\text{Hz}$, 1H), 6.58 (dd, $J = 7.9\text{Hz}$, $J = 1.1\text{Hz}$, 1H), 6.83 (dtr, $J = 7.6\text{Hz}$, $J = 1.1\text{Hz}$, 1H), 7.04 (dtr, $J = 7.7\text{Hz}$, $J = 1.4\text{Hz}$, 1H), 7.13-7.19 (m, 3H), 7.23 (d, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H), 7.29 (d, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H).

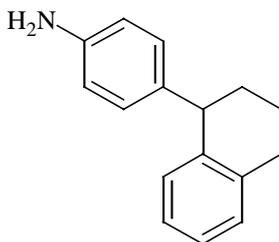
^{13}C -NMR (DEPT, 100MHz, $CDCl_3$): $\delta = 12.73$ (q), 28.30 (t), 47.73 (d), 116.41 (d), 118.69 (d), 126.30 (d), 127.04 (d), 127.20 (d), 128.11 (d, 2x), 128.55 (d, 2x), 129.16 (s), 144.16 (s), 144.51 (s).

IR (Golden Gate ATR): $\nu = 3442$ (br), 3366 (br), 3059 (w), 3023 (w), 2961 (m), 2929 (m), 2872 (m), 1620 (s), 1582 (w), 1492 (s), 1452 (s), 1378 (w), 1273 (m), 1147 (w), 1096 (w), 1028 (w), 745 (vs), 699 (vs).

MS (RT): m/z (%) = 211 (34, M^+), 183 (14), 182 (100), 180 (16), 165 (13).

HRMS: ber. 211.1361, gef. 211.1355.

4-(1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen-1-yl)-
phenylamin **66a**



$C_{16}H_{17}N$
M = 223.3129 g/mol

0.18 mL (0.18 g, 1.4 mmol) 1,2-Dihydronaphthalin **51d** wurden den Bedingungen der durch Lewisäuren katalysierten Hydroaminierung nach (Verfahren **E**) mit 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** unter Verwendung von 15 mol % Galliumtrichlorid unterworfen. (vgl. Schema 93). Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 10:1) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen sind Schema 93 zu entnehmen.

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ = 1.70-1.92 (m, 3H), 2.07-2.14 (m, 1H), 2.78-2.90 (m, 2H), 3.56 (br, 2H), 3.99 (tr, J = 5.9Hz, 1H), 6.59 (d, J = 8.4Hz, 2H), 6.86-6.88 (m, 3H), 6.99-7.01 (m, 1H), 7.08-7.10 (m, 2H).

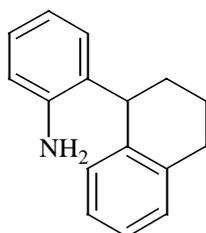
^{13}C -NMR (DEPT, 100MHz, $CDCl_3$): δ = 21.02 (t), 29.81 (t), 33.32 (t), 44.77 (d), 115.08 (d, 2x), 125.53 (d), 125.69 (d), 128.85 (d), 129.58 (d, 2x), 130.14 (d), 137.51 (s), 137.66 (s), 140.03 (s), 144.36 (s).

IR (Golden Gate ATR): ν = 3435 (br), 3353 (br), 3212 (br), 3014 (w), 2928 (m), 2856 (w), 1619 (s), 1601 (s), 1513 (s), 1498 (s), 1447 (m), 1275 (s), 1176 (m), 825 (s), 740 (vs), 691 (s) 536 (s).

MS (RT): m/z (%) = 224 (13, M^{+1}), 223 (2, M^+), 194 (10), 130 (20), 93 (100).

HRMS: ber. 223.1361 , gef. 223.1361.

2-(1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen-1-yl)-
phenylamin **66b**



$C_{16}H_{17}N$
 $M = 223.3129 \text{ g/mol}$

Zur Darstellung vgl. Verbindung **66a**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 20:1) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen sind Schema 93 zu entnehmen.

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.70$ - 1.96 (m, 3H), 2.02 - 2.08 (m, 1H), 2.78 - 2.92 (m, 2H), 3.42 (br, 2H), 4.12 (tr, $J = 7.2\text{Hz}$, 1H), 6.65 (d, $J = 7.9\text{Hz}$, 1H), 6.70 (tr, $J = 7.4\text{Hz}$, 1H), 6.86 (d, $J = 7.5\text{Hz}$, 1H), 6.99 - 7.15 (m, 5H).

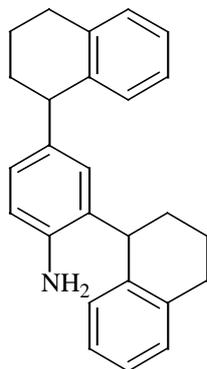
^{13}C -NMR (DEPT, 100MHz, $CDCl_3$): $\delta = 21.61$ (t), 28.83 (t), 29.75 (t), 42.45 (d), 116.48 (d), 118.66 (d), 126.06 (d), 126.11 (d), 127.13 (d), 129.15 (d), 129.28 (d), 130.83 (s), 130.87 (d), 137.59 (s), 138.36 (s), 143.81 (s).

IR (Golden Gate ATR): $\nu = 3441$ (br), 3365 (br), 3057 (w), 3016 (w), 2929 (m), 2858 (m), 1732 (m), 1619 (s), 1580 (w), 1492 (s), 1448 (s), 1277 (m), 1242 (m), 1156 (w), 1043 (m), 739 (vs).

MS (RT): m/z (%) = 224 (100, M^+), 223 (10, M^+), 194 (49), 180 (16), 178 (20), 130 (86), 119 (34), 106 (18), 91 (16).

HRMS: ber. 223.1361 , gef. 223.1354 .

2,4-Bis-(1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-yl)-
phenylamin **66c**



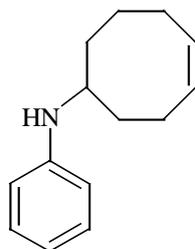
$C_{26}H_{27}N$
 $M = 353.4993 \text{ g/mol}$

Zur Darstellung vgl. Verbindung **66a**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 20:1) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen sind Schema 93 zu entnehmen.

Die Diastereomeren des Produktes konnten durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie von Produktgemischen identifiziert werden.

^{13}C -NMR (DEPT, 100MHz, $CDCl_3$): $\delta = 20.97+21.16$ (t), $21.74+22.03$ (t), $28.86+28.89$ (t), $29.68+29.71$ (t), 29.79 (t, 2x), $33.17+33.29$ (t), $42.81+43.20$ (d), $44.77+44.85$ (d), $116.48+116.65$ (d), $125.44+125.47$ (d), $125.58+125.59$ (d), $126.00+126.04$ (d), 126.05 (d, 2x), $127.25+127.28$ (d), 128.76 (d, 2x), $129.03+129.09$ (d), 129.10 (d, 2x), $130.04+130.05$ (d), $130.47+130.57$ (s), $131.57+131.59$ (d), $137.42+137.43$ (s), $137.46+137.50$ (s), $137.63+137.65$ (s), $138.40+138.47$ (s), $140.15+140.17$ (s), $141.75+141.83$ (s)

Cyclooct-4-enylphenylamin **68**



$C_{14}H_{19}N$
 $M = 201.3074 \text{ g/mol}$

0.17 mL (0.15 g, 1.4 mmol) Cycloocta-1,5-dien **67** wurden den Bedingungen der durch Lewisäuren katalysierten Hydroaminierung nach (Verfahren **E**) mit 0.13 mL (0.13 g, 1.4 mmol) Anilin **2a** unter Verwendung von 15 mol % Galliumtrichlorid bzw. 15 mol % Galliumtribromid unterworfen. (vgl. Schema 94). Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 30:1) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen sind Schema 94 zu entnehmen.

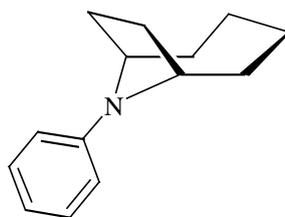
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.25-2.54 (m, 10H), 3.43 (m, 1H), 3.70 (br, 1H), 5.71 (m, 2H), 6.51 (d, J = 7.6Hz, 2H), 6.66 (tr, J = 7.3Hz, 1H), 7.15 (tr, J = 7.2Hz, 2H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 23.43 (t), 26.13 (t), 26.61 (t), 34.38 (t), 35.68 (t), 52.70 (d), 113.37 (d, 2x), 116.91 (d), 129.27 (d, 2x), 129.88 (d), 130.26 (d), 147.21 (s).

