Entwicklung neuer Katalysatoren der Gruppe 4 für die Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung von Alkenen und Alkinen

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

von

Frau Dipl.-Chem. Karolin Mellentin-Born geb. Born

geboren am 10. Juni 1984 in Dormagen

Gutachter:	Prof. Dr. Sven Doye
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Jürgen Martens
Tag der Disputation:	11.07.2012

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung und Betreuung von Herrn Prof. Dr. S. Doye am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit von März 2010 bis Mai 2012 angefertigt.

Kurzfassung

Entwicklung neuer Katalysatoren der Gruppe 4 für die Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung von Alkenen und Alkinen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Liganden für Gruppe 4 Metall-Komplexe synthetisiert, welche ihren Einsatz in der Hydroaminierung und in der Hydroaminoalkylierung von Alkenen und Alkinen finden. Die verschiedenen hergestellten Metall-Komplexe wurden in der intramolekularen Alken-Hydroaminerung an Hand der Umsetzung von 1-Aminoalkenen getestet. Bei der Alkin-Hydroaminierung wurden terminale und interne Alkinen mit einer Vielzahl von verschiedenen primären Aminen umgesetzt. Auf diesen Testreaktionen liegt der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

Als neue Ligandenklasse wurden β-Enaminone synthetisiert. Dabei konnten alkyl- und aryl-substituierte Liganden dargestellt werden. Es konnten verschiedene Kristallstrukturen von diesen Metallkomplexen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Diese isolierten Komplexe wurden auf ihre katalytische Aktivität getestet. Nach Modifikation einiger β-Enaminone konnten ihre Schwefel-analogen Verbindungen gewonnen werden. Die Synthese und anschließende Verwendung von NacNac-Liganden wurde an Hand der Testreaktionen untersucht.

Zusätzlich konnte ein Katalysator-System entwickelt werden, mit dem es möglich ist, Alkine mit primären Aminen in einer intermolekularen Alkin-Hydroaminierung umzusetzen. Das besondere bei diesem Katalysatorsystem ist die Verwendung von $[Zr(NMe_2)_4]$ als Präkatalysator und die Verwendung von verschiedenen Sulfonamiden als Additive. Dabei konnten auch sterisch anspruchsvolle sekundäre Amine synthetisiert werden.

Außerdem wurde die katalytische Fähigkeit des Komplexes $[Cp_2Zr(NMe_2)_2]$ weiter untersucht. Dieser war bereits für verschiedene Alkin-Hydroaminierungen als Präkatalysator eingesetzt worden und konnte nun erfolgreich in der Hydroaminoalkylierung von Alkenen eingesetzt werden.

In Kooperation mit dem Arbeitskreis Beckhaus wurden weitere Titan-Komplexe und ein Zirkonium-Komplex auf ihre Aktivität bezüglich der Hydroaminierung und der Hydroaminoalkylierung von Alkenen und Alkinen getestet. Um die

kommerziell erhältlichen Präkatalysatoren $[Ti(NMe_2)_4]$ und $[Zr(NMe_2)_4]$ zu verbessern bzw. zu modifizieren, wurden verschiedene Additive, wie z.B. Harnstoff-Derivate, getestet.

Abstract

Development of new group 4 metal catalysts for the hydroamination and hydroaminoalkylation of alkenes and alkynes

The focus of this thesis lies on the development of ligands for new group 4 metal catalysts for hydroamination and hydroaminoalkylation of alkenes and alkynes. The various metal complexes were tested in the intramolecular alkene hydroamination of 1-aminoalkenes. The intermolecular alkyne hydroamination was performed between terminal and internal alkynes and various primary amines. The key aspect lies on the hydroamination reactions.

As a new group of ligands, β-enaminones were synthesized. A wide range of different, alkyl- and aryl-substituted, compounds were generated. Several Ti- and Zr- complexes could be investigated through X-ray analysis, to show their structural configuration. The isolated compounds were then tested regarding their catalytic behavior. After modification of a few β-enaminone ligands, the corresponding sulfur derivates were isolated. Afterwards, NacNac ligands were prepared and used as ligands for hydroamination reactions.

Furthermore, a system was developed in which [$Zr(NMe_2)_4$] works as a catalyst system using different sulfonamides as additives. This new catalyst system is able to perform the intermolecular alkyne hydroamination efficiently. In addition, sterically demanding amines could be synthesized.

Moreover, the catalytic skills of [$Cp_2Zr(NMe_2)_2$] were investigated. It has limited application in hydroamination reactions of alkynes with primary amines, but it can catalyze hydroaminoalkylation reactions of alkenes.

In cooperation with the group of Prof. Beckhaus, several titanium and zirconium complexes were tested for their activity as hydroamination or hydroaminoalkylation catalysts. To continue the search for optimized catalysts, several additives, like urea derivatives, were used in combination with commercially available catalysts [$Ti(NMe_2)_4$] and [$Zr(NMe_2)_4$], and were also tested in hydroamination and hydroaminoalkylation processes.

Teile dieser Arbeit wurden im Vorfeld bereits veröffentlicht:

K. Born, S. Doye

"Zirconium-Catalyzed Intermolecular Hydroamination of Alkynes with Primary Amines"

Eur. J. Org. Chem. **2012**, 764-771.

K. Mellentin-Born, W. Saak, S. Doye

"Crystal structure of

Bis(dimethylamido)-*bis*(ethyl-3-(pentafluorophenylamido)but-2-enoate)titanium, $C_{28}H_{30}F_{10}N_4O_4Ti$"

Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. **2012**, *227*, online publiziert am 26.07.2012, DOI: 10.1524/ncrs.2012.0182.

Meiner Familie

Danksagung

Herrn Prof. Dr. S. Doye danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und für die Bereitstellung eines optimalen Arbeitsplatzes.

Herrn Prof. Dr. J. Martens danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises Doye gilt mein Dank, besonders: Dr. Raphael Kubiak, Daniel Jaspers und Jessica Reimer.

Allen Forschungspraktikanten und Azubis danke ich für das Beleben meines Labors.

Der analytischen Abteilung gilt mein Dank für unzählige Messungen: Andrea Tschirne, Dieter Neemeyer, Francesco Fabretti. Wolfgang Saak, Detlev Haase und Christian Adler danke ich für die Messungen und Rechnungen an den Kristallstrukturen.

Prof. Dr. R. Beckhaus und seinem Arbeitskreis danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit und die bereit gestellten Komplexe, besonders Hanna Ebert, Nico Lauterbach, Inka Plettenberg und Carina Wolff.

Ein besonderer Dank geht an die Menschen, die immer da waren, wenn sie gebraucht wurden und die die schönen Zeiten noch schöner gemacht haben: Gunnar, Tina, Basti, Isa, Felix, Juli, Lisa und Jonny.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner gesamten Familie bedanken: Meiner Oma danke ich für den Glauben in mich, meinen Eltern für die unglaubliche Unterstützung – Ihr seid die Besten!

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

1.1 Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen 1

1.1.1 Alken-Hydroaminierung 2

1.1.2 Alkin-Hydroaminierung 6

1.2 Hydroaminoalkylierung von Alkenen 8

2. Zielsetzung 14

3. Synthesen und Anwendungen der β-Enaminon-Liganden 15

3.1 Synthesen der β-Enaminone 16

3.2 Die Katalysatorsynthese 19

3.2.1 Kristallstrukturen im Vergleich 29

3.3 Anwendungen der β-Enaminon-Liganden 30

3.3.1 Synthesen der 1-Aminoalkene 30

3.3.2 Anwendung in der intramolekularen Alken-Hydroaminierung 33

3.3.3 Anwendung in der intermolekularen Alkin-Hydroaminierung 39

3.3.4 Einsatz in der Hydroaminoalkylierung von Alkenen 40

3.4 Synthese der β-Enamin-Thioketon-Liganden 41

3.4.1 Die Katalysatorsynthese 42

3.4.2 Anwendungen der β-Enamin-Thioketone in der Hydroaminierung 46

3.5 Synthese der NacNac-Liganden 51

3.5.1 Anwendungen der NacNac-Liganden in der Hydroaminierung 51

3.6 Untersuchungen zur intermolekularen Alken-Hydroaminierung 53

4. Sulfonamide als Additive für die Zirkonium-katalysierte Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung 55

4.1 Synthese der Sulfonamide 55

4.2 Anwendungen der Sulfonamide als Additive 57

4.2.1 Anwendung in der intermolekularen Alkin-Hydroaminierung 57

4.2.2 Versuche zur intermolekularen Alken-Hydroaminierung 75
4.2.3 Versuche zur intramolekularen Alken-Hydroaminerung 77
4.2.4 Versuche mit Niob- und Tantal-Komplexen 80
4.2.5 Anwendung in der Hydroaminoalkylierung 82
5. Synthese und Verwendung von [$Cp_2Zr(NMe_2)_2$] 85
5.1 Synthese des Zirkonium-Komplexes **K10** 85
5.2 Anwendung in der Hydroaminierung 86
5.2.1 Versuche zur intermolekularen Alkin-Hydroaminierung 86
5.2.2 Versuche zur intramolekularen Alken-Hydroaminierung 90
5.3 Anwendung in der Hydroaminoalkylierung von Alkenen 92
6. Metall Komplexe des Arbeitskreis Beckhaus & diverse Additive 95
6.1 Metall Komplexe des Arbeitskreis Beckhaus 95
6.1.1 Versuche zur intramolekularen Alken-Hydroaminierung 96
6.1.2 Versuche zur intermolekularen Alkin-Hydroaminierung 98
6.1.3 Anwendung in der Hydroaminoalkylierung 100
6.2 Diverse Additive 101
6.2.1 Versuche zur intramolekularen Alken-Hydroaminierung 101
6.2.2 Versuche zur intermolekularen Alkin-Hydroaminierung 103
6.2.3 Anwendung in der Hydroaminoalkylierung 105
7. Zusammenfassung und Ausblick 107
8. Experimental Section 109
8.1 General Remarks 109
8.2 Preparation of β-Enaminone 111
8.3 NMR Data of Crystals **K1**-**K5** 128
8.4 Preparation of 1-Aminoalkenes 133
8.5 Intramolecular Alkene-Hydroamination 143
8.6 Preparation of β-Enamino-Thioketone 148
8.7 NMR Data of **K7**, **K8** and **K9** 155

8.8 Preparation of NacNac-Ligands 158
8.9 Preparation of Sulfonamides 160
8.10 Intermolecular Hydroamination of Alkynes 167
8.11 Hydroaminoalkylation 183
8.12 Synthesis of **K10** 186
9. Kristallographischer Anhang 187
10. Abkürzungsverzeichnis 193
11. Literatur 194

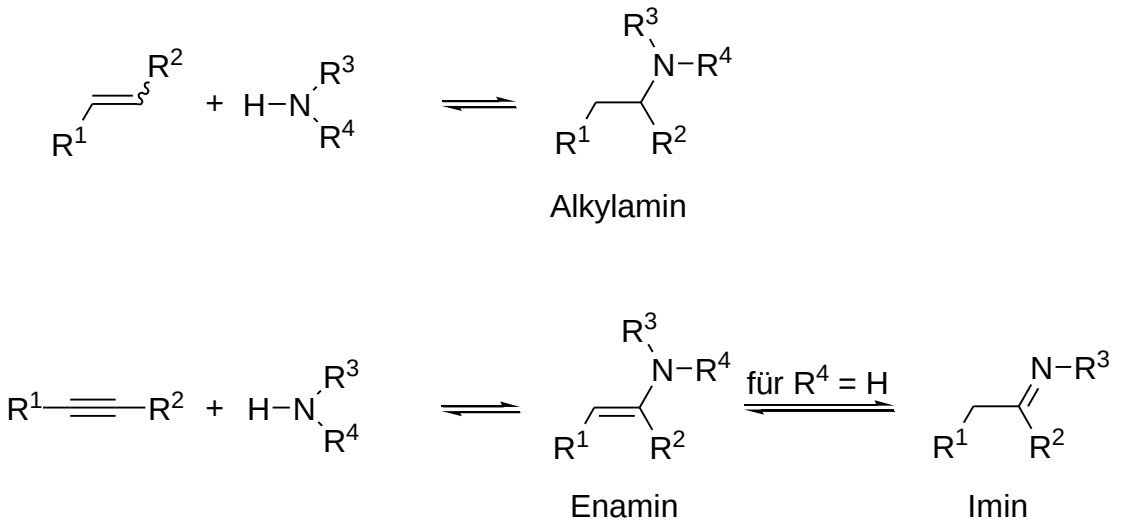
1. Einleitung

1.1 Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen

Eine wichtige Klasse von Verbindungen stellen die Amine dar. Diese dienen als Grundchemikalien und sind in Wirkstoffen häufig vertreten. Viele Aminderivate zeigen biologische Aktivität (z.B. Aminosäuren, Alkaloide). Die Synthese dieser Stoffe läuft häufig über Mehrstufensynthesen ab. Eine Alternative, in ökologischer und in ökonomischer Hinsicht, ist die Hydroaminierung. Bei der Hydroaminierung handelt es sich um die direkte Addition einer N─H-Bindung an eine C─C-Mehrfachbindung.[1] Diese Art der Addition läuft entweder thermodynamisch neutral oder exotherm ab.[2]

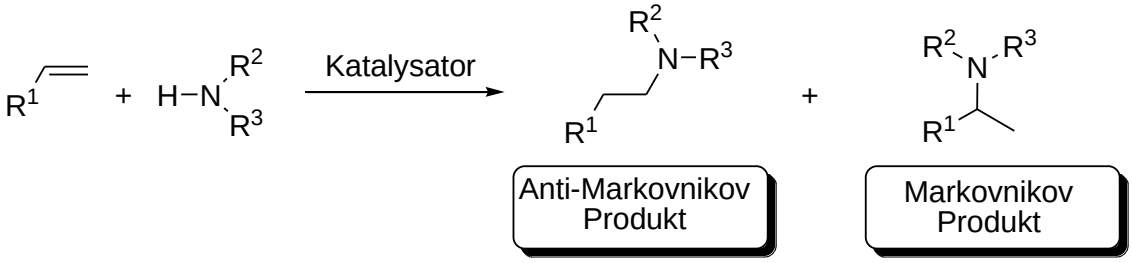
Allerdings läuft die Hydroaminierung nicht spontan oder durch thermische Anregung ab, da diese Reaktion durch eine hohe Energiebarriere gehindert ist, welche aus der elektrostatischen Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffes und den Elektronen der Mehrfachbindung zustande kommt.[3]

Als ungesättigte Kohlenstoffverbindung werden Alkene und Alkinen eingesetzt. Bei der Hydroaminierung von Alkenen entstehen Alkylamine. Bei der Umsetzung von Alkinen kommt es zur Bildung von Enaminen bzw. im Falle primärer Amine kann es per Tautomerie zur Imin Bildung kommen (Schema 1.1).



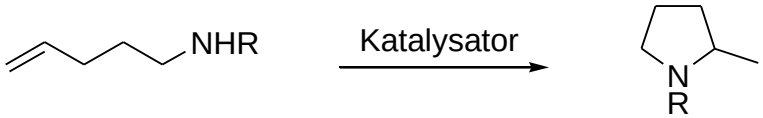
Schema 1.1: Alken- und Alkin-Hydroaminierung im Überblick.

Die Hydroaminierung läuft intermolekular und intramolekular ab. Dabei kann es zur Bildung des Markovnikov- und Anti-Markovnikov-Produktes kommen (Schema 1.2).[1]



Schema 1.2: Bildung des Markovnikov und Anti-Markovnikov Produktes.

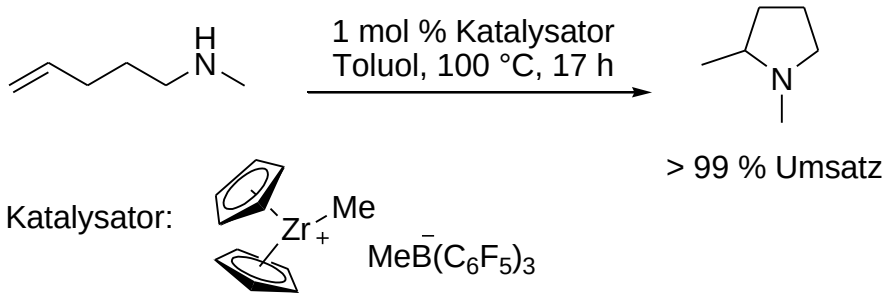
Bei der intramolekularen Variante der Hydroaminierung kann mit Hilfe der Baldwin-Regeln für Ringschlüsse die Regiochemie erklärt werden.[4]
Dabei finden häufig exo-Cyclisierungen statt. Bevorzugt gegenüber größeren Ringen entstehen Fünfringe (Schema 1.3).



Schema 1.3: Intramolekulare Hydroaminierung.

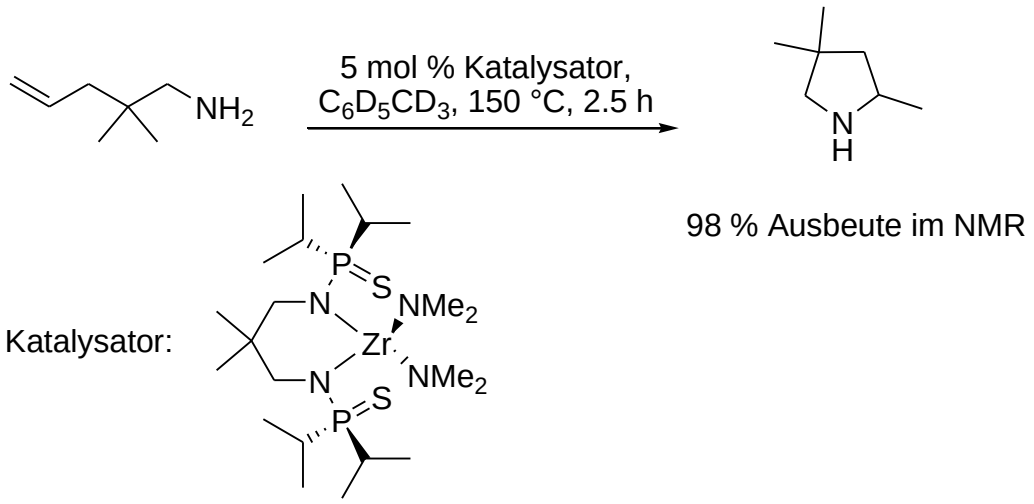
1.1.1 Alken-Hydroaminierung

Wie oben gezeigt, kann die Alken-Hydroaminierung intermolekular (Schema 1.2) und intramolekular (Schema 1.3) ablaufen. Es gibt eine Vielzahl von Katalysatoren, die in der Lage sind, solche Additionen zu katalysieren. Dabei wurden häufig Lanthanoide,[5] späte Übergangsmetalle[6] und Gruppe 3 Metalle[7] verwendet. Seit einigen Jahren liegt der Schwerpunkt der Entwicklung neuer Katalysatoren für die Hydroaminierung auf Gruppe 4 Metallen.[1] So konnte Hultzsch et al. 2004 kationische Zirkonium-Komplexe erfolgreich für die intramolekulare Hydroaminierung einsetzten (Schema 1.4).[8] Diese wurden bereits 1994 von Marks et al. synthetisiert.[9]



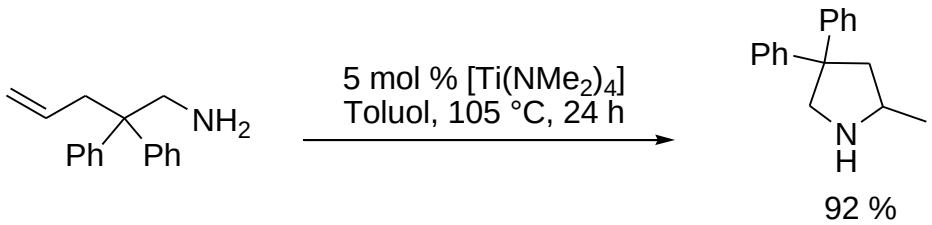
Schema 1.4: Hydroaminierung von Hultzsch.

Livinghouse et al. verwendeten 2005 neutrale Zirkonium-Komplexe für die Umsetzung von 1-Aminoalkenen (Schema 1.5).[10]



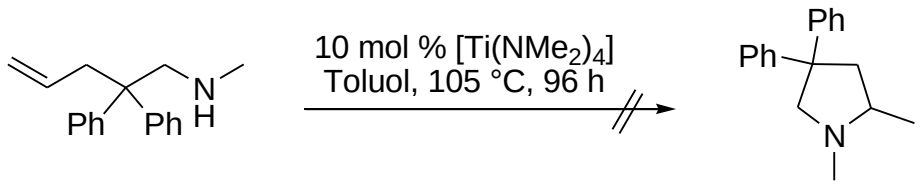
Schema 1.5: Neutraler Zirkonium-Komplex von Livinghouse.

Auch Titan-Komplexe wurden für die Umsetzung von 1-Aminoalkenen verwendet. Schafer et al. zeigten, dass der kommerziell erhältliche Titan-Komplex $[Ti(NMe_2)_4]$ in der Lage ist, 1-Aminoalkene umzusetzen (Schema 1.6).[11]



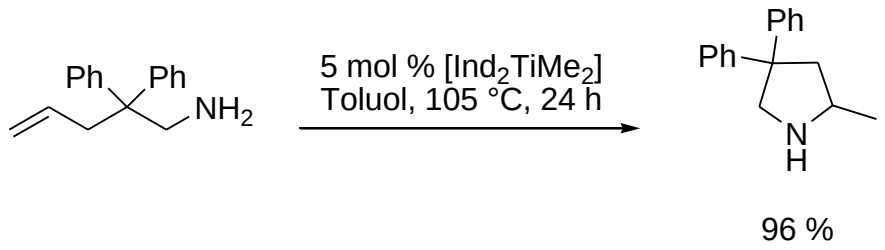
Schema 1.6: Intramolekulare Hydroaminierung.

Dabei konnte mit $[Ti(NMe_2)_4]$ als Katalysator bei 105 °C in Toluol und einer Reaktionslaufzeit von 24 Stunden das Produkt mit einer Ausbeute von 92 % isoliert werden. Dieser Titan-Komplex war jedoch nicht in der Lage, sekundäre Aminoalkene zu cyclisieren (Schema 1.7).[11]



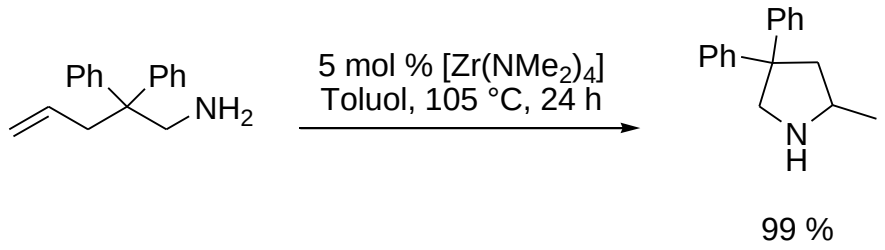
Schema 1.7: Versuch sekundäre Aminoalkene zu cyclisieren.

Doye et al. verwendeten neben dem kommerziell erhältlichen $[Ti(NMe_2)_4]$, auch den Komplex $[Ind_2TiMe_2]$ als Hydroaminierungskatalysator. Dieser zeigte hervorragende katalytische Aktivität (Schema 1.8).[12]



Schema 1.8: Intramolekulare Alken Hydroaminierung mit $[Ind_2TiMe_2]$.

Neben den Titan-Komplexen wurden auch weiter Zirkonium-Komplexe untersucht. So zeigte sich, dass der kommerziell erwerbliche Komplex $[Zr(NMe_2)_4]$ sehr gute katalytische Fähigkeiten bei der Umsetzung der 1-Aminoalkene besitzt (Schema 1.9).[12]



Schema 1.9: : Intramolekulare Alken-Hydroaminierung mit $[Zr(NMe_2)_4]$.

Da die Umsetzung mit den kommerziellen Komplexen $[Ti(NMe_2)_4]$ und $[Zr(NMe_2)_4]$ auf primäre Amine beschränkt war, ist eine Weiterentwicklung der Katalysatoren auf sekundäre Amine wichtig.

Der vorgeschlagene Mechanismus der Titan-katalysierten Hydroaminierung von 1-Aminoalkenen läuft wie folgt ab (Abbildung 1.1).[11,13] Dabei bindet sich zunächst der Katalysator, unter Ausstoß von zwei Dimethylamid-Liganden an das 1-Aminoalken wobei **A** entsteht. Nun kommt es zu einer intramolekularen [2+2]-Cycloaddition und es entsteht **B**. Durch Anbindung eines weiteren 1-Aminoalkens kommt es zur Rückbildung des Katalysators **A** und zur Produktbildung **C**.

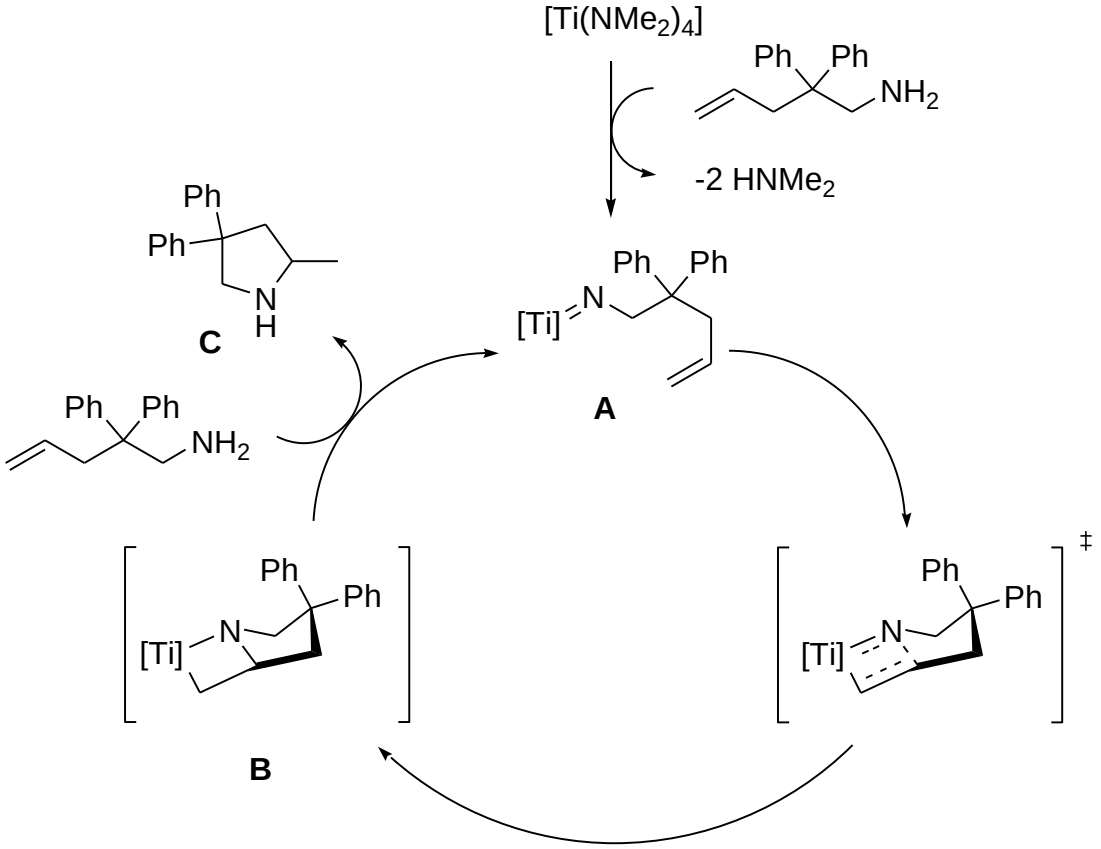
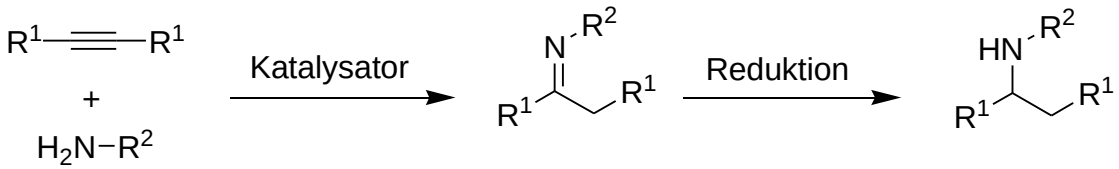


Abbildung 1.1: Möglicher Mechanismus zur intramolekularen Alken-Hydroaminierung.

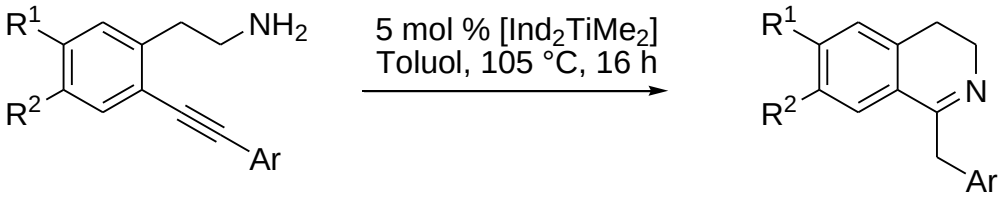
1.1.2 Alkin-Hydroaminierung

Bei der Alkin-Hydroaminierung läuft die intermolekulare Reaktion ohne Probleme ab. Dabei können wie in Schema 1.1 gezeigt, dass Enamin und das Imin entstehen. Diese können Folgereaktionen eingehen. Das Imin wird zum Beispiel in der Strecker Reaktion verwendet.[14] Häufig wird das entstehende Imin zum sekundären Amin reduziert (Schema 1.10).



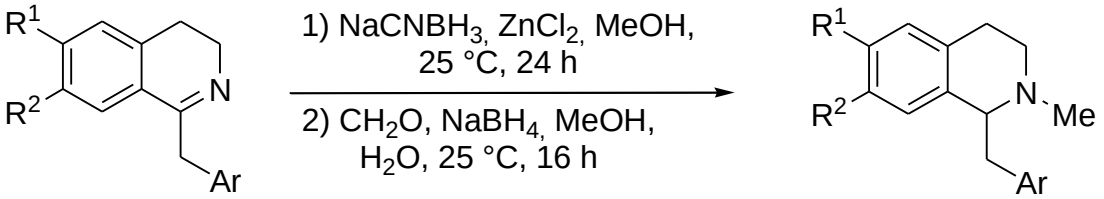
Schema 1.10: Reduktion des Imins.

So können leicht komplexere Moleküle aufgebaut werden (Schema 1.11).[15]



Schema 1.11: Ringschluss-Hydroaminierung.

Durch eine Reduktion und anschließende Folgereaktion konnten Laudanosin-analoge Verbindungen dargestellt werden (Schema 1.12).



Laudanosin-Analogon

Schema 1.12: Folgereaktion zu den Laudanosin analogen Verbindungen.

Auch bei der Alkin-Hydroaminierung gibt es eine Vielzahl von verschiedenen Titan-Katalysatoren.[1c,16]

Das mechanistische Verständnis geht davon aus, dass sich zunächst aus dem Katalysator mit einem Amin ein Imido-Komplex **A** bildet. Dieser geht nun eine [2+2]-Cycloaddition mit dem Alkin ein. Es entsteht ein Azacyclobuten **B**. Durch eine Addition eines weiteren Amins bildet sich **C** aus. Durch Rückbildung des Imido Komplexes **A** entsteht das Produkt **D**. **A** steht im Gleichgewicht mit seinem Dimer **E**. Wichtig ist, dass dieses Gleichgewicht reversibel ist. Weiterhin liegt der Imido Komplex **A** mit dem Bisamid **F** im Gleichgewicht (Abbildung 1.2).

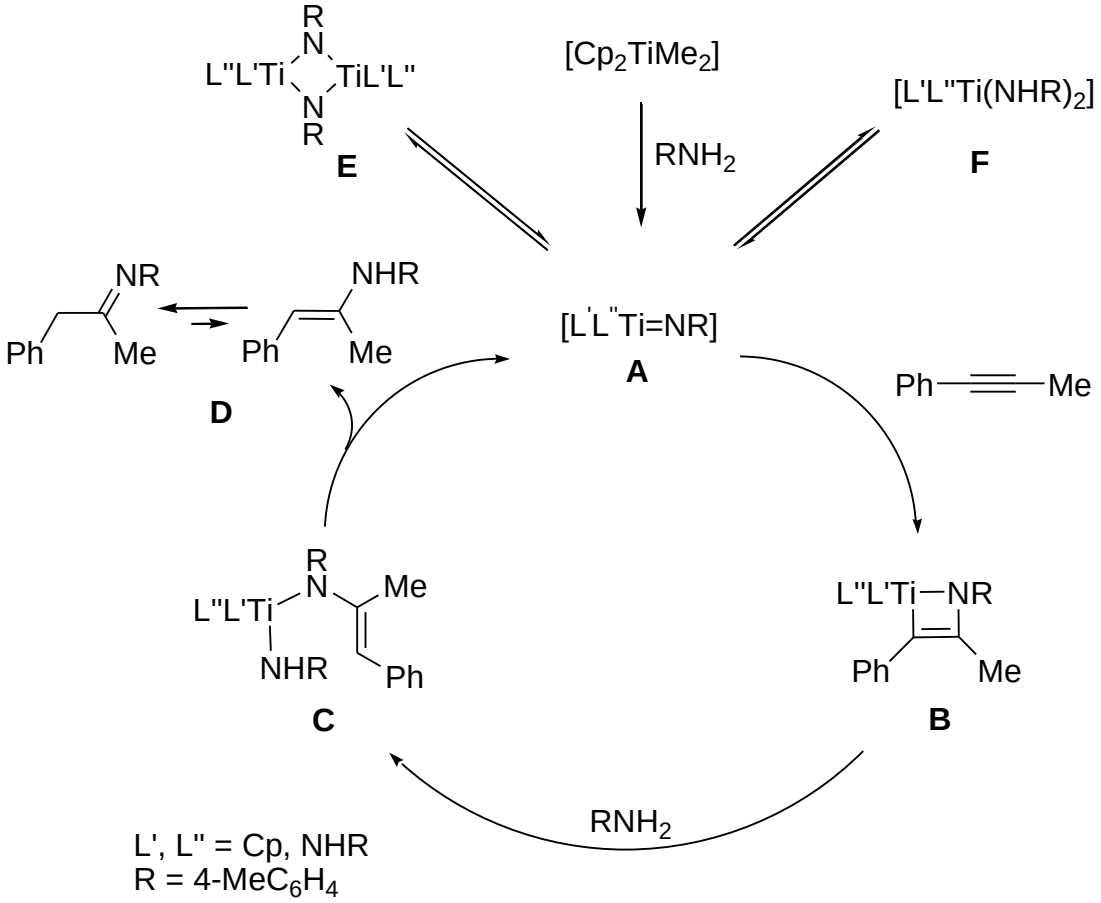
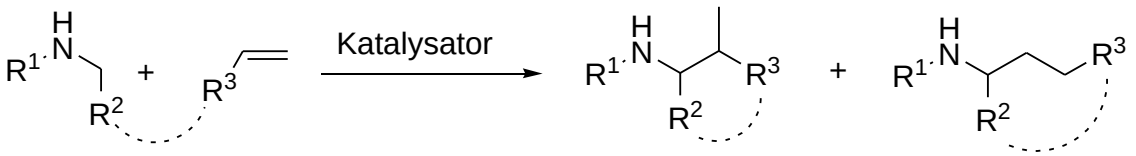


Abbildung 1.2: Mechanismus der Alkin-Hydroaminierung.

Bei der Verwendung von strukturell ähnlichen Zirkonium-Komplexen hat Bergman et al. festgestellt, dass sich stabile Dimere des Typs **E** bilden können.[17] Einzig dass sterisch äußerst anspruchsvolle 2,6-Dimethylamin wurde von dem verwendeten analogen Zirkonium-Komplex erfolgreich an ein Alkin addiert.

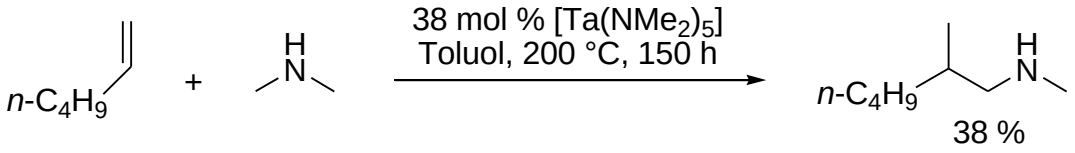
1.2 Hydroaminoalkylierung von Alkenen

Die Hydroaminoalkylierung von Alkenen[18] stellt eine C─C-Bindungsknüpfung dar, bei der eine Funktionalisierung einer C─H-Bindung in der α-Position zu einem Stickstoffatom erreicht wird. Hierdurch ist eine direkte C─C-Bindungsknüpfung ohne vorhergehende Funktionalisierung der C─H-Bindung möglich. Somit steigert man die Atom-Ökonomie und senkt Kosten, da aus mehreren Synthese-Schritten einer wird. Da es sich bei diesen Reaktionen häufig um katalytische Prozesse handelt, ist die Entwicklung neuer Liganden-Systeme von enormer Bedeutung. Mit einfachen Ausgangsverbindungen lassen sich somit komplexere Moleküle aufbauen, dabei ist sowohl die intermolekulare als auch die intramolekulare Reaktion möglich (Schema 1.13).



Schema 1.13: Intramolekulare bzw. intermolekulare Hydroaminoalkylierung von Alkenen.

Bereits 1980 konnten Maspero et al. mit Hilfe des homoleptischen Komplexes $[Ta(NMe_2)_5]$ eine Hydroaminoalkylierung durchführen (Schema 1.14). Die Umsetzung von einem Alken mit *N*,*N*-Dimethylamin verlief nur unter Einsatz von gravierender Menge Katalysator (38 %). Das gewünschte C─H-Aktivierungsprodukt konnte in 38 % Ausbeute isoliert werden.[19]



Schema 1.14: Hydroaminoalkylierung mit *N*,*N*-Dimethylamin.

Mit diesem Katalysator postulierte Hartwig et al. auch einen ersten Mechanismus, der das Verständnis für die Natur der Hydroaminoalkylierung erhöhte (Abbildung 1.3).[20]

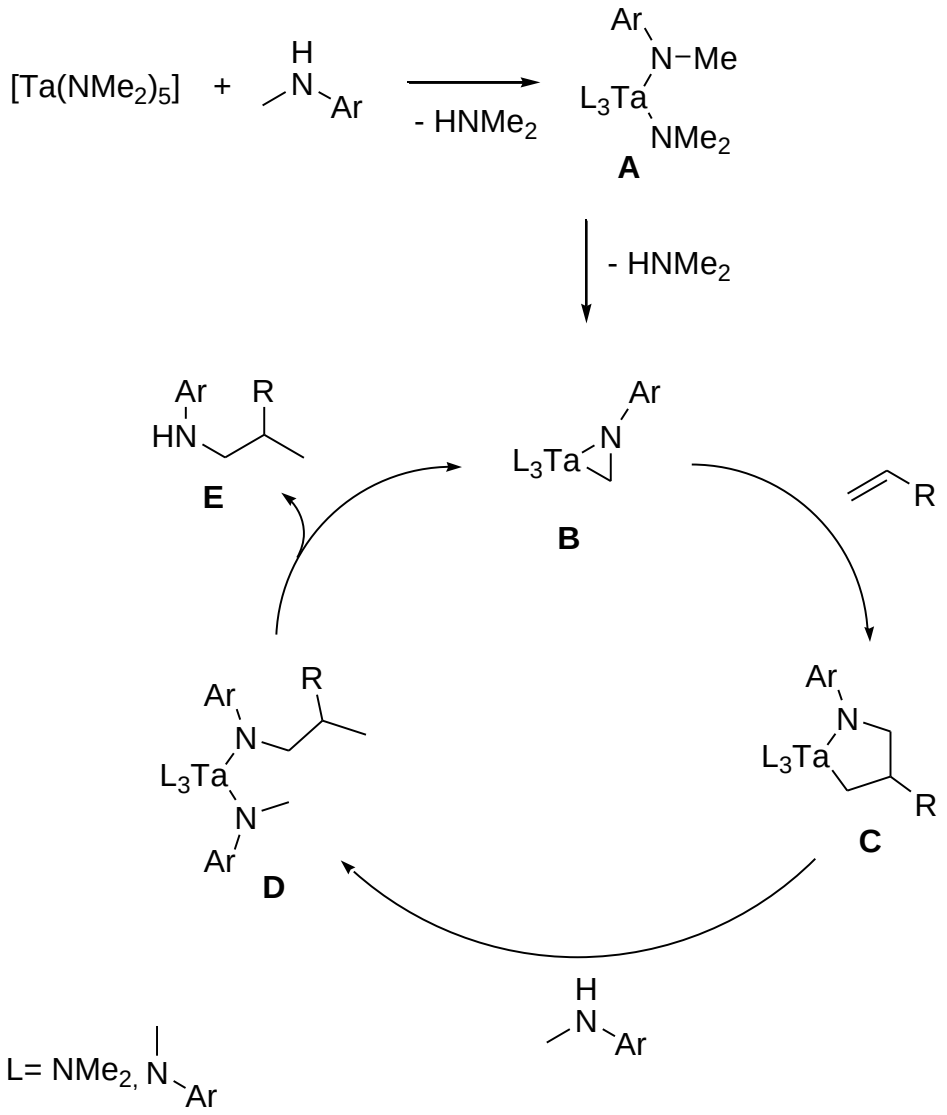
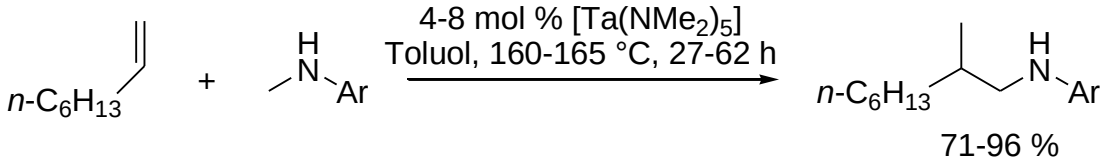


Abbildung 1.3: Mechanismus nach Hartwig et al..

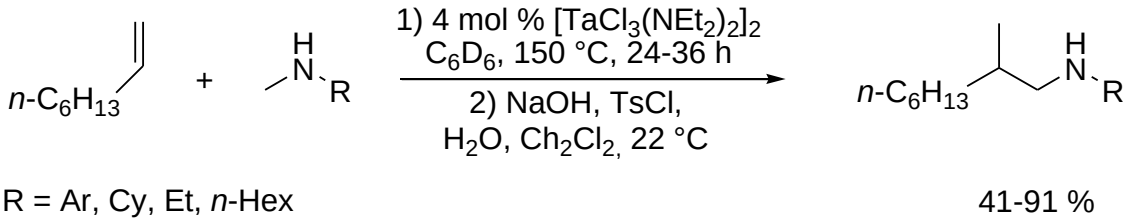
Zunächst bindet sich an den Katalysator unter Ausstoß eines Dimethylamins das Amin an (**A**). Unter Abspaltung eines Dimethylamins von **A** bildet sich eine Metallaaziridin-Spezies aus (**B**). Nun erfolgt eine Alken-Insertion zum Azametallacyclopentan (**C**). Durch Anbindung eines weiteren Amin-Moleküls bildet sich **D** aus. Nach einer anfolgenden Produktabspaltung (**E**) kann **B** erneut generiert werden.

Hartwig et al. gelang es die Reaktion zu verbessern. Durch den Einsatz von aromatischen sekundären Aminen konnte die Ausbeute spürbar erhöht werden (71-96 %). Die Reaktionsbedingungen sind mit 160 °C bis 165 °C und 27 bis 62 Stunden Laufzeit sehr drastisch (Schema 1.15).[20a]



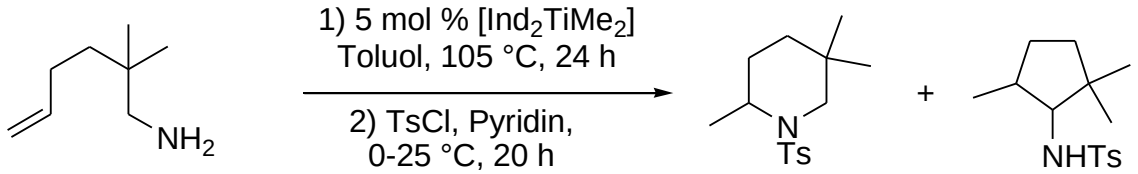
Schema 1.15: Hydroaminoalkylierung mit aromatischen Aminen.

Durch eine Verbesserung des eigentlichen Katalysators waren Hartwig et al. in der Lage, die Reaktionsbedingungen deutlich zu mildern. So beträgt, mit dem verbesserten Katalysator die Reaktionstemperatur nur 150 °C, ebenfalls konnte die Laufzeit verkürzt werden. Auch konnten Dialkylamine nun erfolgreich umgesetzt werden (Schema 1.16).[20b]



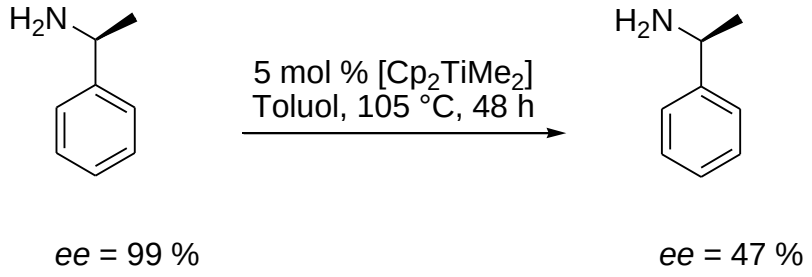
Schema 1.16: Hydroaminoalkylierung mit verbessertem Katalysator.

Doye et al. fanden 2008 bei Versuchen zur intramolekularen Hydroaminierung von Alkenen, dass sich neben dem gewünschten Produkt auch ein Nebenprodukt bildete (Schema 1.17).[21]



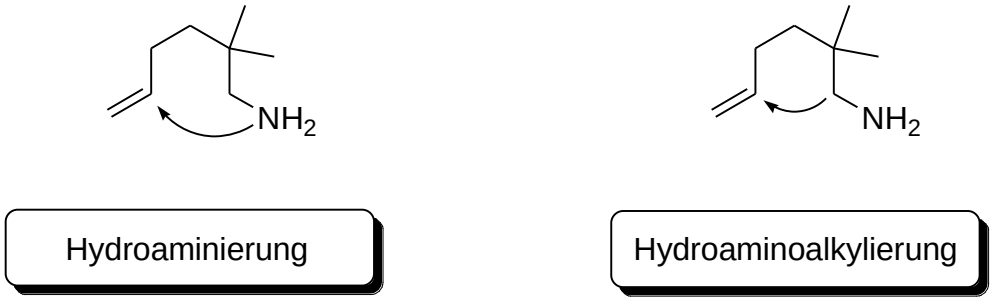
Schema 1.17: Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung.

Nach erfolgreicher Identifikation des Nebenproduktes, konnte dieses als Hydroaminoalkylierungs-Produkt erkannt werden. Dies war eine der ersten Titan-katalysierten C–H-Aktivierungen. Bereits 2001 wurde im Arbeitskreis Doye bei Hydroaminierungsversuchen eine Racemisierung gefunden, welche an Hand der C–H-Aktivierung in α-Stellung zum Stickstoff erklärt werden kann (Schema 1.18).[22]



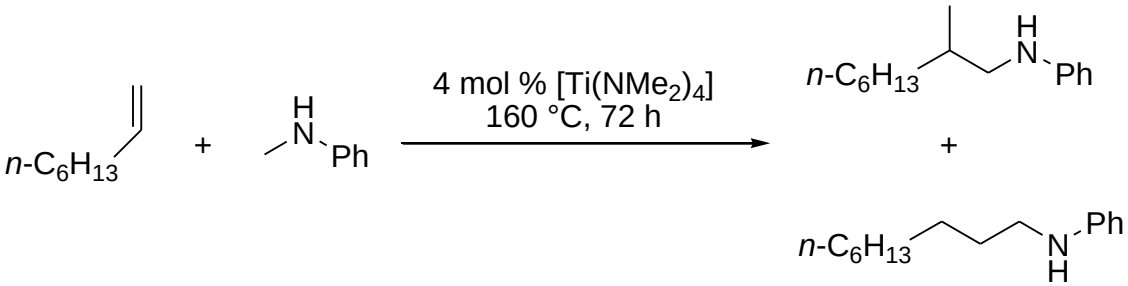
Schema 1.18: Hinweis auf eine mögliche C—H-Aktivierung an der α-Position zum Stickstoff.

Somit stellt die Hydroaminoalkylierung eine Konkurrenz-Reaktion zur Hydroaminierung dar. In Schema 1.19 sind die Hydroaminierung und die Hydroaminoalkylierung dargestellt.



Schema 1.19: Unterschiede zwischen Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung.

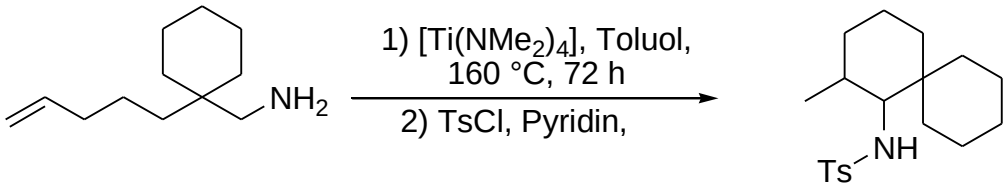
Im Arbeitskreis Doye konnten erfolgreich verschiedene Hydroaminoalkylierungen durchgeführt werden (Schema 1.20). Im Unterschied zu Hartwigs Versuchen, entstanden bei diesen Arbeiten sowohl das lineare als auch das verzweigte Produkt.[23]



Schema 1.20: Titan-katalysierte Hydroaminoalkylierung.

Dabei konnten verschieden substituierte aromatische *N*-Alkylamine mit 1-Octen und Allylbenzol erfolgreich umgesetzt werden. Ein Jahr später konnten durch Verwendung von [Ind_2TiMe_2] auch Styrole erfolgreich in einer Hydroaminoalkylierungsreaktion umgesetzt werden.[24]

Auch die intramolekulare Hydroaminoalkylierung wurde erfolgreich durchgeführt (Schema 1.21).[25]



Schema 1.21: Intramolekulare Titan-katalysierte Hydroaminoalkylierung.

An Hand von dieser intramolekularen Reaktion wurde 2011 ein neuer Mechanismus von Doye et al. vorgeschlagen.[26] Er sieht genauso wie der von Hartwig postulierte Mechanismus eine Bildung eines Metallaaziridins vor (Abbildung 1.4).

Zunächst bildet sich aus [$Ti(NMe_2)_4$] und dem Amin, unter Ausstoß von 2 Dimethylamin die Liganden-Spezies **A** aus. Nun kommt es zur Bildung des Titanaaziridins **B**. Unter Alken-Insertion bildet sich nun **C** aus. Durch sukzessive Aminolyse bildet sich **D**, das Produkt **E** wird abgespalten und es bildet sich die katalytisch aktive Spezies **B** erneut aus.

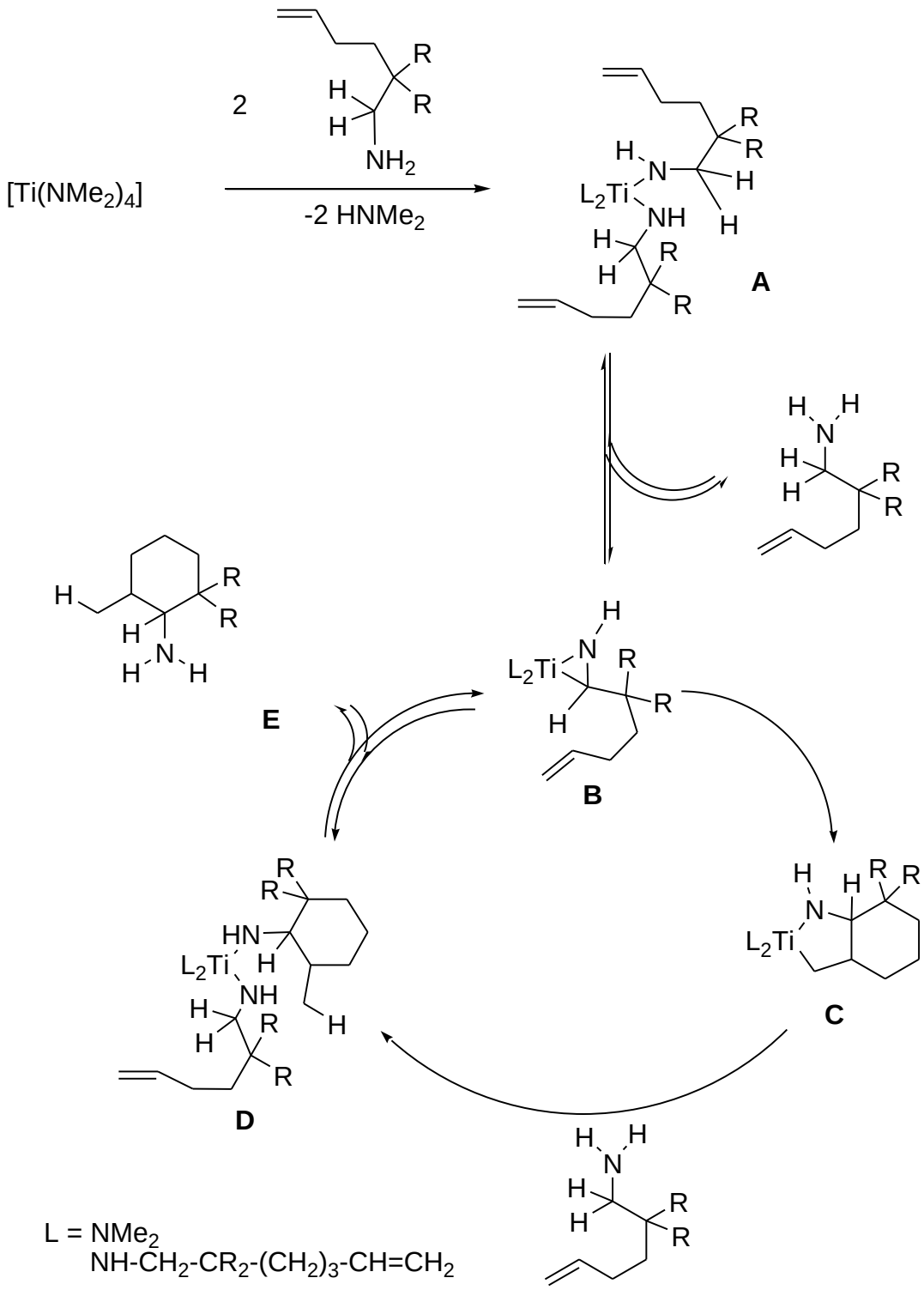


Abbildung 1.4: Mechanismus nach Doye et al..

2. Zielsetzung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten neue Liganden für Gruppe 4 Metalle synthetisiert werden. In einem anschließenden Schritt sollten diese mit Titan- und Zirkonium-Komplexen umgesetzt werden, um neue Katalysatoren zu erhalten. Diese neuen Katalysatoren sollten anschließend in der Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung untersucht werden. Bei der Hydroaminierung wurden die intramolekulare und die intermolekulare Reaktion untersucht.

Die neuen Katalysatoren sollten strukturell untersucht werden und mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse und der NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Bei den neuen Liganden handelt es sich um chelatisierende und einzähnige Typen.

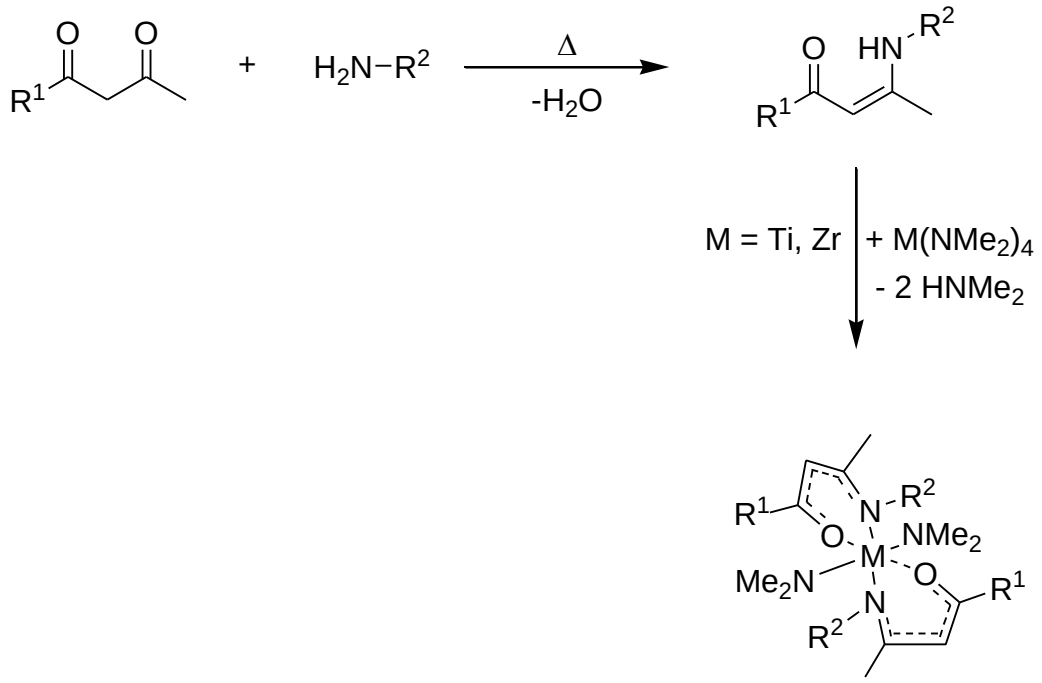
Bei der Alkin-Hydroaminierung gilt es für die Suche nach neuen Liganden folgende Aspekte zu beachten. Der Mechanismus der von Gruppe 4 Komplexen katalysierten Alkin-Hydroaminierung läuft über die Bildung eines Imido Komplexes ab, welcher anschließend in einer Cycloaddition an eine C—C-Dreifachbindung addiert. Bei der Ausbildung des Imido Komplexes kann es zu Nebenreaktionen, in Form von Dimerisierungen kommen. Bei Titan-Komplexen ist diese Dimer-Bildung reversibel, während Zirkonium-Komplexe häufig stabile Dimere ausbilden. Diese Nebenreaktion muss also durch die Wahl eines geeigneten Liganden-Systems unterbunden werden.

Bei der Hydroaminoalkylierung zeigte sich, dass ein Metallaaziridin die katalytische aktive Spezies ist. Die Möglichkeit, diese an einem Metallzentrum auszubilden, muss bei den neuen Liganden gegeben sein.

In Kooperation mit dem Arbeitskreis Beckhaus sollten verschiedene Titan- und Zirkonium-Komplexe auf ihre Katalysefähigkeiten bezüglich der Hydroaminierung und der Hydroaminoalkylierung untersucht werden.

3. Synthesen und Anwendungen der β-Enaminon-Liganden

Auf der Suche nach neuen Liganden für die Titan- und Zirkonium-katalysierte C─N- oder C─C-Bindungsknüpfung, stellen β-Enaminone eine einfach zugängliche Liganden-Gruppe dar, da ihre Synthese unkompliziert verläuft. Sie sind in der Literatur auch schon für ihren Einsatz für verschiedene Polymerisationsprozesse bekannt.[27] Zunächst wurden die β-Enaminone synthetisiert, um diese anschließend mit den Präkatalysatoren $[Ti(NMe_2)_4]$ und $[Zr(NMe_2)_4]$ umzusetzen (Schema 3.1).

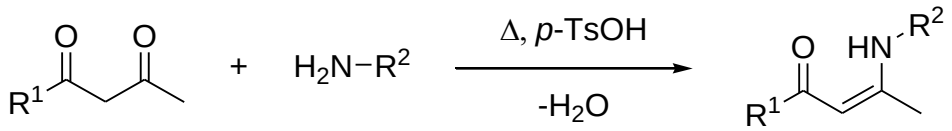


Schema 3.1: Syntheseplan für die Metall-Komplexe.

Anschließend wurden zum Teil die Schwefel-analogen Liganden der vorher synthetisierten β-Enaminone, die β-Enamin-Thioketone dargestellt. Zum Abschluss dieser Untersuchungen wurden 2 NacNac Liganden synthetisiert und auf ihren Einsatz als Liganden in der Hydroaminierung getestet.

3.1 Synthesen der β-Enaminone

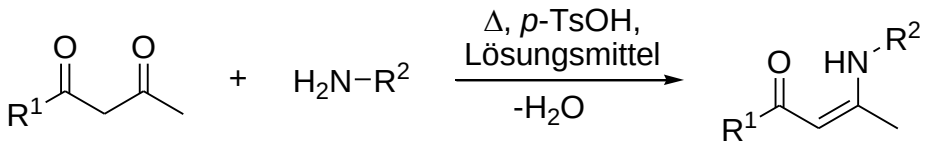
Die verschiedenen β-Enaminone waren auf zwei Wegen zugänglich. Im ersten Syntheseweg wurde die gewünschte 1,3-Dicarbonylkomponente mit den ausgesuchten Aminen am Wasserabscheider erhitzt (Schema 3.2).[28]



Schema 3.2: β-Enaminon-Synthese mit Hilfe eines Wasserabscheiders (Syntheseweg 1).

Durch diese einfache Synthesemethode konnten eine Vielzahl von β-Enaminon-Liganden dargestellt werden. Die Ausbeuten variierten, ja nach funktioneller Gruppe sehr stark. So konnten die gewünschten Liganden in schlechten (**12**, 9 %, Tabelle 3.1, Eintrag 2) oder in sehr guten (**20**, 89 %, Tabelle 3.1, Eintrag 10) Ausbeuten synthetisiert werden. Bei manchen Reaktionen wurde mit einem inversen Wasserabscheider gearbeitet (Tabelle 3.1, Eintrag 2 und 11), da diese nicht mit Hilfe eines normalen Wasserabscheiders synthetisiert werden konnten. In Tabelle 3.1 sind die Ergebnisse für die β-Enaminone über Syntheseweg 1 angegeben.

Tabelle 3.1: Überblick β-Enaminone über Syntheseweg 1.



R^1 = Me **1**
R^1 = OEt **2**

3-10

11-26

Nr.	R^1	R^2	Lösungsmittel	Produkt	Ausbeute [%][a,b]
1	Me	Ph (**3**)	Toluol	**11**	65
2	Me	*p*-MeOPh (**4**)	CH_2Cl_2	**12**	9
3	Me	*p*-CF_3Ph (**5**)	Toluol	**13**	50
4	Me	*p*-NO_2Ph (**6**)	Toluol	**14**	73

Fortsetzung Tabelle 3.1:

Nr.	R^1	R^2	Lösungsmittel	Produkt	Ausbeute [%][a,b]
5	Me	Mes (**7**)	Toluol	**15**	40
6	Me	C_6F_5 (**8**)	Toluol	**16**	36
7	Me	*p*-MePh (**9**)	Toluol	**17**	53
8	Me	*o*-MePh (**10**)	Toluol	**18**	19
9	OEt	Ph (**3**)	Toluol	**19**	39
10	OEt	*p*-MeOPh (**4**)	Toluol	**20**	89
11	OEt	*p*-CF_3Ph (**5**)	CH_2Cl_2	**21**	50
12	OEt	*p*-NO_2Ph (**6**)	Toluol / CH_2Cl_2	**22**	-
13	OEt	Mes (**7**)	Toluol	**23**	98 [c]
14	OEt	C_6F_5 (**8**)	Toluol	**24**	20
15	OEt	*p*-MePh (**9**)	Toluol	**25**	74
16	OEt	*o*-MePh (**10**)	Toluol	**26**	49

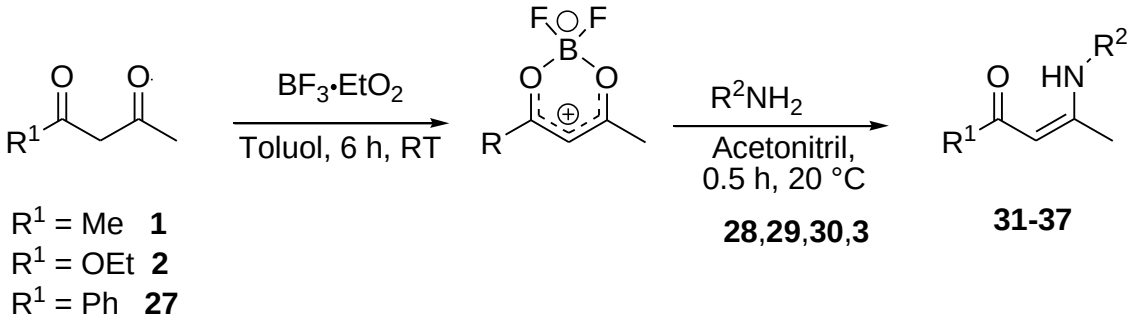
[a] Reaktionsbedingungen: 1,3-Dicarbonylverbindung (100 mmol), Amin (120 mmol), Lösungsmittel, Reflux, 4-5 h. [b] Ausbeuten von isolierten Verbindungen. [c] Auf Grund der schlechten Löslichkeit wurde diese Verbindung nicht weiter gereinigt. Laut GC-Analyse liegt die Reinheit bei 86 %.

Ligand **22** konnte auch durch Variation des Lösungsmittels nicht synthetisiert werden (Tabelle 3.1, Eintrag 12). Dabei wurde Toluol und Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet. Auch der Versuch **22** mit Hilfe des Syntheseweges 2 dar zu stellen, scheiterte.

Der zweite Syntheseweg läuft über eine Komplexierung und damit Aktivierung der verwendeten 1,3-Dicarbonylverbindung ab.[29] Dazu wurde die 1,3-Dicarbonylverbindung mit $BF_3{\cdot}OEt_2$ für 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der anschließend gebildete Komplex wurde nun mit dem gewünschten

Alkylamin umgesetzt. Dabei konnten Ausbeuten von bis zu 98 % (Tabelle 3.2, Eintrag 1) erreicht werden.

Tabelle 3.2: Überblick β-Enaminone über Syntheseweg 2.



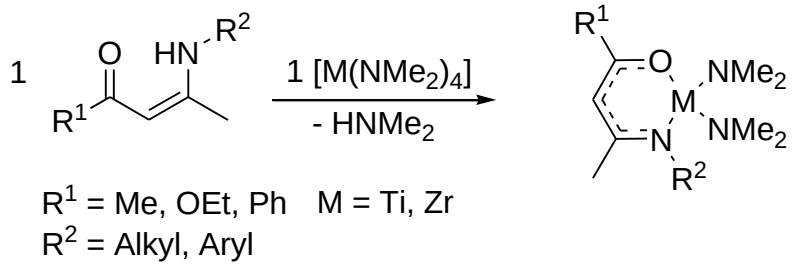
Nr.	R^1	R^2	Produkt	Ausbeute [%][a,b]
1	OEt	*n*-Hexyl (**28**)	**31**	98
2	OEt	*tert*-Butyl (**29**)	**32**	17
3	Me	*n*-Hexyl (**28**)	**33**	96
4	Me	*tert*-Butyl (**29**)	**34**	50
5	Ph	*n*-Hexyl (**28**)	**35**	78
6	Ph	*iso*-Propyl (**30**)	**36**	92
7	Ph	Ph (**3**)	**37**	88

[a] Reaktionsbedingungen: 1) 1,3-Dicarbonylverbindung (10 mmol), $BF_3{\cdot}OEt_2$ (30 mmol), Toluol (5 mL), 25 °C, 6 h; 2) Amin (40 mmol), Acetonitril (12 mL), 20 °C, 0.5 h. [b] Ausbeuten von isolierten Verbindungen.

Das Phenyl-substituierte β-Enaminon **37** wurde mit Hilfe des Bor-Komplexes synthetisiert. Der erste Syntheseweg war nicht erfolgreich. Auf diesem Weg konnte es in guten Ausbeuten (88 %, Tabelle 3.2, Eintrag 7) isoliert werden.

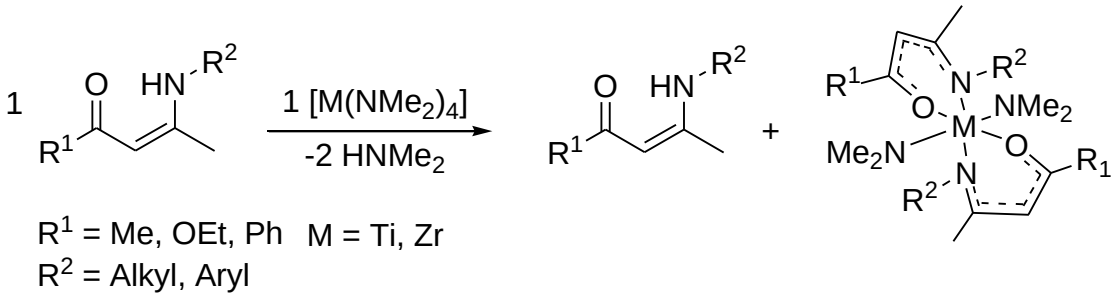
3.2 Die Katalysatorsynthese

Um die gewünschten Katalysatoren zu gewinnen, wurde zunächst der Ligand mit dem Präkatalysator $[Ti(NMe_2)_4]$ bzw. $[Zr(NMe_2)_4]$ im Verhältnis von 1:1 gemischt (Schema 3.3).



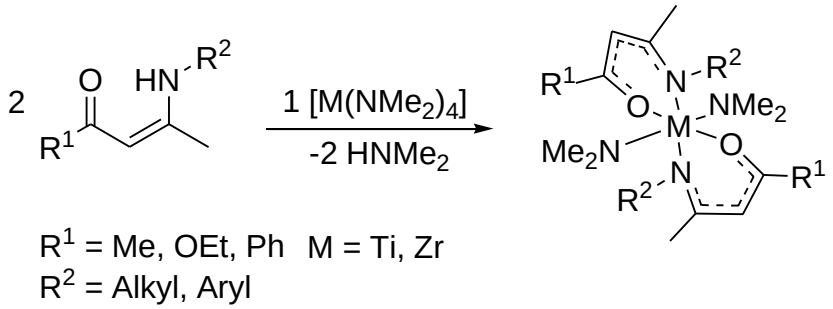
Schema 3.3: Bei einem Ligand-Präkatalysator-Verhältnis von 1:1 angestrebte Synthese.

Bei NMR Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Verwendung des 1:1 Verhältnisses von Liganden zu Katalysator zu Mischungen aus nicht umgesetztem Präkatalysator und doppelt umgesetzten Präkatalysator führte (Schema 3.4).



Schema 3.4: Ligand-Präkatalysator-Verhältnis 1:1.

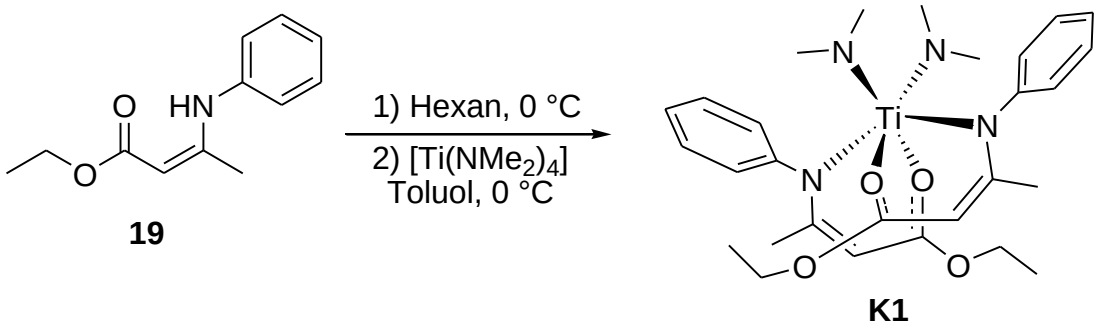
Bei anschließenden Versuchen wurde das Verhältnis zwischen β-Enaminon und Präkatalysator auf 2:1 verändert (Schema 3.5).



Schema 3.5: Ligand-Präkatalysator-Verhältnis 2:1.

Die neu gewonnenen Titan- und Zirkonium-Komplexe konnten per NMR und teilweise mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Dabei wurde beobachtet, dass es sich fast immer um ein Ligand-Präkatalysator-Verhältnis von 2:1 handelte. Lediglich der Zirkonium-Komplex **K6** bildet eine Ausnahme (Schema 3.11). Die gewünschten Titan-Komplexe kristallisierten als tiefrote quadratische Plättchen und der Zirkonium-Komplex kristallisierte hellgelb.

Zunächst wurde der gewünschte Ligand in absolutem Hexan vorgelegt. Nun wurde der Präkatalysator, gelöst in eiskaltem trockenem Toluol, vorsichtig zu dieser Lösung gegeben. Sofort kam es zu einem Farbumschlag von gelb nach rot. Das Gemisch wurde über Nacht bei - 33 °C gelagert, anschließend wurde das Hexan vorsichtig abdestilliert. Nach erneutem Ruhen bei -33 °C bildeten sich tief rote Kristalle aus (Schema 3.6).



Schema 3.6: Synthese des Komplexes **K1**.

Die anschließend erhaltene Kristallstruktur bestätigt die Vermutung, dass sich 2 β-Enaminon-Liganden an das Titan koordinieren und 2 Dimethylamid-Reste somit ausgetauscht werden. Die erhaltende Struktur zeigt, dass sich die Liganden oktaedrisch um das Titan koordinieren.

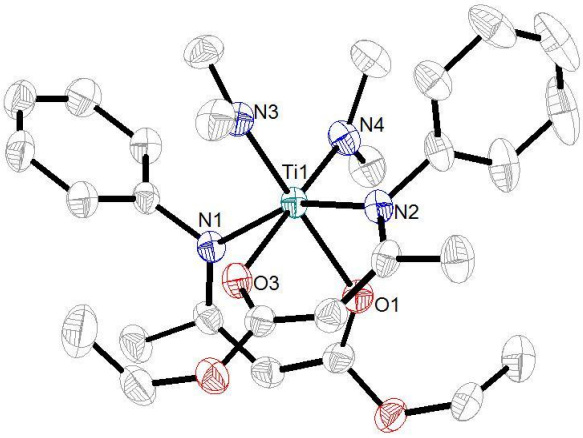
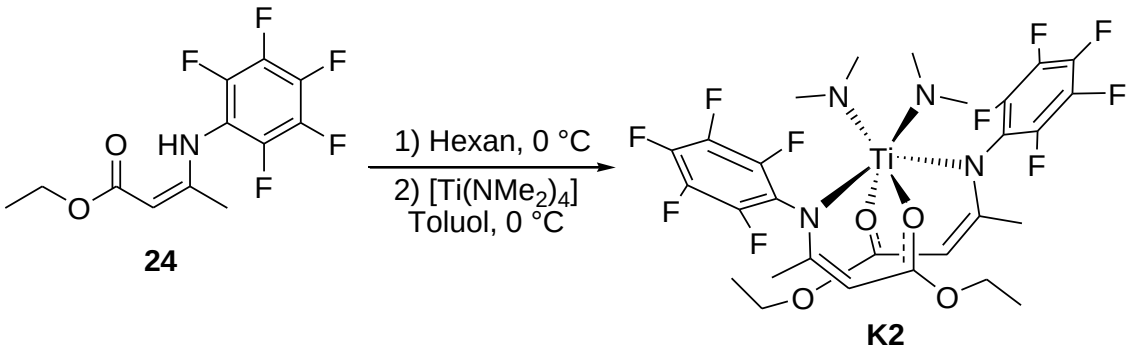


Abbildung 3.1: Kristallstruktur von **K1** (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti-N1 2.1469(17), Ti-N2 2.1466(18), Ti-O1 2.0761(15), Ti-O3 2.0906(16), Ti-N3 1.9188(19), Ti-N4 1.9218(19); N3-Ti-N4 94.43(8), N3-Ti-O1 173.46(7), N4-Ti-O1 90.32(7), N3-Ti-O3 89.97(7), N4-Ti-O3 173.49(7), O1-Ti-O3 85.68(6), N3-Ti-N2 93.88(8), N4-Ti-N2 102.10(7), O1-Ti-N2 80.72(7), O3-Ti-N2 82.35(6), N3-Ti-N1 101.58(7), N4-Ti-N1 94.30(7), O1-Ti-N1 82.50(6), O3-Ti-N1 80.10(6), N2-Ti-N1 156.51(7).

In Kristallstruktur **K1** kann man sehr gut die typischen Winkel eines verzerrten Oktaeders beobachten. Die beiden Dimethylamido-Reste stehen in einem Winkel von 94.43(8) ° zueinander (N3—Ti—N4). Die Stickstoffatome der beiden Dimethylamido-Liganden stehen zu O1 bzw. O3 in einem Winkel von 173.46(7) ° (N3—Ti—O1) bzw. von 173.49(7) ° (N4—Ti—O3). Der Winkel zwischen N3 und N1 beträgt 101.58(7) ° und der Winkel zwischen N4 und N2 102.10(7) °. Der Ti—N-Bindungsabstand ist im Vergleich zum Ti—N-Abstand im $[Ti(NMe_2)_4]$ länger.[30] Im Präkatalysator liegen die Bindungslängen der Ti—N Bindung um die 1.9 Å. In **K1** haben die Ti—N1 und Ti—N2 Bindung annähernd die gleiche Länge mit 2.1469(17) Å bzw. 2.1466(18) Å. Auch die Ti—O1 Bindung mit 2.0761(15) Å und die Ti—O3 Bindung mit 2.0906(16) Å sind fast identisch. Ebenso die Bindungslängen zu den gebundenen Dimethylamido-Resten sind mit 1.9188(19) Å (Ti—N3) und 1.9218(19) Å (Ti—N4) nahezu gleich. Der Komplex **K1** kristallisiert triklin in einer Raumgruppe P_1.

Der β-Enaminon-Ligand **24** wurde eingesetzt. Ligand **24** wurde in einem 2:1 Verhältnis zu seinem Präkatalysator [Ti(NMe$_2$)$_4$] eingesetzt (Schema 3.7).



Schema 3.7: Synthese des Komplexes **K2**.

Bei diesem Komplex konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Es handelt sich um dunkel rote Quader (Abbildung 3.2).

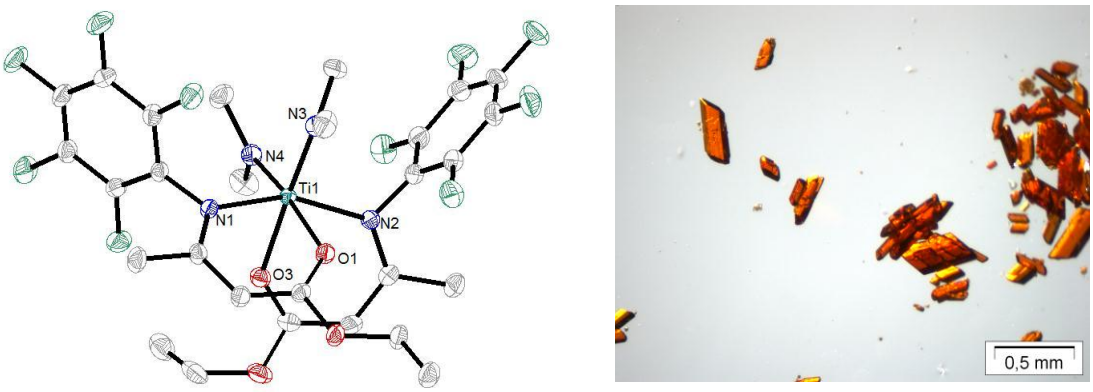
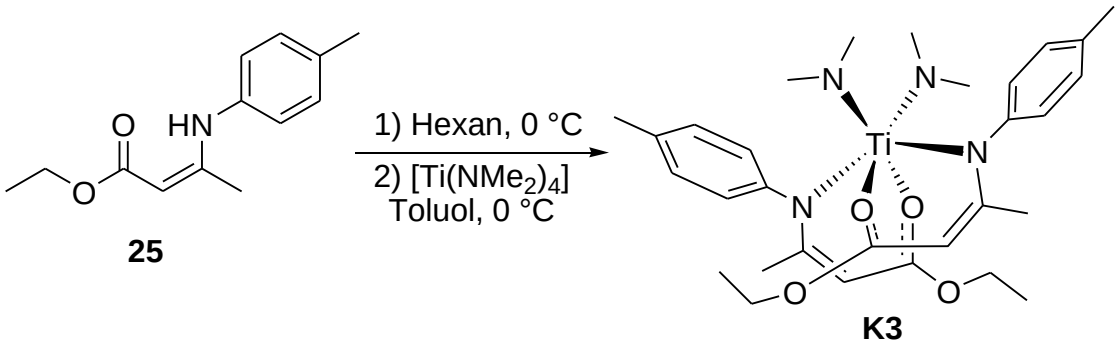


Abbildung 3.2: Struktur von **K2** (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) und Abbildung der gewonnenen Kristalle. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti-N3 1.9176(14), Ti-N4 1.9189(15), Ti-O3 2.0779(11), Ti-O1 2.0881(11), Ti-N2 2.1558(12), Ti-N1 2.1624(13); N3-Ti-N4 95.44(6), N3-Ti-O3 175.05(6), N4-Ti-O3 89.45(6), N3-Ti-O1 93.06(6), N4-Ti-O1 171.35(5), O3-Ti-O1 82.07(5), N3-Ti-N2 98.19(5), N4-Ti-N2 97.09(6), O3-Ti-N2 81.92(5), O1-Ti-N2 80.08(5), N3-Ti-N1 95.70(5), N4-Ti-N1 99.08(5), O3-Ti-N1 82.74(5), O1-Ti-N1 81.63(5), N2-Ti-N1 157.53(5).

Die Verbindung **K2** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_{1/c}$. Der Abstand zwischen Titan und dem Stickstoff der Dimethylamido-Reste beträgt 1.9176(14) Å (Ti—N3) bzw. 1.9189(15) Å (Ti—N4). Der Winkel zwischen den beiden Dimethylamido-Resten beträgt 95.44(6) ° (N3—Ti—N4). Auch die Länge der

beiden anderen Ti–N-Bindungen ist nahezu gleich. Sie beträgt zwischen Ti–N1 2.1624(13) Å und zwischen Ti–N2 2.1558(12) Å. Die Ti–O-Bindungen haben eine Länge von 2.0881(11) Å (Ti–O1) und 2.0779(11) Å (Ti–O3). Der Winkel zwischen N3 und N1 beträgt 95.70(5) ° und der Winkel zwischen N4 und N2 97.09(6) °. N3 und N4 stehen zu O1 und O3 in einem Winkel von 93.06(6) ° (N3–Ti–O1) und 89.45(6) ° (N4–Ti–O3).