MS (RT): m/z (%) = 201 (100, M⁺), 172 (42), 169 (30), 158 (88), 144 (58), 132 (98), 119 (69), 106 (25), 93 (38).

Die Identität der Verbindung **68** wurde durch Literaturspektren aus Literaturstelle [90] bestätigt.

9-Phenyl-9-azabicyclo[4.2.1]nonan **69**



C₁₄H₁₉N
M = 201.3074 g/mol

Zur Darstellung vgl. Verbindung **68**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 30:1) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen sind Schema 94 zu entnehmen.

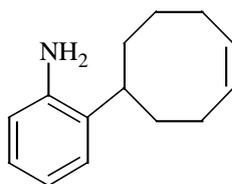
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.32-1.76 (m, 8H), 2.17-2.23 (m, 4H), 4.28-4.32 (m, 2H), 6.56 (tr, J = 7.2Hz, 1H), 6.60 (d, 8.3Hz, 2H), 7.17 (dd, J = 8.8Hz, J = 7.3Hz, 2H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 24.11 (t, 2x), 30.99 (t, 2x), 32.40 (t, 2x), 54.71 (d, 2x), 111.38 (d, 2x), 114.51 (d), 129.39 (d, 2x), 145.95 (s).

MS (RT): m/z (%) = 201 (75, M⁺), 172 (13), 158 (100), 144 (83), 104 (18), 91 (10).

Die Identität der Verbindung **69** wurde durch Literaturspektren aus Literaturstelle [90] bestätigt.

2-Cyclooct-4-enylphenylamin **70**



C₁₄H₁₉N
M = 201.3074 g/mol

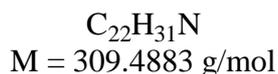
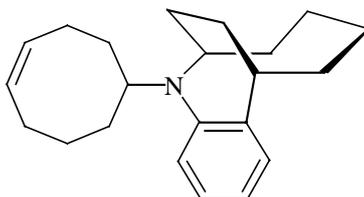
Zur Darstellung vgl. Verbindung **68**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 10:1) wurde das Produkt in Form farbloser Kristalle erhalten. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen sind Schema 94 zu entnehmen.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.40-2.77 (m, 10H), 3.50-3.80 (m br, 3H), 5.68-5.79 (m, 2H), 6.65 (dd, J = 7.9Hz, J = 1.1Hz, 1H), 6.74 (dtr, J = 7.5Hz, J = 1.0Hz, 1H), 6.98 (dtr, J = 7.5Hz, J = 1.4Hz, 1H), 7.06 (dd, J = 7.6Hz, J = 1.4Hz, 1H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, CDCl₃): δ = 25.31 (t), 26.08 (t), 28.72 (t), 34.23 (t), 35.11 (t), 38.05 (d), 115.98 (d), 119.05 (d), 126.23 (d), 127.07 (d), 129.94 (d), 130.58 (d), 134.77 (s), 142.68 (s).

MS (RT): m/z (%) = 202 (40, M⁺¹), 201 (100, M⁺), 200 (27, M⁻¹), 186 (24), 174 (13), 173 (42), 172 (39), 160 (23), 159 (22), 158 (40), 146 (34), 145 (25), 144 (41), 143 (23), 133 (37), 132 (57), 131 (35), 130 (48), 120 (36), 119 (62), 118 (48), 117 (35), 115 (25), 107 (33), 106 (60).

8-Cyclooct-4-enyl-8-aza-tricyclo[7.4.2.0^{2,7}]-
pentadeca-2(7),3,5-trien **71**



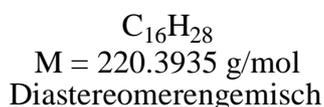
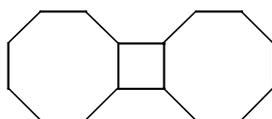
Zur Darstellung vgl. Verbindung **68**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Laufmittelgemisch PE/EtOAc, 50:1) wurde das Produkt in Form farbloser Kristalle erhalten. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen sind Schema 94 zu entnehmen. Die Identität der Verbindung konnte allerdings nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die chemischen Verschiebungen der NMR-Spektren deuten auf die protonierte Form der Verbindung **71** hin. Eine Protonierung könnte durch im $CDCl_3$ enthaltene Säurespuren erfolgt sein.

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.40$ -2.50 (m, 22H), 3.60-3.68 (m, 2H), 3.69-3.74 (m, 1H), 5.74-5.76 (m, 2H), 6.87 (dd, $J = 7.8\text{Hz}$, $J = 1.4\text{Hz}$, 1H), 6.97 (dtr, $J = 7.3\text{Hz}$, $J = 1.3\text{Hz}$, 1H), 7.02 (dtr, $J = 7.5\text{Hz}$, $J = 1.9\text{Hz}$, 1H), 7.13 (dd, $J = 7.4\text{Hz}$, $J = 1.9\text{Hz}$, 1H).

^{13}C -NMR (DEPT, 100MHz, $CDCl_3$): $\delta = 24.90$ (t), 25.06 (t), 25.58 (t), 26.27 (t), 28.34 (t), 31.63 (t), 31.97 (t), 35.42 (t), 35.96 (d), 36.40 (t), 36.64 (t), 37.94 (t), 64.96 (d), 65.62 (d), 121.31 (d), 123.28 (d), 125.54 (d), 127.85 (d), 129.05 (s), 130.35 (d), 130.39 (d), 147.31 (s).

MS (RT): m/z (%) = 309 (44, M^+), 280 (16), 252 (100), 235 (13), 226 (11), 212 (15), 202 (35), 200 (16), 194 (10), 192 (17), 184 (20), 178 (14), 172 (12), 170 (20), 156 (11), 153 (12), 142 (19), 131 (34), 118 (39), 111 (14), 105 (32), 97 (13), 95 (14), 91 (28).

Hexadecahydro-cyclobuta[1,2:3,4]-
dicycloocten



Die Dimerisierung von Cycloocten konnte beobachtet werden, wenn das Alken mit Galliumhalogeniden versetzt wurde, ohne daß Amine im Reaktionsgemisch enthalten waren. Die Reaktion erfolgte bereits bei RT und führte zu einem Gemisch von Diastereomeren, welche voneinander nicht getrennt aber durch Säulenchromatographie von anderen Produkten getrennt werden konnten (Laufmittel PE pur). ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie führten zu wenig aussagekräftigen Spektren, nur die Bereiche der Signalgruppen ließen sich ablesen. Als einziger eindeutiger Hinweis auf die Identität des vorliegenden Gemisches konnten die Massenspektren dienen. Die Identität des Gemisches ist daher nur unter Vorbehalt zu betrachten.

^1H -NMR (400MHz, CDCl_3): δ = Multipletts im Bereich von 0.8-2.3 ppm.

^{13}C -NMR (DEPT, 100MHz, CDCl_3): δ = Tripletts (CH_2) bei 22-36, Dubletts (CH) bei 35-47.

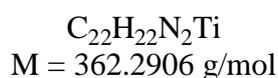
MS (RT): m/z (%) = 220 (66, M^+), 192 (25), 135 (31), 111 (60), 109 (70), 108 (51), 97 (58), 81 (100).

HRMS: ber. 220.2191, gef. 220.2191.

Weitergehende Spektroskopie der einzelnen Diastereomere sind in Literaturstelle [91] angegeben.

6.4. Darstellung der metallorganischen Komplexe

Die Metallkomplexe **1d**, **1e**, **1i**, **1n**, **1r** und **1w** wurden käuflich erworben.



Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift aus Literaturstelle [16].

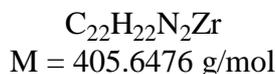
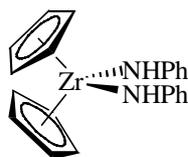
Zu einer Lösung von 0.40 mL frisch destilliertem Anilin (4.4 mmol, 2.2 eq.) in 3.0 mL THF wurden bei 0°C langsam 2.50 mL einer Lösung von *n*-BuLi in Hexan (1.6 mol/L, 4.0 mmol, 2 eq.) zugetropft. Nachdem für 30 min. bei 0°C gerührt wurde, ist die Lösung bei -78°C zu einer Suspension von 498 mg (2.0 mmol) Cp_2TiCl_2 in 7.0 mL THF getropft worden. Die Temperatur wurde langsam auf RT erhöht, das Reaktionsgemisch für 20 h weitergerührt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 15 mL Toluol aufgenommen, für 1 h gerührt, für weitere 20 h stengelassen und dekantiert. Nach Einengen des Überstandes erhielt man einen schwarzen, viskosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, C_6D_6): δ = 6.03 (s), 6.30-7.70 (m), 8.69 (br s).