Ligand **25** konnte ebenfalls mit $[Ti(NMe_2)_4]$ zur Kristallisation gebracht werden (Schema 3.8). Die Reaktionsbedingungen waren die gleichen wie bei **K1**.



Schema 3.8: Synthese des Komplexes **K3**.

Es konnten dunkelrote Kristalle gezüchtet werden. Im Gegensatz zu **K1**, welcher triklin kristallisiert, kristallisiert **K3** monoklin in der Raumgruppe $P_{2(1)/n}$.

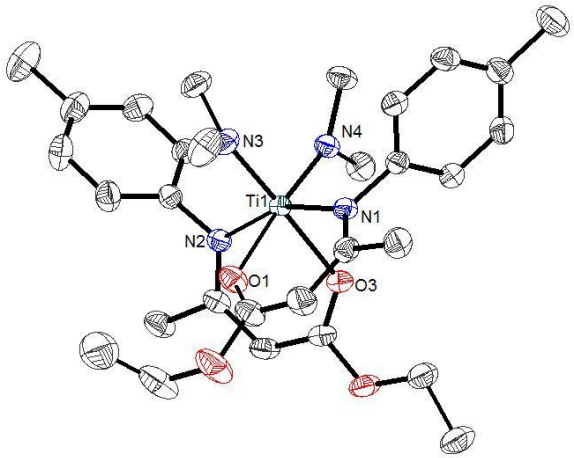
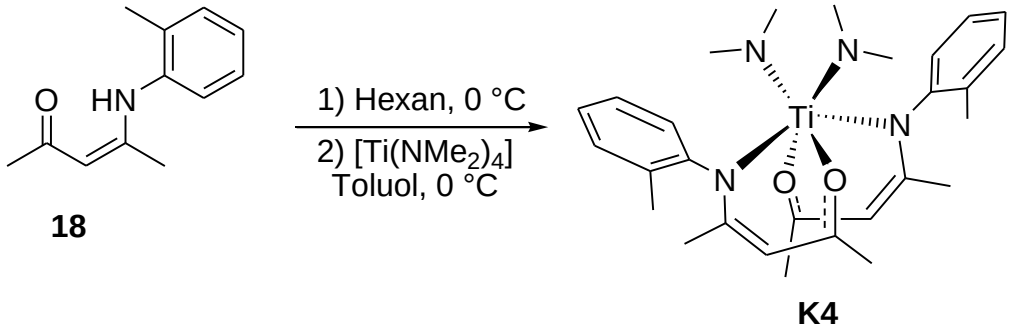


Abbildung 3.3: Kristallstruktur von **K3** (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti-N1 2.1501(12), Ti-N2 2.1376(12), Ti-O1 2.0895(10), Ti-O3 2.0812(10), Ti-N3 1.9104(12), Ti-N4 1.9253(12); N3-Ti-N4 95.79(5), N3-Ti-O3 172.15(5), N4-Ti-O3 90.58(5), N3-Ti-O1 90.92(5), N4-Ti-O1 172.74(5), O3-Ti-O1 82.96(4), N3-Ti1-N2 101.25(5), N4-Ti-N2 94.62(5), O3-Ti-N2 82.74(4), O1-Ti-N2 81.33(4), N3-Ti-N1 93.26(5), N4-Ti-N1 99.49(5), O3-Ti-N1 81.14(4), O1-Ti-N1 82.84(4), N2-Ti-N1 158.62(5).

In **K3** beträgt die Länge der Ti–N1-Bindung 2.1501(12) Å. Die Ti–N2-Bindung weist eine Länge von 2.1376(12) Å auf. Die Bindungslängen vom Titan zum Sauerstoff betragen 2.0895(10) Å (Ti–O1) und 2.0812(10) Å (Ti–O2). Die Bindungen zu den noch verbleibenden Dimethylamido-Resten ist im Vergleich zum Präkatalysator nahezu identisch.[30] So beträgt die Bindung zwischen Ti–N3 1.9104(12) Å und zwischen Ti–N4 1.9253(12) Å. Die Bindungen im [Ti(NMe$_2$)$_4$] zwischen Titan und Stickstoff liegen ebenfalls um die 1.9 Å. Der Winkel zwischen den verbleibenden Dimethylamido-Resten beträgt 95.79(5) °. N3 steht zu O3 in einem Winkel von 172.15(5) ° und zu O1 in einem Winkel von 90.92(5) °. N1 und O1 liegen in einem Winkel von 82.84(4) ° zueinander. Zu N3 steht N1 in einem Winkel von 93.26(5) °.

Mit Ligand **18** wurden ebenfalls Einkristalle erhalten und untersucht (Schema 3.9).



Schema 3.9: Synthese des Komplexes **K4**.

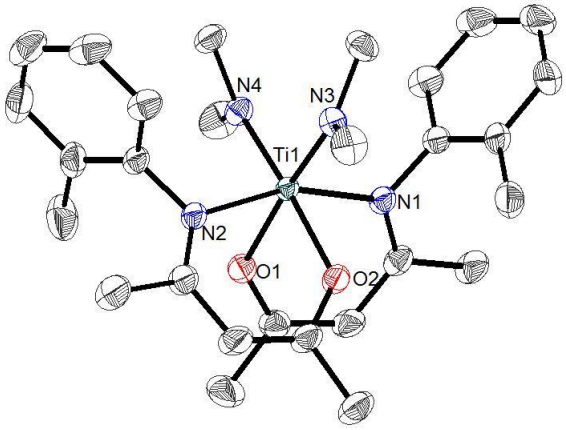
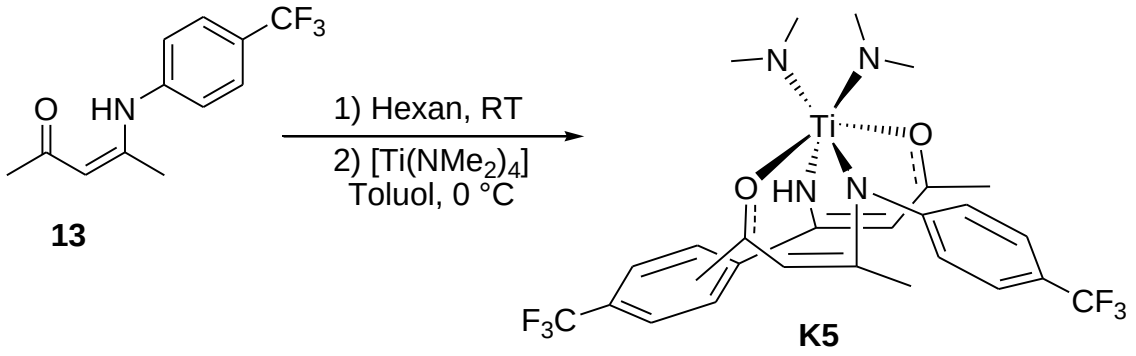


Abbildung 3.4: Kristallstruktur von **K4** (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti-N1 2.1828(12), Ti-N2 2.1782(12), Ti-O1 2.0299(11), Ti-O2 2.0370(10), Ti-N3 1.9290(13), Ti-N4 1.9368(12); N3-Ti-N4 96.35(5), N3-Ti-O1 173.54(5), N4-Ti-O1 89.92(5), N3-Ti-O2 90.62(5), N4-Ti-O2 172.77(5), O1-Ti-O2 83.17(5), N3-Ti-N2 93.23(5), N4-Ti-N2 98.60(5), N3-Ti-N1 98.52(5), N2-Ti-N1 161.42(5).

In **K4** findet man eine oktaedrische Koordination um das Titan-Molekül. Die Kristalle kristallisieren triklin in einer Raumgruppe von P_1. In diesem Kristall liegen die Bindungen von Ti–N1 und Ti–N2 bei 2.1828(12) Å und 2.1782(12) Å. Der Winkel zwischen N1 und N2 liegt bei 161.42(5) °. Die Bindungslänge zwischen dem Titan und den Stickstoffatomen der Dimethylamidogruppen liegt bei 1.9290(13) Å (Ti–N3) und 1.9368(12) Å (Ti–N4). Die beiden Dimethylamidogruppen stehen in einem Winkel von 96.35(5) ° zueinander. Die Bindungslängen vom Titan zum Sauerstoff betragen 2.0299(11) Å (Ti–O1) und 2.0370(10) Å (Ti–O2). Der Winkel zwischen den beiden Sauerstoffatomen beträgt 83.17(5) ° (O1–Ti–O2). N4 steht zu O2 in einem Winkel von 172.77(5) ° und N3 steht zu O1 in einem Winkel von 173.54(5) °. N3 steht zu N1 und N2 in einem Winkel von 98.52(5) ° (N3–Ti–N1) und 93.23(5) ° (N3–Ti–N2).

Aus Ligand **13**, ein in *para*-Stellung mit einer Trifluormethylgruppe substituierter Ligand, konnte nach Umsetzung mit $[Ti(NMe_2)_4]$ erfolgreich ein für die Röntgenstrukturanalyse geeignter Komplex kristallisiert werden (Schema 3.10). Dieser Kristall kristallisiert orthorhombisch in einer Raumgruppe von $P2_12_12_1$.



Schema 3.10: Synthese des Komplexes **K5**.

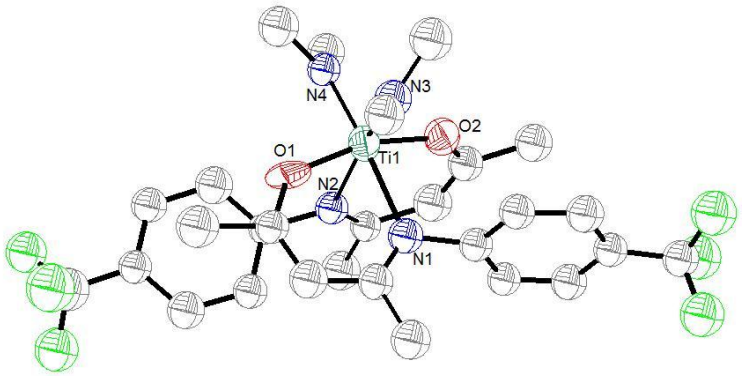
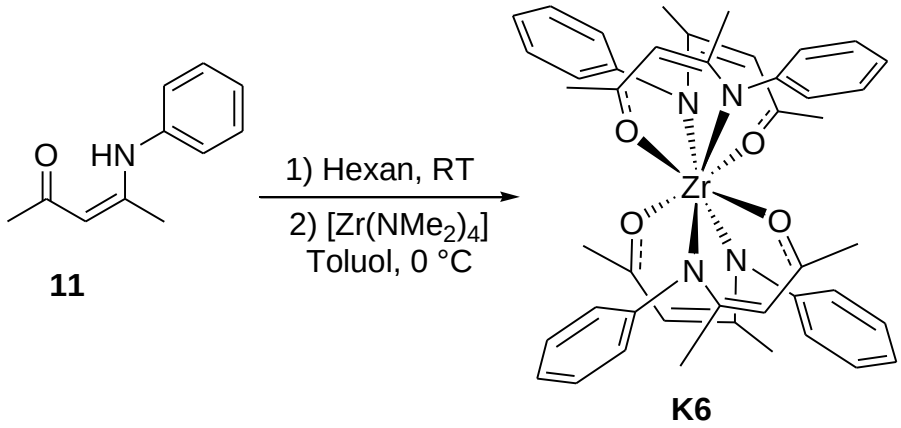


Abbildung 3.5: Kristallstruktur von **K5** (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti-N1 2.273(11), Ti-N2 2.316(10), Ti-O1 1.936(8), Ti-O2 1.944(8), Ti-N3 1.842(11), Ti-N4 1.940(10); N3-Ti-O1 93.1(4), N3-Ti-N4 96.1(4), O1-Ti-N4 97.1(4), N3-Ti-O2 97.6(4), O1-Ti-O2 164.2(4), N4-Ti-O2 93.2(4), N3-Ti-N1 90.0(4), O1-Ti-N1 81.3(4), N4-Ti-N1 173.8(4), O2-Ti-N1 87.1(4), N3-Ti-N2 174.6(5), O1-Ti-N2 86.2(4), N4-Ti-N2 89.4(4), O2-Ti-N2 82.0(4), N1-Ti-N2 84.5(3).

Die Bindungslängen in **K5** liegen bei der Bindung vom Titan und den Stickstoffatomen der Dimethylamidogruppen bei 1.842(11) Å (Ti─N3) und 1.940(10) Å (Ti─N4). Der Winkel zwischen N3 und N4 liegt bei 96.1(4) °. Der Titan Sauerstoff Abstand in **K5** liegt bei 1.936(8) Å (Ti─O1) und 1.944(8) Å (Ti─O2). Der Winkel zwischen den beiden an das Titan gebundenen Sauerstoffatomen beträgt 164.2(4) ° (O1─Ti─O2). Die Bindungslängen zu den weiteren Stickstoffatomen betragen 2.273(11) Å (Ti─N1) und 2.316(10) Å (Ti─N2). Der Winkel zwischen N1 und N2 beträgt 84.5(3) °. Die Stickstoffatome der beiden verschiedenen Stickstoff-haltigen Liganden stehen in einem Winkel von 173.8(4) ° (N4─Ti─N1) und 89.4(4) ° (N4─Ti─N2) zueinander.

Mit Ligand **11** und $[Zr(NMe_2)_4]$ konnte ebenfalls eine Kristallstruktur erhalten werden. Obwohl das Ligand-Präkatalysator-Verhältnis bei 2:1 lag, kam es zum vollständigen Austausch aller Dimethylamido-Liganden (Schema 3.11). So dass das Zirkonium von vier β-Enaminon-Liganden umgeben ist.



Schema 3.11: Synthese von Komplex **K6**.

Der Kristall besitzt eine Raumgruppe von P_1 und ist triklin angeordnet (Abbildung 3.6).

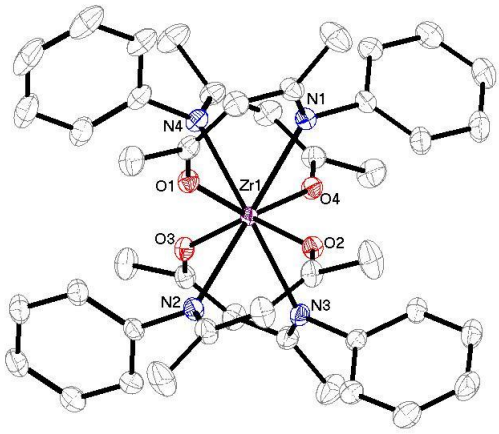


Abbildung 3.6: Kristallstruktur von **K6** (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Zr-O1 2.0557(6), Zr-O2 2.0566(6), Zr-O3 2.0623(6), Zr-O4 2.0497(6), Zr-N1 2.5252(8), Zr-N2 2.5073(7), Zr-N3 2.5097(7), Zr-N4 2.5041(7); O4-Zr-O1 142.65(3), O4-Zr-O2 101.08(3), O1-Zr-O2 90.15(3), O4-Zr-O3 90.69(3), O1-Zr-O3 102.02(3), O2-Zr-O3 142.19(3), O4-Zr-N4 74.49(2), O1-Zr-N4 76.56(2), O2-Zr-N4 146.22(3), O3-Zr-N4 71.53(3), O4-Zr-N2 146.59(3), O1-Zr-N2 70.73(3), O2-Zr-N2 74.27(2), O3-Zr-N2 76.30(2), N4-Zr-N2 127.35(2), O4-Zr-N3 71.02(2), O1-Zr-N3 146.19(2), O2-Zr-N3 76.15(2), O3-Zr-N3 74.02(2), N4-Zr-N3 130.15(2), N2-Zr-N3 75.81(2), O4-Zr-N1 76.11(3), O1-Zr-N1 73.96(2), O2-Zr-N1 71.54(2), O3-Zr-N1 146.19(3), N4-Zr-N1 74.95(3), N2-Zr-N1 129.98(2), N3-Zr-N1 127.65(2).

Die Bindungslängen der Zirkonium Sauerstoff Bindungen betragen 2.0557(6) Å (Zr—O1), 2.0566(6) Å (Zr—O2), 2.0623(6) Å (Zr—O3) und 2.0497(6) Å (Zr—O4). Der Winkel zwischen diesen Atomen beträgt 90.15(3) ° (O1—Zr—O2), 102.02(3) ° (O1—Zr—O3) und 142.65(3) ° (O1—Zr—O4). Die Stickstoffatome stehen in einem Abstand von 2.5252(8) Å (Zr—N1), 2.5073(7) Å (Zr—N2), 2.5097(7) Å (Zr—N3) und 2.5042(7) Å (Zr—N4) zum Zirkonium. Die Winkel liegen bei 129.98(2) ° (N1—Zr—N2), 127.65(2) ° (N1—Zr—N3) und 74.95(3) ° (N1—Zr—N4).

Die Struktur von **K6** konnte nicht mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht werden, da es sich um einen einzelnen hellgelben Kristall handelte. Alle weiteren Versuche, diesen erneut herzustellen, scheiterten. Deshalb konnte dieser nicht in der isolierten Form für die weiteren Testreaktionen eingesetzt werden.

3.2.1 Kristallstrukturen im Vergleich

Die strukturell ähnlichen Liganden **19, 24, 25, 18, 13** und **11** führen zu sehr unterschiedlich aufgebauten Kristallstrukturen (Tabelle 3.3). Es handelt sich bei allen untersuchten Titan-Einkristallen um tiefrote Verbindungen. Der gewonnene Einkristall mit Zirkonium als Zentralmetall war hellgelb.

Tabelle 3.3: Vergleich der isolierten Einkristalle.

Nr.	Komplex	Ligand	Raumgruppe	Koordinatensystem
1	**K1**	**19**	P_1	Triklin
2	**K2**	**24**	$P2_{1/c}$	Monoklin
3	**K3**	**25**	$P_{2(1)/n}$	Monoklin
4	**K4**	**18**	P_1	Triklin
5	**K5**	**13**	$P2_12_12_1$	Orthorhombisch
6	**K6**	**11**	P_1	Triklin

K1 und **K4** kristallisieren beide in der gleichen Raumgruppe P_1 und auch im gleichen Koordinatensystem Triklin (Tabelle 3.3, Eintrag 1 und 4). **K2** und **K3** kristallisieren beide monoklin, aber in unterschiedlichen Raumgruppen (Tabelle 3.3, Eintrag 2 und 3). **K5** kristallisiert weder triklin noch monoklin, sondern orthorhombisch. Damit zeigen die isolierten Einkristalle ein großes Spektrum an verschiedenen Anordnungen. **K6** ist der einzige Einkristall, welcher Zirkonium als Zentralatom aufweist. Weiterhin ist es bei diesem besonders, dass er einen vollständigen Ligandenaustausch vollzogen hat. Der Vergleich mit **K1**-**K5** ist somit schwierig.

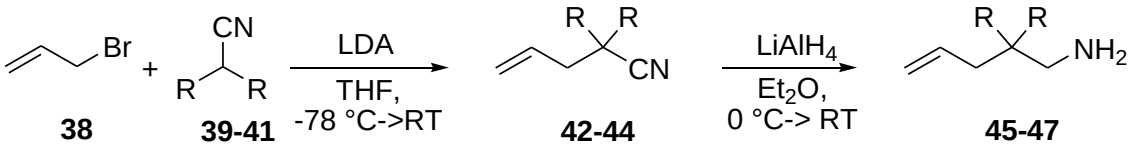
3.3 Anwendungen der β-Enaminon-Liganden

Die nun synthetisierten β-Enaminone wurden in der intramolekularen Alken-Hydroaminierung eingesetzt. Dazu wurden zunächst die Startmaterialien hergestellt. Weiterhin wurden diese Liganden in der Alkin-Hydroaminierung verwendet.

3.3.1 Synthesen der 1-Aminoalkene

Die gewünschten 1-Aminoalkene wurden durch die Umsetzung von Allylbromid (**38**) mit durch LDA deprotonierten Nitrilen (**39**-**41**) synthetisiert. In einem folgenden zweiten Schritt wurden die neuen Nitrile zu den entsprechenden Aminen reduziert. Die Synthesen verliefen in sehr guten Ausbeuten (Tabelle 3.4).[31]

Tabelle 3.4: Synthese der 1-Aminoalkene **45-47**.



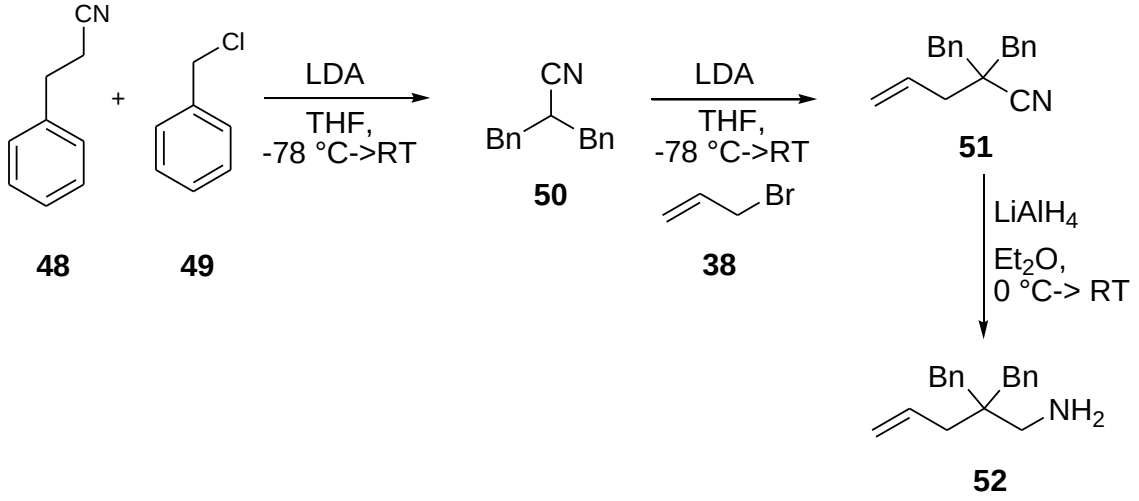
Nr.	Produkt	R	Ausbeute [%][a,b]
1	**42**	Ph	94
2	**43**	Me	52
3	**44**	$-(CH_2)_5-$	44
4	**45**	Ph	80
5	**46**	Me	58
6	**47**	$-(CH_2)_5-$	86

[a] Reaktionsbedingungen: 1) LDA (100 mmol), Nitril **39**-**41** (100 mmol), Allylbromid **38** (105 mmol), THF (300 mL), -78 °C -> 25 °C, 20 h; 2) $LiAlH_4$ (100 mmol), Nitril **42**-**44** (50 mmol), Et_2O (25 mL), 0 °C -> 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Verbindungen.

Das Benzyl-substituierte Aminoalken (**52**) wurde über die nachfolgende Synthesesequenz dargestellt. In einem ersten Schritt wurde eine S_N-Reaktion zwischen 3-Phenylpropannitril (**48**) und Benzylchlorid (**49**) durchgeführt zum Nitril **50**. Anschließend konnte Allylbromid (**38**) addiert werden und das

gewünschte 1-Aminoalken (**52**) wurde durch eine $LiAlH_4$-Reduktion von **51** erhalten.

Tabelle 3.5: Synthese des 1-Aminoalkens **52**.

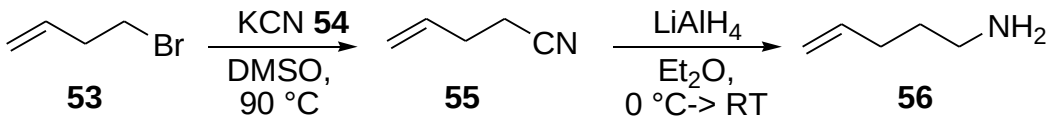


Nr.	Produkt	Ausbeute [%][a,b]
1	**50**	58
2	**51**	51
3	**52**	81

[a] Reaktionsbedingungen: 1) **48** (76.2 mmol), **49** (152.5 mmol), LDA (75.0 mmol), THF (300 mL), -78 °C -> 25 °C, 20 h; 2) Nitril **50** (43.8 mmol), Allylbromid **38** (87.7 mmol), LDA (mmol),THF (mL), -78 °C -> 25 °C, 20 h; 2) $LiAlH_4$ (102 mmol), Nitril **51** (51.3 mmol), Et_2O (25 mL), 0 °C -> 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Verbindungen.

Auch ein unsubstituiertes 1-Aminoalken wurde synthetisiert. Dazu wurde 4-Brombuten (**53**) mit Kaliumcyanid (**54**) umgesetzt. In einer folgenden Reduktion konnte das Amin (**56**) aus dem Nitril (**55**) isoliert werden.

Tabelle 3.6: Synthese von **56**.

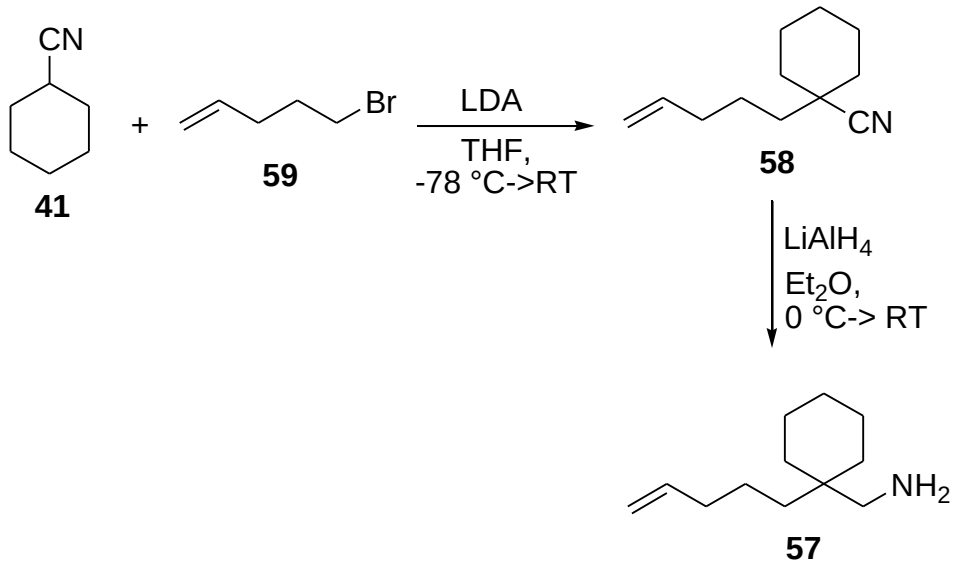


Nr.	Produkt	Ausbeute [%][a,b]
1	**55**	91
2	**56**	33

[a] Reaktionsbedingungen: 1) 4-Brombuten **53** (244 mmol), KCN **54** (370 mmol), DMSO (100 mL), 90 °C; 2) Nitril **55** (50 mmol), $LiAlH_4$ (100 mmol), Et_2O (100 mL), 0 °C -> 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Verbindungen.

Für die verschiedenen Katalysatoren-Screenings wurde weiterhin das 1-Aminoalken **57** synthetisiert. Dazu wurde zuerst das Nitril **58** hergestellt aus der Umsetzung von Nirtil **41** und 5-Brompenten (**59**). Um **57** zu erhalten, wurde **58** mit $LiAlH_4$ reduziert.

Tabelle 3.7: Synthese von **57**.



Nr.	Produkt	Ausbeute [%][a,b]
1	**58**	99
2	**57**	92

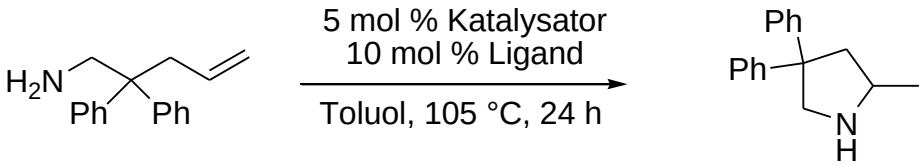
[a] Reaktionsbedingungen: 1) Nitril **31** (99.0 mmol), 5-Brompenten (**59**, 101 mmol), LDA (99.0 mmol), THF (300 mL), -78 °C ->25 °C, 20 h; 2) Nitril **58** (90 mmol), $LiAlH_4$ (180 mmol), Et_2O (150 mL), 0 °C -> 25 °C, 20 h. [b] Ausbeute von isolierten Verbindungen.

3.3.2 Anwendung in der intramolekularen Alken-Hydroaminierung

Als Katalysatoren wurden zum einen die isolierten Komplexe **K1**-**K5** verwendet, aber es wurden auch insitu generierte Katalysatoren verwendet. Diese wurden vor der Reaktion in Toluol hergestellt. Dazu wurde der Präkatalysator $[Ti(NMe_2)_4]$ oder $[Zr(NMe_2)_4]$ in Toluol vorgelegt. Anschließend wurde der gewünschte Ligand zu der Mischung gegeben und für verschiedene Zeiten gerührt (0-16 Stunden). Danach wurde das gewünschte 1-Aminoalken mit Toluol zu der Reaktionsmischung gegeben und unter den ausgesuchten Reaktionsbedingungen wurde die intramolekulare Alken Hydroaminierung durchgeführt. Da es sich bei den Kristallen, wie auch bei den Präkatalysator-Ligand-Mischungen um Sauerstoff- und Feuchtigkeits-empfindliche Verbindungen handelt, wurde über klassische Schlenk-Technik oder in der Glove Box gearbeitet.

Zunächst wurden die in situ generierten Komplexe auf die 1-Aminoalkene angewendet. Dazu wurde das 1-Aminoalken **45** bei 105 °C und 24 Stunden Reaktionszeit getestet. Um einen direkten Vergleich ziehen zu können, wurden die kommerziell erhältlichen Präkatalysatoren unter den gleichen Reaktionsbedingungen getestet. Die verschiedenen in situ generierten Komplexe wurden unterschiedliche lange gerührt. Dabei kam es zu Ergebnis-Variationen (Tabelle 3.8).

Tabelle 3.8: Umsetzung des 1-Aminoalkens **45**.



45 **60**

Nr.	Katalysator	Ligand	Katalysator Bildungszeit [h]	Ausbeute [%][a,b]
1	$[Ti(NMe_2)_4]$	-	-	84
2	$[Zr(NMe_2)_4]$	-	-	96

Fortsetzung Tabelle 3.8:

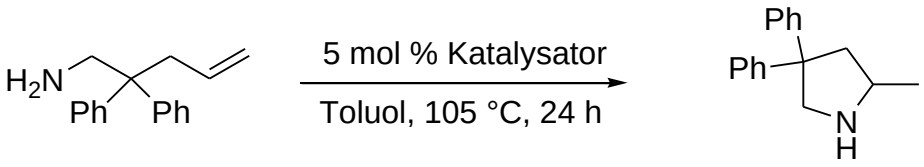
Nr.	Katalysator	Ligand	Katalysator Bildungszeit [h]	Ausbeute [%][a,b]
3	$[Ti(NMe_2)_4]$	**19**	0	78
4	$[Zr(NMe_2)_4]$	**11**	0	90
5	$[Ti(NMe_2)_4]$	**19**	2	45
6	$[Zr(NMe_2)_4]$	**11**	2	56
7	$[Ti(NMe_2)_4]$	**19**	4	< 1
8	$[Zr(NMe_2)_4]$	**11**	4	5
9	$[Ti(NMe_2)_4]$	**19**	16	-
10	$[Zr(NMe_2)_4]$	**11**	16	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1-Aminoalken **45** (2.0 mmol), Katalysator (0.1 mmol, 5 mol %), Ligand (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (1 mL), 105 °C, 24 h. [b] Ausbeuten von isolierten Verbindungen.

Die gewonnen Ergebnisse aus Tabelle 3.8 sprechen alle dafür, dass nicht eine neuartige Katalysator-Spezies die Reaktion katalysiert, sondern der nicht umgesetzte Präkatalysator noch so reaktiv ist, dass dieser die Reaktion katalysieren kann, da dieser äußerst reaktiv ist (Tabelle 3.8, Eintrag 1 und 2).

Im Anschluss an die Versuche mit den in situ generierten Komplexen wurden auch die isolierten Komplexe auf ihre Aktivität bezüglich der intramolekularen Alken Hydroaminierung getestet (Tabelle 3.9).

Tabelle 3.9: Hydroaminierung von Aminoalkenen **45** mit isolierten Komplexen.



45 **60**

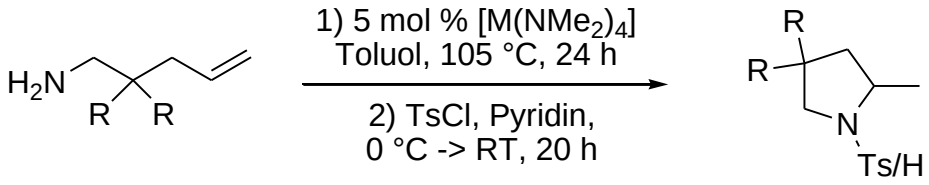
Nr.	Katalysator	Ausbeute [%][a,b]
1	$[Ti(NMe_2)_4]$	84
2	$[Zr(NMe_2)_4]$	96
3	**K1**	-
4	**K2**	-
5	**K3**	-
6	**K4**	-
7	**K5**	-

[a] Reaktionsbedingungen: Aminoalken **45** (2.0 mmol), Katalysator (0.1 mmol, 5 mol %), Toluol (2 mL), 105 °C, 24 h. [b] Ausbeuten von isolierten Verbindungen.

Mit keinem der isolierten Komplexe war eine Produktbildung zu beobachten. Dies bestätigt die Annahme, dass es sich bei den Ergebnissen in Tabelle 3.8 lediglich um Produkte handelt, welche von nicht umgesetzten Präkatalysatoren gebildet wurden.

Mit diesen isolierten Komplexen wurde zudem versucht weitere 1-Aminoalkene umzusetzen. Die 1-Aminoalkene **46**, **47** und **56** wurden, wegen der besseren Isolierbarkeit, anschließend an die Hydroaminierung mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid geschützt. Das Produkt von Aminoalken **52** konnte ohne Schützung isoliert werden Zunächst wurde die Aktivität der Präkatalysatoren bei 105 °C und 24 Stunden Reaktionszeit getestet.

Tabelle 3.10: Umsetzung der 1-Aminoalken **46**, **47**, **56** und **52**.



R = Me **46**
R = $-(CH_2)_5-$ **47**
R = H **56**
R = Bn **52**

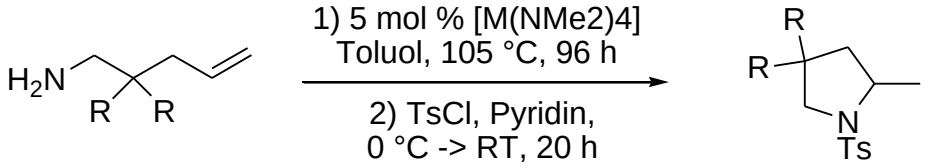
R = Me **61**
R = $-(CH_2)_5-$ **62**
R = H **63**
R = Bn **64**

Nr.	Katalysator	1-Aminoalken	Produkt	Ausbeute [%][a,b]
1	$[Ti(NMe_2)_4]$	**46**	**61**	12
2	$[Ti(NMe_2)_4]$	**47**	**62**	96
3	$[Ti(NMe_2)_4]$	**56**	**63**	-
4	$[Ti(NMe_2)_4]$	**52**	**64**	69
5	$[Zr(NMe_2)_4]$	**46**	**61**	2
6	$[Zr(NMe_2)_4]$	**47**	**62**	43
7	$[Zr(NMe_2)_4]$	**56**	**63**	-
8	$[Zr(NMe_2)_4]$	**52**	**64**	97

[a] Reaktionsbedingungen: 1) 1-Aminoalken (2.0 mmol), Katalysator (0.1 mmol, 5 mol %), Toluol (2 mL), 105 °C, 24 h; 2) Tosylchlorid (4.0 mmol), Pyridin (15 mL), 0 °C -> 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Verbindungen.

Da die Präkatalysatoren bei den gewählten Bedingungen zum Teil auch keine guten Ergebnisse lieferten (Tabelle 3.10, Eintrag 1, 3, 5 und 7), wurde die Laufzeit auf 96 Stunden erhöht (Tabelle 3.11). Dabei konnte die Umsetzung von **46** mit beiden Katalysatoren verbessert werden (Tabelle 3.11, Eintrag 1 und 4). Auch bei 1-Aminoalken **47** konnte die Ausbeute gesteigert werden (Tabelle 3.11, Eintrag 2 und 5). Die Umsetzung des nicht substituierten 1-Aminoalkens **56** scheiterte erneut. **52** wurde nicht erneut eingesetzt, da dieses gute Ausbeuten bei 105 °C und 24 Stunden Laufzeit zeigte (Tabelle 3.10, Eintrag 4 und 8).

Tabelle 3.11: Umsetzung der 1-Aminoalkene **46**, **47** und **56**.



R = Me **46**
R = $-(CH_2)_5-$ **47**
R = H **56**

M = Ti, Zr

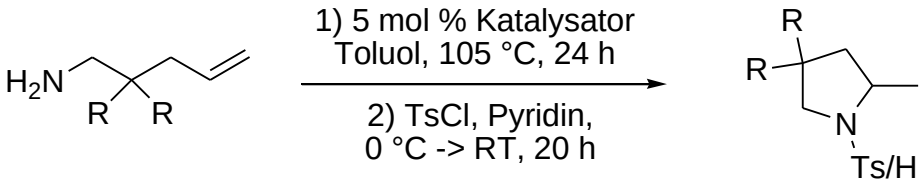
R = Me **61**
R = $-(CH_2)_5-$ **62**
R = H **63**

Nr.	Katalysator	1-Aminoalken	Produkt	Ausbeute [%][a,b]
1	$[Ti(NMe_2)_4]$	**46**	**61**	32
2	$[Ti(NMe_2)_4]$	**47**	**62**	97
3	$[Ti(NMe_2)_4]$	**56**	**63**	-
4	$[Zr(NMe_2)_4]$	**46**	**61**	60
5	$[Zr(NMe_2)_4]$	**47**	**62**	89
6	$[Zr(NMe_2)_4]$	**56**	**63**	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) 1-Aminoalken (2.0 mmol), Katalysator (0.1 mmol, 5 mol %), Toluol (2 mL), 105 °C, 24 h; 2) Tosylchlorid (4.0 mmol), Pyridin (15 mL), 0 °C -> 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Verbindungen.

Nach diesen erfreulichen Ergebnissen wurden die 1-Aminoalkene auf die, in Kapitel 3.2 dargestellten, isolierten Titan-Komplexen getestet. Dabei wurde direkt mit einer Laufzeit von 96 Stunden gearbeitet. Zunächst wurden nur **46** und **52** mit den Komplexen **K1**-**K5** umgesetzt. **46** wurde nach der Reaktion mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid geschützt zum Produkt **61**. Aminoalken **52** wurde direkt zu **64** umgesetzt.

Tabelle 3.12: Hydroaminierung mit isolierten Titan Komplexen**.**



R = Me **46**
R = Bn **52**

R = Me **61**
R = Bn **64**

Nr.	Katalysator	1-Aminoalken	Produkt	Ausbeute [%][a,b]
1	**K1**	**46**	**61**	-
2	**K1**	**52**	**64**	-

Fortsetzung Tabelle 3.12:

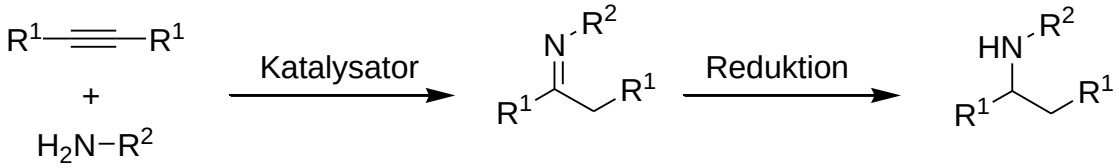
Nr.	Katalysator	1-Aminoalken	Produkt	Ausbeute [%][a,b]
3	**K2**	**46**	**61**	-
4	**K2**	**52**	**64**	-
5	**K3**	**46**	**61**	-
6	**K3**	**52**	**64**	-
7	**K4**	**46**	**61**	-
8	**K4**	**52**	**64**	-
9	**K5**	**46**	**61**	-
10	**K5**	**52**	**64**	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) 1-Aminoalken (2.0 mmol), Katalysator (0.1 mmol, 5 mol %), Toluol (2 mL), 105 °C, 24 h; 2) Tosylchlorid (4.0 mmol), Pyridin (15 mL), 0 °C -> 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Verbindungen.

Beim Einsatz der gewonnen Titan-Komplexe kam es zu keiner Produktbildung, deshalb wurde auch die Umsetzung von **47** und **56** nicht weiter untersucht.

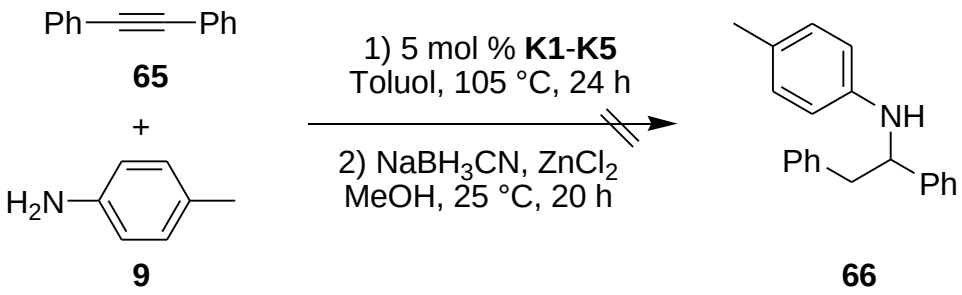
3.3.3 Anwendung in der intermolekularen Alkin-Hydroaminierung

Neben der intramolekularen Alken-Hydroaminierung, wurde ebenfalls die intermolekulare Alkin-Hydroaminierung untersucht. Dabei findet in einem ersten Schritt die eigentliche Hydroaminierung statt. Es bildet sich ein Imin aus, welches in situ zum sekundären Amin reduziert wird (Schema 3.12).