Trotz mehrfacher Reinigungsversuche ließen sich viele Nebenprodukte nicht entfernen. Auf die Anwesenheit von **1b** im Rohprodukt deutet das Singulett bei 6.03 ppm, das den Cp-Protonen zugeordnet werden könnte.

Durch Zutropfen von 0.027 mL Anilin (0.3 mmol, 2 eq.) zu 1 mL einer Lösung von Cp_2TiMe_2 in C_6D_6 (0.15 mol/L, 0.15 mmol) und nachfolgendem Erhitzen auf 110°C für 20 h, wurde ein Substanzgemisch, welches ein analoges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lieferte, erhalten.

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NH-Ph})_2$ **1a'**



Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift aus Literaturstelle [14a].

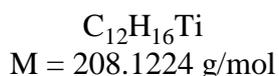
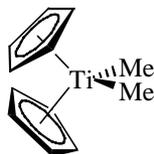
Zu einer Lösung von 0.35 mL Anilin (3.8 mmol) in 10 mL THF wurden bei 0°C 2.41 mL (3.86 mmol) einer Lösung von n-BuLi in Hexan (1.6 M) getropft. Nach 30 min. Rühren bei 0°C wurden 500 mg Cp_2ZrCl_2 (1.7 mmol) fest zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt. Nach Abdampfen des Lösemittels im Vakuum wurde der Rückstand mit 8 mL Toluol aufgenommen und zum Absetzen des LiCl über Nacht stehengelassen. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und zur Trockne eingengt. Es resultierte ein hellgelber Schaum.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, C_6D_6): $\delta = 5.68$ (s, 10H), 6.86 (trtr, $J = 7.2\text{Hz}$, $J = 1.0\text{Hz}$, 2H), 6.90 (dd, $J = 8.6\text{Hz}$, $J = 1.0\text{Hz}$, 4H), 7.25 (dd, $J = 8.4\text{Hz}$, $J = 7.3\text{Hz}$, 4H).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigten außerdem Spuren eines weiteren Produktes, wobei es sich um die dimerisierte Vierringverbindung (Cp_2ZrNPh)₂ handeln könnte.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, C_6D_6): $\delta = 5.95$ (s, 20H), 6.40 (dd, $J = 8.5\text{Hz}$, $J = 1.0\text{Hz}$, 4H), 6.77 (trtr, $J = 7.4\text{Hz}$, $J = 1.0\text{Hz}$, 2H), 7.12 (dd, $J = 8.5\text{Hz}$, $J = 7.4\text{Hz}$, 4H).

Dimethyltitanocen **1b**



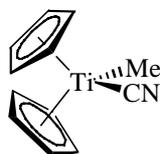
Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift aus Literaturstelle [19b].

3.0 g Cp₂TiCl₂ (12 mmol) wurden in 30ml Et₂O suspendiert und bei 0°C langsam mit 15.75 mL einer Lösung von MeLi in Et₂O (1.6 mol/L, 25.2 mmol, 2.1 eq.) versetzt. Die Mischung wurde für 1h bei 0°C gerührt und auf Eiswasser gegossen. Die organische Phase ist abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und auf ca. 10ml eingengt worden, da ein Einengen bis zur Trockne zur Explosion führen kann. Nach Zugabe von 20 ml Toluol konnte der verbliebene Ether durch wiederholtes Einengen der Lösung auf jeweils ca. 20ml (und erneutes Auffüllen mit Toluol) entfernt werden. Die orange-rote Lösung wurde bei –30°C gelagert und blieb über Wochen stabil. Die Konzentrationen der eingesetzten Lösungen wurden anhand von ¹H-NMR-Spektren zu 0.15, 0.20, 0.32, 0.38, 0.42, 0.45, 0.57 und 0.77 mol/L bestimmt.

¹H-NMR (400MHz, C₆D₆): δ = 0.24 (s, 6H), 5.87 (s, 10H).

¹³C-NMR (DEPT, 100MHz, C₆D₆): δ = 46.4 (q, 2x), 113.5 (d, 10x).

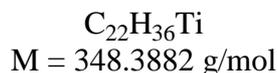
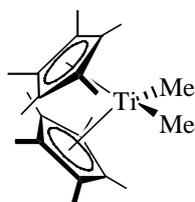
Cp₂Ti(CN)Me **1b'**



C₁₂H₁₃NTi
M = 219.1054 g/mol

Der Komplex wurde *in situ* dargestellt. Hierzu sind 0.5 mL einer Lösung von Cp₂TiMe₂ in Toluol (0.288 mol/L, 0.14 mmol) mit 0.018 mL TMSCN (0.14 mmol) versetzt und für 1h bei RT gerührt worden. Das Gemisch wurde ohne weitere Aufarbeitung oder spektroskopische Untersuchungen für Hydroaminierungsversuche weiterverwendet.

Cp*₂TiMe₂ **1c**

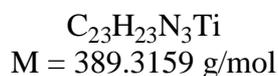
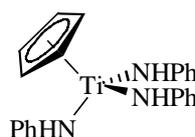


Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift aus Literaturstelle [50].

0.15 g Cp*₂TiCl₂ (0.39 mmol) wurden in 5ml Et₂O suspendiert und bei 0°C langsam mit 0.5 mL einer Lösung von MeLi in Et₂O (1.6 mol/L, 0.8 mmol, 2.1 eq.) versetzt. Die Mischung wurde für 1h bei 0°C gerührt und dann innerhalb von 4h auf RT erwärmt. Nach Einengen im Vakuum, wurde das Gemisch mit Toluol versetzt, kurz gerührt und danach über Nacht stehengelassen, bis sich das gebildete LiCl abgesetzt hatte. Der gelbe Überstand wurde dekantiert und bei -30°C gelagert. Die Konzentration ist anhand eines ¹H-NMR-Spektrums zu 0.19 mol/L bestimmt worden.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 1.61 (s, 6H), 1.94 (s, 30H).

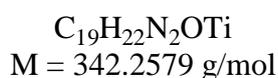
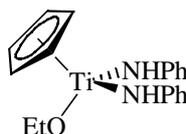
CpTi(NHPh)₃ **1f**



Zu einer Lösung von 0.63 mL frisch destilliertem Anilin (6.9 mmol, 3.0 eq.) in 3.0 mL THF wurden bei 0°C langsam 4.31 mL einer Lösung von *n*-BuLi in Hexan (1.6 mol/L, 6.9 mmol, 3.0 eq) zugetropft. Nachdem für 30 min. bei 0°C gerührt wurde, ist die Lösung bei -78°C zu einer Suspension von 500 mg (2.3 mmol) CpTiCl₃ in 10.0 mL THF getropft worden. Die Temperatur wurde langsam auf RT erhöht, das Reaktionsgemisch für 20 h weitergerührt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 10 mL Toluol aufgenommen,

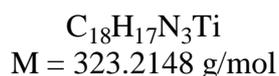
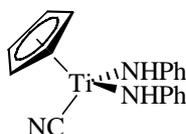
für 1 h gerührt, für weitere 20 h stehen gelassen und dekantiert. Nach Einengen des Überstandes erhielt man einen schwarzen, viskosen Feststoff. Die Charakterisierung des Komplexes gelang trotz mehrfacher Reinigungsversuche nicht.

CpTi(NHPh)₂(OEt) 1g



Zu einer Suspension von 0.1 g CpTiCl₃ (0.46 mmol) in 5ml THF wurden bei RT 31 mg NaOEt (0.46 mmol) zugefügt. Die Suspension wurde 1 h bei RT gerührt und anschließend bei 0°C mit 0.92 mL einer Lösung von LiNHPh in THF (1 mol/L, 0.92 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 20h gerührt und dabei auf RT erwärmt. Nach Einengen im Vakuum, wurde das Gemisch mit Toluol versetzt, kurz gerührt und danach über Nacht stehengelassen, bis sich das gebildete LiCl abgesetzt hatte. Der tieforange Überstand wurde dekantiert und bei -30°C gelagert. Eine spektroskopische Charakterisierung ließ sich aufgrund der extremen Hydrolyseempfindlichkeit nicht erreichen.

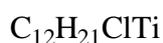
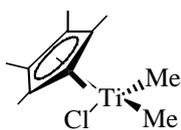
CpTi(NHPh)₂(CN) 1h



Zu einer Suspension von 0.1 g CpTiCl₃ (0.46 mmol) in 5ml THF wurden bei RT 23 mg NaCN (0.46 mmol) zugefügt. Die Suspension wurde 1 h bei RT gerührt und anschließend bei 0°C mit 0.92 mL einer Lösung von LiNHPh in THF (1 mol/L, 0.92 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 20h gerührt und dabei auf RT erwärmt. Nach Einengen im Vakuum, wurde das Gemisch mit Toluol versetzt, kurz gerührt und danach über Nacht stehengelassen, bis sich das

gebildete LiCl abgesetzt hatte. Der hellbraune Überstand wurde dekantiert und bei -30°C gelagert. Eine spektroskopische Charakterisierung ließ sich aufgrund der extremen Hydrolyseempfindlichkeit nicht erreichen.

Cp*TiClMe₂ 1j

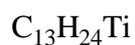
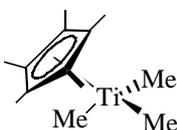


Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift aus Literaturstelle [52].

0.1 g Cp*TiCl₃ (0.35 mmol) wurden in 5ml *n*-Hexan suspendiert und bei 0°C langsam mit 0.44 mL einer Lösung von MeLi in Et₂O (1.6 mol/L, 0.7 mmol, 2 eq.) versetzt. Die Mischung wurde für 1h bei 0°C gerührt und dann innerhalb von 4h auf RT erwärmt. Nach Einengen im Vakuum, wurde das Gemisch mit Toluol versetzt, kurz gerührt und danach über Nacht stehengelassen, bis sich das gebildete LiCl abgesetzt hatte. Der gelbe Überstand wurde dekantiert und bei -30°C gelagert Die Konzentration ist anhand eines ¹H-NMR-Spektrums zu 0.18 mol/L bestimmt worden.

¹H-NMR (200MHz, C₆D₆): $\delta = 1.15$ (s, 6H), 1.70 (s, 15H).

Cp*TiMe₃ 1k

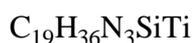
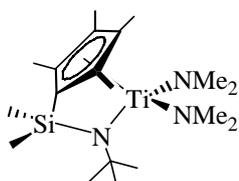
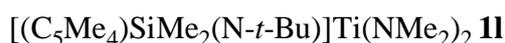


Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift aus Literaturstelle [52].

0.1 g Cp*TiCl₃ (0.35 mmol) wurden in 5ml *n*-Hexan suspendiert und bei 0°C langsam mit 0.65 mL einer Lösung von MeLi in Et₂O (1.6 mol/L, 1.05 mmol, 3 eq.) versetzt. Die Mischung wurde für 1h bei 0°C gerührt und dann innerhalb von 4h auf RT erwärmt. Nach

Einengen im Vakuum, wurde das Gemisch mit Toluol versetzt, kurz gerührt und danach über Nacht stehengelassen, bis sich das gebildete LiCl abgesetzt hatte. Der gelbe Überstand wurde dekantiert und bei -30°C gelagert. Die Konzentration ist anhand eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zu 0.21 mol/L bestimmt worden.

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, C_6D_6): $\delta = 1.00$ (s, 9H), 1.74 (s, 15H).

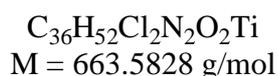
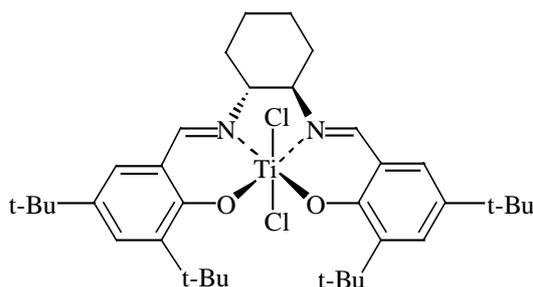


Die Darstellung erfolgte nach modifizierten Vorschriften aus den Literaturstellen [53a+b]. 0.80 mL des käuflich erhältlichen $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (3.62 mmol) wurden in 20 mL *n*-Hexan gelöst und bei 0°C mit 1.14 mL *tert*-Butylamin (10.86 mmol , 3 eq) versetzt. Nachdem die Lösung über Nacht auf RT erwärmt wurde, ist sie mit einer Schlenkfritte über Na_2SO_4 filtriert, eingengt und das resultierende Öl spektroskopiert worden. 745 mg des Öls (2.97 mmol) wurden mit 20 mL Toluol aufgenommen und bei RT mit 1.07 mL $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (2.97 mmol) versetzt. Nachdem bei erneuter Spektroskopie die Edukte nachgewiesen wurden, ist das Gemisch für 20 h auf 110°C erhitzt worden. Erneute Spektroskopie zeigte ein uneinheitliches Produktgemisch. Laut ^1H -Spektroskopie könnte das gewünschte Produkt im Gemisch enthalten sein, aber eine eindeutige Charakterisierung des Produktes war nicht möglich. Hydroaminierungsversuche wurden mit diesem Gemisch vorgenommen.



$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, C_6D_6): $\delta = 0.16$ (s, 6H), 1.14 (s, 9H), 1.90 (s, 6H), 2.06 (s, 6H), 2.82 (s, br, 1H).

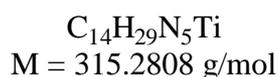
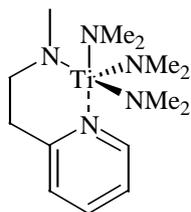
(R,R)-N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-
1,2-cyclohexandiamintitandichlorid **1m**



Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift aus Literaturstelle [30b].

191 mg (R,R)-N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamin (0.35 mmol) wurden in 5 mL Toluol gelöst und bei 0°C mit 0.04 mL TiCl₄ (0.35 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 1 h gerührt und dabei auf RT erwärmt. Nach Filtration über eine Schlenk-Fritte, resultierte eine tief-orange-braune Lösung. Die ¹H-Spektroskopie zeigte sehr breite Banden, die zwar mit den Bereichen des Literaturspektrums übereinstimmen, aber eine eindeutige Charakterisierung nicht erlauben.

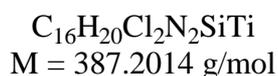
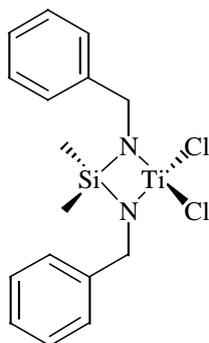
Methyl-(2-pyridin-2-ylethyl)-
aminotitantrisdimethylamin **1o**



Zu einer Lösung von 0.50 mL Methylaminoethylpyridin (3.61 mmol) in 10 mL Et₂O wurden bei 0°C eine Lösung von 2.41 mL n-BuLi in Hexan (1.6 mol/L, 3.86 mmol) getropft. Nachdem die orange-rote Lösung auf RT erwärmt war, wurden 0.50 mL Ti(NMe₂)₄ zugefügt und über Nacht bei RT gerührt. Nach Filtration und Abdampfen des Lösemittels resultierte ein roter Feststoff. ¹H-NMR-Spektren dieses Feststoffes zeigten viele komplizierte

Signalmultipletts in den erwarteten Bereichen, eine Charakterisierung war jedoch nicht möglich.

N,N'-Dibenzyl-Si,Si-dimethyl-
silandiamotitandichlorid **1p**



Zu einer Lösung von 1.64 mL Benzylamin (15 mmol) in 10 mL Toluol wurden bei 0°C 9.38 mL einer Lösung von n-BuLi in Hexan (1.6 mol/L, 15 mmol) zugetropft. Die Lösung wurde für 2 h bei RT gerührt und dann mit 0.91 mL Me_2SiCl_2 (7.5 mmol) versetzt. Nachdem die Lösung über nacht bei RT gerührt hatte, wurde sie über eine Schlenk-Fritte filtriert und das Lösemittel abgezogen. Das resultierende hellgelbe Öl wurde spektroskopiert.

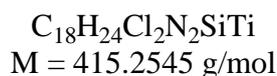
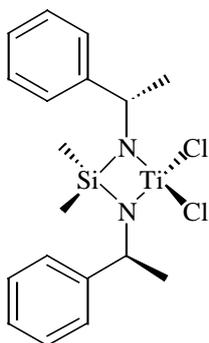
Zu einer Lösung von 1300 mg des Liganden (4.74 mmol) in 10 mL Toluol wurden bei 0°C 5.93 mL einer Lösung von n-BuLi in Hexan (1.6 mol/L, 9.48 mmol) zugetropft, kurz gerührt und sodann bei -78°C eine Lösung von $TiCl_4$ in 5 mL Toluol (0.95 mol/L, 4.74 mmol) zugefügt. Es wurde über Nacht gerührt und dabei auf RT erwärmt. Nach Filtration über eine Schlenk-Fritte und abdampfen des Lösemittels resultierte ein schwarzer viskoser Feststoff.