Schema 3.12: Allgemeine Alkin-Hydroaminierung mit anschließender Reduktion zum sekundären Amin

Dieses Eintopfverfahren wurde mit Diphenylacetylen (**65**), *p*-Toluidin (**9**) und den entsprechenden Katalysatoren (**K1**-**K5**) durchgeführt (Schema 3.13). Zunächst wurde der Katalysator in Toluol mit den Hydroaminierungskomponenten vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf die gewünschte Temperatur erwärmt und für die gewählte Laufzeit erhitzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Reduktionsgemisch zugegeben. Als Reduktionsmittel diente eine Mischung aus Natriumcyanoborhydrid und Zinkchlorid in absolutem Methanol.

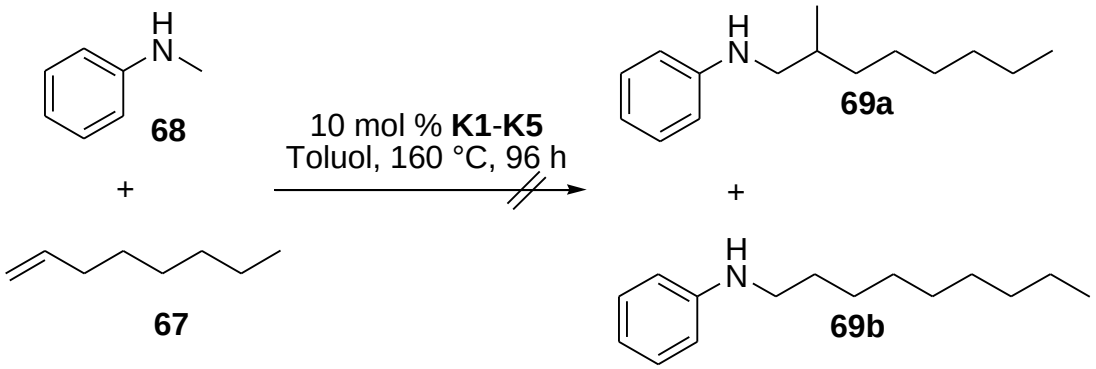


Schema 3.13: Alkin-Hydroaminierung.

Es konnte in keinem Fall das Produkt **66** isoliert werden. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 96 Stunden lieferte nicht das gewünschte Produkt **66**.

3.3.4 Einsatz in der Hydroaminoalkylierung von Alkenen

Die isolierten Komplexe **K1**-**K5** wurden auch auf die Hydroaminoalkylierung zwischen 1-Octen (**67**) und *N*-Methylanilin (**68**) getestet (Schema 3.14). Dabei wurden die im Arbeitskreis Doye üblichen Bedingungen für solche Reaktionen verwendet.

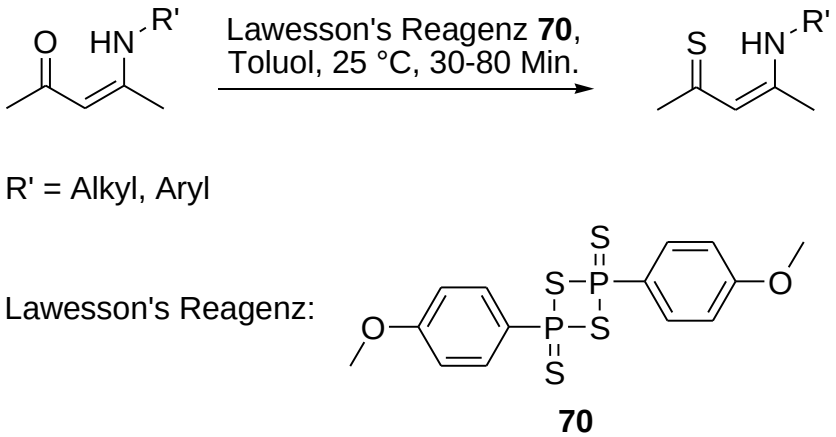


Schema 3.14: Hydroaminoalkylierung mit **K1**-**K5**.

Es konnte weder Produkt **69a**, noch Produkt **69b** isoliert werden.

3.4 Synthese der β-Enamin-Thioketon-Liganden

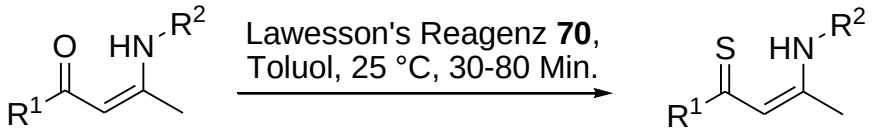
Da die β-Enaminone nicht den gewünschten Erfolg als Liganden für die Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung zeigten, wurden nun Schwefel analoge Verbindungen dargestellt. Mit Hilfe des Lawesson's Reagenz (**70**) war eine einfache Umsetzung der Keton-Komponente in eine Thioketon-Komponente möglich (Schema 3.15).[32]



Schema 3.15: Allgemeines Schema zur Synthese von β-Enamin-Thioketonen.

Wie im Schema 3.15 gezeigt, erfolgte die Umsetzung aus den bereits synthetisierten β-Enaminonen. Diese wurden in Toluol gelöst und anschließend wurde das Lawesson's Reagenz zu der Mischung gegeben. Die Reaktion dauerte je nach eingesetztem Ligand zwischen 30 Minuten und 80 Minuten. Dabei konnte der Reaktionsverlauf deutlich beobachtet werden. Zuerst war die Lösung gelb, nach Zugabe des Reagenz wurde diese Mischung hellorange und nach der entsprechenden Zeit war die Reaktionsmischung tiefrot. Alle Produkte wiesen diese tiefrote Farbe auch im isolierten Zustand auf.

Tabelle 3.13: Überblick β-Enamin-Thioketone.



11,**12**, **14**-**16**, **33**, **35**-**37** **71**-**79**

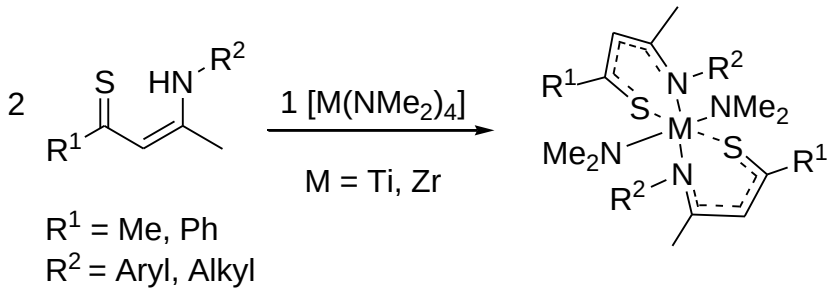
Nr.	R^1	R^2	β-Enaminon	Produkt	Ausbeute [%][a,b]
1	Me	Ph	**11**	**71**	35
2	Me	*p*-MeOPh	**12**	**72**	35
3	Me	*p*-NO_2Ph	**14**	**73**	89
4	Me	Mes	**15**	**74**	94
5	Me	C_6F_5	**16**	**75**	82
6	Me	*n*-Hexyl	**33**	**76**	43
7	Ph	*n*-Hexyl	**35**	**77**	50
8	Ph	*iso*-Propyl	**36**	**78**	90
9	Ph	Ph	**37**	**79**	35

[a] Reaktionsbedingungen: β-Enaminon (1.9 eq.), Lawesson's Reagenz (1.0 eq.), Toluol (30 mL), 25 °C, 30-80 Min. [b] Ausbeute von isolierten Verbindungen.

3.4.1 Die Katalysatorsynthese

So konnten einige verschieden substituierte Liganden dargestellt werden. Auch diese wurden zunächst in einem 1:1 Ligand-Präkatalysator-Verhältnis eingesetzt. Wie auch bei den β-Enaminon-Liganden kam es nicht zum gewünschten Ergebnis. Deshalb wurde ein Verhältnis von 2:1 Ligand-Präkatalysator eingesetzt, welches per NMR Untersuchungen bestätigt wurde

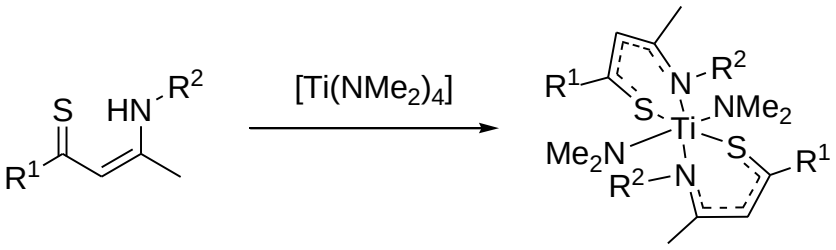
(Schema 3.16). Es konnten keine Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.



Schema 3.16: Ligand-Präkatalysator-Verhältnis 2:1.

Aus den guten Erfahrungen bei der Verwendung der β-Enaminon-Liganden, wurde zunächst versucht, Kristalle zu züchten. Dies gelang mit keinem der neuen Liganden. Auch eine Modifikation zu verschiedenen anderen Lösungsmitteln (Pentan, Dichlormethan, THF) hatte keinen Erfolg. Aus der Mischung des Liganden mit dem Präkatalysator konnten Pulver isoliert werden, die alle eine tiefrote Farbe aufwiesen (Tabelle 3.14). Die Ausbeuten wurden nach vollständigem Trocknen und waschen mit kaltem Hexan bestimmt. Als Liganden wurden die Verbindungen **72**, **73** und **74** eingesetzt, da diese in ausreichenden Mengen zur Verfügung standen.

Tabelle 3.14: Synthese der Titan-Komplexe.



Nr.	Ligand	Produkt	Ausbeute[%][a,b]
1	**72**	**K7**	57
2	**73**	**K8**	61
3	**74**	**K9**	62

[a] Reaktionsbedingungen: Ligand, Präkatalysator, Hexan, Toluol, 0 °C-> -33 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Pulvern.

Anhand von NMR Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass sich eine den β-Enaminon-Strukturen ähnliche Struktur bildete (Abbildung 3.7).

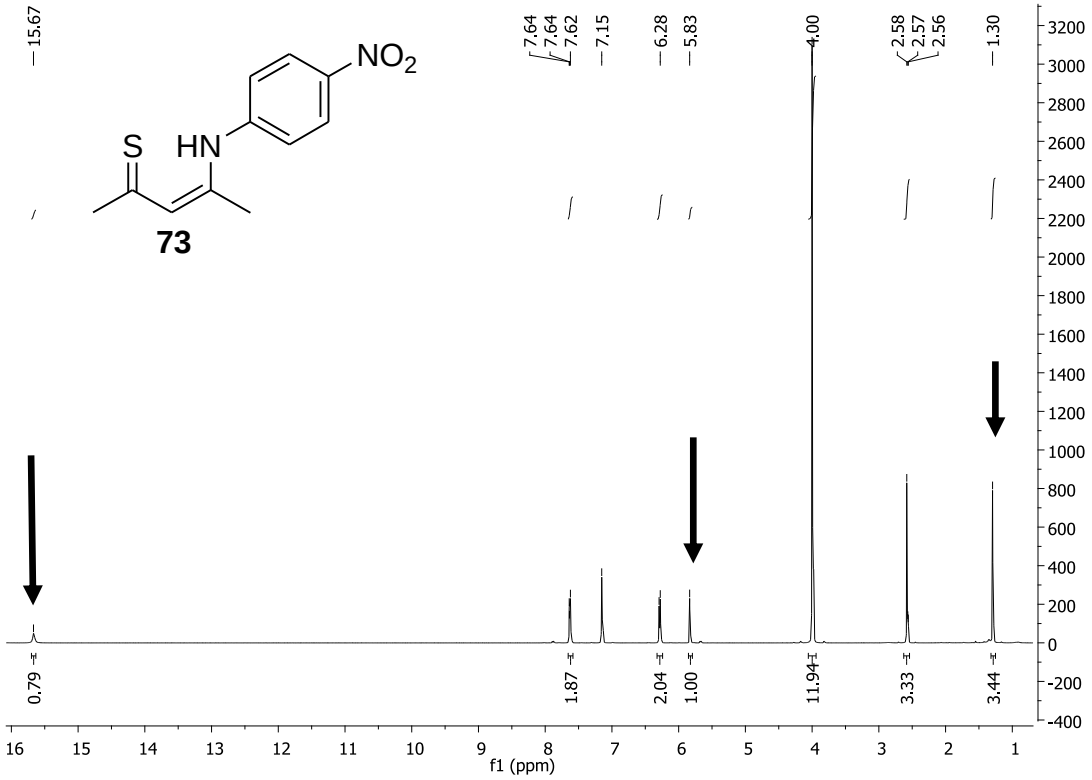


Abbildung 3.7: Ligand **73** mit Ferrocen (δ = 4.0 ppm) als internem Standard in C_6D_6.

In Abbildung 3.7 ist das NMR-Spektrum des Liganden **73** in C_6D_6 mit Ferrocen (δ = 4.0 ppm) als interner Standard dargestellt. Die Pfeile markieren zum einen bei 15.67 ppm das NH-Signal, sowie bei 5.83 ppm das Signal des H-Atoms der Doppelbindung. Auch eine Methyl-Gruppe bei 1.30 ppm ist markiert, da man an ihr sehr gut die Verschiebung betrachten kann, sobald $[Ti(NMe_2)_4]$ zugegeben wird.

Abbildung 3.8 zeigt Ligand **73** mit $[Ti(NMe_2)_4]$ in C_6D_6 und Ferrocen (δ = 4.0 ppm) als Standard gemischt. Das Signal der NH-Gruppe ist vollständig verschwunden. Das Signal der Doppelbindung ist von 5.83 ppm auf 4.59 ppm verschoben (gestrichelter Pfeil). Auch die oben erwähnte Methyl-Gruppe bei 1.30 ppm ist deutlich verschoben auf 1.70 ppm. Des Weiteren beobachtet man die Bildung von freiem Dimethylamin, welches ein Signal bei 2.17 ppm aufweist. Da dieses Spektrum aus einer in situ Mischung aufgenommen wurde, ist es

auffällig, dass das reine [Ti(NMe$_2$)$_4$] Signal, welches bei 3.10 ppm liegt nicht mehr auftritt.[33]

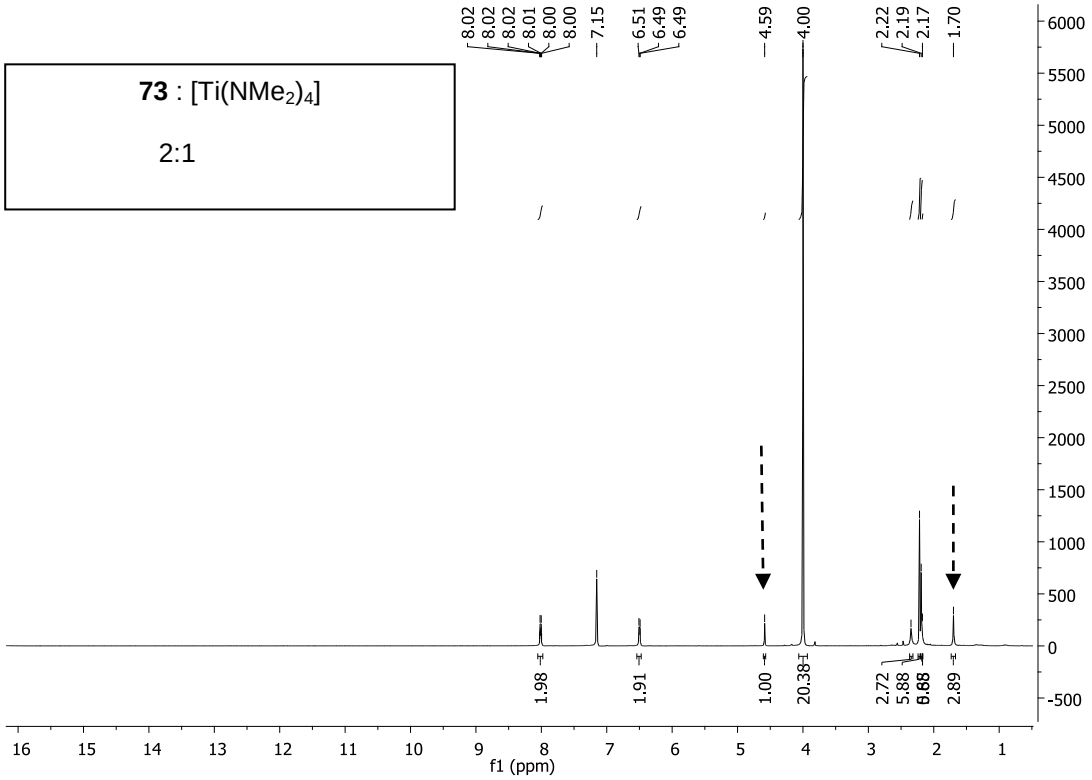


Abbildung 3.8: Ligand **73** mit Ferrocen (δ = 4.0 ppm) und [Ti(NMe$_2$)$_4$] in C_6D_6.

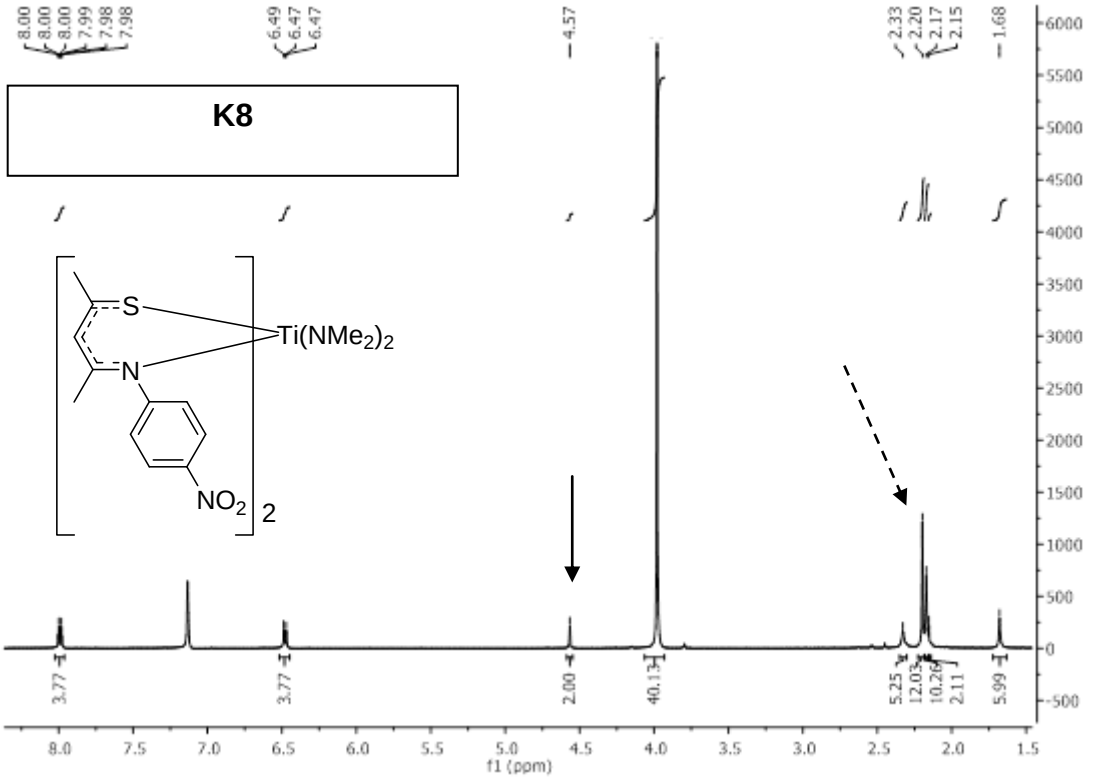


Abbildung 3.9: NMR-Spektrum von **K8** mit Ferrocen (δ = 4.0 ppm) in C_6D_6.

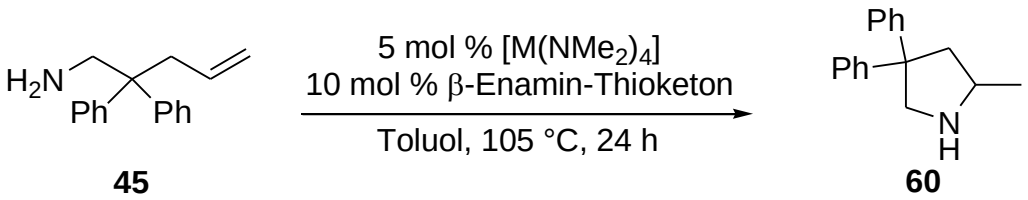
Das NMR-Spektrum von **K8** zeigt das 2:1 Verhältnis von Ligand zum Präkatalysator (Abbildung 3.9). Das Signal der Doppelbindung bei 4.57 ppm wurde auf 2 H-Signale integriert (ganzer Pfeil). Bei 2.20 ppm befindet sich das Signal der Dimethylamido Gruppen. Wie erwartet zeigt dieses 12 H-Signale an (gestrichelter Pfeil).

Auch bei **K7** und **K9** wurden NMR Untersuchungen durchgeführt. Diese führten zu dem gleichen Resultat wie bei **K8**, welcher aus Ligand **73** besteht. Nach dieser Strukturaufklärung wurden diese neuen Komplexe auf ihre katalytische Aktivität getestet.

3.4.2 Anwendungen der β-Enamin-Thioketone in der Hydroaminierung

Zunächst wurden die 1-Aminoalkene getestet. Verwendet wurden sowohl das Diphenyl- (**45**), als auch das Dimethyl-substituierte (**46**) 1-Aminoalken. Diese wurden wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben synthetisiert. Der Präkatalystor wurde mit dem β-Enamin-Thioketon-Liganden (**71**-**78**) eine Stunde in Toluol in einem Schlenkrohr in der Glovebox gerührt. Anschließend wurde das 1-Aminoalken zugegeben und die Reaktionslösung für 24 Stunden auf 105 °C erhitzt. Die Versuche zu der Hydroaminierung mit dem 1-Aminoalken (**45**) sind in Tabelle 3.15 zusammengefasst.

Tabelle 3.15: Ergebnisse der intramolekularen Alken-Hydroaminierung.



Nr.	M	Ligand	Ausbeute [%][a,b]
1	Ti	-	84
2	Zr	-	96
3	Ti	**71**	-

Fortsetzung Tabelle 3.15:

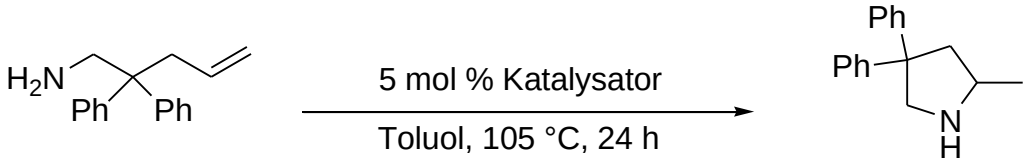
Nr.	M	Ligand	Ausbeute [%][a,b]
4	Zr	**71**	-
5	Ti	**72**	-
6	Zr	**72**	-
7	Ti	**73**	-
8	Zr	**73**	-
9	Ti	**74**	-
10	Zr	**74**	-
11	Ti	**75**	-
12	Zr	**75**	-
13	Ti	**76**	-
14	Zr	**76**	-
15	Ti	**77**	-
16	Zr	**77**	-
17	Ti	**78**	-
18	Zr	**78**	-
19	Ti	**79**	-
20	Zr	**79**	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1-Aminoalken **45** (2.0 mmol), [$M(NMe_2)_4$] (0.1 mmol, 5 mol %), Thio-β-Enaminone (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 105 °C, 24 h. [b] Ausbeuten von isolierten Verbindungen.

Man erkennt, dass die Präktalysatoren ohne Liganden-Zusatz gute Ausbeuten von 84 % und 96 % liefern (Tabelle 3.15, Eintrag 1 und 2). In Tabelle 3.15 sind die Ergebnisse der Umsetzung mit insitu generiertem Katalysator dargestellt.

Aber auch die Verwendung von isolierten Komplexen führt nicht zu dem gewünschten Produkt (Tabelle 3.16).

Tabelle 3.16: Verwendung von isolierten Komplexen.



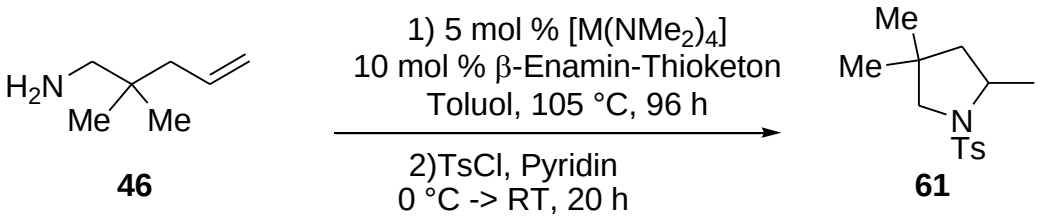
45 **60**

Nr.	Katalysator	Ausbeute [%][a]
1	**K7**	-
2	**K8**	-
3	**K9**	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1-Aminoalken **45** (2.0 mmol), Katalysator (0.1 mmol, 5 mol %), Toluol (2 mL), 105 °C, 24 h.

Nun wurde Dimethyl-1-aminoalken (**46**) getestet. Dazu wurden zunächst die Präkatalysatoren [$Ti(NMe_2)_4$] und [$Zr(NMe_2)_4$] ohne Liganden-Zusatz verwendet. Da dieses 1-Aminoalken einen relativ niedrigen Siedepunkt besitzt, wurde nach der Hydroaminierung eine Schützung mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid durchgeführt (Tabelle 3.17). Aus vorangegangen Versuchen zeigte sich, dass die Präkatalysatoren unter folgenden Bedingungen, 24 Stunden Reaktionslaufzeit und 105 °C Reaktionstemperatur, eine schlechte Ausbeute zeigen. Deshalb wurde mit einer längeren Laufzeit von 96 Stunden bei 105 °C gearbeitet.

Tabelle 3.17: Umsetzung des Dimethyl-1-aminoalkens **46**.



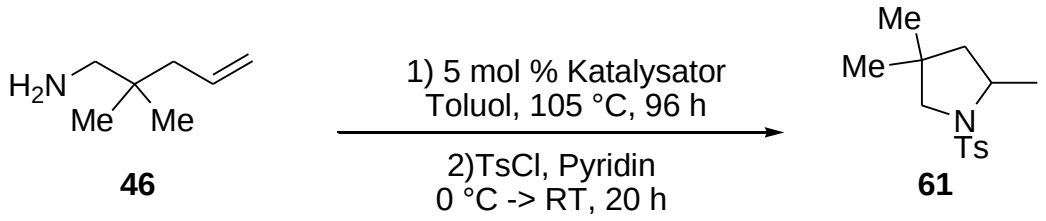
46 **61**

Nr.	M	Ligand	*t* [h]	Ausbeute [%][a,b]
1	Ti	-	96	32
2	Zr	-	96	60
3	Ti	**71**	96	-
4	Zr	**71**	96	-
5	Ti	**73**	96	-
6	Zr	**73**	96	-
7	Ti	**74**	96	-
8	Zr	**74**	96	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) 1-Aminoalken **46** (2.0 mmol), [$M(NMe_2)_4$] (0.1 mmol, 5 mol %), β-Enamin-Thioketon (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 105 °C, 24 oder 96 h; 2) Tosylchlorid (4.0 mmol), Pyridin (15 mL), 0 °C - 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Verbindungen.

Leider kam es auch hier nicht zur Produktbildung. Auch die Verwendung von isolierten Pulvern führte nicht zum gewünschten Resultat (Tabelle 3.18).

Tabelle 3.18: Hydroaminierung von **46**.

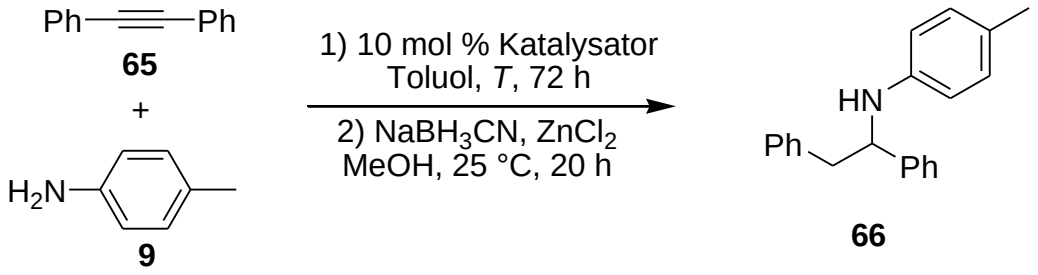


Nr.	Katalysator	Ausbeute [%][a]
1	**K7**	-
2	**K8**	-
3	**K9**	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) 1-Aminoalken **46** (2.0 mmol), Katalysator (0.1 mmol, 5 mol %), Toluol (2 mL), 105 °C, 24 oder 96 h; 2) Tosylchlorid (4.0 mmol), Pyridin (15 mL), 0 °C - 25 °C, 20 h.

Um auch die intermolekulare Alkin-Hydroaminierung zu untersuchen, wurde Diphenylacetylen (**65**) und *p*-Toluidin (**9**) mit den Komplexen **K7**-**K9** umgesetzt. Dabei wurde bei 72 Stunden Reaktionslaufzeit und bei verschiedenen Temperaturen, 105 °C bzw. 160 °C gearbeitet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in situ mit Hilfe einer Mischung aus Natriumcyanoborhydrid und Zinkchlorid in Methanol reduziert (Tabelle 3.19).

Tabelle 3.19: Versuche zur Alkin-Hydroaminierung.



Nr.	Katalysator	*T* [°C]	Ausbeute [%][a,b]
1	**K7**	105	<1
2	**K7**	160	<1
3	**K8**	105	<1
4	**K8**	160	<1
5	**K9**	105	<1
6	**K9**	160	<1

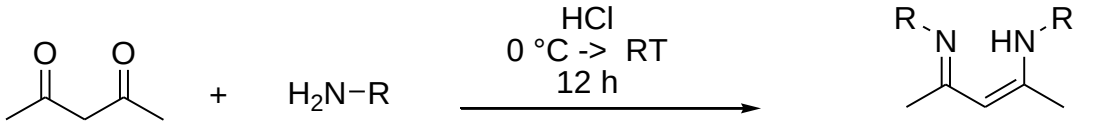
[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alkin 1 (2.0 mmol), Amin 2 (2.2 mmol), Komplex **K7** oder **K8** (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 105 oder 160 °C, 72 h; 2) $NaBH_3CN$ (4.0 mmol), $ZnCl_2$ (2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 20 h. [b] Produktbildung per GC-Analyse beobachtet.

Der Versuch, Diphenylacetylen (**65**) und *p*-Toluidin (**9**) in einer intermolekularen Hydroaminierung umzusetzen, scheiterte. Das gewünschte Hydroaminierungsprodukt **66** konnte in Spuren beobachtet werden (GC-Analyse).

3.5 Synthese der NacNac-Liganden

Um eine weitere, den β-Enaminonen strukturell sehr ähnliche, Liganden-Klasse zu untersuchen wurden zwei verschiedene NacNac-Liganden dargestellt. Diese Liganden-Klasse findet in der Literatur für verschiedene Zwecke ein breites Anwendungsfeld.[34] Sie finden zum Beispiel ihren Einsatz als Liganden für Polymerisationskatalysatoren.[34a]

Diese Liganden wurden aus Acetylaceton und dem gewünschten Amin dargestellt (Schema 3.17). Dazu wurde zunächst die 1,3-Dicarbonylkomponente und das Amin gemischt und mit Hilfe eines Kältebades auf 0 °C gekühlt. Nun wurde langsam konzentrierte Salzsäure zugegeben. Aus der Reaktionsmischung konnte nach 12 Stunden Rühren und Aufarbeitung, dass gewünschte Produkt gewonnen werden.



1 R = C_6H_5 **3**
R = C_6F_5 **8**

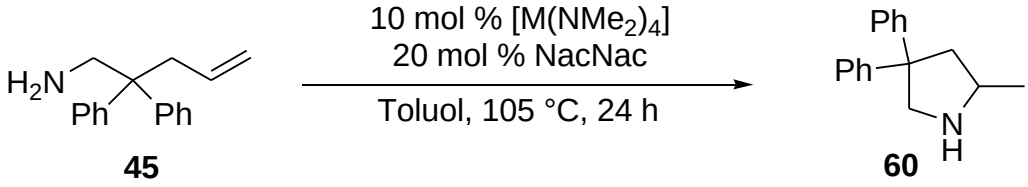
R = C_6H_5 22 % **80**
R = C_6F_5 60 % **81**

Schema 3.17: Synthese der NacNac-Liganden.

3.5.1 Anwendungen der NacNac-Liganden in der Hydroaminierung

Zunächst wurde das 1-Aminoalken **45** in der intramolekularen Hydroaminierung getestet. Dazu wurde der Katalysator insitu aus $[Ti(NMe_2)_4]$ bzw. $[Zr(NMe_2)_4]$ und dem gewünschten NacNac-Liganden gewonnen (Tabelle 3.20). Dieser wurde in Toluol für 1 Stunde bei Raumtemperatur vorgeneriert.

Tabelle 3.20: Ergebnisse der intramolekularen Alken Hydroaminierung.



45 **60**

Nr.	M	Ligand	Ausbeute [%][a,b]
1	Ti	**80**	-
2	Zr	**80**	39
3	Ti	**81**	-
4	Zr	**81**	-

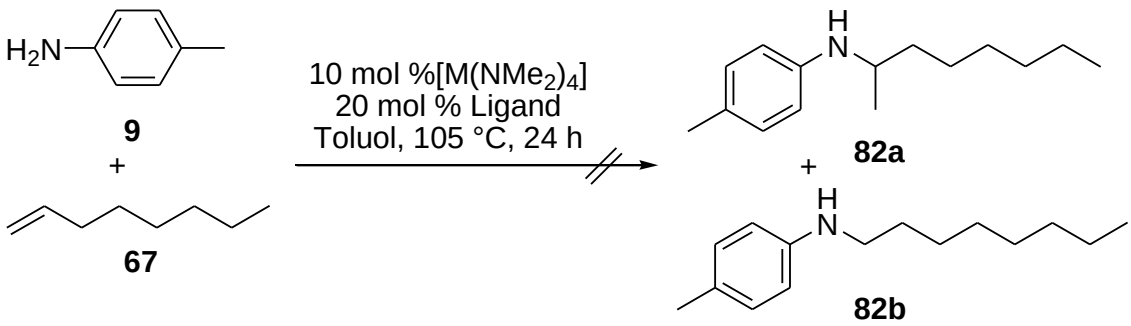
[a] Reaktionsbedingungen: 1-Aminoalken (1 mmol), $[M(NMe_2)_4]$ (0.1 mmol, 10 mol %), NacNac-Ligand (0.2 mmol, 20 mol %), Toluol (1 mL), 105 °C, 24 h. [b] Ausbeute von isolierten Produkten.

Beim Einsatz von $[Zr(NMe_2)_4]$ und Ligand **80** war Produktbildung zu beobachten (Tabelle 3.20, Eintrag 2). Bei den vorhergehenden Untersuchungen zeigte sich, dass der Komplex $[Zr(NMe_2)_4]$ ohne Ligand äußerst aktiv ist. Daher würden Spuren von diesem freien Katalysator noch ausreichen um die obige Reaktion zu katalysieren. Aus diesem Grund ist es nicht möglich zu sagen, ob eine neue Katalysator-Spezie die Reaktion katalysiert hat oder noch freier Präkatalysator.

3.6 Untersuchungen zur intermolekularen Alken-Hydroaminierung

Auch die intermolekulare Alken-Hydroaminierung wurde mit den verschiedenen Liganden Typen getestet. Zunächst wurde die Umsetzung von 1-Octen (**67**) mit *p*-Toluidin (**9**) bei 105 °C und 24 Stunden Laufzeiten getestet (Tabelle 3.21). Es wurde mit 10 mol % [$Ti(NMe_2)_4$] bzw. [$Zr(NMe_2)_4$] und 20 mol % Ligand **11**, **73** und **80** gearbeitet. Die Liganden **11**, **73** und **80** sind jeweils ein Vertreter ihrer Liganden-Klasse. Die Reaktionsmischung wurde in Toluol 1 Stunde vorgerührt. Anschließend wurden **9** und **67** zu der Katalysatormischung gegeben.

Tabelle 3.21: Versuche zur intermolekularen Hydroaminierung von 1-Octen (**67**) mit *p*-Toluidin (**9**).

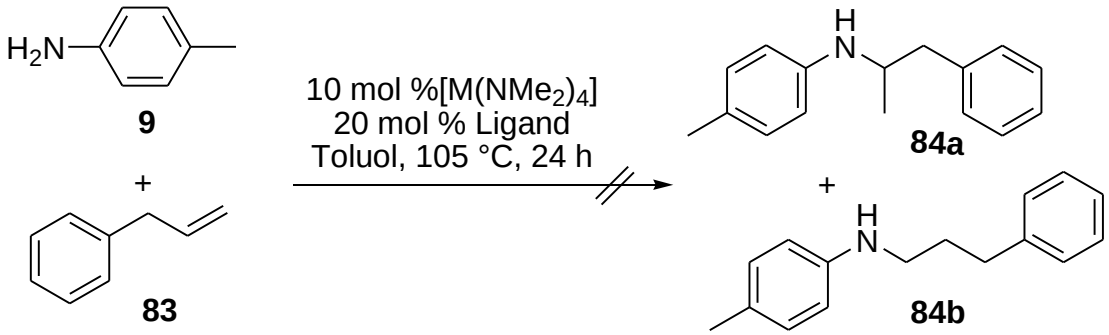


Nr.	M	Ligand	Ausbeute [%][a]
1	Ti	**11**	-
2	Zr	**11**	-
3	Ti	**73**	-
4	Zr	**73**	-
5	Ti	**80**	-
6	Zr	**80**	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) 1-Octen **67** (2.0 mmol), *p*-Toluidin **9** (2.2 mmol), [$M(NMe_2)_4$] (0.2 mmol, 10 mol %), Ligand (0.4 mmol, 20 mol %), Toluol (2 mL), 105 °C, 24.

Parallel zu diesen Versuchen wurde auch die Umsetzung von Allylbenzol (**83**) mit *p*-Toluidin (**9**) untersucht. Es wurden die gleichen Reaktionsbedingungen verwendet wie bei den Versuchen mit *p*-Toluidin (**9**) und 1-Octen (**67**). Auch hier konnte kein Produkt (**84a**/**b**) beobachtet werden (Tabelle 3.22).

Tabelle 3.22: Hydroaminierung zwischen *p*-Toluidin (**56**) und Allylbenzol (**73**).



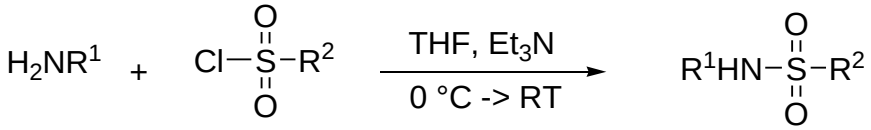
Nr.	M	Ligand	Ausbeute [%][a]
1	Ti	**11**	-
2	Zr	**11**	-
3	Ti	**73**	-
4	Zr	**73**	-
5	Ti	**80**	-
6	Zr	**80**	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Allylbenzol **83** (2.0 mmol), *p*-Toluidin **9** (2.2 mmol), $[M(NMe_2)_4]$ (0.2 mmol, 10 mol %), Ligand (0.4 mmol, 20 mol %), Toluol (2 mL), 105 °C, 24.

4. Sulfonamide als Additive für die Zirkonium-katalysierte Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung

4.1 Synthese der Sulfonamide

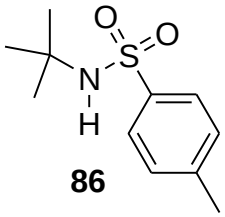
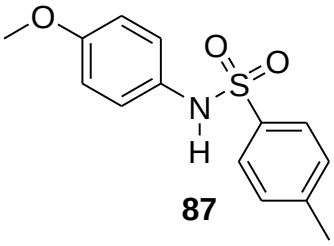
Die Synthese der entsprechenden Sulfonamide verlief über eine einfache Umsetzung der gewünschten Amine mit den Sulfonsäurechloriden (Schema 4.1).[35]



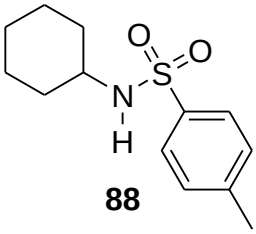
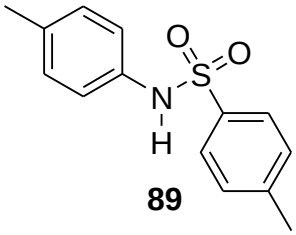
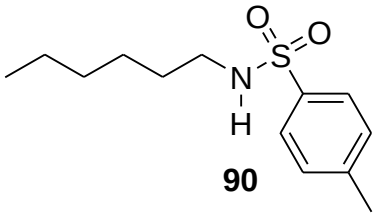
Schema 4.1: Synthese der gewünschten Sulfonamide.