1H -NMR-Spetren dieses Feststoffes zeigten viele komplizierte Signalmultipletts, wodurch eine Charakterisierung nicht möglich war.

$[Me_2Si(NHBn)_2]$

1H -NMR (200MHz, C_6D_6): $\delta = 0.17$ (s, 6H), 0.82 (d br, $J = 8.9$ Hz, 2H), 4.00 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.24-7.38 (m, 10H).

Si,Si-Dimethyl-N,N'-bis-(1-phenyl-ethyl)-silandiaminotitandichlorid **1q**



Zu einer Lösung von 2.12 mL (S)-Methylbenzylamin (16.5 mmol) in 10 mL Toluol wurden bei 0°C 10.30 mL einer Lösung von n-BuLi in Hexan (1.6 mol/L, 16.5 mmol) zugetropft. Die Lösung wurde für 2 h bei RT gerührt und dann mit 1.00 mL Me₂SiCl₂ (8.25 mmol) versetzt. Nachdem die Lösung über nacht bei RT gerührt hatte, wurde sie über eine Schlenk-Fritte filtriert und das Lösemittel abgezogen. Das resultierende hellgelbe Öl wurde spektroskopiert.

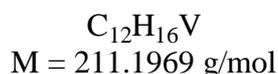
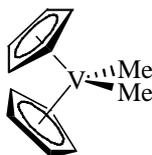
Zu einer Lösung von 265 mg des Liganden (0.89 mmol) in 1 mL Toluol wurden bei 0°C 1.11 mL einer Lösung von n-BuLi in Hexan (1.6 mol/L, 1.78 mmol) zugetropft, kurz gerührt und sodann bei -78°C eine Lösung von TiCl₄ in 1 mL Toluol (0.89 mol/L, 0.89 mmol) zugefügt. Es wurde über Nacht gerührt und dabei auf RT erwärmt. Nach Filtration über eine Schlenk-Fritte und abdampfen des Lösemittels resultierte ein schwarzer viskoser Feststoff.

¹H-NMR-Spetren dieses Feststoffes zeigten viele komplizierte Signalmultipletts, wodurch eine Charakterisierung nicht möglich war.

[Me₂Si(NHMeBn)₂]

¹H-NMR (200MHz, C₆D₆): δ = 0.15 (s, 6H), 0.98 (d br, J = 9.9 Hz, 2H), 1.45 (d, J = 6.6Hz, 6H), 4.24 (dq, J = 10.0Hz, J = 6.7Hz, 1H), 7.23-7.40 (m, 10H).

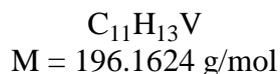
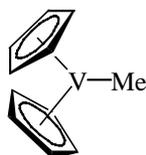
Dimethylvanadocen **1s**



Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift aus Literaturstelle [59].

Zu einer Suspension von 500 mg (1.99 mmol) Cp_2VCl_2 in 10 mL Toluol wurde bei 0°C 2.61 mL einer Lösung von MeLi in Et_2O (1.6 mol/L, 4.2 mmol, 2.1 eq.) getropft. Die Lösung wurde 5 h bei RT gerührt, der weitgehend Ether abgezogen und die verbleibende Toluol-Lösung für 20h stengelassen. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und zur Trockne eingengt. Es resultierte ein schwarzer viskoser Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie führte zu Spektren mit sehr breiten Banden, was auf das paramagnetische Vanadium-(IV) zurückgeführt wird. Eine eindeutige Charakterisierung konnte nicht erfolgen.

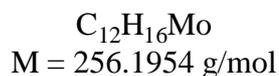
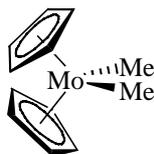
Methylvanadocen **1t**



Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift aus Literaturstelle [59].

Zu einer Suspension von 430 mg (1.73 mmol) Cp_2VCl_2 in 5 mL Et_2O wurde bei 0°C 2.27 mL einer Lösung von MeLi in Et_2O (1.6 mol/L, 3.6 mmol, 2.1 eq.) zugetropft. Die Lösung wurde 5 h bei 0°C gerührt, mit 5 mL Toluol versetzt und der Ether weitgehend abgezogen. Die verbleibende Toluol-Lösung wurde für 20h stengelassen. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und zur Trockne eingengt. Es resultierte ein schwarzer viskoser Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie führte zu Spektren mit sehr breiten Banden, was auf das Reste des paramagnetische Vanadium-(IV) zurückgeführt wird. Eine eindeutige Charakterisierung konnte nicht erfolgen.

Dimethylmolybdocen **1u**



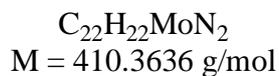
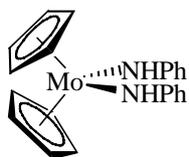
Die Darstellung erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift aus den Literaturstellen [57] und [58a].

Zu einer Suspension von 500 mg (1.68 mmol) Cp_2MoCl_2 in 5 mL Toluol wurde bei 0°C 1.68 mL einer Lösung von MeMgBr in Et_2O (3 mol/L, 7.65 mmol, 3 eq.) zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt und nach Filtration zur Trockne eingengt. Es resultierte ein schwarz-brauner Feststoff.

Darstellungsversuche mit ZnMe_2 führten nicht zum gewünschten Produkt.

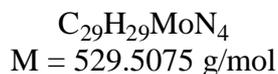
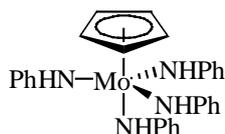
$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, C_6D_6): $\delta = 0.42$ (s, 6H), 4.32 (s, 10 H).

Molybdocenbisanilid **1v**



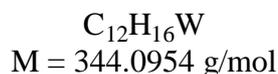
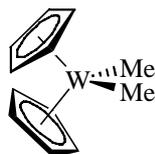
Der Komplex wurde *in situ* dargestellt. Hierzu wurden 12 mg Cp_2MoCl_2 (0.042 mmol, 3 mol %) in 0.13 mL Anilin (1.4 mmol) gelöst und mit 0.06 mL einer Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (1.6 mol/L, 0.096 mmol, 6.8 mol %) versetzt. Nach Zugabe von 1.4 mmol des entsprechenden Alkens bzw. Alkyls wurden die Hydroaminierungsversuche durchgeführt.

Cyclopentadienyl-
molybdäntetraanilid **1x**



Der Komplex wurde *in situ* dargestellt. Hierzu wurden 13 mg CpMoCl_4 (0.042 mmol, 3 mol %) in 0.13 mL Anilin (1.4 mmol) gelöst und mit 0.1 mL einer Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (1.6 mol/L, 0.16 mmol, 9 mol %) versetzt. Nach Zugabe von 1.4 mmol des entsprechenden Alkens bzw. Alkins wurden die Hydroaminierungsversuche durchgeführt.

Dimethylwolframocen **1y**



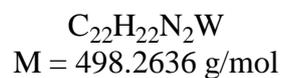
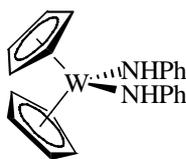
Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift aus Literaturstelle [58].

Zu einer Suspension von 980 mg (2.55 mmol) Cp_2WCl_2 in 10 mL Et_2O wurde bei 0°C eine Lösung von 2.55 mL MeMgBr in Et_2O (3 mol/L, 7.65 mmol, 3 eq.) zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt und nach Filtration zur Trockne eingengt. Es resultierte ein schwarzer Feststoff.

Darstellungsversuche mit ZnMe_2 führten nicht zum gewünschten Produkt.

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, C_6D_6): $\delta = 0.31$ (s, 6H), 4.07 (s, 10H).

Wolframocenbisanilid **1z**



Der Komplex wurde *in situ* dargestellt. Hierzu wurden 16 mg Cp_2WCl_2 (0.042 mmol, 3 mol %) in 0.13 mL Anilin (1.4 mmol) gelöst und mit 0.06 mL einer Lösung von *n*-BuLi in Hexan (1.6 mol/L, 0.096 mmol, 6.8 mol %) versetzt. Nach Zugabe von 1.4 mmol des entsprechenden Alkens bzw. Alkins wurden die Hydroaminierungsversuche durchgeführt.