Mit dieser Synthese konnten verschiedenartige Sulfonamide hergestellt werden. Einzig das *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonsäureamid (**85**) wurde kommerziell erworben und nach Trocknung im Exsikkator über Phosphorpentoxid als Additiv in der Hydroaminierung eingesetzt. Die gewünschten Sulfonamide wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten (65-96 %) (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Synthese der Sulfonamide (**86**-**90**).

Nr.	Produkt	Ausbeute [%][a,b]
1	 **86**	96
2	 **87**	65

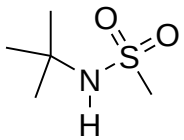
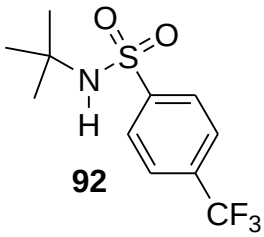
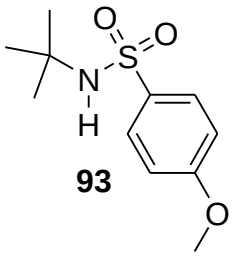
Fortsetzung Tabelle 4.1:

Nr.	Produkt	Ausbeute [%][a,b]
3	 **88**	95
4	 **89**	95
5	 **90**	77

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Amin (31.5 mmol), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (30.0 mmol), THF (100 mL), Triethylamin (36.0 mmol), 0-25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Produkten.

Im Verlaufe der Reaktionstests erwies sich das sterisch anspruchsvolle Sulfonamid **86** als sehr gut. Als Additiv war dieses in der Lage, viele Alkin Hydroaminierungen zu guten bis sehr guten Ausbeuten zu führen. Um zu überprüfen, ob alleine sterische Gründe für das gute Additive Verhalten oder auch elektronische Gründe verantwortlich waren, wurden an Stelle der *p*-Toluolsulfonylgruppe auch andere Sulfonylgruppen an *tert*-Butylamin (**29**) eingeführt (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Synthese der Sulfonamide **91**-**93**.

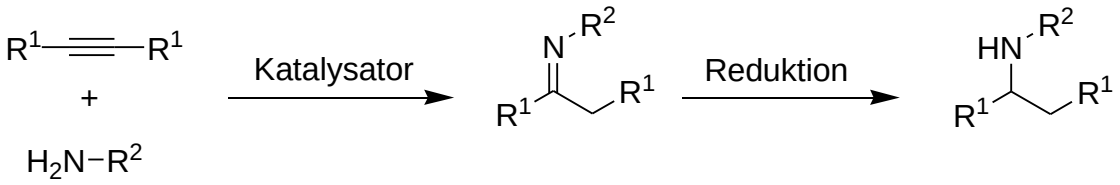
Nr.	Sulfonamid	Ausbeute [%][a,b]
1	 **91**	56
2	 **92**	69
3	 **93**	34

[a] Reaktionsbedingungen: 1) *tert*-Butylamin (**29**) (31.5 mmol), Sulfonsäurechlorid (30.0 mmol), THF (100 mL), Triethylamin (36.0 mmol), 0-25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Produkten.

4.2 Anwendungen der Sulfonamide als Additive

4.2.1 Anwendung in der intermolekularen Alkin-Hydroaminierung

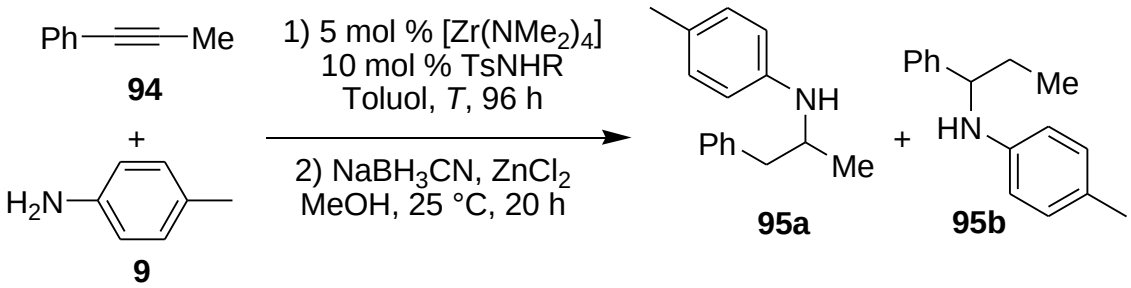
Bei der intermolekularen Alkin Hydroaminierung kommt es zunächst zu einer Imin-Bildung. In einem weiteren Schritt wird diese Stickstoffverbindung direkt zum sekundären Amin reduziert. Dieses Eintopfverfahren ist schematische in Schema 4.2 gezeigt.



Schema 4.2: Bildung eines sekundären Amins mit Hilfe einer Hydroaminierungs/Reduktions Abfolge.

Um zu zeigen, dass der reine Präkatalysator [$Zr(NMe_2)_4$] nicht in der Lage ist, Alkine mit Aminen umzusetzen, wurden Testreaktionen bei 105 °C bzw. 130 °C durchgeführt. Dabei wurde 5 mol % [$Zr(NMe_2)_4$] verwendet, um die Addition von *p*-Toluidin (**9**) an 1-Phenylpropin (**94**) zu katalysieren. Wie erwartet, kam es zu keiner Produktbildung (Tabelle 4.3, Eintrag 1 und 2). Nun wurde der Zirkonium-Katalysator mit dem gewünschten Sulfonamid in Toluol für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die Hydroaminierungspartner zugegeben. Der so in situ generierte Katalysator lieferte das gewünschte Produkt **95a**/**b**.

Tabelle 4.3: Hydroaminierung von Phenylpropin (**94**) mit *p*-Toluidin (**9**).



Nr.	Sulfonamid	*T* [°C]	Ausbeute [%][a,b]	Regioselektivität **95a**:**95b**[c]
1	-	105	<1	-
2	-	130	<1	-
3	**85**	105	<1	-
4	**85**	130	<1	-
5	**86**	105	7	87:13
6	**86**	130	74	86:14
7	**87**	105	13	95:5
8	**87**	130	72	88:12
9	**88**	130	84	90:10
10	**89**	130	46	92:8

Fortsetzung Tabelle 4.3:

Nr.	Sulfonamid	*T* [°C]	Ausbeute [%][a,b]	Regioselektivität **95a**:**95b**[c]
11	**90**	130	<1	-

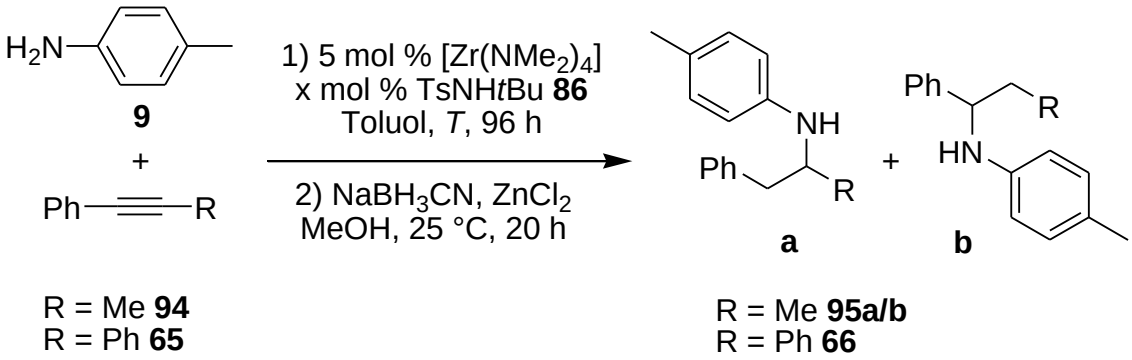
[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alkin **94** (2.0 mmol), Amin **9** (2.2 mmol), $[Zr(NMe_2)_4]$ (0.1 mmol, 5 mol %), Sulfonamid (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 105 oder 130 °C, 96 h; 2) $NaBH_3CN$ (4.0 mmol), $ZnCl_2$ (2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Produkten. [c] GC-Analyse vor Säulenchromatographie.

Das *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonsäureamid (**85**) lieferte, auch wie der pure Katalysator, kein Produkt. Die sterisch anspruchsvollen Sulfonamide **86-89** zeigten mäßige bis gute Ausbeuten. Die Erhöhung der Temperatur von 105 °C auf 130 °C führte zu einer deutlichen Steigerung der Ausbeute. Das sterisch nicht anspruchsvolle Sulfonamid **90** lieferte keine Produktbildung (Tabelle 4.3, Eintrag 11). Die Regioselektivität lag, wie bei Gruppe 4 Metall-katalysierten Hydroaminierungs-Reaktionen üblich, auf der Seite des anti-Markovnikov-Produktes **95a**. Die Verwendung der unterschiedlichen Sulfonamide zeigte in Hinsicht auf die Regioselektivität keine gravierenden Schwankungen.

Anhand dieser ersten Versuche wurde nun das Katalysator-Sulfonamid-Verhältnis variiert. Dazu wurde die obige Reaktion einmal mit einem 1:1-Katalysator-Ligand und einem 1:3-Verhältnis getestet. Bei den Versuchen mit 1:1 wurden deutlich schlechtere Ausbeuten isoliert (53 %, **95a**/**b**, Tabelle 4.4, Eintrag 1) als im Vergleich mit dem 1:2-Katalysator-Sulfonamid-Verhältnis (74 %, **95a**/**b**, Tabelle 4.4, Eintrag 2). Bei den Versuchen mit einem 1:3-Verhältnis $[Zr(NMe_2)_4]$ zu Sulfonamid **86**, war der Ausbeuten Unterschied nicht gravierend (Tabelle 4.4, Eintrag 3). Im Rohprodukt konnten noch, mit Hilfe der GC-Analyse, Spuren von Sulfonamid detektiert werden. Dies spricht nicht für eine katalytische Spezies im 1:3-Katalysator-Ligand-Verhältnis. Zum Vergleich: bei der 1:2-Mischung wurde kein freies Sulfonamid im Produkt gefunden.

Bei der Umsetzung von Diphenylacetylen (**65**) mit *p*-Toluidin (**9**) waren die Unterschiede bei der Ausbeute nicht so verschieden. Auffallend war die Tatsache, dass bei einem 1:1- und einem 1:3-Katalysator-Ligand-Verhältnis das Produkt **66** in nahezu gleicher Menge erhalten wurde. Bei dem 1:3-Katalysator-Ligand-Verhältnis konnten mit Hilfe der GC-Analyse noch Spuren von nicht umgesetztem Sulfonamid im Produkt beobachtet werden.

Tabelle 4.4: Variationen des Katalysator-Liganden-Verhältnisses.



Nr.	Verhältnis Katalysator:Ligand	*T* [°C]	R	Ausbeute [%][a,b]	Selektivität **a**:**b**[c]
1	1:1	130	Me	53	86:14
2	1:2	130	Me	74	86:14
3	1:3	130	Me	69	86:14
4	1:1	160	Ph	70	-
5	1:2	160	Ph	87	-
6	1:3	160	Ph	71	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alkin (2.0 mmol), Amin **9** (2.2 mmol), $[Zr(NMe_2)_4]$ (0.1 mmol, 5 mol %), Sulfonamid **86** (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 130 oder 160 °C, 96 h; 2) $NaBH_3CN$ (4.0 mmol), $ZnCl_2$ (2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Produkten. [c] GC-Analyse vor Säulenchromatographie.

Um einen Eindruck von der Struktur des eingesetzten Katalysators zu bekommen, wurden in situ NMR-Versuche durchgeführt. Zunächst wurde der Ligand **86** in C_6D_6 mit Ferrocen (δ = 4.0 ppm) als interner Standard vermessen. Dabei ist deutlich das Signal der Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe bei 1.03 ppm erkennen (Pfeil).

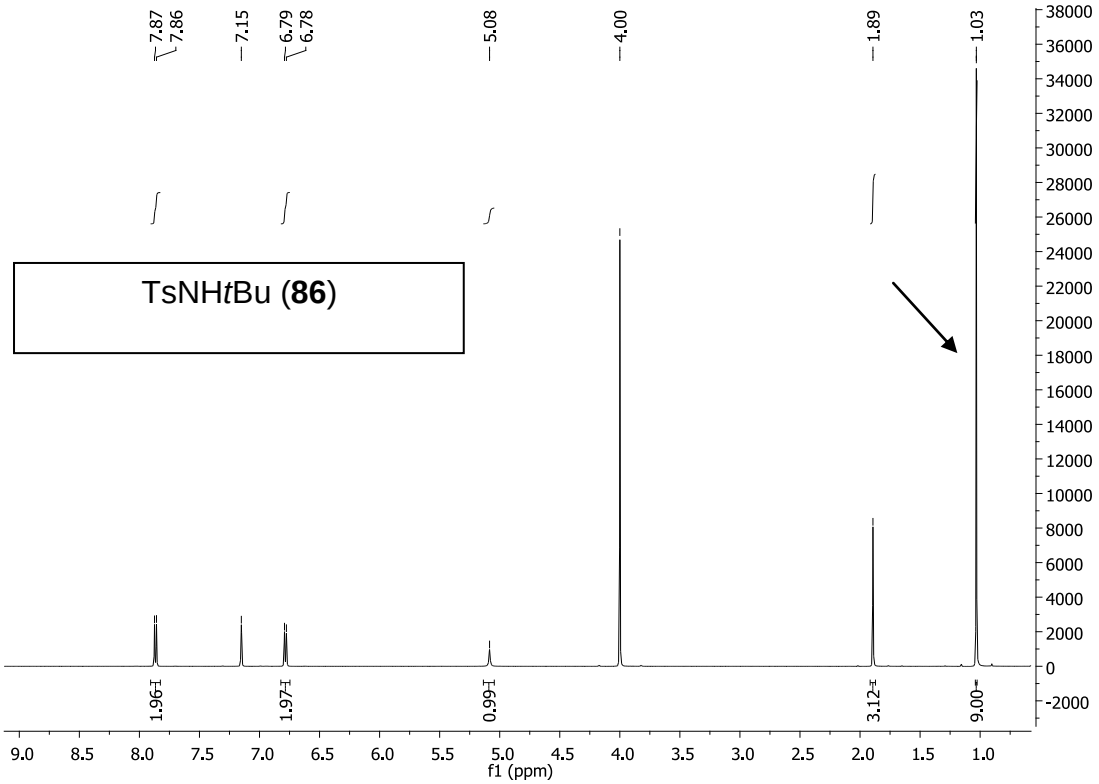


Abbildung 4.1: NMR-Spektrum von **86** in C_6D_6 mit Ferrocen (δ = 4.0 ppm) als interner Standard.

Bei der 1:1-Katalysator-Ligand-Mischung wurde deutlich, dass sich eine neue Katalysatorspezies gebildet hatte. Die *tert*-Butylgruppe hat sich von 1.03 ppm auf 1.27 ppm verschoben. Auch der Abbau des $[Zr(NMe_2)_4]$ Signals (2.98 ppm) wurde beobachtet und gleichzeitig wurde die Bildung eines neuen Dupletts bei 2.17 ppm beobachtet. Dieses neue Duplett kann man Dimethylamin, welches sich abspaltet, zuordnen. Gleichzeitig hat sich das Singulett des NMe_2-Signals verschoben auf 3.13 ppm von 2.98 ppm.

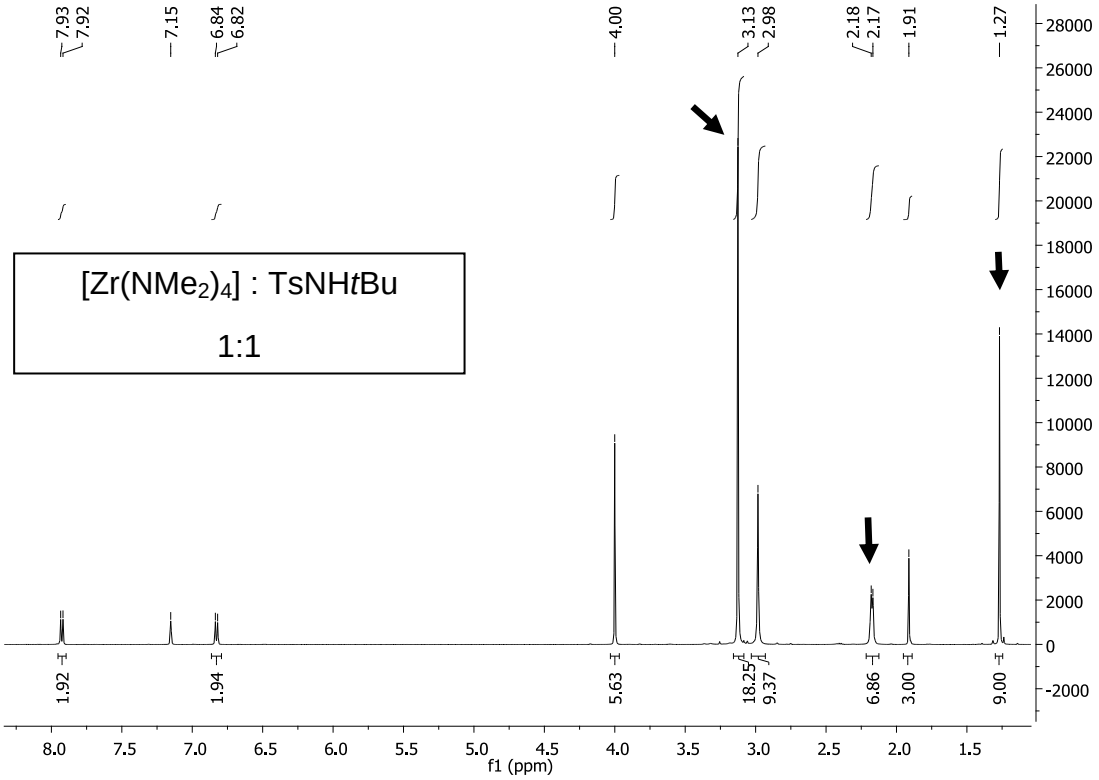


Abbildung 4.2: NMR Spektrum von $[Zr(NMe_2)_4]$ und **86** (Verhältnis 1:1) in C_6D_6 mit Ferrocen (δ = 4.0 ppm) als interner Standard.

Durch Integration und Vergleich der Signale bei 3.13 ppm und 1.27 ppm, also der Vergleich des neuen NMe_2-Signals mit dem der *tert*-Butylgruppe, wurde festgestellt, dass es sich bei der neu gebildeten Spezies um eine handelt, die einen *tert*-Butylaminrest und drei Dimethylaminreste trägt. Dies entspricht auch dem Verhältnis, in welchem der Ligand und der Katalysator zueinander gegeben wurden. Das Ergebnis legt nahe, dass sich eine Mono-Sulfonamid-Zirkonium-Spezies des Typs $[(tBuNpTs)Zr(NMe_2)_3]$ gebildet hat.

Ebenfalls wurde diese Mono-Spezies (ganze Pfeile) in dem NMR-Versuch mit einer 1:2-Katalysator-Ligand-Mischung als Nebenprodukt entdeckt (ganze Pfeile).

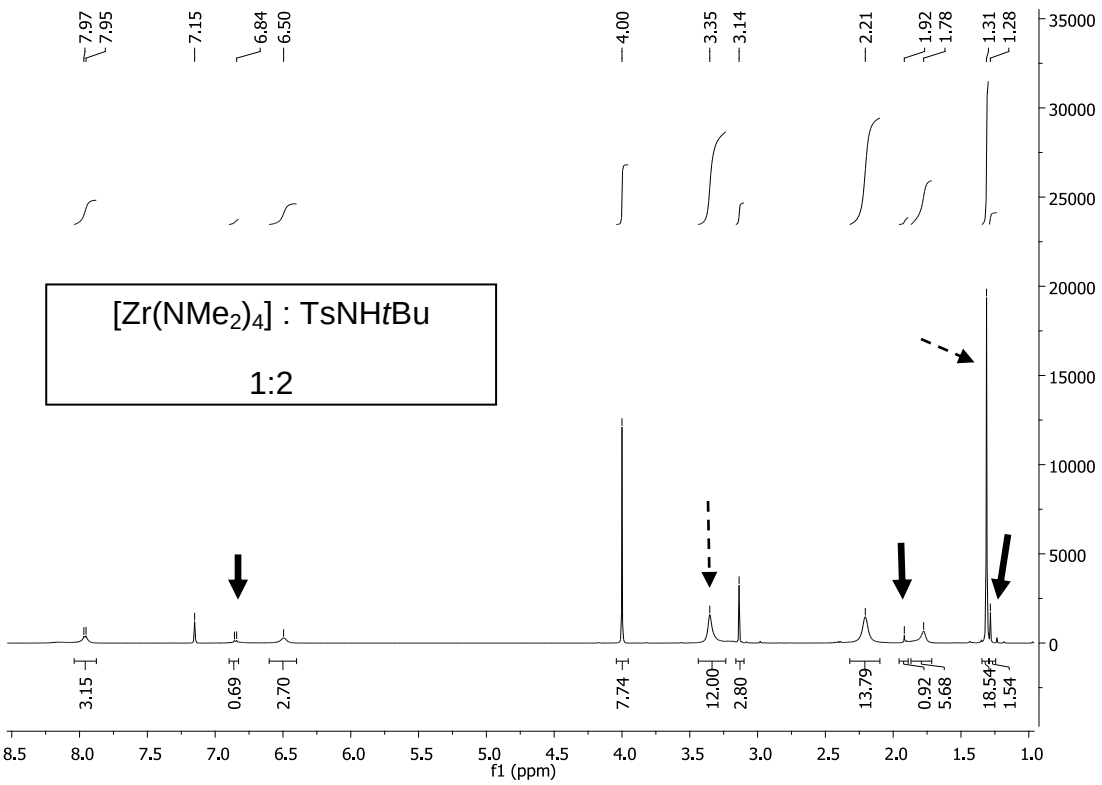


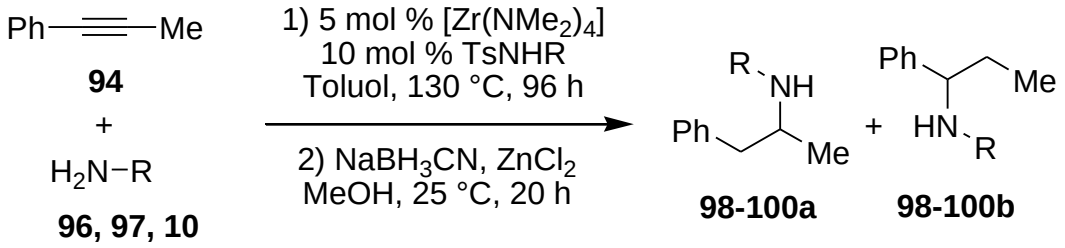
Abbildung 4.3: NMR Spektrum von $[Zr(NMe_2)_4]$ und **86** (Verhältnis 1:2) in C_6D_6 mit Ferrocen (δ = 4.0 ppm) als interner Standard..

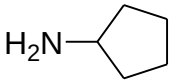
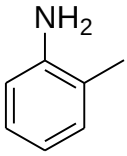
In diesem Fall wurde ein neues breites NMe_2-Signal bei 3.35 ppm beobachtet, ebenfalls wurde ein neues Signal vom Dimethylamin (2.21 ppm) beobachtet. Wenn man nun das Signal bei 3.35 ppm mit dem Signal der *tert*-Butylgruppe bei 1.31 ppm vergleicht, erkennt man, dass nun 2 Sulfonamidgruppen und 2 NMe_2-Gruppen am Zirkonium gebunden sind (gestrichelte Pfeile). Die Vermutung liegt nahe, dass sich eine Bis-Sulfonamid-Spezies des Typs $[(tBuNpTs)_2Zr(NMe_2)_2]$ gebildet hat. Durch die breiten Signale ist allerdings eine endgültige Aussage nicht zu treffen, da diese auch durch Liganden-Austausch Prozesse oder anderen Spezies verursacht werden könnten.

Auch die 1:3-Mischung wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei wurden die 1:1-Mischungs-Signale schwach, die 1:2-Mischungs-Signale deutlich und ein Überschuss Sulfonamid beobachtet.

Nun, da die optimalen Bedingungen für die intermolekulare Hydroaminierung gefunden waren, wurde deren Anwendung ausgedehnt.

Tabelle 4.5: Weitere Alkin-Hydroaminierungen von 1-Phenylpropin (**94**).



Nr.	Amin	Sulfonamid	Produkt	Ausbeute [%][a,b]	Selektivität **a**:**b**[c]
1	 **96**	**-**	**98a/b**	<1	-
2		**86**		65	53:47
3		**87**		7	80:20
4		**88**		<1	-
5		**89**		23	82:18
6		**90**		37	73:27
7	$H_2N-n\text{-}C_6H_{13}$ **97**	**-**	**99a/b**	<1	-
8		**86**		46	50:50
9		**87**		33	87:13
10		**88**		48	63:37
11		**89**		19	85:15
12		**90**		<1	-
13	 **10**	**-**	**100a/b**	76	65:35

Fortsetzung Tabelle 4.5:

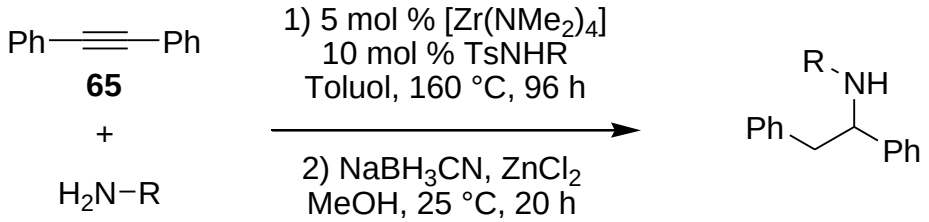
Nr.	Amin	Sulfonamid	Produkt	Ausbeute [%][a,b]	Selektivität **a**:**b**[c]
14	**10**	**86**		74	63:37

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alkin **94** (2.0 mmol), Amin (2.2 mmol), $[Zr(NMe_2)_4]$ (0.1 mmol, 5 mol %), Sulfonamid (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 130 °C, 96 h; 2) $NaBH_3CN$ (4.0 mmol), $ZnCl_2$ (2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Produkten. [c] GC-Analyse vor Säulenchromatographie.

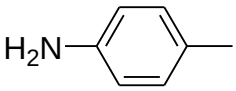
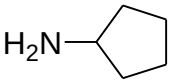
Die Umsetzung von 1-Phenylpropin (**94**) mit den Alkylaminen Cyclopentylamin (**96**) und *n*-Hexylamin (**97**) mit anschließender Reduktion verlief erfolgreich. Bei diesen Reaktionen waren ebenfalls höhere Temperaturen von 130 °C und eine lange Laufzeit von 96 Stunden erforderlich. Hier wurde ebenfalls getestet, ob der $[Zr(NMe_2)_4]$ Katalysator alleine in der Lage ist, diese Reaktionen zu katalysieren. Es konnte festgestellt werden, dass dies nicht der Fall ist. Erst nach Zusatz von 10 mol % Sulfonamid kommt es zu einer Produktbildung. Die Ausbeuten sind moderat, aber auch hier zeigt sich, dass das sterisch anspruchsvolle *N*-(*tert*-butyl)-*p*-toluolsulfonsäureamid (**86**) die besten Ausbeuten liefert. Leider ging die Regioselektivtät auf 53:47 bzw. 50:50 zurück (Tabelle 4.5, Eintrag 2 und 8). Die beste Regioselektivität von 87:13 wurde bei dem Versuch mit *N*-(4-Methoxylphenyl)-*p*-toluolsulfonsäureamide (**87**) erhalten (Tabelle 4.5, Eintrag 9).

Nun wurde die Reaktion auch auf das sterisch anspruchsvolle Diphenylacetylen (**65**) ausgedehnt. Es stellte sich aber schnell heraus, dass die Temperatur von 130 °C auf 160 °C erhöht werden musste, um vernünftige Ausbeuten zu erhalten. Nach einer Reaktionszeit von 96 Stunden konnten erfolgreich *p*-Toluidin (**9**), *o*-Toluidin (**10**), Cyclopentylamin (**96**), *n*-Hexylamin (**97**), und Benzylamin (**101**) umgesetzt werden. Auch hier zeigte sich, dass das stersich anspruchsvolle *N*-(*tert*-butyl)-*p*-toluolsulfonsäureamid (**86**) als Ligand die besten Ergebnisse liefert. Mit diesem Sulfonamid als Additiv, konnte auch das sterisch weniger anspruchsvolle *n*-Hexylamin (**97**) in 93 % Ausbeute umgesetzt werden (Tabelle 4.6, Eintrag 14).

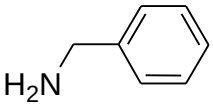
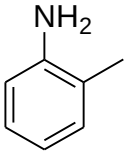
Tabelle 4.6: Hydroaminierung von Diphenylacetylen (**65**) mit **9**, **96**, **97** und **100**.



9, 10, 96, 97, 101 **66, 102, 10, 104, 105**

Nr.	Amin	Sulfonamid	Produkt	Ausbeute [%][a,b]
1	 **9**	**-**	**66**	46
2		**86**		87
3		**87**		55
4		**88**		70
5		**89**		81
6		**90**		53
7	 **96**	**-**	**102**	<1
8		**86**		70
9		**87**		10
10		**88**		26
11		**89**		77
12		**90**		55

Fortsetzung Tabelle 4.6:

Nr.	Amin	Sulfonamid	Produkt	Ausbeute [%][a,b]
13	$H_2N-n\text{-}C_6H_{13}$ **97**	**-**	**103**	<1
14		**86**		93
15		**87**		44
16		**88**		64
17		**89**		65
18		**90**		<1
19	 **100**	-	**104**	<1
20		**86**		68
21	 **10**	**-**	**105**	51
22		**86**		89

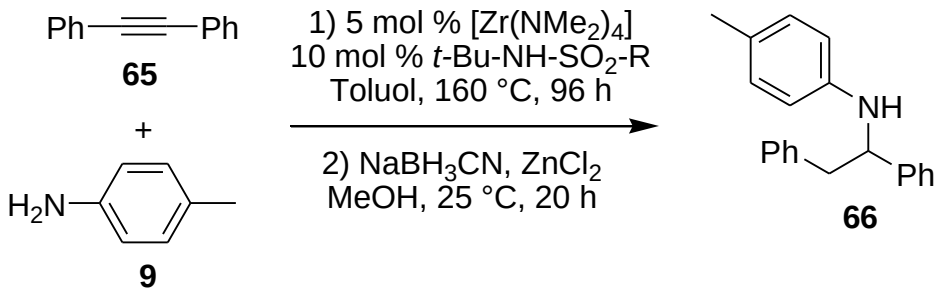
[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alkin (2.0 mmol), Amin (2.2 mmol), $[Zr(NMe_2)_4]$ (0.1 mmol, 5 mol %), Sulfonamide (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 160 °C, 96 h; 2) $NaBH_3CN$ (4.0 mmol), $ZnCl_2$ (2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Produkten.

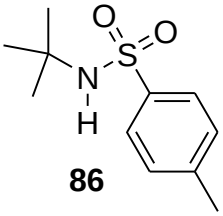
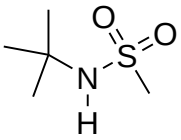
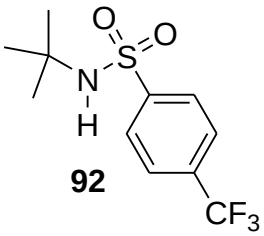
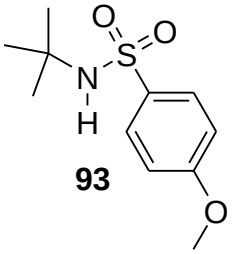
Besonders hervor zu heben, ist die Tatsache, dass die Reaktion zwischen Diphenylacetylen (**65**) und Benzylamin (**101**) mit **86** als Ligand erfolgreich katalysiert wurde, da kein anderer Zirkonium-Sulfonamid Komplex in der Lage war, diese Reaktion erfolgreich zu katalysieren (Tabelle 4.6, Eintrag 20). Noch

bemerkenswerter ist Eintrag 1 (Tabelle 4.6). Hier konnte Diphenylacetylen (**65**) mit *p*-Toluidin (**9**) mit Hilfe von $[Zr(NMe_2)_4]$ ohne Ligand umgesetzt werden. Ebenfalls konnte *o*-Toluidin (**10**) mit Diphenylacetylen ohne Additiv umgesetzt werden. Dies gelang in schlechteren Ausbeuten als *p*-Toluidin (Tabelle 4.6, Eintrag 1 und 21).

Weiterhin wurden drei anders substituierte *tert*-Butylsulfonamide eingesetzt. Dazu wurden das Methansulfonsäure- (**91**), das *p*-Trifluoromethylbenzolsulfonsäure- (**92**) und das *p*-Methoxybenzolsulfonsäureamid (**93**) synthetisiert. Diese wurden anschließend in der Hydroaminierungs/Reduktions-Sequenz von Diphenylacetylen (**65**) und *p*-Toluidin (**9**) eingesetzt.

Tabelle 4.7: Hydroaminierung von **65** mit **9** mit verschiedenen *tert*-Butylsulfonamiden.



Nr.	Sulfonamid	Ausbeute [%][a,b]
1	 **86**	87
2	 **91**	55
3	 **92**	90
4	 **93**	82

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alkin **65** (2.0 mmol), Amin **9** (2.2 mmol), $[Zr(NMe_2)_4]$ (0.1 mmol, 5 mol %), Sulfonamid (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 160 °C, 96 h; 2) $NaBH_3CN$ (4.0 mmol), $ZnCl_2$ (2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Produkten.

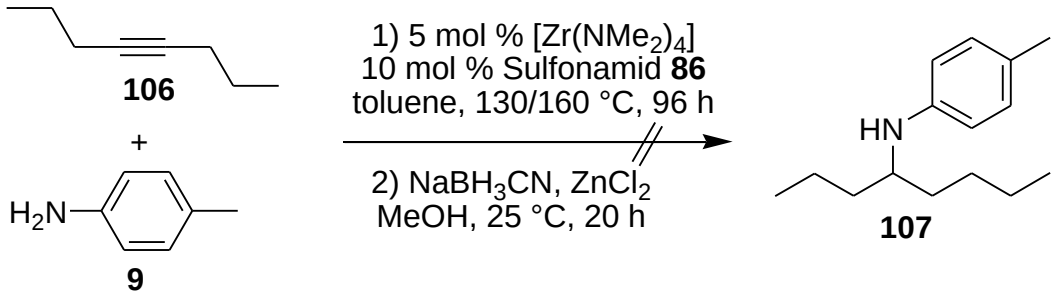
Bei diesen Untersuchungen fiel auf, dass das Methansulfonsäureamid mit 55 % eine deutlich schlechtere Ausbeute lieferte als die drei aromatischen Sulfonamide (Tabelle 4.7, Eintrag 2). Diese gaben sehr hohe Ausbeuten (82-90 %, Tabelle 7, Eintrag 1, 3, 4). Da letztere keine gravierenden Unterschiede bei den Ausbeuten untereinander zeigen, liegt die Vermutung nahe, dass sie sich in ihrer katalytischen Wirkungsweise nicht stark unterscheiden.

Im Vergleich mit den anderen Sulfonamiden (**86**-**90**) zeigte sich, dass die sterischen Einflüsse auf das Katalysatorsystem weit größer sind, als die

elektronischen. So bewirkten die sterisch anspruchsvolleren Sulfonamide (**86**-**89**) stets eine bessere Ausbeute.

Desweiteren wurde versucht ein Dialkylalkin mit einem Amin umzusetzten.

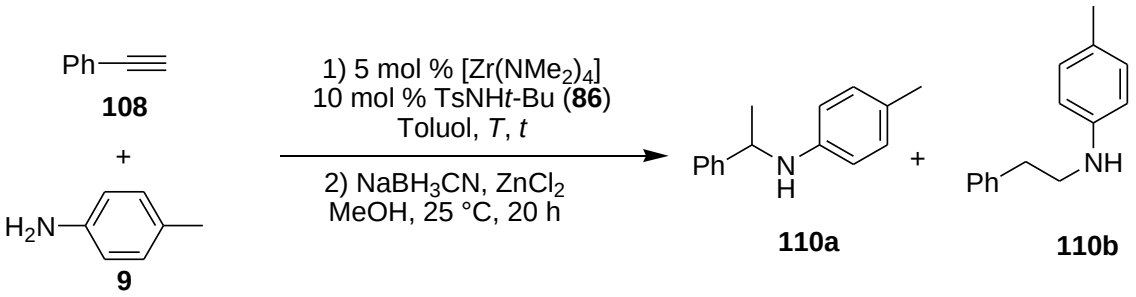
Der Versuch 4-Octin (**106**) mit *p*-Toluidin (**9**) um zusetzten scheiterte, sowohl bei 130 °C als auch bei 160 °C (Schema 4.3). Produkt **107** konnte nicht beobachtet werden.



Schema 4.3: Umsetzung von 4-Octin (**106**) mit *p*-Toluidin (**9**).

Da die Umsetzung von einem dialkyl-substituierten Alkin nicht erfolgreich war, wurde nun als Folge die Aufmerksamkeit auf die terminalen Alkine Phenylacetylen (**108**) und 1-Octin (**109**) gelenkt. Da es bekannt ist, das terminale Alkine unter deutlichen milderen Reaktionstemperaturen reagieren, als interne Alkine wurde die Temperatur gesenkt.[36] Ein Temperatur Screening mit 5 mol % [$Zr(NMe_2)_4$] und 10 mol % Sulfonamid **86** lieferte folgende Ergebnisse.

Tabelle 4.8: Umsetzung von Phenylacetylen (**108**) mit *p*-Toluidin (**9**).



Nr.	Ligand	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute **110a**+**110b** [%][a,b]	Regioselektivität **110a**:**110b**[c]
1	-	50	24	-	-
2	**86**	50	24	-	-
3	-	50	72	< 2	35:65
4	**86**	50	72	<2	33:67
5	-	80	24	16	21:79
6	**86**	80	24	6	64:36
7	-	80	72	13	29:71
8	**86**	80	72	24	23:77
9	-	105	24	41	79:21
10	**86**	105	24	28	75:25
11	-	105	72	42	81:19
12	**86**	105	72	57	24:76

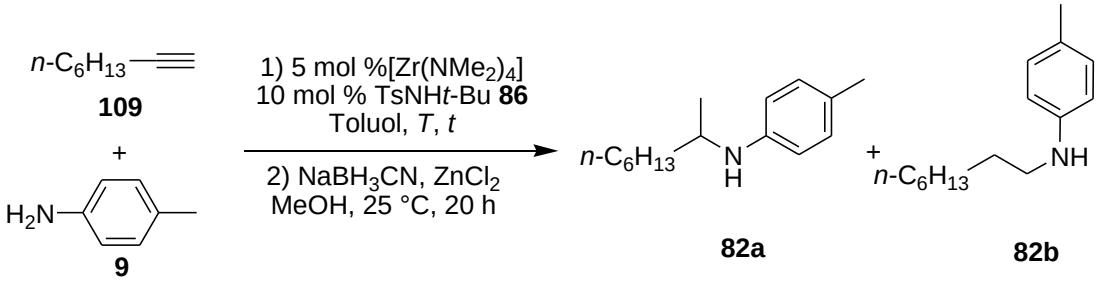
[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alkin **108** (2.0 mmol), Amin **9** (2.2 mmol), $[Zr(NMe_2)_4]$ (0.1 mmol, 5 mol %), Sulfonamid (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 50-105 °C, 96 h; 2) $NaBH_3CN$ (4.0 mmol), $ZnCl_2$ (2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Produkten. [c] GC-Analyse vor Säulenchromatographie.

Die Umsetzung von Phenylacetylen (**108**) und *p*-Toluidin (**9**) lieferte Ausbeuten von bis zu 57 % (Tabelle 4.8, Eintrag 12). Die übrigen Ausbeuten waren schlecht bis mäßig (13-42 %). Die Regioselektivitäten waren teilweise sehr

unterschiedlich. So lag die Selektivität manchmal auf der Seite von Produkt **110a** (**110a**:**110b** = 79:21, Tabelle 4.8, Eintrag 9) und manchmal auf der Seite des Markovnikov Produktes **110b** (**110a**:**110b** = 23:77, Tabelle 4.8, Eintrag 8).

Der reine $[Zr(NMe_2)_4]$ Katalysator war ebenfalls in der Lage terminale Alkine bei niedrigeren Temperaturen ohne Zusatz von Ligand umzusetzten (Tabelle 4.8 und 4.9).

Tabelle 4.9: Umsetzung von 1-Octin (**109**) mit *p*-Toluidin (**9**).