7. Literaturverzeichnis

- [1] Übersichten: a) H. Meerwein in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1965** (4. Aufl.), Bd. 6/3, S. 19-24; b) V. Franzen, H. Kropf, R. Schröder in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1979** (4. Aufl.), Bd. 6/1a/1, S. 474-563; c) L. S. Hegedus in *Comprehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: B. Trost, I. A. Fleming), Pergamon Press **1991** (1st Ed.), Vol. 4, S. 551-569; d) G. Gardillo, M. Orena in *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)*, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1995** (4th Ed.), Vol. E21e, S. 4698-4817.
- [2] Übersichten: a) M. B. Gasc, A. Lattes, J. J. Perie, *Tetrahedron* **1983**, 39, 703-731; b) R. Taube in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim **1996**, S. 507-520; c) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 675-703; d) T. E. Müller, M. Beller in *Transition Metals for Organic Synthesis* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), VCH, Weinheim **1998**, Vol. 2, S. 316-330; e) E. Haak, S. Doye, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, 33, 296-303; f) M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4105-4108.
- [3] Beispiele für intramolekulare Hydroaminierungen von Aminoalkenen: a) J. Ambühl, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, G. Ughetto, L. Zambonelli, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 380-381; b) L. S. Hegedus, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1147-1161; und enthaltene Literaturstellen; c) M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4108-4109; d) M. R. Gagné, S. P. Nolan, T. J. Marks, *Organometallics* **1990**, 9, 1716-1718 ; e) M. R. Gagné, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 275-294; f) M. R. Gagné, L. Brard, V. P. Conticello, M. A. Giardello, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1992**, 11, 2003-2005; g) M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10241-10254; h) S. Tian, V. M. Arredondo, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1999**, 18, 2568-2570; i) G. A. Molander, E. D. Dowdy, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 6515-6517.
- [4] Beispiele für intermolekulare Hydroaminierungen von Alkenen: a) D. R. Coulson, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 12, 429-430; b) V. Taglieber, W. Hölderich, R. Kummer, W. D. Mross, G. Saladin, DE 3.327.000, **1985**; c) A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6738-6744; d) J.-J. Brunet, D. Neibecker, K. Philippot, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3877-3880; e) J.-J. Brunet, D. Neibecker, K.

- Philippot, *Chem. Commun.* **1992**, 1215-1216; f) Y. Li, Ti. J. Marks, *Organometallics* **1996**, *15*, 3770-3772; g) R. Dorta, P. Egli, F. Zürcher, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10857-10858; h) M. Beller, M. Eichberger, H. Trauthwein, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2306-2308; i) M. Beller, C. Breindl, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6359-6368; j) M. Beller, C. Breindl, T. H. Riermeier, M. Eichberger, H. Trauthwein, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3571-3573; k) M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, J. Herwig, T. E. Müller, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1306-1319; l) M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, T. E. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1121-1132; m) M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9546-9547.
- [5] G. Heilen, H. J. Merker, D. Frank, R. A. Reck, R. Jäckh in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim **1985** (5th Ed.), Vol. A2, S. 1-36.
- [6] a) W. Reppe, *Lieb. Ann. Chem.* **1956**, *601*, 81-138; b) M. F. Shostakovskii, A. V. Bogdanova, G. I. Plotnikova, *Russ. Chem. Rev.* **1964**, *33*, 66-77; c) H. Stetter in *Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl)*, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1973** (4. Aufl.), Bd. 7/2a, S. 816-843; d) R. C. Larock, W. W. Leong in *Comprehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: B. M. Trost, I. A. Fleming), Pergamon Press **1991** (1st Ed.), Vol. 4, S. 269-327; e) J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475-1478.
- [7] Übersichten: a) F. Möller in *Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl)*, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1957** (4. Aufl.), Bd. 11/1, S. 297-310; b) I. A. Chekulaeva, L. V. Kondratjeva, *Russ. Chem. Rev.* **1965**, *34*, 669-680; c) V. Jäger, H. G. Viehe in *Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl)*, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1977** (4. Aufl.), Bd. 5/2a, S. 713-724; d) P. Rademacher in *Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl)*, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1993** (4. Aufl.), Bd. E 15/1, S. 624-629.
- [8] Beispiele für intramolekulare Hydroaminierungen von Aminoalkinen: a) K. Utimoto, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1845-1852; b) K. Utimoto, H. Miwa, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4277-4280; c) Y. Fukuda, K. Utimoto, H. Nozaki, *Heterocycles* **1987**, *25*, 297-300; d) K. Iritani, S. Metsubara, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1799-1802; e) Y. Fukuda, S. Matsubara, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5812-5816; f) A. Arcadi, S. Cacchi, F. Marinelli, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2581-2584; g) P. L. McGrane, M. Jensen, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5459-5460; h) P. L. McGrane, T. Livinghouse, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1323-1324; i) P. L. McGrane, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11485-11489;

- j) D. Fairfax, M. Stein, T. Livinghouse, M. Jensen, *Organometallics* **1997**, *16*, 1523-1525; k) Y. Li, P.-F. Fu, T. J. Marks, *Organometallics* **1994**, *13*, 439-440; l) Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9295-9306; m) Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1757-1771; n) E. M. Campi, W. R. Jackson, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *523*, 205-209; o) M. R. Bürgstein, H. Berberich, P. W. Roesky, *Organometallics* **1998**, *17*, 1452-1454; p) T. E. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5961-5962; q) T. E. Müller, A.-K. Pleier, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 583-587; r) T. E. Müller, M. Grosche, E. Herdtweck, A.-K. Pleier, E. Walter, Y.-K. Yan, *Organometallics* **2000**, *19*, 170-183; s) S. Burling, L. D. Fields, B. A. Messerle, *Organometallics* **2000**, *19*, 87-90.
- [9] Beispiele für intermolekulare Hydroaminierungen von Alkinen: a) J. Barluenga, F. Aznar, *Synthesis* **1977**, 195-198; b) J. Barluenga, F. Aznar, R. Liz, R. Rodes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1980**, 2732-2737; c) J. Barluenga, F. Aznar, S. Fraiz, Jr., A. C. Pinto, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3205-3208; d) P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1708-1719; e) P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2753-2763; f) A. Haskel, T. Straub, M. S. Eisen, *Organometallics* **1996**, *15*, 3773-3775; g) M. Tokunaga, M. Eckert, Y. Wakatsuki, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3416-3419; h) D. Tzalis, C. Koradin, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6193-6195; i) Literaturstelle [4e].
- [10] Übersichten: a) F. Bohlmann, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 82-86; b) E. Winterfeldt in *Chemistry of Acetylenes* (Hrsg.: H. G. Viehe), M. Dekker, New York **1969**, S. 267-334; c) S. I. Miller, R. Tanaka in *Selective Organic Transformations* (Hrsg.: B. S. Thyagarajan), J. Wiley & Sons, New York **1970**, Vol. 1, S. 143-238; d) J. I. Dickstein, S. I. Miller in *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond* (Hrsg.: S. Patai), J. Wiley & Sons, New York **1978**, S. 813-955.
- [11] a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470; b) K. Sonogashira in *Comprehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: B. M. Trost, I. A. Fleming), Pergamon Press **1991** (1st Ed.), Vol. 3, S. 521-549.
- [12] a) A. Fürstner, G. Seidel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1758-1760; b) A. Fürstner, C. Mathes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 221-223; und enthaltene Literaturstellen.
- [13] a) C. Gardner, V. Kerrigan, J. D. Rose, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1949**, 780.782; b) C. W. Kruse, R. F. Kleinschmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 213-216; c) C. W. Kruse, R. F. Kleinschmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 216-220; d) K. C.

- Brannock, R. D. Burpitt, J. G. Thweatt, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1462-1464; e) Literaturstelle [6a].
- [14] a) J. Feldman, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 134-136; b) P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *Organometallics* **1993**, 12, 3705-3723.
- [15] a) R. Wartchow, S. Doye, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 566, 287-291; b) S. Doye, Universität Hannover, Habilitationsschrift **2001**.
- [16] L. J. Baye, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1975**, 5, 95-102.
- [17] L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2386.
- [18] a) L. S. Meriwether, E. C. Clothup, G. W. Kennerly, R. N. Reusch, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 5155; b) V. O. Reikhstel'd, K. L. Makovetskii, *Russ. Chem. Rev.* **1966**, 35, 510; c) W. Keim, A. Behr, M. Röper in *Comprehensive Organometallic Chem.* (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford **1982**, Bd. 8, S. 371-462; d) B. M. Trost, K. Imi, A. F. Indolese, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8831; e) N. Chatani, Y. Fukumoto, T. Ida, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11614.
- [19] a) H. Siebeneicher, S. Doye, *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 102-106; b) N. A. Petasis in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* (Hrsg.: L. A. Paquette), J. Wiley & Sons, New York **1995**, Vol. 1, S 470-473.
- [20] E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3584-3586.
- [21] I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4411-4418.
- [22] a) F. Pohlki, S. Doye, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2361-2364; b) J. S. Johnson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2923-2324.
- [23] a) P. J. Kocienski, *Protecting Groups*, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1994**, S. 220-227; b) P. J. Kocienski, *Protecting Groups*, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1994**, S. 224-225.
- [24] E. Haak, S. Siebeneicher, S. Doye, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1935-1937.
- [25] a) W. Steglich, B. Fugmann, S. Lang-Fugmann in *Römpp Lexikon Naturstoffe*, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1997** (1. Aufl.), S. 485-486; b) B. B. Hoffmann, R. J. Lefkowitz in *Godman & Gilman Pharmakologische Grundlagen der Arzneimitteltherapie* (Hrsg.: P. Dominiak, S. Harder, M. Paul, T. Unger), McGraw-Hill International, London **1998** (9. Aufl.), S. 227-233.
- [26] a) S. L. Buchwald, B. T. Watson, M. W. Wannamaker, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4486; b) N. Coles, R. J. Whitby, J. Blagg, *Synlett* **1992**, 143.
- [27] a) W. Tian, S. Grivas, *Synthesis* **1992**, 1283-1286; b) R. S. Theobald in *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds* (Hrsg.: S. Coffey, M. F. Ansell, Elsevier, Amsterdam **1986** (2nd Ed.), Vol. IV^c, S. 197 ff.

- [28] a) A. R. Katritzky, R. Abonia, B. Yang, M. Qi, B. Insuasty, *Synthesis* **1998**, 1487; b) D. P. Clifford, D. Jackson, R. V. Edwards, P. Jeffrey, *Pestic. Sci.* **1976**, 7, 453; c) W. Werner, K. Wohlrabe, W. Gutsche, W. Jungstand, W. Roemer, *Folia Haematol.* **1981**, 108, 637; d) D. A. Goff, R. N. Zuckermann, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5744; e) M. J. Plunkett, J. A. Ellman, , *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6006; f) C. G. Boojamra, K. M. Burow, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5742.
- [29] a) Übersicht: U. Koert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1995**, 43, 347-354; und enthaltene Literaturangaben; b) M. A. Walker, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5566-5568; c) R. L. Parsons, Jr., C. H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1379-1382; d) R. L. Parsons, Jr., C. H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1383-1384; e) T. Fukuyama, L. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8449; f) J. Ehrler, S. Farooq, *Synlett* **1994**, 702; g) R. J. Boyce, G. C. Mulqueen, G. Pattenden, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 5705.
- [30] a) M. S. Siegman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5315-5316; b) Y. N. Belokon, S. Caveda-Cepas, B. Green, N. S. Ikonnikov, V. N. Khrustalev, V. S. Larichev, M. A. Moscalenko, M. North, C. Orizu, V. I. Tararov, M. Tasinazzo, G. I. Timofeeva, L. V. Yashkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3968-3973.
- [31] P. Vachal, E. N. Jacobsen, *Org. Lett.* **2000**, 2, 867-870.
- [32] a) W. Bauer, K. Kühlein in *Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl)*, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1985** (4. Aufl.), Bd. E5, S. 1218-1277; b) K. Schwetlick in *Organikum*, Barth Verlagsgesellschaft, Leipzig **1993** (19. Aufl.), S. 372-375.
- [33] a) G. Pattenden, S. M. Thom, M. F. Jones, *Tetrahedron* **1994**, 49, 2131; b) Literaturstelle [29c]; c) A. Jeanguenat, D. Seebach, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 49, 2291; d) S. Karady, J. S. Amato, L. M. Weinstock, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 35, 4337; e) B. M. Trost, X. Ariza, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2749-2751.
- [34] a) L. Maier, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1983**, 14, 295-322; b) E. K. Baylis, C. D. Campbell, J. D. Dingwall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1984**, 2845-2853; c) L. Maier, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1990**, 53, 43-67; d) D. G. Cameron, H. R. Hudson, M. Pianka, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1993**, 83, 21-37; e) H. R. Hudson, M. Pianka, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1996**, 109-110, 345-348; f) C. Bergin, R. Hamilton, B. Walker, B. J. Walker, *Chem. Commun.* **1996**, 1155-1156.
- [35] a) J. Zon, N. Amrhein, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 625-628; b) S. A. Beers, C. F. Schwender, D. A. Loughney, E. Malloy, K. Demarest, J. Jordan, *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, 4, 1693-1701.

- [36] H.J. Cristau, A. Coulombeau, A. Genevois-Borella, J.-L. Pirat, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4491-4494.
- [37] a) A. Peymann, K. H. Budt, J. Spanig, B. Stowasser, D. Ruppert, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4549-4552; b) B. Stowasser, K.-H. Budt, L. Jian-Qi, A. Peyman, D. Ruppert, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6625-6628; c) A. Peyman, K. H. Budt, J. Spanig, D. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1852-1854.
- [38] P. A. Bartlett, W. B. Kezer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4282-4283.
- [39] a) J. H. Meyer, P. A. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4600-4609; b) J. Ding, M. E. Fraser, J. H. Meyer, P. A. Bartlett, M. N. G. James, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4610-4621; W. W. Smith, P. A. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4622-4628.
- [40] a) L. Cheng, C. A. Goodwin, M. F. Scully, V. V. Kakkar, G. Claeson, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7333-7336; b) C. Bergin, R. Hamilton, B. Walker, B. J. Walker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1155-1156.
- [41] a) Y. Song, D. Niederer, P. M. Lane-Bell, L. K. P. Lam, S. Crawley, M. M. Palcic, M. A. Pickard, D. L. Pruess, J. C. Vederas, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5784-5793; b) M. E. Tanner, S. Vaganay, J. van Heijenoort, D. Blanot, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1756-1760; c) D. J. Miller, S. M. Hammond, D. Anderluzzi, T. D. H. Bugg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, 131-142.
- [42] a) J. Uziel, J. P. Genet, *Russ. J. Org. Chem.* **1997**, *33*, 1521-1542; b) J. Rachon, U. Schöllkopf, T. Wintel, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 709-718; c) T. Schrader, R. Kober, W. Steglich, *Synthesis* **1986**, 372-375; d) T. Schrader, W. Steglich, *Synthesis* **1989**, 97-101; e) J. H. Merrett, W. C. Spurdin, W. A. Thomas, B. P. Tong, I. W. A. Whitcombe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1988**, 61-67; f) M. Soroka, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 331-334; g) S. Laschat, H. Kunz, *Synthesis* **1992**, 90-95 und enthaltene Literaturstellen; h) C. Qian, T. Huang, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4125-4128; i) B. C. Ranu, A. Hajra, U. Jana, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1141-1143; j) Literaturstellen [34a-c] und [41a].
- [43] a) M. J. Kabachnik, T. Medved, *Izv. Akad. Nauk. SSR, Ser. Chim.*, **1953**, 1126; b) M. J. Kabachnik, T. Medved, *Izv. Akad. Nauk. SSR, Ser. Chim.*, **1954**, 1024; c) E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1528; d) K. A. Petrov, V. A. Chauzov, T. S. Erokhina, *Russ. Chem. Rev., Engl. Transl.* **1974**, *43*, 984.
- [44] a) R. Gancarz, I. Gancarz, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 145-148; b) R. Gancarz, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 10627-10632.

- [45] a) B. C. Ranu, A. Hajra, U. Jana, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1141-1143 ; b) J. Zon, *Pol. J. Chem.* **1981**, *55*, 643.
- [46] E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.*, im Druck.
- [47] a) J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512-519; b) W. H. Pirkle, D. J. Hoover in *Topics in Stereochemistry* (Editors N. L. Allinger, E. L. Eliel, S. H. Wilen), J. Wiley & Sons, New York **1982**, Vol. 13, S. 263-331; c) W. H. Pirkle, D. L. Sikkenga, M. S. Pavlin, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 384-387.
- [48] a) H. Siebeneicher, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.*, zur Veröffentlichung angenommen; b) H. Siebeneicher, Universität Hannover, geplante Dissertation.
- [49] R. Engel in *Handbook of Organophosphorus Chemistry* (Hrsg.: R. Engel), M. Dekker, New York **1992** (1. Aufl.), S. 559-600.
- [50] J. E. Brecaw, R. H. Marvin, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1219.
- [51] Der Metallkomplex wurde käuflich erworben.
- [52] M. Mena, P. Royo, R. Serrano, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1989**, *8*, 476-482.
- [53] a) D. W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J. T. Kupec, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 1572-1581. b) H. G. Alt, K. Föttinger, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 21-30.
- [54] Y. Shi, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001**, *20*, 3967-3969.
- [55] a) M. Botrill, P. D. Gavens, J. W. Kelland, J. McMeeking in *Comprehensive Organometallic Chem.* (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford **1982**, Bd. 3 , S. 433-474; b) D. J. Brauer, H. Bürger, K. Wiegel, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, 215; c) H. Bürger, H.-J. Neese, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 381; d) H. Bürger, C. Kluess, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *108*, 69.
- [56] a) M. L. H. Green, P. C. Konidaris, D. M. Michaelidou, P. Mountford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 155-162; b) M. L. H. Green, P. C. Konidaris, P. Mountford, S. J. Simpson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 256-259; c) J. C. Green, M. L. H. Green, J. T. James, P. C. Konidaris, G. H. Maunder, P. Mountford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1361-1365 und enthaltene Literaturangaben.
- [57] M. M. Maguire, S. K. Nguyen, V. Chau, D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, 183-190.
- [58] a) R. M. Bullock, C. E. L. Headford, K. M. Hennessy, S. E. Kegley, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3897-3908; b) Spektroskopie in Literaturstelle [57].
- [59] D. F. Foust, M. D. Rausch, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 209-218.