Nr.	Ligand	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute **82a**+**82b** [%][a,b]	Regioselektivität **82a**:**82b**[c]
1	-	50	24	-	-
2	**86**	50	24	-	-
3	-	50	72	1	87:13
4	**86**	50	72	3	69:31
5	-	80	24	14	94:6
6	**86**	80	24	24	47:53
7	-	80	72	38	93:7
8	**86**	80	72	28	54:46
9	-	105	24	45	96:4
10	**86**	105	24	55	51:49

Fortsetzung Tabelle 4.9:

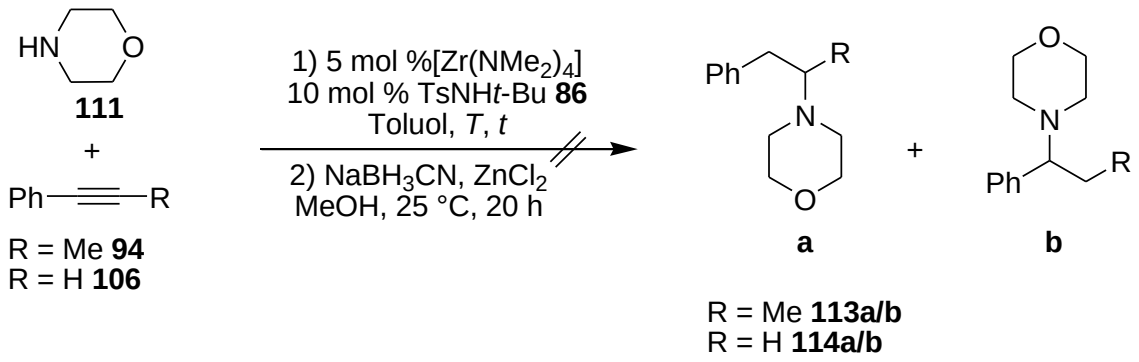
Nr.	Ligand	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute **82a**+**82b** [%][a,b]	Regioselektivität **82a**:**82b**[c]
11	-	105	72	35	95:5
12	**86**	105	72	24	56:44

[a] Reaktionbedingungen: 1) Alkin **109** (2.0 mmol), Amin **9** (2.2 mmol), $[Zr(NMe_2)_4]$ (0.1 mmol, 5 mol %), Sulfonamid **75** (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 50-105 °C, 96 h; 2) $NaBH_3CN$ (4.0 mmol), $ZnCl_2$ (2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Produkten. [c] GC-Analyse vor Säulenchromatographie.

Die Regioselektivitäten sind stark vom Einsatz des Sulfonamides abhängig. So kann zum Beispiel das anti-Markovnikov Produkt **82a** bei 105 °C fast ausschließlich erhalten werden (**82a**:**82b** = 96:4) (Tabelle 4.9, Eintrag 9). Mit Zusatz von Sulfonamid kommt es zu einer drastischen Änderung (**82a**:**82b** = 51:49) (Tabelle 4.9, Eintrag 10). Die Verlängerung der Reaktionszeit hatte keinen Einfluss auf die Regioselektivität.

Die Anwendung von zwei sekundären Aminen wurde nun ebenfalls in der intermolekularen Alkin Hydroaminierung getestet. Dazu wurden 1-Phenylpropin (**94**) bzw. Phenylacetylen (**108**) mit Morpholin (**111**) und *N*-Methylbenzylamin (**112**) umgesetzt. Dies gelang in keiner der genannten Versuche, auch nicht bei Veränderung der Laufzeit. Die Katalysatormenge war wie bei allen anderen Versuchen 5 mol % $[Zr(NMe_2)_4]$ und 10 mol % Sulfonamid **86**.

Tabelle 4.10: Alkin Hydroaminierung mit sekundärem Amin.

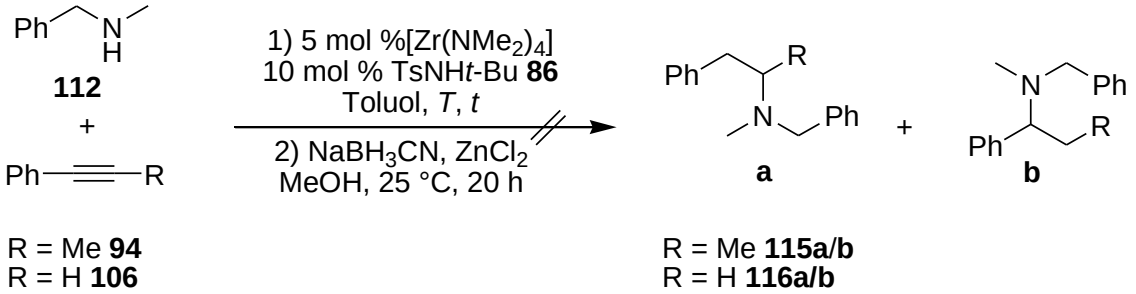


Nr.	R	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute **a**+**b** [%][a]
1	H	105	48	-
2	Me	130	48	-
3	H	105	96	-
4	Me	130	96	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alkin (2.0 mmol), Amin **111** (2.2 mmol), $[Zr(NMe_2)_4]$ (0.1 mmol, 5 mol %), Sulfonamid (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 105 oder 130 °C, 48 oder 96 h; 2) $NaBH_3CN$ (4.0 mmol), $ZnCl_2$ (2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 20 h.

Die Umsetzung mit Morpholin (**111**) führte nicht zum gewünschten Produkt. Die Versuche *N*-Methylbenzylamin (**112**) mit 1-Phenylpropin (**94**) bzw. Phenylacetylen (**108**) umzusetzen, sind in Tabelle 4.11 zusammen gefasst.

Tabelle 4.11 Umsetzung mit *N*-Methylbenzylamin (**112**).



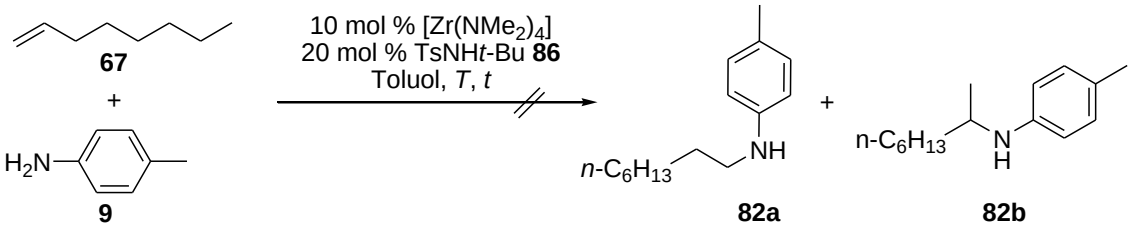
Nr.	R	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute **a**+**b** [%][a]
1	H	105	48	-
2	Me	130	48	-
3	H	105	96	-
4	Me	130	96	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alkin (2.0 mmol), Amin **112** (2.2 mmol), $[Zr(NMe_2)_4]$ (0.1 mmol, 5 mol %), Sulfonamide (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 105 oder 130 °C, 48 oder 96 h; 2) $NaBH_3CN$ (4.0 mmol), $ZnCl_2$ (2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 20 h.

4.2.2 Versuche zur intermolekularen Alken-Hydroaminierung

Die erfolgreiche intermolekulare Alken Hydroaminierung wäre ein bedeutender Schritt in der Katalysatorentwicklung. Dazu wurde die Umsetzung von 1-Octen (**67**) mit *p*-Toluidin (**9**) bei verschiedenen Temperaturen und Laufzeiten getestet (Tabelle 4.12). Es wurde auch mit mehr Katalysatormenge gearbeitet als bei der intermolekularen Alkin Hydroaminierung.

Tabelle 4.12: Umsetzung von 1-Octen (**67**) mit *p*-Toluidin (**9**).

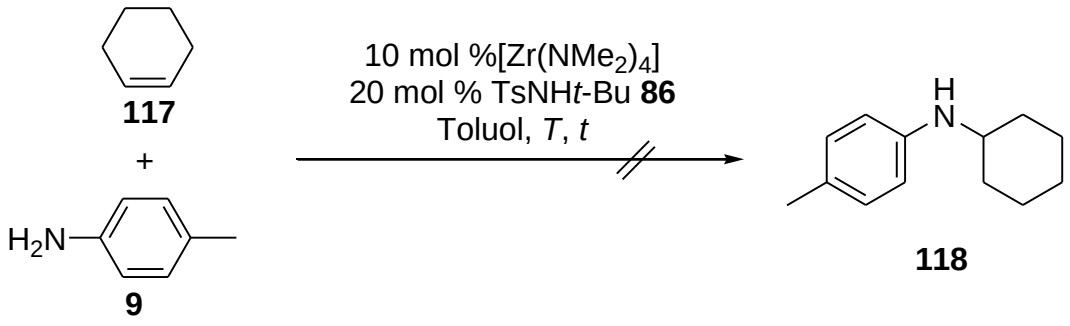


Nr.	Ligand	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute **82a**+**82b** [%][a]
1	-	105	24	-
2	-	105	96	-
3	**86**	105	96	-
4	-	130	96	-
5	**86**	130	96	-
6	-	160	96	-
7	**86**	160	96	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) 1-Octen (**67**) (2.0 mmol), Amin **9** (2.2 mmol), $[Zr(NMe_2)_4]$ (0.1 mmol, 5 mol %), Sulfonamid **86** (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 105/130/160 °C, 24 oder 96 h.

Da diese Versuche erfolglos waren, wurde nun versucht Cyclohexen (**117**) mit *p*-Toluidin (**9**) umzusetzen (Tabelle 4.13). Dabei wurde direkt bei höheren Temperaturen und längerer Laufzeit gearbeitet.

Tabelle 4.13: Umsetzung von Cyclohexen (**117**) und *p*-Toluidin (**9**).



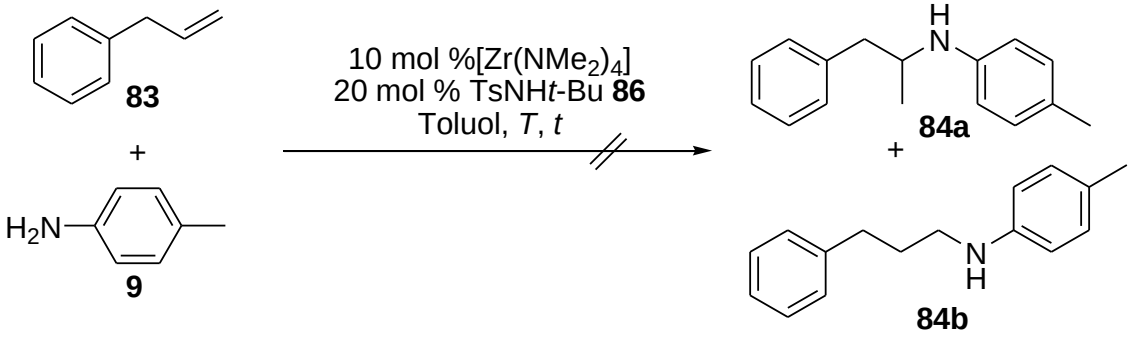
Nr.	Ligand	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute **118** [%][a]
1	-	130	96	-
2	**86**	130	96	-
3	-	160	96	-
4	**86**	160	96	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Cyclohexen (**117**) (2.0 mmol), Amin **9** (2.2 mmol), $[Zr(NMe_2)_4]$ (0.1 mmol, 5 mol %), Sulfonamid **86** (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 130 oder 160 °C, 96 h.

Auch Produkt **118** konnte unter diesen Reaktionsbedingungen nicht erhalten werden.

Ebenfalls wurde das etwas reaktivere Allylbenzol (**83**) versucht, mit *p*-Toluidin (**9**) umzusetzen. Auch hier kam es leider nicht zur gewünschten Produktbildung von **84a**/**b**. Es wurde teilweise eine Isomerisierung der Doppelbindung beobachtet.

Tabelle 4.14: Umsetzung von Allylbenzol (**83**) mit *p*-Toluidin (**9**).



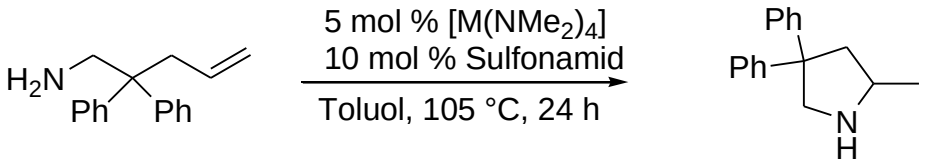
Nr.	Ligand	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute **a**+**b** [%][a]
1	-	130	96	-
2	**86**	130	96	-
3	-	160	96	-
4	**86**	160	96	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Allylbenzol **83** (2.0 mmol), Amin **9** (2.2 mmol), $[Zr(NMe_2)_4]$ (0.1 mmol, 5 mol %), Sulfonamid **86** (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 130 oder 160 °C, 96 h.

4.2.3 Versuche zur intramolekularen Alken-Hydroaminierung

Nun wurde das Verhalten der Sulfonamide auf die intramolekulare Hydroaminierung von 1-Aminoalkenen getestet. Dazu wurden die Startmaterialien, wie im Kapitel 3.3.1 beschrieben, synthetisiert. Da es sich bei $[Zr(NMe_2)_4]$ um einen äußerst aktiven Katalysator bei dieser Reaktion handelt, wurde auch $[Ti(NMe_2)_4]$ auf seine katalytische Aktivität mit den Sulfonamiden als Additive getestet. Dazu wurde zunächst das nicht flüchtige Diphenyl substituierte 1-Aminoalken (**45**) getestet. Dazu wurde der Präkatalysator mit dem Sulfonamid erneut für 2 Stunden in Toluol gerührt. Anschließend wurde das 1-Aminoalken (**45**) zugegeben.

Tabelle 4.15: Versuche zur intramolekularen Hydroaminierung.



45 **60**

Nr.	M	Sulfonamid	Ausbeute **60** [%][a,b]
1	Ti	-	84
2	Zr	-	96

Fortsetzung Tabelle 4.15:

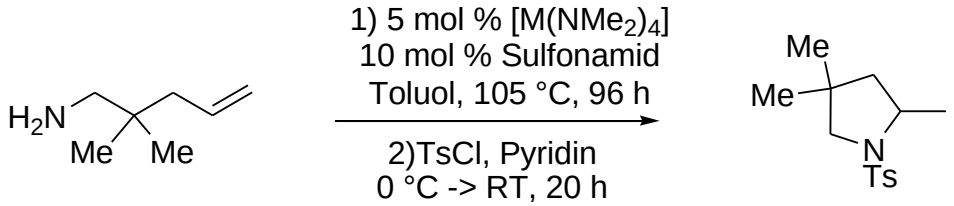
Nr.	M	Sulfonamid	Ausbeute [%][a,b]
3	Ti	**86**	< 3[c]
4	Zr	**86**	< 3[c]
5	Ti	**87**	< 3[c]
6	Zr	**87**	< 3[c]

[a] Reaktionsbedingungen: 1-Aminoalken **45** (2.0 mmol), $[Zr(NMe_2)_4]$ (0.1 mmol, 5 mol %), Sulfonamid (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 105 °C, 24 h. [b] Ausbeuten von isolierten Verbindungen. [c] GC-Analyse.

Während die beiden Präkatalysatoren sehr gute Ausbeuten erzielten (84-99 %, Tabelle 4.15, Eintrag 1 und 2), wurde mit Zugabe der Sulfonamid-Liganden (**86** und **87**) kaum Produktbildung beobachtet. Mit Hilfe von GC-Untersuchungen konnte man minimale Produktbildung erkennen. Diese waren so gering, dass das Produkt **60** nicht isoliert wurde (Tabelle 4.15, Eintrag 3-6).

Auch das Dimethyl-substituierte 1-Aminoalken **46** wurde getestet. Auch hier kam es zu einem Ausbeuteeinbruch bei der Verwendung von $[Zr(NMe_2)_4]$ mit Ligand. Wegen dem geringen Siedepunkt des 1-Aminoalkens **46**, wurde nach der eigentlichen Hydroaminierung direkt eine Schützung mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid angeschlossen. Da auch schon die Präkatalysatoren keine guten Ausbeuten bei 105 °C (Ti = 2 %, Zr = 12 %, siehe Kapitel 3, Tabelle 3.11) zeigten, wurde die Reaktionszeit auf 96 Stunden erhöht.

Tabelle 4.16: Versuche zur intramolekularen Hydroaminierung.



46 **61**

Nr.	M	Ligand	Ausbeute **61** [%][a,b]
1	Ti	-	32
2	Zr	-	60
3	Ti	**86**	-[c]
4	Zr	**86**	-[c]
5	Ti	**87**	-[c]
6	Zr	**87**	-[c]

[a] Reaktionsbedingungen: 1) 1-Aminoalken **46** (2.0 mmol), $[Zr(NMe_2)_4]$ (0.1 mmol, 5 mol %), Sulfonamid (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 105 °C, 96 h; 2) Tosylchlorid (4.0 mmol), Pyridin (15 mL), 0 °C - 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Verbindungen. [c] GC-Analyse.

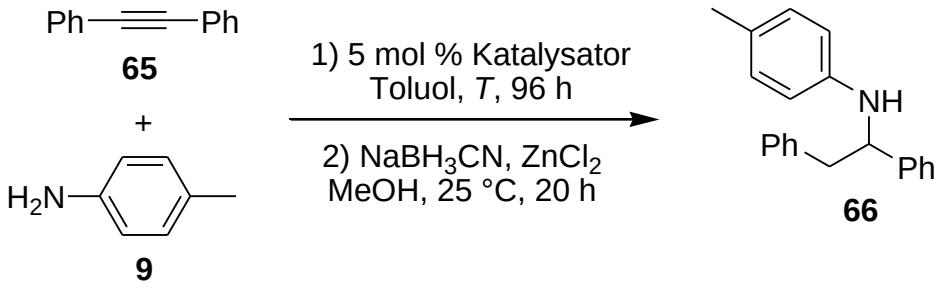
Allerdings kam es nicht zu der gewünschten Ausbeutenerhöhung. Es wurde nach 96 Stunden Laufzeit und einer Reaktionstemperatur von 105 °C keine Produktbildung beobachtet.

4.2.4 Versuche mit Niob- und Tantal-Komplexen

In der Entwicklung der Hydroaminierungsreaktion spielten auch Tantal-Katalysatoren eine Rolle.[37] Ihr Anwendungsspektrum ist allerdings noch nicht soweit erforscht, wie dass der strukturell ähnlichen Titan- und Zirkonium-Komplexe. Auch der struktruell analoge Niob-Komplex wurde für die Hydroaminierung von Alkinen untersucht.

Die einfache Verwendung von Sulfonamiden als Liganden führte bei der Verwendung eines Zirkonium-basierten Katalysators zu einer deutlichen Ausbeutesteigerung. Die Anwendung dieses System wurde nun auf die Niob- und Tantal-Amido-Komplexe ausgedehnt. Ebenfalls wurde [Ti(NMe$_2$)$_4$] zum Vergleich eingesetzt. Es wurde Diphenylacetylen (**65**) mit *p*-Toluidin (**9**) umgesetzt. Dazu wurden erst Versuche ohne Ligand durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der Ti-Katalysator, wie in der Literatur beschrieben, am reaktivsten ist.[38]

Tabelle 4.17: Hydroaminierung von Diphenylacetylen (**65**) und *p*-Toluidin (**9**).



Nr.	Katalysator	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute **66** [%][a,b]
1	[Ti(NMe$_2$)$_4$]	105	24	90
2	[Zr(NMe$_2$)$_4$]	105	24	<1
3	[Zr(NMe$_2$)$_4$]	160	96	46
4	[Ta(NMe$_2$)$_5$]	105	24	6
5	[Ta(NMe$_2$)$_5$]	160	96	83

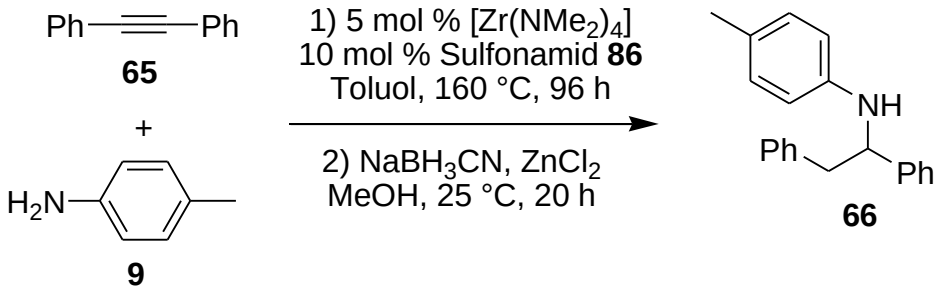
Fortsetzung Tabelle 4.17:

Nr.	Katalysator	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute **66** [%][a,b]
6	$[Nb(NMe_2)_5]$	105	24	<1
7	$[Nb(NMe_2)_5]$	160	96	4

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alkin **65** (2.0 mmol), Amin **9** (2.2 mmol), Katalysator (0.1 mmol, 5 mol %), Toluol (2 mL), 105 oder 160 °C, 24 oder 96 h; 2) $NaBH_3CN$ (4.0 mmol), $ZnCl_2$ (2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Produkten.

Der Niob-Komplex stellte sich als der schlechteste in der Reihe heraus (Tabelle 4.17, Eintrag 6 und 7). Durch Zusatz von 10 mol % Sulfonamid **86** konnten die Ausbeuten zum Teil gesteigert werden (Tabelle 4.18).

Tabelle 4.18: Versuche zur intermolekularen Alkin Hydroaminierung.



Nr.	Katalysator	Ausbeute **66** [%][a,b]
1	$[Zr(NMe_2)_4]$	87
2	$[Ta(NMe_2)_5]$	4
3	$[Nb(NMe_2)_5]$	35

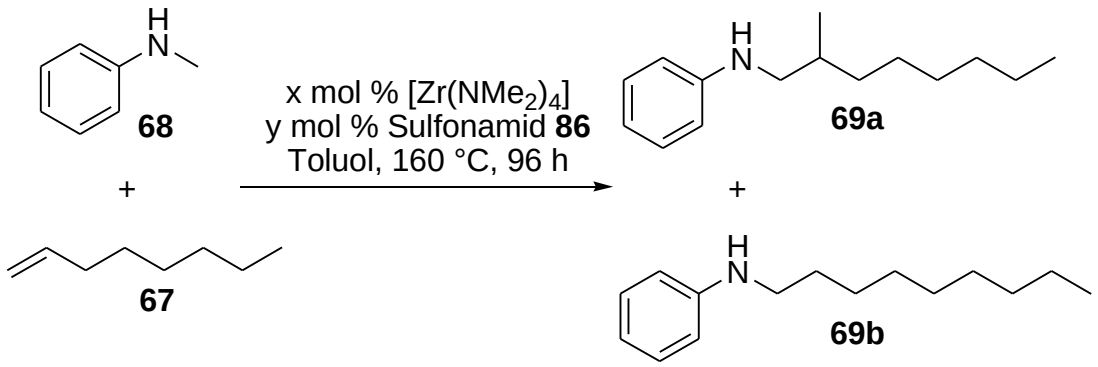
[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alkin **65** (2.0 mmol), Amin **9** (2.2 mmol), Katalysator (0.1 mmol, 5 mol %), Sulfonamid **86** (0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (2 mL), 160 °C, 96 h; 2) $NaBH_3CN$ (4.0 mmol), $ZnCl_2$ (2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Produkten.

Im Falle des Niob-Katalysators konnte die Ausbeute von 4 % ohne Verwendung eines Sulfonamides als Ligand auf 35 % bei Verwendung von Sulfonamid **86** gesteigert werden (Tabelle 4.17, Eintrag 7; Tabelle 18, Eintrag 3). Bei dem Tantal-Komplexes wurde die Ausbeute verschlechtert von 83 % auf 4 % (Tabelle 4.17, Eintrag 5; Tabelle 4.18, Eintrag 2).

4.2.5 Anwendung in der Hydroaminoalkylierung

Die Hydroaminoalkylierung stellt im Gegensatz zur Hydroaminierung eine C─C-Knüpfung dar. Auch hier wurde zunächst der Zr-Katalysator ohne Additive getestet. Dabei wurde zunächst *N*-Methylanilin (**68**) als Amin und 1-Octen (**67**) als Alken eingesetzt. Im Arbeitskreis Doye wurden in den letzten Jahren viele Untersuchungen zur Hydroaminoalkylierung durchgeführt. Die Versuche orientierten sich an diese Bedingungen. Dazu wurde das Amin in einem 2:3 Verhältnis zum Alken eingesetzt.

Tabelle 4.19: Hydroaminoalkylierung zwischen *N*-Methylanilin (**68**) und 1-Octen (**67**).



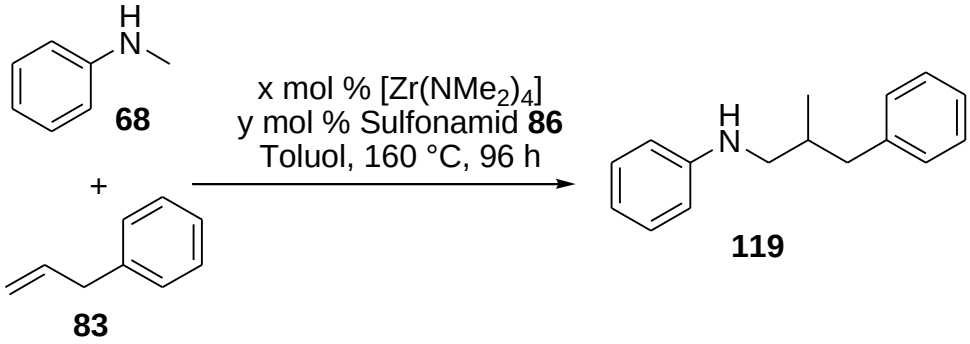
Nr.	x	y	Ausbeute **69a**+**69b** [%][a,b]	Regioselektivität **69a**:**69b**[c]
1	5	-	-	-
2	10	-	-	-
3	5	10	-	-
4	10	20	33	> 99 **69a**

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alken **67** (3.0 mmol), Amin **68** (2.0 mmol), $[Zr(NMe_2)_4]$ (0.1 mmol, 5 mol %; 0.2 mmol, 10 mol %), Sulfonamid **86** (0.2 mmol, 10 mol %; 0.4 mmol, 20 mol %), Toluol (2 mL), 160 °C, 96 h; [b] Ausbeuten von isolierten Produkten. [c] GC-Analyse vor Säulenchromatographie.

In einem ersten Versuch wurde mit 5 mol % Zirkonium Katalysator und 10 mol % Sulfonamid **86** gearbeitet, dabei kam es zu keiner Reaktion, erst bei einer Erhöhung auf 10 mol % $[Zr(NMe_2)_4]$ und 20 mol % Ligand kam es zur Produktbildung.

Auch die Umsetzung von Allylbenzol (**83**) mit *N*-Methylanilin (**68**) lief mit der Katalysatorbeladung von 5 mol % Katalysator und 10 mol % Sulfonamid **86** nicht ab. Nach der Erhöhung der Katalysatormenge auf 10 mol % und der Menge des Liganden auf 20 mol % konnte nur das verzweigte Produkt isoliert werden. Die GC-Analyse lieferte auch nur das verzweigte Produkt. Das lineare Produkt konnte nicht beobachtet werden.

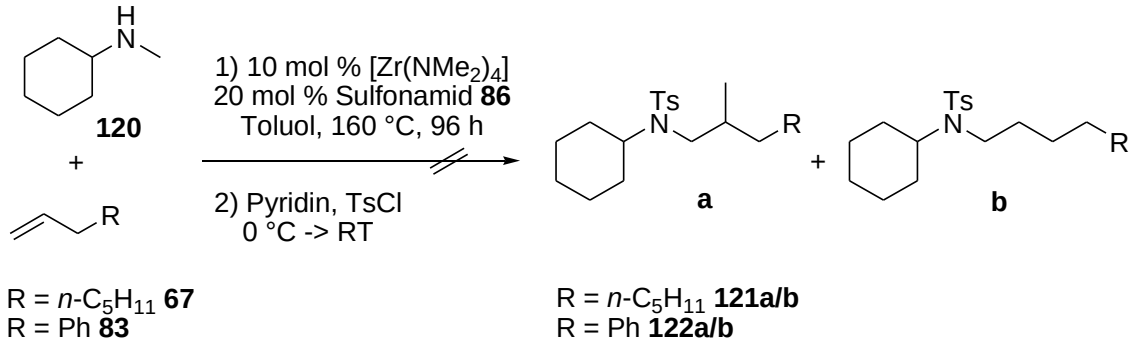
Tabelle 4.20: Umsetzung von *N*-Methylanilin (**68**) mit Allylbenzol (**83**).



Nr.	x	y	Ausbeute **119** [%][a,b]
1	5	-	-
2	10	-	-
3	5	10	-
4	10	20	65

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alken **83** (3.0 mmol), Amin **68** (2.0 mmol), [$Zr(NMe_2)_4$] (0.1 mmol, 5 mol %; 0.2 mmol, 10 mol %), Sulfonamid **86** (0.2 mmol, 10 mol %; 0.4 mmol, 20 mol %), Toluol (2 mL), 160 °C, 96 h; [b] Ausbeuten von isolierten Produkten.

Im Folgenden wurde nun auch versucht *N*-Methylcyclohexylamin (**120**) umzusetzen. Nach einer anschließenden Schützung mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid konnte nur das geschützte Edukt isoliert werden. Als Alken wurden sowohl 1-Octen (**67**) als auch Allylbenzol (**83**) eingesetzt.



R = *n*-C_5H_{11} **67**
R = Ph **83**

R = *n*-C_5H_{11} **121a/b**
R = Ph **122a/b**

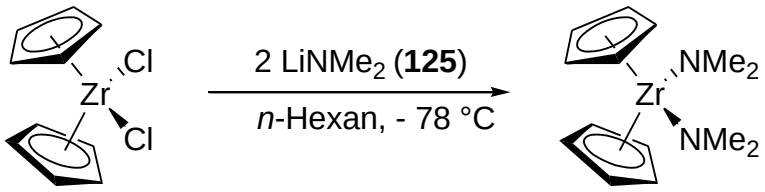
Schema 4.4: Umsetzung von *N*-Methylcyclohexylamin (**118**) mit **67** und **83**.

Dabei wurde direkt mit den optimierten Reaktionsbedingungen von 10 mol % [$Zr(NMe_2)_4$] und 20 mol % Sulfonamid **86** gearbeitet. Die Reaktionen liefen 96 Stunden bei 160 °C ab.

5. Synthese und Verwendung von [$Cp_2Zr(NMe_2)_2$]

5.1 Synthese des Zirkonium Katalysators K10

Der Zirkonium-Komplex **K10** wurde durch eine Metathese Reaktion zwischen Zirkonocendichlorid (**124**) und Lithiumdimethlyamid (**125**) synthetisiert (Schema 5.1).[39]



124 **K10**

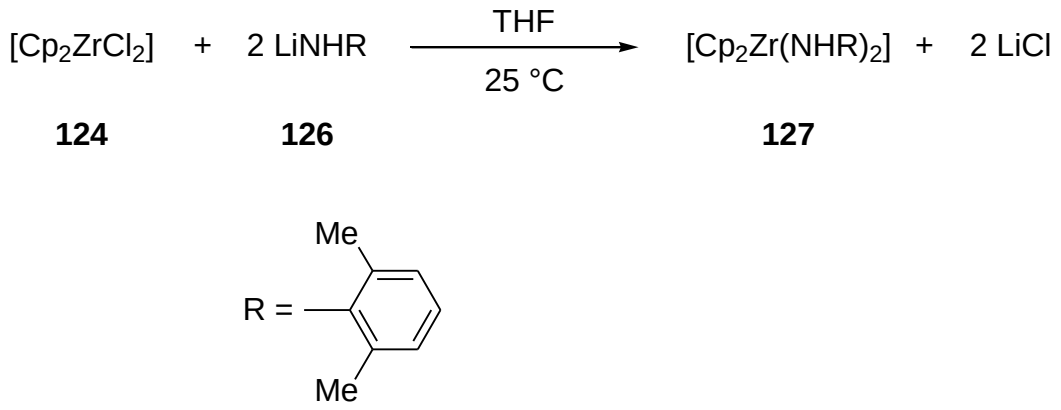
Schema 5.1: Synthese des Zirkonium-Komplexes [$Cp_2Zr(NMe_2)_2$] (**K10**).

Dazu wurden der Präkatalystor **124** und Lithiumdimethylamid (**125**) bei -78 °C in *n*-Hexan langsam gemischt. Die leicht gelbe Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 Stunden gekocht. Nachdem die Lösung abgekühlt war, wurde diese filtriert und im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde das Rohprodukt sublimiert. Das kanarienvogel-gelbe Produkt wurde in guten Ausbeuten (35 bzw. 38 %) erhalten. Zur einfacheren Handhabung wurde das Rohprodukt in zwei Teilen sublimiert.

5.2 Anwendung in der Hydroaminierung

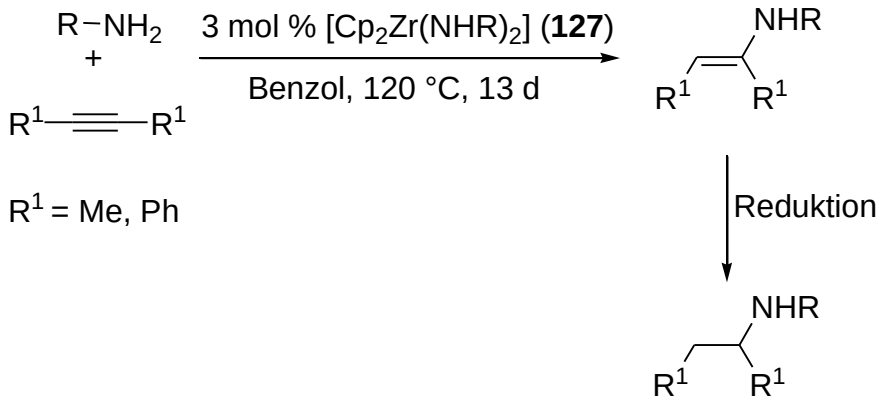
5.2.1 Versuche zur intermolekularen Alkin-Hydroaminierung

Der Zirkonium-Komplex **127** wurde 1992 von der Arbeitsgruppe von Bergman als Katalysator für die intermolekulare Alkin-Hydroaminierung verwendet.[17] Dabei wurde festgestellt, dass dieser neuer Zirkonium-Katalysator (**127**) Hydroaminierungsreaktionen nur mit dem sterisch äußerst anspruchsvollen 2,6-Dimethylanilin (**126**) ermöglicht. Die Arbeitsgruppe synthetisierte zunächst aus dem Komplex **124** und dem lithiierten Amin **126** einen Komplex **127** (Schema 5.2).



Schema 5.2: Synthese des Komplexes (**127**) nach Bergman et al..

Dieser Komplex **127** wurde zur Umsetzung mit dem gewünschten Alkin eingesetzt, um das Enamin bzw. sekundäre Amin zu erhalten (Schema 5.3).

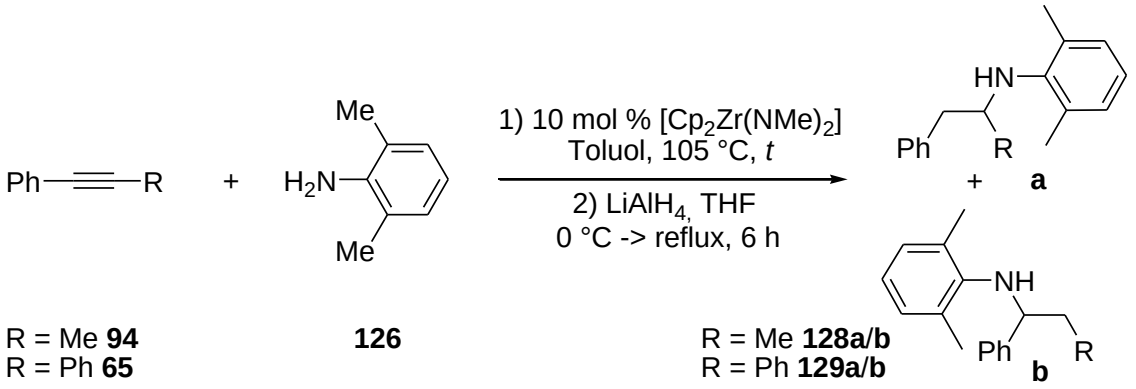


Schema 5.3: Alkin-Hydroaminierung nach Bergman et al..

Die lange Reaktionszeit von 13 Tagen ist ein gravierender Nachteil. Allerdings ist der Gruppe um Bergman gelungen, das gewünschte Enamin in bestimmten Fällen zu kristallisieren.

Die Reaktion zwischen Diphenylacetylen (**65**) bzw. Phenylpropin (**94**) und dem sterisch gehinderten 2,6-Dimethylanilin (**126**) wurde durchgeführt (Tabelle 5.1). Dabei wurde der Katalysator **K10** direkt verwendet. Da nicht das gebildete Enamin, sondern direkt das sekundäre Amin synthetisiert werden sollte, wurde das Enamin unter drastischen Bedingungen reduziert. Dazu wurde das Enamin mit $LiAlH_4$ in THF versetzt und 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Umsetzung mit 2,6-Dimethylanilin (**126**).



Nr.	R	*t* [h]	Ausbeute **a**+**b** [%][a,b]	Selektivität **a**:**b**[c]
1	Ph	48	< 1[c]	-
2	Ph	96	< 2 [c]	-
3	Me	48	14	65:35
4	Me	96	< 2 [c]	-

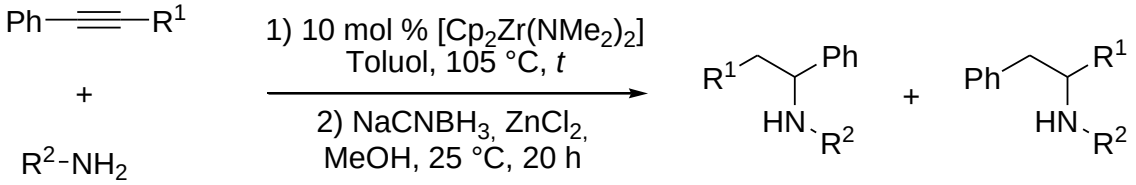
[a] Reaktionsbedingungen: 1) Amin **126** (2.2 mmol), Alkin (2.0 mmol), 10 mol % $[Cp_2Zr(NMe_2)_2]$, Toluol, 105 °C, 48 oder 96 h; 2) $LiAlH_4$ (3.6 mmol), THF, 0 °C -> RT, 6 h reflux. [b] Ausbeuten von isolierten Verbindungen. [c] GC-Analyse aus Rohprodukt nach Reduktion.

Es wurde ein erstaunliches Ergebnis festgestellt. Die Umsetzung mit dem Diphenylactetylen (**65**) verlief bei 105 °C und 48 Stunden so gut wie nicht ab. Die längere Laufzeit konnte das gewünschte Produkt nicht liefern. Im Gegensatz dazu standen die Versuche mit 1-Phenylpropin. Dabei konnte bei

einer kürzeren Laufzeit von 48 Stunden das Produkt in 14 % isolierter Ausbeute erhalten werden. Die längere Laufzeit brachte keine Erhöhung der Ausbeute mit sich, sondern das gebildete Produkt konnte lediglich per GC-Analyse beobachtet werden (Tabelle 5.1, Eintrag 4).

Nun wurde nach dieser erfolgreichen Hydroaminierung das sterisch weit weniger gehinderte *o*-Toluidin umgesetzt. Gleichzeitig wurde auch das wenig gehinderte *p*-Toluidin umgesetzt. Auch ein Temperaturscreening brachte keine vernünftigen Ausbeuten. Es wurde Produktbildung im GC beobachtet. Die Reduktion verlief unter den klassischen Reduktionsbedingungen mit Hilfe von $NaCNBH_3$, $ZnCl_2$ in Methanol.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der intermolekularen Alkin-Hydroaminierung.



R^1 = Me **94**
R^1 = Ph **65**
R^2 = *o*-Tol **10**
R^2 = *p*-Tol **9**

66, 100, 95, 105

Nr.	R^1	R^2	*t* [h]	Produkt	Ausbeute [%][a,b]
1	Ph	*o*-Toluidin	48	**105**	1
2	Ph	*o*-Toluidin	96	**105**	3
3	Ph	*p*-Toluidin	24	**66**	< 1
4	Ph	*p*-Toluidin	48	**66**	< 1
5	Ph	*p*-Toluidin	72	**66**	< 1
6	Ph	*p*-Toluidin	96	**66**	1.5
7	Me	*o*-Toluidin	48	**100**	-

Fortsetzung Tabelle 5.2:

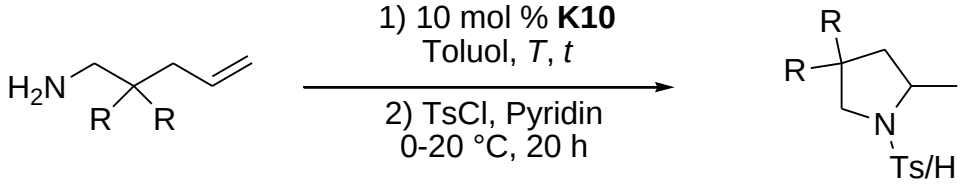
Nr.	R^1	R^2	*t* [h]	Produkt	Ausbeute [%][a,b]
8	Me	*o*-Toluidin	96	**100**	< 2
9	Me	*p*-Toluidin	24	**95**	-
10	Me	*p*-Toluidin	96	**95**	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Amin (2.2 mmol), Alkin (2.0 mmol), 10 mol % $[Cp_2Zr(NMe_2)_2]$, Toluol, 105 °C, 48 oder 96 h; 2) $LiAlH_4$ (3.6 mmol), THF, 0 °C -> RT, 6 h reflux. [b] GC-Analyse.

5.2.2 Versuche zur intramolekularen Alken-Hydroaminierung

Weiterhin wurden mit dem Zirkonium-Komplex **K10** auch Alken-Hydroaminierungsreaktionen durchgeführt. Dabei wurden verschieden substituierte 1-Aminoalkene bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten untersucht (Tabelle 5.3). Die 1-Aminoalkene wurden wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben synthetisiert.

Tabelle 5.3: Ergebnisse der intramolekularen Hydroaminierung.



R = Me **46**
R = Ph **45**
R = Bn **52**

R = Me **61**
R = Ph **60**
R = Bn **64**

Nr.	R	*T* [°C]	*t* [h]	Produkt	Ausbeute [%][a,b,c]
1	Ph	105	24	**60**	-
2	Ph	130	96	**60**	4
3	Ph	160	96	**60**	< 3
4	Bn	130	96	**64**	5
5	Bn	160	96	**64**	48
6	Me	105	24	**61**	< 3
7	Me	105	96	**61**	< 3

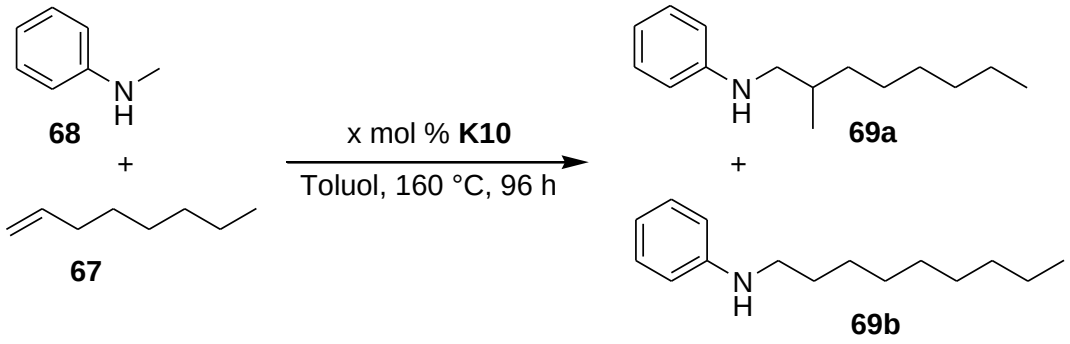
[a] Reaktionsbedingungen: 1-Aminoalken (2.0 mmol), $[Cp_2Zr(NMe_2)_2]$ (**K10**, 0.2 mmol), Toluol, 105, 130 oder 160 °C, 24 oder 96 h. [b] GC-Analyse vor Säulenchromatographie. [c] Ausbeute von isolierten Verbindungen.

Die Umsetzung vom 1-Aminoalken **45** war bei 105 °C und 24 Stunden nicht erfolgreich (Tabelle 5.3, Eintrag 1). Nach einer Erhöhung der

Reaktionstemperatur auf 130 °C und einer längeren Reaktionslaufzeit von 96 Stunden konnte das gewünschte Produkt in schlechten Ausbeuten erhalten werden (Tabelle 5.3, Eintrag 2). Bei 160 °C konnte lediglich Produktbildung per GC-Analyse beobachtet werden. Das 1-Aminoalken **52** konnte bei 130 °C und 160 °C erfolgreich umgesetzt werden (Tabelle 5.3, Eintrag 4 und 5). Bei Verwendung des flüchtigen Dimethyl-substituierten 1-Aminoalkens **46** wurde anschließend eine Schützung mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid durchgeführt. Das gewünschte Produkt konnte nur in Spuren mit Hilfe der GC-Analyse beobachtet werden.

5.3 Versuche zur Hydroaminoalkylierung von Alkenen

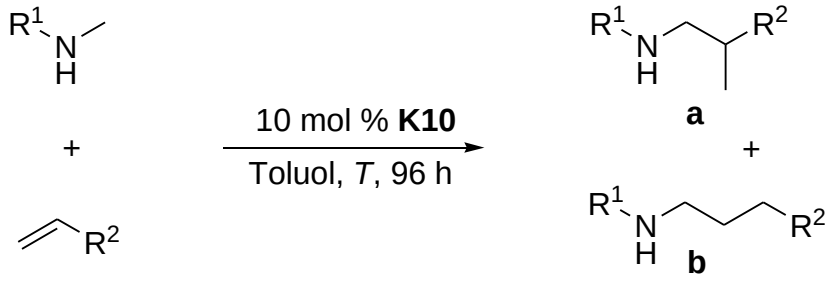
Es zeigte sich, dass der Zirkonium-Komplex [$CpZr(NMe_2)_2$] in der Lage ist *N*-Methylanilin (**68**) mit 1-Octen (**67**) umzusetzen. Die hohe Laufzeit von 96 Stunden, wie auch die notwendigen hohen Temperaturen sind ein großer Nachteil. Die Arbeitsgruppe von Hartwig et al. hat im Jahre 2007 gezeigt, dass die prinzipielle Anwendung dieses Komplexes als Katalysator schlecht ist. Bei 160 °C konnte die Arbeitsgruppe von Prof. Hartwig die Umsetzung von *N*-Methylanilin (**68**) mit 1-Octen (**67**) bei 24 Stunden 3 % Ausbeute im GC beobachten.[20a] In den folgenden Versuchen wurde die Reaktionszeit verlängert auf 96 Stunden. Ebenfalls wurde die Katalysatormenge von 4 mol % (bei Hartwig) auf 10 mol % gesteigert. Durch eine weitere Erhöhung der Katalysatormenge auf 20 % konnte *N*-Methylanilin (**68**) mit 1-Octen (**67**) zu 67 % Ausbeute umgesetzt werden (Schema 5.4) (Tabelle 5.4, Eintrag 8).



Schema 5.4: Hydroaminoalkylierung von *N*-Methylanilin (**68**) und 1-Octen (**67**).

Die Regioselektivität lag bei allen Versuchen immer deutlich auf der Seite des verzweigten Produktes. Der Einsatz von weiteren Edukten konnte leider keine gravierende Verbesserung zeigen. Lediglich die Reaktion von *N*-Methylanilin (**68**) mit Allylbenzol (**83**) war ebenfalls erfolgreich. Auch bei diesem Beispiel wurde die Katalysatormenge erhöht und es kam zu einer deutlichen Steigerung der Ausbeute von 9 % auf 20 % (Tabelle 5.4 Eintrag 2, 9). Weiter konnte 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin (**130**) (Tabelle 5.1, Eintrag 6 und 7) weder mit 1-Octen (**67**), noch mit Allylbenzol (**83**) umgesetzt werden. Auch der Versuch *N*-Methylanilin (**68**) mit Styrol (**131**) zur Reaktion zu bringen, scheiterte. Auf Grund der Neigung von Styrol zur Polymerisation musste die Temperatur auf 105 °C abgesenkt werden (Tabelle 5.4, Eintrag 3).

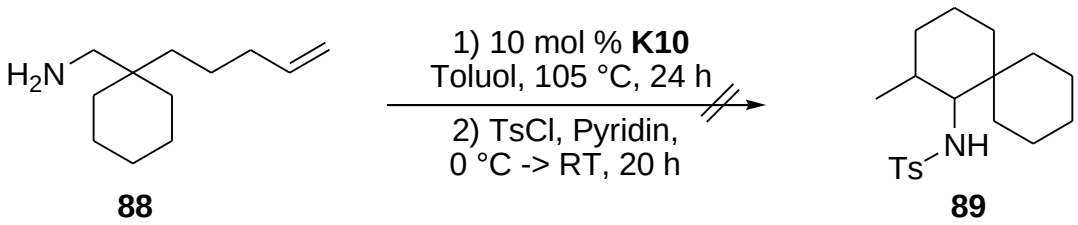
Tabelle 5.4: Ergebnisse der Hydroaminoalkylierung.



Nr.	R^1	Alken	*T* [°C]	Produkt	Ausbeute **a**+**b** [%][a]	Selektivität **a**:**b**[b]
1	Ph	1-Octen	160	**69**	27	76:24
2	Ph	Allylbenzol	160	**119**	9	97:3
3	Ph	Styrol	105	**123**	-[c]	-
4	Cy	1-Octen	160	**121**	-	-
5	Cy	Allylbenzol	160	**122**	-	-
6	1,2,3,4-Tetra-hydrochinolin	1-Octen	160	**124**	-	-
7	1,2,3,4-Tetra-hydrochinolin	Allylbenzol	160	**125**	-	-
8	Ph	1-Octen	160	**69**	67[d]	71:29
9	Ph	Allylbenzol	160	**119**	20[d]	96:4

[a] Reaktionsbedingungen: Amin (2.0 mmol, Alken (3.0 mmol), $[Cp_2Zr(NMe_2)_2]$ (10 mol %), Toluol, 160 °C, 96 h. [b] GC-Analyse vor Säulenchromatograhie. [c] Hydroaminoalkylierung bei 105 °C. [d] 20 mol % Katalysator.

Auch in der intramolekularen Hydroaminoalkylierung wurde der Zirkonium-Katalysator **K10** eingesetzt (Schema 5.5).



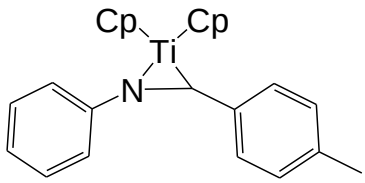
Schema 5.5: Intramolekulare Hydroaminoalkylierung.

Es konnten unter den gewählten Bedingungen keine Produktbildung beobachtet werden (GC). Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 96 Stunden und eine gleichzeitige Erhöhung der Temperatur auf 140 °C lieferte nur das geschützte Edukt.

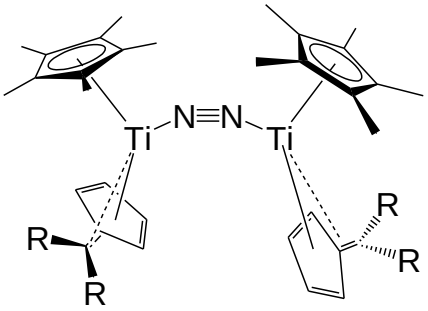
6. Metall Komplexe des Arbeitskreis Beckhaus & diverse Additive

6.1 Metall Komplexe des Arbeitskreis Beckhaus

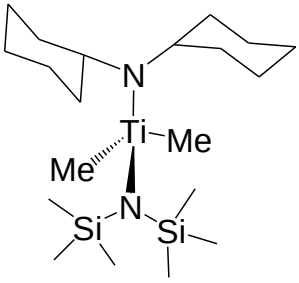
In Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Beckhaus wurden einige Metall-Komplexe für die Hydroaminierung und die Hydroaminoalkylierung getestet.[40] Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Komplexe (Schema 6.1) in der intramolekularen Alken- und in der intermolekularen Alkin-Hydroaminierung getestet. In der Hydroaminoalkylierung wurde nur Komplex **I** getestet. Alle weiteren Komplexe wurden bzw. werden noch im Arbeitskreis Doye bearbeitet.



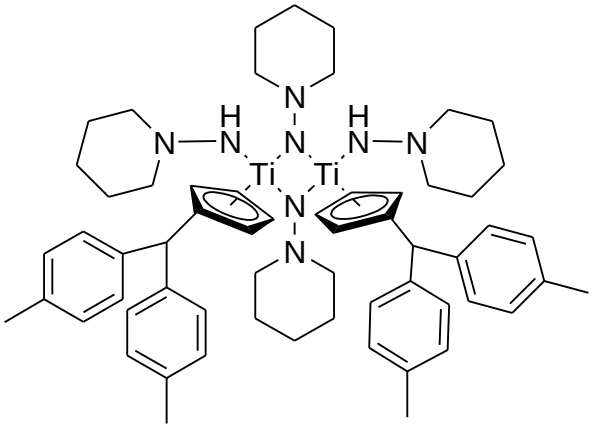
I



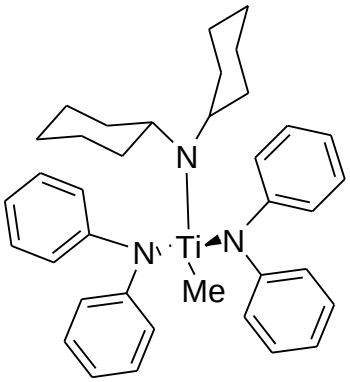
R = *p*-Tol **II**



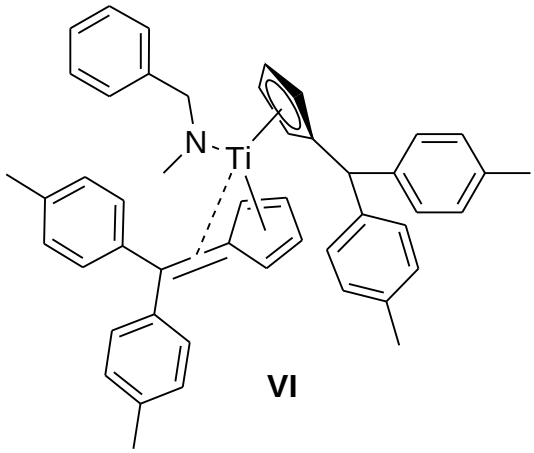
III



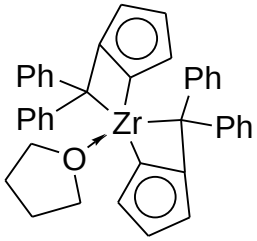
IV



V



VI



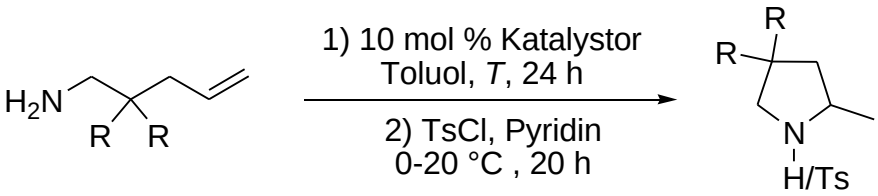
VII

Schema 6.1: Metall Komplexe des Arbeitskreis Beckhaus.

6.1.1 Versuche zur intramolekularen Alken-Hydroaminierung

Die verschiedenen Metall-Komplexe wurden auf die Umsetzung der 1-Aminoalkene **45** und **46** getestet (Tabelle 6.1). Die 1-Aminoalkene wurden, wie in Kapitel 3, Abschnitt 3.3.1 beschrieben, synthetisiert. **46** wurde im Anschluss an die Hydroaminierung mit Hilfe von *p*-Toluolsulfonsäurechlorid geschützt.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der intramolekularen Alken-Hydroaminierung.



R = Ph **45**
R = Me **46**

R = Ph **60**
R = Me **61**

Nr.	R	Katalysator	*T* [°C]	Ausbeute [%][a,b]
1	Ph	**I**	105	78
2	Me	**I**	105	14[c]
3	Ph	**II**	105	-

Fortsetzung Tabelle 6.1:

Nr.	R	Katalysator	*T* [°C]	Ausbeute [%][a,b]
4	Ph	**III**	60	53
5	Ph	**III**	80	49
6	Ph	**III**	105	62
7	Ph	**IV**	105	-[e]
8	Ph	**V**	60	32
9	Ph	**V**	80	50
10	Ph	**V**	105	59
11	Ph	**VI**	105	79
12	Ph	**VII**	105	-[e]
13	Me	**VII**	105	-[e]

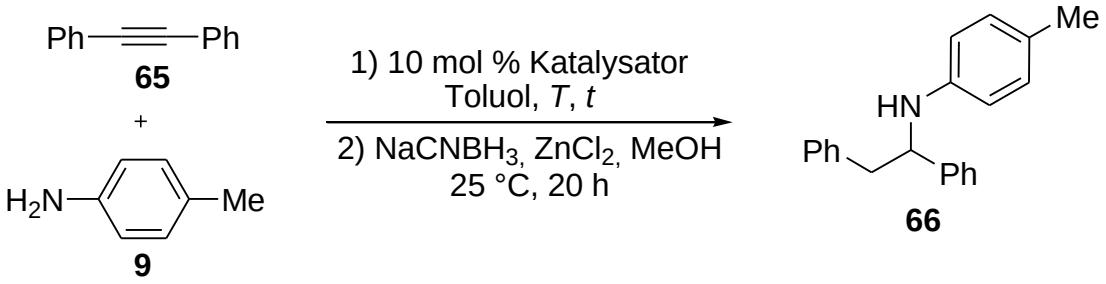
[a] Reaktionsbedingungen: 1-Aminoalken (1.0 mmol), Katalysator (0.1 mmol, 10 mol %), Toluol (1 mL), 60, 80 oder 105 °C, 24 h. [b] Ausbeuten von isolierten Verbindungen. [c] Anschließende Schützung mit TsCL (2.4 mmol), Pyridine (7 mL). [d] GC-Analyse vor Säulenchromatographie. [e] Keine Produkt Bildung.

Die Komplexe **I** und **VI** zeigten bei der intramolekularen Alken-Hydroaminierung die besten Ausbeuten von 78 % bzw. 79 % (Tabelle 6.1, Eintrag 1 und 11). Wie bereits im Kapitel 3 gezeigt, reagieren $[Ti(NMe_2)_4]$ und $[Zr(NMe_2)_4]$ mit wesentlich besseren Ausbeuten und bei einer geringeren Katalysatormenge (5 mol %). Bei Komplex **III** lag die Besonderheit in seiner Reaktionsfähigkeit bei niedrigen Temperaturen. So katalysierte dieser schon bei 60 °C zu einer Ausbeute von 53 % (Tabelle 6.1, Eintrag 4). Eine Erhöhung der Temperatur auf 80 °C brachte nicht die erhoffte Umsatzsteigerung. Die Ausbeute verringerte sich auf 49 % (Tabelle 6.1, Eintrag 5). Bei der Reaktion bei 105 °C kam es zu einer Steigerung der Ausbeute auf 62 % (Tabelle 6.1, Eintrag 6). Die Komplexe **II**, **IV** und **VII** zeigten überhaupt keine Produktbildung (Tabelle 6.1, Eintrag 1,7, 12 und 13).

6.1.2 Anwendung in der intermolekularen Alkin-Hydroaminierung

Die Komplexe **I**-**VII** wurden ebenfalls auf ihre Reaktivität in der Alkin-Hydroaminierung getestet (Tabelle 6.2). Dazu wurden Diphenylacetylen (**65**) und *p*-Toluidin (**9**) miteinander umgesetzt. Es wurden jeweils 10 mol % des Katalysators eingesetzt. Die Laufzeiten variierten von 24 bis 96 Stunden.

Tabelle 6.2: Hydroaminierung zwischen Diphenylacetylen (**65**) und *p*-Toluidin (**9**).



Nr.	Katalysator	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute [%][a,b]
1	**I**	105	24	63
2	**II**	105	96	64
3	**III**	80	24	59
4	**III**	105	24	78
5	**III**	130	24	85
6	**IV**	105	24	-
7	**IV**	130	72	-
8	**V**	80	24	30
9	**V**	105	24	62
10	**V**	130	24	71
11	**VI**	130	24	78[c]

Fortsetzung Tablle 6.2:

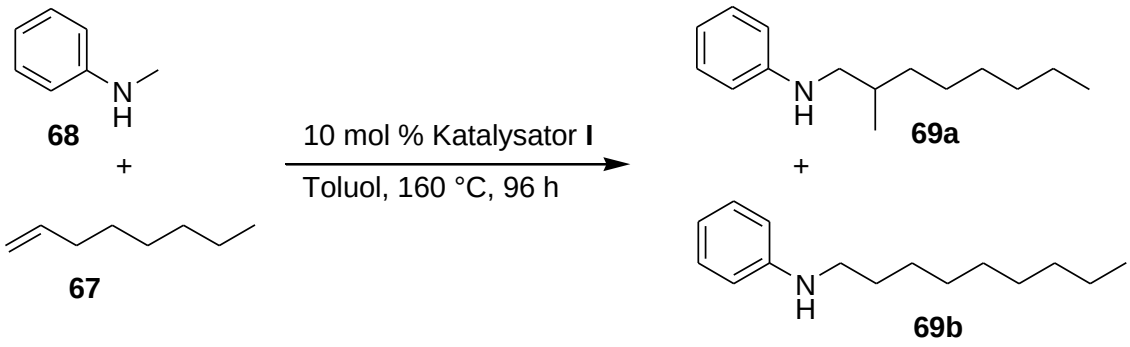
Nr.	Katalysator	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute [%][a,b]
12	**VII**	105	24	-
13	**VII**	130	72	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alkin **65** (1.0 mmol), Amin **9** (1.1 mmol), Katalysator (0.1 mmol, 10 mol %), Toluol (1 mL), 80, 105 oder 130 °C, 24-96 h; 2) $NaCNBH_3$ (2.0 mmol), $ZnCl_2$ (1.0 mmol), MeOH (5 mL), 25 °C, 20 h. [b] Ausbeuten von isolierten Produkten. [c] GC Ausbeute.

Katalysator **I** zeigt bei 105 °C und 24 Stunden Reaktionszeit eine gute Ausbeute mit 63 %. Katalysator **III** zeigt auch wieder bei niedrigeren Temperaturen einen guten Umsatz. Bei 130 °C steigt die Ausbeute sogar auf 85 % (Tabelle 6.2, Eintrag 5). Komplex **V** zeigt bei niedrigen Temperaturen eine mäßige Ausbeute (30 %). Bei der schrittweisen Erhöhung auf 105 °C und anschließend auf 130 °C kommt es zu einer Verbesserung auf 62 % bzw. 71 % Ausbeute (Tabelle 6.2, Eintrag 8, 9 und 10). Die Komplexe **IV** und **VII** zeigen keine Produktbildung, wie auch schon bei den Versuchen mit 1-Aminoalken **45** und **46** (Tabelle 6.2, Eintrag 6, 7, 12 und 13).

6.1.3 Anwendung in der Hydroaminoalkylierung

Auch in der Hydroaminoalkylierung wurde Komplex **I** getestet. Dazu wurde *N*-Methylanilin (**68**) mit 1-Octen (**67**) umgesetzt (Schema 6.2). Es wurden 10 mol % des Titan Komplexes **I** verwendet. Die Reaktionszeit betrug 72 Stunden. Diese Hydroaminoalkylierung wurde bei 160 °C durchgeführt.

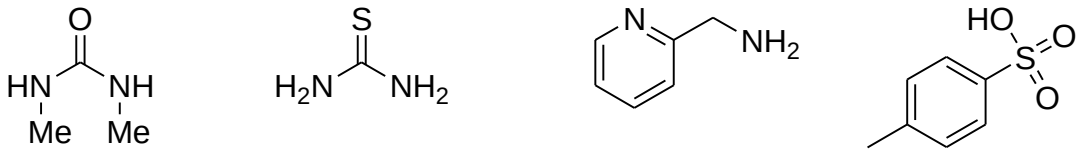


Schema 6.2: Hydroaminoalkylierung zwischen *N*-Methylanilin (**68**) und 1-Octen (**67**).

Bei der Verwendung von Komplex **I** als Katalysator konnte das gewünschte Produkt nur in Spuren (ca. 6 %) beobachtet werden (GC-Untersuchung). Somit kann dieser Titan-Komplex die guten Ergebnisse in der Hydroaminierung nicht in der Hydroaminoalkylierung wiederholen.

6.2 Diverse Additive

Neben diesen Metall-Komplexen wurden folgende Substanzen in der Alken- und Alkin-Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung als Additive verwendet (Schema 6.3). Alle Additive wurden 2 Stunden bei Raumtemperatur in Toluol mit dem Präkatalysator $[Ti(NMe_2)_4]$ bzw. $[Zr(NMe_2)_4]$ gerührt und anschließend verwendet.



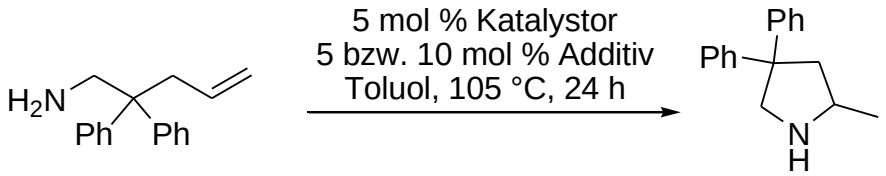
A 1 **A 2** **A 3** **A 4**

Schema 6.3: Verschiedene Additive.

6.2.1 Anwendung in der intramolekularen Alken-Hydroaminierung

Als Präkatalysator wurden $[Ti(NMe_2)_4]$ und $[Zr(NMe_2)_4]$ verwendet. Die Versuche wurden in einem 1:1- und einem 1:2-Katalysator-Additiv-Verhältnis durchgeführt. Zunächst wurde die Umsetzung von 1-Aminoalken **45** untersucht (Tabelle 6.3).

Tabelle 6.3: Ergebnisse der intramolekularen Hydroaminierung.



45 **60**

Nr.	Katalysator	Additiv	Katalysator-Additiv-Verhältnis	Ausbeute [%][a,b]
1	$[Ti(NMe_2)_4]$	**A 1**	1:1	12
2	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:1	-
3	$[Ti(NMe_2)_4]$		1:2	-
4	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:2	90

Fortsetzung Tabelle 6.3:

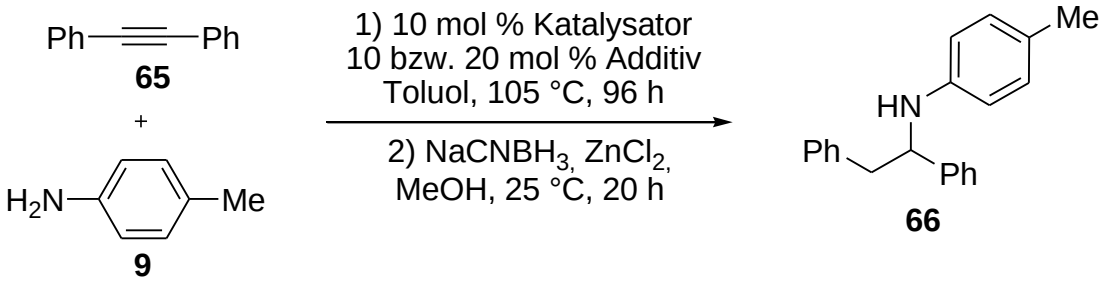
Nr.	Katalysator	Additive	Katalysator-Additiv-Verhältnis	Ausbeute [%][a,b]
5	$[Ti(NMe_2)_4]$	**A 2**	1:1	-
6	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:1	-
7	$[Ti(NMe_2)_4]$		1:2	-
8	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:2	-
9	$[Ti(NMe_2)_4]$	**A 3**	1:1	-
10	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:1	85
11	$[Ti(NMe_2)_4]$		1:2	-
12	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:2	-
13	$[Ti(NMe_2)_4]$	**A 4**	1:1	-
14	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:1	85
15	$[Ti(NMe_2)_4]$		1:2	-
16	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:2	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1-Aminoalken **45** (2.0 mmol), Katalysator (0.1 mmol, 5 mol %), Additiv (0.1 mmol, 5 mol % bzw. 0.2 mmol, 10 mol %), Toluol (1 mL), 60, 80 oder 105 °C, 24 h. [b] Ausbeuten von isolierten Verbindungen. [c] GC-Analyse vor Säulenchromatographie.

6.2.2 Anwendung in der intermolekularen Alkin-Hydroaminierung

Diese Additive wurden ebenfalls auf ihre Wirkung untersucht, anhand der Reaktion zwischen Diphenylacetylen (**65**) und *p*-Toluidin (**9**). Die Reaktion wurde bei 105 °C für 96 Stunden durchgeführt. Auch hier wurden die Additive in einem Verhältnis 1:1 bzw. 1:2 mit den Präkatalysatoren $[Ti(NMe_2)_4]$ und $[Zr(NMe_2)_4]$ eingesetzt.

Tabelle 6.4: Ergebnisse der Alkin-Hydroaminierung.



Nr.	Katalysator	Additiv	Katalysator-Additiv-Verhältnis	Ausbeute [%][a,b]
1	$[Ti(NMe_2)_4]$	**A 1**	1:1	-
2	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:1	-
3	$[Ti(NMe_2)_4]$		1:2	-
4	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:2	-
5	$[Ti(NMe_2)_4]$	**A 2**	1:1	-
6	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:1	-
7	$[Ti(NMe_2)_4]$		1:2	-
8	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:2	-
9	$[Ti(NMe_2)_4]$	**A 3**	1:1	44
10	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:1	-
11	$[Ti(NMe_2)_4]$		1:2	-
12	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:2	-

Fortsetzung Tabelle 6.4:

Nr.	Katalysator	Additive	Katalysator-Additiv-Verhältnis	Ausbeute [%][a,b]
13	$[Ti(NMe_2)_4]$	**A 4**	1:1	-
14	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:1	-
15	$[Ti(NMe_2)_4]$		1:2	-
16	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:2	-

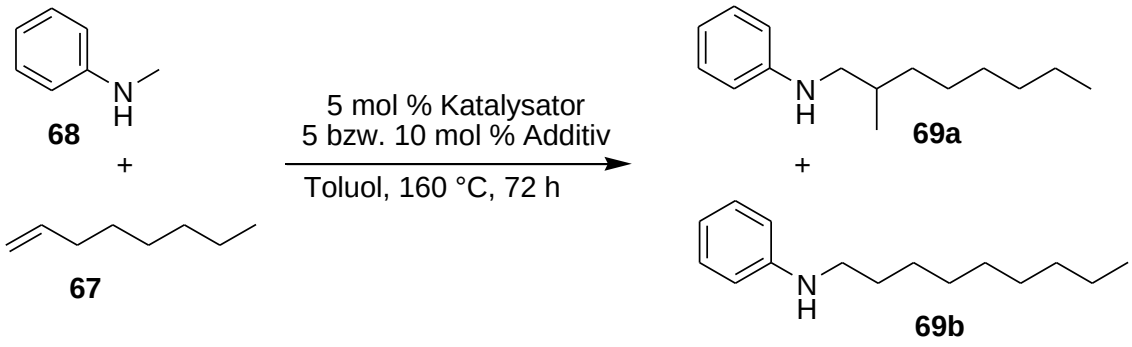
[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alkin **65** (2.0 mmol), Amin **9** (2.2 mmol), Katalysator (0.2 mmol, 10 mol %), Additiv (0.2 oder 0.4 mmol, 10 bzw. 20 mol %), Toluol, 105 °C, 96 h; 2) $NaCNBH_3$ (4.0 mmol), $ZnCl_2$ (2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 20 h. [b] isolierte Ausbeute.

Einzig die Verwendung von Additiv **A 3** war in der Lage überhaupt die Reaktion zu katalysieren (Tabelle 6.4, Eintrag 9). Es spricht aber einiges dafür, dass es sich bei dem aktiven Katalysator um pures $[Ti(NMe_2)_4]$ handelt, weil bereits Spuren von diesem sehr reaktiven Komplex in der Lage sind, diese Reaktion zwischen Diphenylacetylen (**65**) und *p*-Toluidin (**9**) unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu katalysieren.

6.2.3 Anwendung in der Hydroaminoalkylierung

Weiterhin wurde auch der Einsatz der Additive in der Reaktion zwischen *N*-Methylanilin (**68**) und 1-Octen (**67**) beobachtet. Dabei wurde die Reaktion bei 160 °C und 72 Stunden Laufzeit durchgeführt (Tabelle 6.5).

Tabelle 6.5: Einsatz der Additive in der Hydroaminoalkylierung.



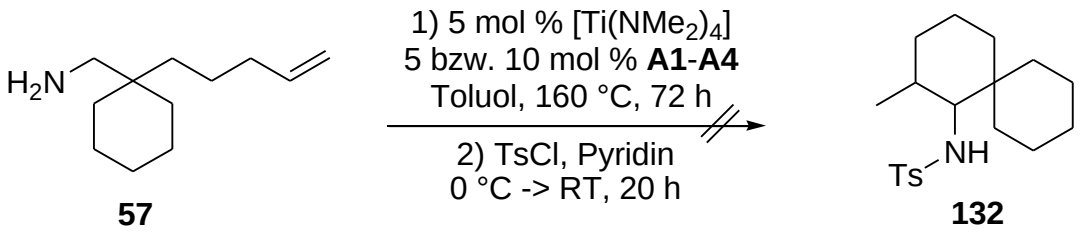
Nr.	Katalysator	Additiv	Katalysator-Additiv-Verhältnis	Ausbeute **a**+**b** [%][a,b]
1	$[Ti(NMe_2)_4]$	**A 1**	1:1	-
2	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:1	-
3	$[Ti(NMe_2)_4]$		1:2	-
4	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:2	-
5	$[Ti(NMe_2)_4]$	**A 2**	1:1	-
6	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:1	-
7	$[Ti(NMe_2)_4]$		1:2	-
8	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:2	-
9	$[Ti(NMe_2)_4]$	**A 3**	1:1	-
10	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:1	-
11	$[Ti(NMe_2)_4]$		1:2	-
12	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:2	-

Fortsetzung Tabelle 6.5:

Nr.	Katalysator	Additive	Katalysator-Additiv-Verhältnis	Ausbeute [%][a,b]
13	$[Ti(NMe_2)_4]$	**A 4**	1:1	-
14	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:1	-
15	$[Ti(NMe_2)_4]$		1:2	-
16	$[Zr(NMe_2)_4]$		1:2	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alken **67** (1.5 mmol), Amin **68** (1.0 mmol), Katalysator (0.05 mmol, 5 mol %), Additive (0.05 oder 0.1 mmol, 5 bzw. 10 mol %), Toluol (1 mL), 160 °C, 72 h; [b] Ausbeuten von isolierten Produkten.

Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass es bei keiner Reaktion zur Produktbildung kam. Auch der abschließende Versuch, das 1-Aminoalken **57** intramolekular umzusetzen, scheiterte (Schema 6.4).



Schema 6.4: Intramolekulare Hydroaminoalkylierung.

Auch hier wurde das Katalysator-Additiv-Verhältnis verändert. Zunächst wurde mit einem 1:1-Katalysator-Additiv-Verhältnis gearbeitet. Anschließend wurde ebenfalls das 1:2-Katalysator-Ligand-Verhältnis eingesetzt. Jedoch wurde nur das geschützte 1-Aminoalken **57** isoliert.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Vielzahl von neuen Liganden für die Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen und die Hydroaminoalkylierung von Alkenen synthetisiert.

Mit Hilfe der Liganden des β-Enaminon-Typs konnten verschiedenen Kristallstrukturen von Titan-Komplexen und einem Zirkonium-Komplex gewonnen werden und auf ihre strukturellen Eigenschaften untersucht werden. Auch ihr Einsatz, sowohl als isolierter Metall-Komplex, als auch als in situ generierter Komplex, wurde für die C–N-Bindungsknüpfung getestet. Leider waren diese Liganden nicht in der Lage, die katalytische Wirkung der Präkatalysatoren $[Ti(NMe_2)_4]$ und $[Zr(NMe_2)_4]$ entscheidend zu verbessern. Auch ihre Schwefel-analogen Verbindungen erzielten nicht den gewünschten Erfolg; ebenso die Liganden des NacNac-Typs.

Mit Hilfe von Sulfonamiden ist es gelungen, einen einfachen Zirkonium-Katalysator zu erzeugen, welcher in der Lage ist, Alkine mit primären Aminen in einer intermolekularen Hydroaminierung umzusetzen. In dieser Reaktion konnten sowohl terminale, als auch interne Alkine umgesetzt werden. Auch bei den Aminen konnte ein großes Spektrum eingesetzt werden. So konnten sowohl sterisch anspruchsvolle, als auch sterisch ungehinderte Amine eingesetzt werden. Bei diesen Versuchen wurde nach erfolgreicher Umsetzung das sich gebildete Imin direkt zum sekundären Amin reduziert (Schema 1). Auch wenn die präparative Anwendung dieses Katalysator-Systems nicht mit kommerziell erhältlichen Katalysatoren zu vergleichen ist, so ist doch die prinzipielle Möglichkeit einer Zirkonium-katalysierten intermolekularen Alkin-Hydroaminierung mit sterisch wenig anspruchsvollen Aminen aus mechanistischer Sicht von großem Intresse.

Der Zirkonium-Komplex $[Cp_2Zr(NMe_2)_2]$ wurde in der Alkin-Hydroaminierung getestet. Dabei basierten diese Arbeiten auf den Ergebnissen von Bergman im Jahre 1992. Der Einsatz in der intermolekularen Hydroaminoalkylierung von Alkenen wurde erfolgreich getestet, obwohl diese Art von Komplexen immer für diese Reaktion ausgeschlossen wurde.

In Kooperation mit dem Arbeitskreis Beckhaus konnten verschiedene Titan- und ein Zirkonium-Komplex für die Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen untersucht werden. Dabei kam es zum Teil zu überraschenden Ergebnissen. Der Einsatz von verschiedenen Additiven (Dimethylharnstoff, Thioharnstoff) wurde für die Präkatalysatoren $[Ti(NMe_2)_4]$ und $[Zr(NMe_2)_4]$ getestet.

8. Experimental Section

8.1 General Remarks

All purities of chemicals used for hydroamination and hydroaminoalkylation reactions were above 99 % (GC). All solvents for standard laboratory purposes were purified prior to use: dichloromethane and diethyl ether were distilled under reduced pressure; light petroleum ether (b.p. 40-60 °C, PE) and ethyl acetate (EtOAc) were distilled via Raschig columns at ambient pressure. Dry solvents were purchased from Acros Organics (99%+ grade, water < 50 ppm over molecular sieves) or dried following literature procedures: THF, diethyl ether and toluene were distilled from sodium and benzophenone under an inert atmosphere of argon. Prior to use, all aminoalkenes, amines and alkenes, β-enaminone, β-enamino-thioketone, nacnac ligands, sulfonamides and urea derivates were purified and dried by distillation or kugelrohr distillation under an inert atmosphere of argon. $[Ti(NMe_2)_4]$ and $[Zr(NMe_2)_4]$ were purchased from Acros Organics and were used without further purification. All catalysts, aminoalkenes, amines and alkenes used for hydroamination or hydroaminoalkylation reactions were stored in a nitrogen filled glove box (M. Braun Unilab). $[Cp_2Zr(NMe_2)_2]$ was prepared according to a literature procedure[39] and was stored at -33 °C in a nitrogen filled glove box (M. Braun Unilab). The catalysts **I, II, III, IV, V, VI** and **VII** were provided by the Beckhaus research group (Institute of Pure and Applied Chemistry, University of Oldenburg).

Unless otherwise noted, yields refer to the isolated, pure compounds as gauged by thin layer chromatography (TLC), ^{1}H NMR and ^{13}C NMR. All products were characterized by ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, infrared (IR) spectroscopy and mass spectrometry (MS).

Characterization

NMR spectra were recorded on the following spectrometers: Bruker Avance DRX 500 (500 MHz ^{1}H NMR, 125 MHz ^{13}C NMR) and Bruker Avance III 500 (500 MHz ^{1}H NMR, 125 MHz ^{13}C NMR). All ^{1}H NMR spectra are reported in *δ* units ppm relative to the signal of TMS at 0.00 ppm. All ^{13}C NMR spectra are reported in *δ* units ppm relative to the central line of the triplet for $CDCl_3$ at 77.0 ppm. The following short cuts were used to describe the multiplicity:
s = singlet, d = duplet, t = triplet, q = quartet, quin = quintet, sext = sextet, m = multiplet, br. = broad signal; resulting combinations of these short cuts can be used, e.g. dd = double duplet or dt = double triplet.

Infrared spectra were recorded on a Bruker Vector 22 (liquids) or a Bruker Tensor 27 (solids) spectrometer using an attenuated total reflection (ATR) method. All data is given in wavenumbers [cm^{-1}].

Mass spectra were recorded on a JEOL JMS-700, a Finnigan TSQ 700 or a Finnigan MAT 95 spectrometer (EI) with an ionization potential of 70 eV.

GC/MS analyses were recorded on a Finnigan MAT 95 spectrometer (EI with an ionization potential of 70 eV or CI with sobutene as ionization gas) or a Waters Micromass Q-Tof Premier spectrometer (ESI, 8 eV).

Gas chromatograms were performed on a Shimadzu GC 2010 equipped with a flame ionization detector and a FSSE-54 column (30 m, Ø = 0.32 mm, (5% phenyl-1%vinyl)- methylpolysiloxan) using a standardized temperature method (60 °C (5 min), heating 10 °C/min to 260 °C, hold 260 °C for the appropriate time period). As carrier gas helium was used.

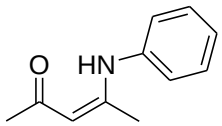
Thin layer chromatography (TLC) was performed on Polygram® SIL G/UV254 thin layers from Macherey-Nagel. For the detection of the substances UV light (wavelength: 254 nm) and elemental iodine were used. Purification of the products was achieved by flash chromatography on silica gel from Fluka (230-400 mesh) or on aluminum oxide (90 neutral, 0.05-0.2 mm mesh).

8.2 Preparation of β-Enaminones

General Procedure A: A 1,3-dicarbonyl compound (100 mmol) was stirred with the amine (120 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid (0.23 mmol, 40 mg) in a Dean-Stark equipment at 120 °C using toluene (70 mL) as a solvent. After heating for several hours (4-5), the organic layer was subsequently dried with $MgSO_4$. After concentration under vacuum the product was isolated by flash chromatography or distillation.

General Procedure B: To a solution of the 1,3-diketone (10 mmol) in toluene (5 mL) was added boron trifluoride etherate (4.3 g, 30 mmol). The solution was stirred for 6 hours at 20 °C. The solution was evaporated and the residue was dissolved in acetonitrile (12 mL). The amine (40 mmol) was added over 30 minutes and the solution was stirred for 1 hour and then evaporated to dryness. The residue was dissolved in dichlormethane (40 mL), washed with water (2 × 20 mL) and dried with $MgSO_4$. The product was isolated by flash chromatography or distillation.

4-Phenylamino-pent-3-en-2-one (11):



$C_{11}H_{13}NO$
MW: 175.23

11

General Procedure A was used to synthesize **11** from aniline (**3**, 11.2 g, 120 mmol) and acetylacetone (**1**, 10.0 g, 100 mmol). After purification by Kugelrohr distillation, **11** (11.4 g, 65 mmol, 65 %) was obtained as a light yellow liquid.