- [60] N. De Kimpe, D. De Smaele, A. Hofkens, Y. Dejaegher, B. Kesteleyn, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10803-10816.
- [61] J. L. Polse, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13405-13414.
- [62] a) J. L. Bennett, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2179-2180; b) J. L. Bennett, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10696-10719.
- [63] Ch. Elschenbroich, A. Salzer in *Organometallics*, VCH Weinheim **1992**, S. 250, 323-324; und Literaturangaben darin.
- [64] J. D. Coyle in *Organic Photochemistry* (Hrsg.:A. Padwa), M. Dekker, New York **1985**, Vol. 7, S. 6-12.
- [65] W. A. Hermann, W. Baratta, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 357-361.
- [66] C. J. Harlan, B. M. Bridgewater, T. Hascall, J. R. Norton, *Organometallics* **1999**, *18*, 3827-3834 und enthaltene Literaturangaben.
- [67] B. Temme, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 177-182.
- [68] N. N. Greenwood, A. Earnshaw in *Chemie der Elemente*, VCH-Verlag, Weinheim **1988**, S. 293-297.
- [69] T. Tsuchimoto, T. Maeda, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *Chem. Commun.*, **2000**, 1573-1574.
- [70] a) D. G. Tuck in *Comprehensive Organometallic Chem.* (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford **1982**, Bd. 1, S. 683-724; b) M.A. Paver, C. A. Russel, D. S. Wright in *Comprehensive Organometallic Chem.* (Hrsg: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Elsevier, Amsterdam **1995**, Bd. 1, S. 503-544; und enthaltene Literaturangaben; c) A. J. Carty, D. G. Tuck, *Prog. Inorg. Chem.* **1975**, *19*, 243.
- [71] J. H. Forsberg, V. T. Spaziano, T. M. Balasubramanian, G. K. Liu, S. A. Kinsley, C. A. Duckworth, J. J. Poteruca, P. S. Brown, J. L. Miller, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1017-1021.
- [72] a) J. G. Noltes, G. van Knoten in *Comprehensive Organometallic Chem.* (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford **1982**, Bd. 2, S. 709-764; b) G. van Knoten, S. L. James, J. T. B. H. Jastrzebski in *Comprehensive Organometallic Chem.* (Hrsg: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Elsevier, Amsterdam **1995**, Bd. 3, S. 57-134; und enthaltene Literaturangaben; c) T. Tsuda, K. Watanabe, K. Migata, H. Yamamoto, T. Saegusa, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2728-2730; d) T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 321-335.
- [73] A. C. Cope, W. D. Burrows, *J. Org. Chem.* **1965**, *20*, 2163-2165.

- [74] *Anfärbereagenzien für Dünnschicht- und Papierchromatographie*, E. Merck, Darmstadt **1970**.
- [75] a) J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, VCH Weinheim **1996**; b) W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- [76] D. F. Shriver, *The Manipulation of Air-sensitive Compounds*, McGraw New York **1969**.
- [77] J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, *Organic Solvents*, (4th Ed.), J. Wiley & Sons New York **1986**.
- [78] E. Grovenstein, K.-W. Chiu, B. B. Patil, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5848-5859.
- [79] C. J. Pouchert, J. Behnke, *The Aldrich Library of ¹³C + ¹H-FT-NMR-Spektren*, Aldrich Chem. Comp. **1993**.
- [80] F. Alonso, E. Lorenzo, M. Yus, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6058-6059.
- [81] A. K. Jhingan, W. F. Maier, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1161-1165.
- [82] J. Muzart, *Synthesis* **1982**, 60-61.
- [83] H. C. Brown, S. Narasimhan, V. Somayaji, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3091-3096.
- [84] C. G. Hartung, C. Breindl, A. Tillack, M. Beller, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5157-5162.
- [85] X.-G. Duan, X.-L. Duan, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perk. Trans. I* **1997**, 2831-2836.
- [86] H. Wang, R. E. Partch, Y. Li, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5222-5225.
- [87] a) J. Castro, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. Riera, *Synthesis* **1997**, 519-523; b) W. E. Truce, L. D. Markley, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3275-3281; c) J. R. Hancock, W. R. Hardstaff, P. A. Johns, R. F. Langler, W. S. Mantle, *Can J. Chem.* **1983**, *61*, 1472-1480.
- [88] S. J. Fitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 61-64.
- [89] H. Takeuchi, Y. Shiobara, M. Mitani, K. Koyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1251-1252.
- [90] J. Barluenga, J. Pérez-Prieto, A. M. Bayón, G. Asensio, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1199-1204.
- [91] a) J. Leitich, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1303-1309; b) T. Spee, J. T. M. Evers, A. Mackor, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1311-1319.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Edgar Haak
Geburtstag, -ort: 4.4.1973, Hannover
Familienstand: seit 22.3.1999 verheiratet mit
Johanna Esmeralda Haak - van den Brink

Schulbildung

1979 - 1983	Kardinal-Galen-Grundschule	Hannover-Misburg
1983 - 1985	Orientierungsstufe Misburg	Hannover-Misburg
1985 - 1992	Gymnasium Misburg	Hannover-Misburg
05/1992	Abitur am Gymnasium Misburg	

Wehrersatzdienst

11/1992 - 01/1994 Medizinische Hochschule Hannover
Abteilung Hämatologie und Onkologie
Zentrales Routinelabor

Akademische Ausbildung

10/1993	Erstimmatrikulation an der Universität Hannover im Studiengang Chemie (Diplom)
04/1996	Diplomvorprüfung
04/1998	Diplomhauptprüfung
05/1998	Beginn der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Dr.h.c. E. Winterfeldt Titel: Wege zu monosteroidalen Cephalostatin-Analoga - Eine neue Route zu unsymmetrischen Pyrazinen -
09/1998	Beendigung der experimentellen Arbeiten
11/1998	Erlangung des Hochschulgrades Diplom-Chemiker
12/1998	Beginn der Promotionsarbeit bei Prof. Dr. Dr.h.c. E. Winterfeldt unter Anleitung von Dr. S. Doye Titel: Titankatalysatoren für die intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen und Alkenen

Studienbegleitende Tätigkeiten

- 02/1994 - 10/1998 Medizinische Hochschule Hannover
Abteilung Hämatologie und Onkologie
Zentrales Routinelabor
- seit 12/1998 Praktikumsassistent - Betreuung von Grund-, Fortgeschrittenen- sowie
LehramtspraktikantInnen im Organisch-Chemischen Praktikum des
Instituts für Organische Chemie der Universität Hannover

Förderung

- 05/1999 - 07/2001 Stipendiat im Graduiertenkolleg *Chemische und technische Grundlagen
der Naturstofftransformation*, Universität Hannover, Deutsche
Forschungsgemeinschaft

Publikationen

Katalytische Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen

E. Haak, S. Doye, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, 33, 296-303.

Intermolekulare, durch Dimethyltitanocen katalysierte Hydroaminierung von Alkinen

E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3584-3586.

*An Ammonia Equivalent for the Dimethyltitanocene-Catalyzed Intermolecular
Hydroamination of Alkynes*

E. Haak, H. Siebeneicher, S. Doye, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1935-1937.

A One-Pot Procedure for the Synthesis of α -Amino Phosphonates from Alkynes

E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 457-463.

Katalytische Hydroaminierung von Alkinen

E. Haak, S. Doye, Patent, eingereicht am 25. März 1999.