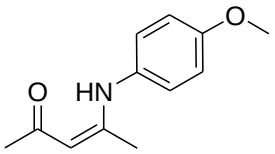
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.99 (s, 3 H), 2.10 (s, 3 H), 5.19 (s, 1 H), 7.10-7.15 (m, 2 H), 7.18- 7.21 (m, 1 H), 7.33-7.36 (m, 2 H), 12.47 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 19.8 (CH_3), 29.2 (CH_3), 97.6 (CH), 124.8 (CH), 125.6 (CH), 129.1 (CH), 138.7 (C), 160.2 (C), 196.2 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 1595, 1572, 1510, 1437, 1357, 1316, 1282, 1190, 1081, 1018, 924, 905, 840, 821, 765, 750, 695, 672, 507 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 175 $[M]^+$ (19), 160 (54), 132 (17), 84 (100), 49 (97).

4-(4-Methoxy-phenylamino)-pent-3-en-2-one (12):



$C_{12}H_{15}NO_2$
MW: 205.25

12

General Procedure A was used to synthesize **12** from 4-methoxyaniline (**4**, 14.7 g, 120 mmol) and acetylacetone (**1**, 10.0 g, 100 mmol). After purification by distillation, **12** (1.8 g, 9 mmol, 9 %) was obtained as a light yellow liquid.

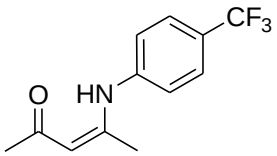
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.90 (s, 3 H), 2.08 (s, 3 H), 3.80 (s, 3 H), 5.15 (s, 1 H), 6.86 (d, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 7.03 (d, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 12.29 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 19.6 (CH_3), 29.1 (CH_3), 55.5 (CH_3), 96.9 (CH), 114.3 (CH), 126.7 (CH), 131.6 (C), 157.8 (C), 161.2 (C), 195.8 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 2959, 2835, 1613, 1516, 1439, 1248, 1187, 1108, 1033, 920, 842, 816, 745, 651, 623 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 205 $[M]^+$ (100), 190 (67), 175 (8), 147 (35), 118 (5), 84 (4), 43 (6).

4-(Trifluormethylphenylamino)-pent-3-en-2-one (13):



$C_{12}H_{12}F_3NO$
MW: 243.22

13

General Procedure A was used to synthesize **13** from *p*-trifluoromethylaniline (**5**, 9.7 g, 60 mmol) and acetylacetone (**1**, 5.0 g, 50 mmol). After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 1:1), **13** (6.18 g, 25 mmol, 50 %) was obtained as a yellow solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.05 (s, 3 H), 2.09 (s, 3 H), 5.23 (s, 1 H), 7.16 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 7.55 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 12.58 (br. s, 1 H) ppm.

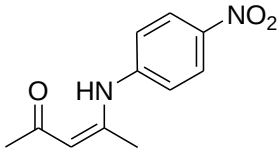
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.1 (CH_3), 29.4 (CH_3), 99.3 (CH), 123.6 (CH), 126.4 (CH), 127.0 (C), 142.3 (C), 158.6 (C), 197.1 (C) ppm.

^{19}F NMR (470 MHz, $CDCl_3$): δ = -62.25 (s, 3 F) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 2970, 2359, 1615, 1574, 1496, 1443, 1417, 1318, 1278, 1185, 1116, 1071, 1031, 1009, 921, 844, 775, 608, 592, 543 cm^{-1}.

MS (CI): *m*/*z* (%) = 243 $[M]^+$ (100), 190 (43), 147 (12), 107 (22), 78 (7).

4-(4-Nitro-phenylamino)-pent-3-en-2 (14):



$C_{11}H_{12}N_2O_3$
MW: 220.22

14

General Procedure A was used to synthesize **14** from 4-nitroaniline (**6**, 16.3 g, 120 mmol) and acetylacetone (**1**, 10.0 g, 100 mmol). After purification by Kugelrohr distillation, **14** (16.1 g, 73 mmol, 73 %) was obtained as a light yellow solid.

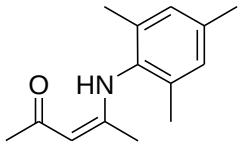
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.14 (s, 3 H), 2.19 (s, 3 H), 5.33 (s, 1 H), 7.18 (d, J = 6.8 Hz, 2 H), 8.20 (d, J = 7.0 Hz, 2 H), 12.77 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.6 (CH_3), 29.6 (CH_3), 101.2 (CH), 113.4 (CH), 122.0 (CH), 125.2 (C), 126.3 (CH), 143.7 (CH), 145.4 (CH), 157.0 (C), 197.9 (C) ppm.

IR (neat): 1/λ = 1632, 1586, 1504, 1482, 1378, 1327, 1277, 1192, 1110, 1029, 923, 838, 789, 749, 684, 617, 491 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 220 $[M]^+$ (98), 205 (90), 159 (100), 138 (9), 131 (43), 103 (8), 89 (55), 87 (21), 76 (15), 59 (10), 49 (24), 45 (99).

4-(2,4,6-Trimethylphenylamino)-pent-3-en-2-one (15):



$C_{14}H_{19}NO$
MW: 217.31

15

General Procedure A was used to synthesize **15** from 2,4,6-trimethylaniline (**7**, 8.1 g, 60 mmol) and acetylacetone (**1**, 5.0 g, 50 mmol). After purification by Kugelrohr distillation, **15** (4.34 g, 20 mmol, 40 %) was obtained as a white solid.

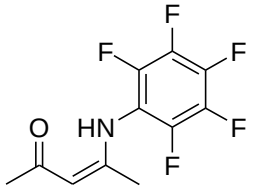
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.59 (s, 3 H), 2.07 (s, 3 H), 2.12 (s, 6 H), 2.25 (s, 3 H), 5.16 (s, 1 H), 6.86 (s, 2 H), 11.81 (s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 17.5 (CH_3), 18.1 (CH_3), 18.8 (CH_3), 20.9 (CH_3), 29.0 (CH_3), 95.6 (C), 128.8 (C), 133.9 (CH), 135.7 (CH), 137.0 (C), 163.0 (C), 195.8 (C) ppm.

IR (neat): 1/λ = 1661, 1570, 1481, 1429, 1352, 1300, 1270, 1210, 1186, 1147, 1015, 955, 910, 856, 806, 775, 742, 647, 583 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 217 $[M]^+$ (52), 202 (65), 187 (7), 174 (9), 160 (100), 158 (14), 145 (9), 119 (4), 91 (10), 77 (4), 43 (12).

4-Pentaflurophenylaminopent-3-en-2-one (16):



$C_{11}H_8F_5NO$
MW: 265.18

16

General Procedure A was used to synthesize **16** from pentafluoraniline (**8**, 10.9 g, 60 mmol) and acetylacetone (**1**, 5.0 g, 50 mmol). After purification by Kugelrohr distillation, **16** (4.7 g, 18 mmol, 36 %) was obtained as a yellow solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.82 (s, 3 H), 2.10 (s, 3 H), 5.36 (s, 1 H), 11.88 (br. s, 1 H) ppm.

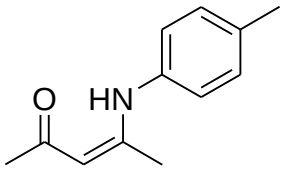
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 18.8 (CH_3), 29.3 (CH_3), 99.7 (CH), 114.6 (C), 136.9 (C), 138.9 (C), 141.0 (C), 142.6 (C), 144.6 (C), 159.8 (C), 199.0 (C) ppm.

^{19}F NMR (470 MHz, $CDCl_3$): δ = -161.89 (dt, J = 21.6, 10.9 Hz, 2 F), -156.30 (t, J = 21.4 Hz, 1 F), -146.15 (dd, J = 22.4, 5.3 Hz, 2 F) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3054, 1624, 1584, 1524, 1424, 1358, 1265, 1031, 992, 896, 739 cm^{-1}.

MS (EI): m/z (%) = 265 $[M]^+$ (34), 250 (82), 202 (58), 167 (11), 117 (16), 84 (18), 49 (25), 43 (100).

4-(*p*-Tolylamino)pent-3-en-2-one (17):



$C_{12}H_{15}NO$
MW: 189.25

17

General Procedure A was used to synthesize **17** from *p*-toluidine (**9**, 12.9 g, 120 mmol) and acetylacetone (**1**, 10.0 g, 100 mmol). After purification by Kugelrohr distillation, **17** (10.0 g, 53 mmol, 53 %) was obtained as a yellow oil.

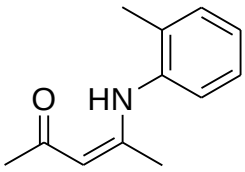
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.95 (s, 3 H), 2.09 (s, 3 H), 2.33 (s, 3 H), 5.16 (s, 1 H), 6.99 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.13 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 12.40 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 19.7 (CH3), 20.8 (CH3), 29.1 (CH3), 97.1 (CH), 119.9 (CH), 129.6 (CH), 135.4 (C), 136.0 (C), 160.6 (C), 195.8 (C) ppm.

IR (neat): 1/λ = 3028, 2996, 2921, 1608, 1519, 1436, 1377, 1354, 1311, 1277, 1212, 1186, 1020, 994, 920, 832, 808, 746, 638, 622 $cm^{-1.}$

MS (EI): *m*/*z* (%) = 190 $[M]^+$ (100), 150 (6), 108 (9).

4-(*o*-Tolylamino)pent-3-en-2-one (18):



$C_{12}H_{15}NO$
MW: 189.25

18

General Procedure A was used to synthesize **18** from *o*-toluidine (**10**, 12.9 g, 120 mmol) and acetylacetone (10.0 g, 100 mmol). After purification by Kugelrohr distillation, **18** (3.6 g, 19 mmol, 19 %) was obtained as a yellow solid.

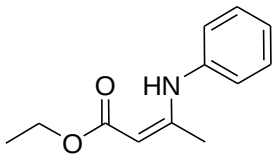
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.82 (d, *J* = 1.5 Hz, 3 H), 2.06 (d, *J* = 1.4 Hz, 3 H), 2.24 (s, 3 H), 5.15 (s, 1 H), 7.05 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.07-7.15 (m, 2 H), 7.18 (d, *J* = 6.9 Hz, 1 H), 12.29 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 17.9 (CH_3), 19.4 (CH_3), 28.9 (CH_3), 96.6 (CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 130.6 (CH), 133.6 (C), 137.4 (C), 160.9 (C), 195.9 (C) ppm.

IR (neat): 1/λ = 2975, 1615, 1508, 1480, 1435, 1377, 1355, 1320, 1276, 1232, 1179, 1112, 1022, 992, 921, 825, 787, 748, 714, 665 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 189 $[M]^+$ (46), 174 (100), 173 (30), 146 (28), 132 (55), 130 (19), 107 (9), 91 (65), 77 (11), 65 (38), 43 (20).

3-Phenylamino-but-2-enoic acid ethyl ester (19):



$C_{12}H_{15}NO_2$
MW: 205.25

19

General Procedure A was used to synthesize **19** from aniline (**3**, 11.2 g, 120 mmol) and ethylacetoacetate (**2**, 13.0 g, 100 mmol). After purification by distillation, **19** (8.2 g, 40 mmol, 40 %) was obtained as a bright yellow liquid.

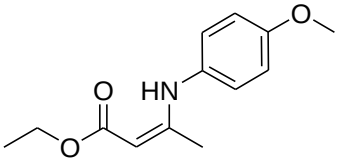
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.28 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 1.99 (s, 3 H), 4.15 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.69 (s, 1 H), 7.07-7.17 (m, 3 H), 7.29-7.34 (m, 2 H), 10.39 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.5 (CH_3), 20.2 (CH_3), 58.7 (CH_2), 86.1 (CH), 115.0 (CH), 124.4 (CH), 124.9 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 139.4 (C), 158.9 (C), 170.4 (C) ppm.

IR (neat): 1/λ = 2979, 1652, 1616, 1596, 1503, 1440, 1384, 1359, 1271, 1231, 1162, 1095, 1059, 1020, 788, 751, 723 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 205 $[M]^+$ (88), 160 (100), 132 (87), 77 (80), 51 (32).

3-(4-Methoxyphenylamino)-but-2-enoic acid ethyl ester (20):



$C_{13}H_{17}NO_3$
MW: 235.28

20

General Procedure A was used to synthesize **20** from 4-methoxyaniline (**4**, 14.7 g, 120 mmol) and ethylacetoacetate (**2**, 13.0 g, 100 mmol). After purification by Kugelrohr distillation, **20** (20.9 g, 89 mmol, 89 %) was obtained as a clear yellow oil.

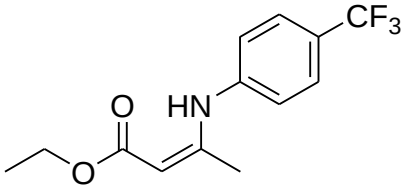
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.28 (t, J = 7.1 Hz, 3 H), 1.88 (s, 3 H), 3.79 (s, 3 H), 4.14 (q, J = 7.0 Hz, 2 H), 4.65 (s, 1 H), 6.85 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 7.02 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 10.16 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.6 (CH_3), 20.0 (CH_3), 55.4 (CH_3), 58.5 (CH), 84.8 (CH), 114.2 (CH), 126.8 (CH), 132.2 (C), 157.5 (C), 160.0 (C), 170.5 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 2978, 1617, 1511, 1247, 1161, 1034, 978, 786 cm^{-1}.

MS (EI): m/z (%) = 235 $[M]^+$ (76), 189 (100), 174 (50), 148 (22), 146 (15), 118 (5), 92 (3), 77 (4).

Ethyl-3-(4-trifluoromethyl)phenylamino)but-2-enoate (21):



$C_{13}H_{14}F_3NO_2$
MW: 273.25

21

General Procedure A was used to synthesize **21** from 4-trifluormethylaniline (**5**, 9.7 g, 60 mmol) and ethylacetoacetate (6.5 g, 50 mmol). After purification by

kugelrohr distillation, **21** (2.1 g, 7.8 mmol, 16 %) was obtained as a yellow liquid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.29 (t, J = 7.1 Hz, 3 H), 2.09 (s, 3 H), 4.16 (q, J = 7.1 Hz, 2 H), 4.78 (s, 1 H), 7.14 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 7.56 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 10.61 (br. s, 1 H) ppm.

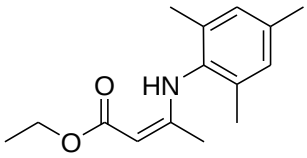
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.5 (CH_3), 20.5 (CH_3), 59.1 (CH_2), 88.8 (CH), 122.7 (CH), 123.7 (q, $^{1}J_{C,F}$ = 271 Hz, CF_3), 126.2 (q, $^{2}J_{C,F}$ = 33 Hz, C), 126.3 (CH), 142.8 (C), 157.2 (C), 170.2 (C) ppm.

^{19}F NMR (470 MHz, $CDCl_3$): δ = -61.29 (s, 3 F) ppm.

IR (neat): 1/λ = 3476, 3378, 2985, 2939, 1714, 1613, 1529, 1412, 1325, 1016, 834, 793, 599 cm^{-1}.

MS (CI): m/z (%) = 273 $[M]^+$ (100), 189 (91), 148 (42), 77 (11).

3-(2,4,6-Trimethyl-phenylamino)but-2-enoic acid ethyl ester (23):



$C_{15}H_{21}NO_2$
MW: 247.33

23

General Procedure A was used to synthesize **23** from 2,4,6-trimethylaniline (**7**, 16.2 g, 120 mmol) and ethylacetoacetate (13.0 g, 100 mmol). **23** (24.2 g, 98 mmol, 98 %) was obtained as a bright white solid.

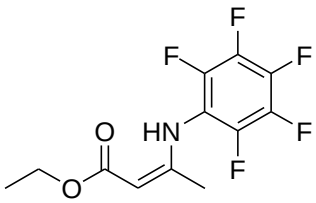
^{1}H NMR (500 MHz, DMSO): δ = 1.21 (t, J = 7.1 Hz, 3 H), 1.55 (s, 3 H), 2.12 (s, 3 H), 2.26 (s, 3 H), 4.06 (q, J = 7.1 Hz, 2 H), 4.66 (s, 1 H), 6.96 (d, J = 5.6 Hz, 2 H), 9.59 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, DMSO): δ = 14.5 (CH_3) , 17.7 (CH_3), 18.8 (CH_3), 20.4 (CH_3), 57.8 (CH_2), 83.0 (CH), 128.6 (CH), 135.8 (C) ppm.

IR (neat): 1/λ = 3249, 2919, 1656, 1597, 1254, 1163, 1148, 782 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 247 $[M]^+$ (26), 232 (6), 202 (17), 172 (11), 160 (100), 158 (21), 135 (8), 119 (5), 91 (8), 65 (2), 41 (4).

3-Pentaflurophenylamino-but-2-enoic acid ester (24):



$C_{12}H_{10}F_5NO_2$
MW: 295.21

24

General Procedure A was used to synthesize **24** from pentafluoraniline (**8**, 10.9 g, 60 mmol) and ethylacetoacetate (**2**, 5.9 g, 50 mmol). After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc/Et_3N, 20:1:1), **24** (3.0 g, 10 mmol, 20 %) was obtained as a yellow solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.24 (t, *J* = 7.09 Hz, 3 H), 1.81 (s, 3 H), 4.14 (q, *J* = 14.22 Hz, 2 H), 4.88 (s, 1 H), 9.78 (br. s, 1 H) ppm.

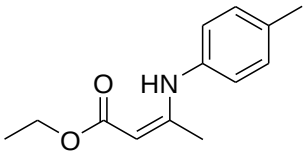
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.4 (CH_3), 19.0 (CH_3), 59.3 (CH_2), 89.6 (CH), 115.0 (C), 142.9 (C), 158.0 (C), 170.4 (C) ppm.

^{19}F NMR (470 MHz, $CDCl_3$): δ = -162.04- -162.27 (m, 2 F), -156.87 (t, *J* = 21.4 Hz, 1 F), -146.49 (d, *J* = 17.6 Hz, 2 F) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 2990, 1655, 1619, 1515, 1495, 1447, 1391, 1363, 1275, 1186, 1155, 1060, 1031, 978, 796, 674, 614, 580, 542 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 295 $[M]^+$ (57), 249 (99), 234 (51), 208 (100), 155 (14), 84 (62), 49 (73).

Ethyl-3-(*p*-tolylamino)but-2-enoate (25):



$C_{13}H_{17}NO_2$
MW: 219.28

25

General Procedure A was used to synthesize **25** from *p*-toluidine (**9**, 12.9 g, 120 mmol) and ethylacetoacetate (**2**, 13.0 g, 100 mmol). After purification by distillation, **25** (16.3 g, 74 mmol, 74 %) was obtained as a yellow liquid.

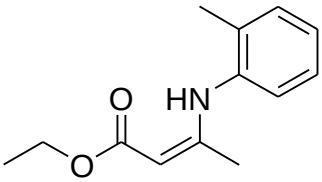
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.28 (t, J = 7.2 Hz, 3 H), 1.94 (s, 3 H), 2.32 (s, 3 H), 4.14 (q, J = 7.1 Hz, 2 H), 4.66 (s, 1 H), 6.97 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.11 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 10.29 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.5 (CH_3), 20.1 (CH_3), 20.8 (CH_3), 58.6 (CH_2), 85.2 (CH), 124.6 (CH), 129.6 (CH), 134.7 (C), 136.6 (C), 159.3 (C), 170.4 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 2978, 2927, 1608, 1576, 1518, 1488, 1440, 1383, 1359, 1271, 1230, 1211, 1160, 1095, 1059, 1019, 808, 787, 803, 611 cm^{-1}.

MS (EI): m/z (%) = 219 $[M]^+$ (100), 173 (73), 158 (31), 144 (26), 130 (13), 106 (5), 91 (15), 65 (5).

Ethyl-3-(*o*-tolylamino)but-2-enoate (26):



$C_{13}H_{17}NO_2$
MW: 219.28

26

General Procedure A was used to synthesize **26** from *o*-toluidine (**10**, 12.9 g, 120 mmol) and ethylacetoacetate (**2**, 13.0 g, 100 mmol). After purification by

Kugelrohr distillation, **26** (10.9 g, 49 mmol, 49 %) was obtained as a yellow solid.

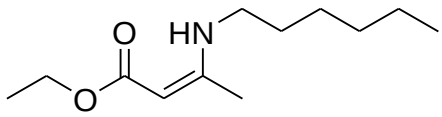
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.29 (t, J = 7.1 Hz, 3 H), 1.85 (s, 3 H), 2.29 (s, 3 H), 4.15 (q, J = 7.1 Hz, 2 H), 4.70 (s, 1 H), 7.04-7.25 (m, 4 H), 10.13 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.6 (CH_3), 18.0 (CH_3), 20.0 (CH_3), 58.6 (CH_2), 85.1 (CH), 125.9 (CH), 126.3 (CH), 130.6 (CH), 133.8 (C), 137.9 (C), 159.8 (C), 170.5 (C) ppm.

IR (neat): 1/λ = 3253, 2978, 1652, 1616, 1598, 1475, 1383, 1358, 1268, 1189, 1161, 1112, 1095, 1059, 1020, 978, 786, 748, 713, 642 cm^{-1}.

MS (CI): m/z (%) = 219 (100) $[M]^+$.

Ethyl-3-(hexylamino)but-2-enoate (31):



$C_{12}H_{23}NO_2$
MW: 213.32
31

General Procedure B was used to synthesized **31** from *n*-hexylamine (**28**, 6.1 g, 60 mmol) and ethylacetoacetate (**2**, 6.5 g, 50 mmol). After distillation product **31** (10.6 g, 49 mmol, 98 %) was obtained as a yellow liquid.

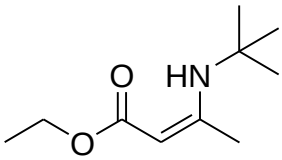
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3 H), 1.23 (t, J = 7.1 Hz, 3 H), 1.26-1.39 (m, 9 H), 1.51-1.61 (m, 2 H), 3.18 (dd, J = 6.7, 13.2 Hz, 2 H), 4.07 (q, J = 7.1 Hz, 2 H), 4.42 (s, 1 H), 8.54 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 13.9 (CH_3) , 13.9 (CH_3), 14.5 (CH_3), 19.2 (CH_2), 22.4 (CH_2), 26.4 (CH_2), 30.3 (CH_2), 42.9 (CH_2), 58.1 (CH_2), 81.7 (CH), 161.7 (C), 170.5 (C) ppm.

IR (neat): 1/λ = 3284, 3194, 2929, 2858, 1652, 1609, 1502, 1442, 1379, 1362, 1260, 1226, 1171, 1096, 1060, 1021, 978, 783, 698 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 213 $[M]^+$ (41), 184 (17), 168 (52), 143 (33), 126 (20), 110 (8), 96 (79), 84 (100), 70 (9), 51 (24), 49 (89).

Ethyl-(*t*-butylamino)but-2-enoate (32):



$C_{10}H_{19}NO_2$
MW: 185.26

32

General Procedure B was used to synthesized **32** from *tert*-butylamine (**29**, 0.9 g, 12 mmol) and ethylacetoacetate (**2**, 1.3 g, 10 mmol). After purification by flash chromatography (SiO_2, Hexan/EtOAc, 4:1), product **32** (307 mg, 1.7 mmol, 17 %) was obtained as a yellow oil.

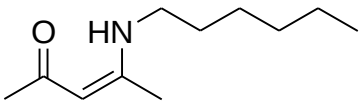
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.26 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 1.39 (s, 9 H), 2.06 (s, 3 H), 4.09 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 4.39 (s, 1 H), 8.95 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.6 (CH_3), 20.9 (CH_3), 31.0 (CH_3), 51.8 (C), 58.1 (CH_2), 83.2 (CH), 162.2 (C), 170.5 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3368, 3283, 3188, 2978, 2360, 1690, 1617, 1497, 1460, 1397, 1367, 1279, 1232, 1168, 1096, 1063, 1033, 976, 785, 697 cm^{-1}.

MS (GC-MS): *m*/*z* (%) = 185 $[M]^+$ (42), 170 (11), 140 (18), 130 (26), 124 (38), 84 (100), 57 (65).

4-(Hexylamino)pent-3-en-2-one (33):



$C_{11}H_{21}NO$
MW: 183.29

33

General Procedure B was used to synthesize **33** from *n*-hexylamine (**28**, 6.1 g, 60 mmol) and acetylacetone (**1**, 5.0 g, 50 mmol). After distillation **33** (8.9 g, 48 mmol, 96 %) was obtained as a yellow liquid.

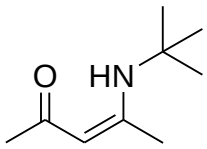
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.73-0.84 (m, 3 H), 1.13-1.37 (m, 6 H), 1.42-1.54 (m, 2 H), 1.81 (d, *J* = 3.8 Hz, 3 H), 1.88 (d, *J* = 4.5 Hz, 3 H), 3.06-3.18 (m, 2 H), 4.84 (d, *J* = 3.9 Hz, 1 H), 10.76 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 13.8 (CH_3), 18.5 (CH_3), 22.3 (CH_2), 26.4 (CH_2), 28.5 (CH_3), 29.9 (CH_2), 31.1 (CH_2), 42.8 (CH_2), 94.8 (CH), 162.8 (C), 194.3 (C) ppm.

IR (neat): 1/λ = 2928, 2858, 1611, 1516, 1439, 1353, 1299, 1196, 1149, 1092, 1017, 736 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 183 [M]$^{+}$ (41), 168 (45), 140 (19), 126 (29), 112 (38), 86 (51), 84 (84), 70 (16), 51 (29), 49 (100), 43 (19).

4-(*t*-Butylamino)pent-3-en-2-one (34):



$C_9H_{17}NO$
MW: 155.24

34

General Procedure B was used to synthesize **34** from *tert*-butylamine (**29**, 2.9 g, 40 mmol) and acetylacetone (**1**, 1.0 g, 10 mmol). After purification by flash chromatography (SiO_2, Hexan/EtOAc, 4:1), **34** (829 mg, 5 mmol, 50 %) was obtained as a yellow liquid.

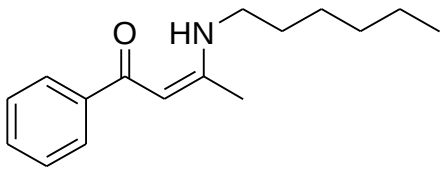
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.36 (s, 9 H), 1.94 (s, 3 H), 2.02 (s, 3 H), 4.85 (s, 1 H), 11.32 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.2 (CH_3), 28.5 (CH_3), 30.6 (CH_3), 52.0 (C), 96.0 (CH). 163.0 (C), 193.6 (C) ppm.

IR (neat): 1/λ = 2976, 2360, 1609, 1515, 1437, 1396, 1354, 1324, 1234, 1193, 1016, 961, 931, 806, 737 cm^{-1}.

MS (GC-MS): *m*/*z* (%) = 155 [M]$^{+}$ (36), 140 (12), 84 (100), 57 (16), 43 (9).

3-(Hexylamino)-1-phenylbut-2-en-1-one (35):



$C_{16}H_{23}NO$
MW: 245.36

35

General Procedure B was used to synthesized **35** from *n*-hexylamine (**28**, 2.33 g, 23 mmol) and 1-phenylbutane-1,3-dione (**27**, 3.73 g, 23 mmol). After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 4:1), product **35** (4.41 g, 18 mmol, 78 %) was obtained as a yellow oil.

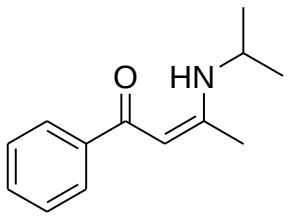
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.93 (t, J = 6.5 Hz, 3 H), 1.29-1.41 (m, 4 H), 1.42-1.52 (m, 2 H), 1.64-1.74 (m, 2 H), 2.11 (s, 3 H), 3.30-3.41 (m, 2 H), 6.61 (s, 1 H), 7.38-7.46 (m, 1 H), 7.72 (t, J = 7.4 Hz, 2 H), 7.89 (d, J = 7.4 Hz, 2 H), 11.51 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 19.4 (CH_3), 22.5 (CH_2), 24.8 (CH_3), 26.6 (CH_2), 30.0 (CH_2), 31.5 (CH_2), 97.5 (CH), 126.9 (CH), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 135.4 (CH), 182.9 (C), 192.6 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 2930, 1541, 1371, 1061, 849, 805, 779, 731, 708, 679, 649, 574 cm^{-1}.

MS (GC-MS): m/z (%) = 245 $[M]^+$ (37), 228 (33), 188 (52), 140 (36), 105 (100), 91 (50), 77 (29), 55 (10).

3-(Isopropylamino)-1-phenylbut-2-en-1-one (36):



$C_{13}H_{17}NO$
MW: 203.28

36

General Procedure B was used to synthesized **36** from isopropylamine (**30**, 1.36 g, 23 mmol) and 1-phenylbutane-1,3-dione (**27**, 3.73 g, 23 mmol). After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 3:1), product **36** (4.28 g, 20 mmol, 92 %) was obtained as a yellow oil.

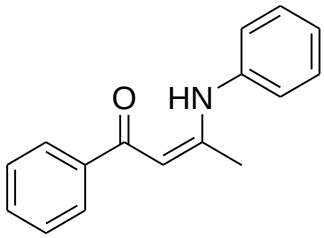
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.23 (d, J = 6.4 Hz, 6 H), 2.03 (s, 3 H), 3.67-3.80 (m, 1 H), 5.54 (s, 1 H), 7.28-7.31 (m, 3 H), 7.75-7.82 (m, 2 H), 11.39 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 19.2 (CH_3), 23.8 (CH_3), 91.6 (CH), 125.3 (CH), 126.8 (CH), 128.1 (CH), 129.0 (CH), 130.3 (CH), 137.8 (C), 140.1 (C), 163.6 (C), 187.3 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3059, 2972, 2929, 1599, 1550, 1519, 1486, 1441, 1386, 1323, 1296, 1166, 1121, 1089, 1066, 1028, 734, 710, 690, 675 cm^{-1}.

MS (CI): m/z (%) = 204 $[M]^+$ (100), 203 (21), 160 (1), 126 (2).

1-Phenyl-3-(phenylamino)but-2-en-1-one (37):



$C_{16}H_{15}NO$
MW: 237.30

37

General Procedure B was used to synthesized **37** from aniline (**3**, 2.14 g, 23 mmol) and 1-phenylbutane-1,3-dione (**27**, 3.73 g, 23 mmol). Product **37** (4.83 g, 20 mmol, 88 %) was obtained as a yellow solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.07 (s, 3 H), 5.82 (s, 1 H), 7.11 (d, J = 7.7 Hz, 2 H), 7.29 (t, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.32-7.42 (m, 4 H), 7.82-7.88 (m, 2 H), 13.03 (br. s, 1 H) ppm.

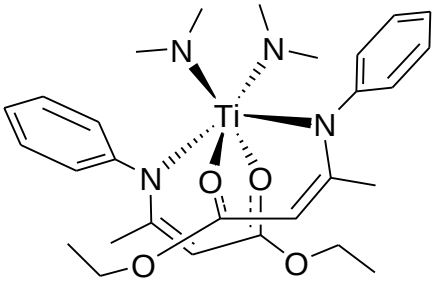
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.4 (CH_3), 94.2 (CH), 124.8 (CH), 125.7 (CH), 127.0 (CH), 128.3 (CH), 129.1 (CH), 130.9 (CH), 138.6 (C), 140.0 (C), 162.2 (C), 188.6 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3054, 1620, 1589, 1543, 1495, 1531, 1378, 1324, 1284, 1228, 1194, 1091, 1067, 1025, 810, 751, 698, 688, 615, 558 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 237 $[M]^+$ (55), 236 (100), 222 (10), 160 (28), 132 (27), 105 (21), 93 (5), 77 (26), 51 (4).

8.3 NMR Data of Crystals K1-K5

K1:



$C_{28}H_{42}N_4O_4Ti$
MW: 546.52

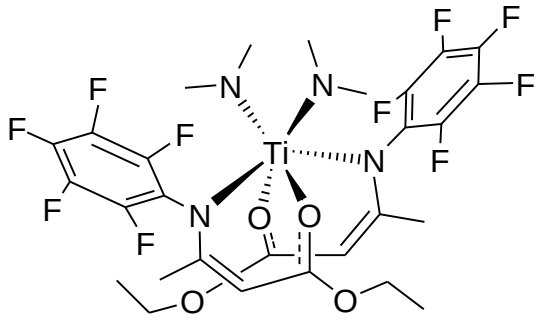
K1

Under an atmosphere of argon, an ice cooled mixture of ligand **19** (8620 mg, 4.2 mmol) in toluene (10 mL) was slowly added without stirring to a cooled solution (0 °C) of tetrakis(dimethylamido)titanium (448 mg, 2.0 mmol) in *n*-hexane (5 mL) and the resulting mixture was stored at -33 °C for 24 h. Afterwards, *n*-hexane (4 mL) was distilled off under vacuum at room temperature and the remaining solution was cooled again to -33 °C for 96 h. Finally, a small amount of the solvent (3 mL) was removed under vacuum at room temperature. During that process, red-brown crystals (**K1**, 874 mg, 1.6 mmol, 80 %) suitable for x-ray analysis were formed.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.10 (s, 2 H), 0.99 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H), 1.38 (s, 6 H), 2.57 (br. s, 12 H), 3.95 (q, *J* = 12.7 Hz, 4 H), 4.85 (s, 2 H), 6.70-6.73 (m, 4 H), 6.80 (d, 2 H, *J* = 7.6 Hz), 6.92-6.98 (m, 4 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 1.40 (CH), 15.1 (CH_3), 24.1 (CH_3), 48.0 (CH_3), 59.6 (CH_2), 82.2 (CH), 123.9 (CH), 124.7 (CH), 126.4 (CH), 127.8 (CH), 128.5 (CH), 154.4 (C), 168.2 (C), 170.4 (C) ppm.

K2:



$C_{28}H_{30}F_{10}N_4O_4Ti$
MW: 724.46

K2

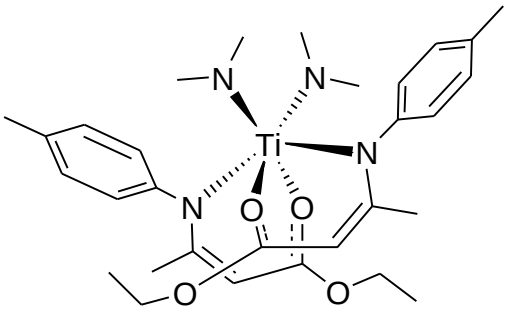
Under an atmosphere of argon, an ice cooled mixture of 3-pentaflurophenylamino-but-2-enoic acid ethyl ester (**24**, 200 mg, 0.68 mmol) in toluene (10 mL) was slowly added without stirring to a cooled solution (0 °C) of tetrakis(dimethylamido)titanium (72.4 mg, 0.32 mmol) in *n*-hexane (5 mL) and the resulting mixture was stored at -33 °C for 48 h. Afterwards, *n*-hexane (4 mL) was distilled off under vacuum at room temperature and the remaining solution was cooled again to -33 °C for 48 h. Finally, a small amount of the solvent (3 mL) was removed under vacuum at room temperature. During that process, red-brown crystals (**K2**, 184 mg, 0.25 mmol, 79 %) suitable for x-ray analysis were formed.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.10 (t, J = 7.1 Hz, 6 H), 1.32 (s, 18 H), 4.05-4.10 (m, 4 H), 5.05 (s, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.7 (CH_3), 23.6 (CH_3), 60.4 (CH_2), 85.4 (CH), 137.7 (C), 169.8 (C), 171.3 (C) ppm.

^{19}F NMR (470 MHz, C_6D_6): δ = -145.97 (dd, J = 24.3, 6.4 Hz, 2 F), -149.13 (dd, J = 24.4, 6.2 Hz, 2 F), -161.68 (t, J = 22.1 Hz, 2 F), -164.25- -164.75 (m, 2 F), -164.80- -165.38 (m, 2 F) ppm.

K3:



$C_{30}H_{46}N_4O_4Ti$
MW: 574.58

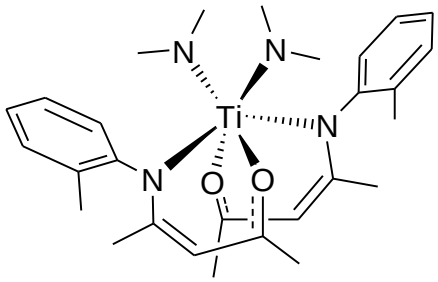
K3

Under an atmosphere of argon, an ice cooled mixture of ligand **25** (921 mg, 4.2 mmol) in toluene (10 mL) was slowly added without stirring to a cooled solution (0 °C) of tetrakis(dimethylamido)titanium (448 mg, 2.0 mmol) in *n*-hexane (5 mL) and the resulting mixture was stored at -33 °C for 48 h. Afterwards, *n*-hexane (4 mL) was distilled off under vacuum at room temperature and the remaining solution was cooled again to -33 °C for 120 h. Finally, a small amount of the solvent (3 mL) was removed under vacuum at room temperature. During that process, red-brown crystals (**K3**, 689 mg, 1.2 mmol, 60 %) suitable for x-ray analysis were formed.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.16-1.24 (m, 6 H), 1.59-1.65 (m, 6 H), 2.11 (s, 6 H), 2.14 (s, 6 H), 2.83 (s, 8 H), 4.11-4.24 (m, 4 H), 5.08 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H), 6.82-7.18 (m, 8 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 15.1 (CH_3), 20.9 (CH_3), 21.4 (CH_3), 24.2 (CH_3), 59.6 (CH_2), 82.1 (CH), 124.4 (CH), 126.1 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 137.8 (C), 151.9 (C), 168.4 (C), 170.3 (C) ppm

K4:



$C_{28}H_{42}N_4O_2Ti$
MW: 514.53

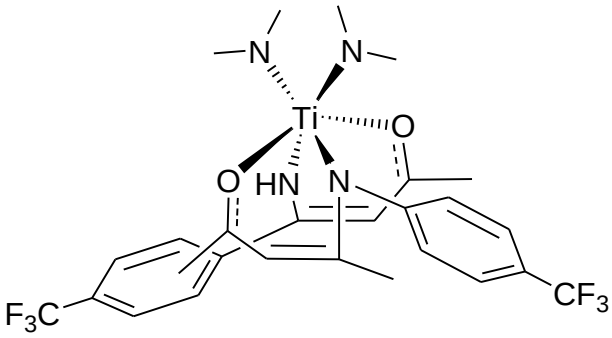
K4

Under an atmosphere of argon, an ice cooled mixture of ligand **18** (795 mg, 4.2 mmol) in toluene (10 mL) was slowly added without stirring to a cooled solution (0 °C) of tetrakis(dimethylamido)titanium (448 mg, 2.0 mmol) in *n*-hexane (5 mL) and the resulting mixture was stored at -33 °C for 48 h. Afterwards, *n*-hexane (4 mL) was distilled off under vacuum at room temperature and the remaining solution was cooled again to -33 °C for 72 h. Finally, a small amount of the solvent (3 mL) was removed under vacuum at room temperature. During that process, red-brown crystals (**K4**, 750 mg, 1.5 mmol, 73 %) suitable for x-ray analysis were formed.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.54 (s, 6 H), 1.96 (s, 6 H), 2.31 (d, J = 7.2 Hz, 12 H), 3.34-3.42 (m, 6 H), 4.74 (s, 2 H), 6.80-7.09 (m, 8 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 21.3, 25.9, 39.1, 47.9, 100.5 (CH), 119.9 (CH), 125.6 (CH), 128.5 (CH), 129.3 (CH), 137.8 (C), 152.3 (C), 166.7 (C), 178.4 (C) ppm.

K5:



$C_{28}H_{34}F_6N_4O_2Ti$
MW: 620.45

K5

Under an atmosphere of argon, an ice cooled mixture of ligand **13** (1020 mg, 4.2 mmol) in toluene (10 mL) was slowly added without stirring to a cooled solution (0 °C) of tetrakis(dimethylamido)titanium (448 mg, 2.0 mmol) in *n*-hexane (5 mL) and the resulting mixture was stored at -33 °C for 24 h. Afterwards, *n*-hexane (4 mL) was distilled off under vacuum at room temperature and the remaining solution was cooled again to -33 °C for 144 h. Finally, a small amount of the solvent (3 mL) was removed under vacuum at room temperature. During that process, red-brown crystals (**K5**, 248 mg, 0.4 mmol, 20 %) suitable for x-ray analysis were formed.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.70 (s, 6 H), 2.10 (s, 6 H), 2.40 (d, J = 8.7 Hz, 12 H), 4.61 (s, 2 H), 6.64 (d, J = 7.4 Hz, 4 H), 7.38 (d, J = 8.0 Hz, 4 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 16.6 (CH_3), 23.0 (CH_3), 39.2 (CH_3), 96.9 (CH), 120.8 (CH), 126.2 (CH), 137.5 (C), 157.4 (C) ppm.

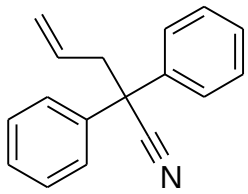
8.4 Preparation of 1-Aminoalkenes

α-Alkylation of nitriles. General procedure C: A flame-dried 500 mL Schlenk flask was charged with *n*-BuLi (1.05 eq, 2.5 M solution in hexanes) and THF (100 mL) at -78 °C under an inert atmosphere of argon. To the resulting light yellow solution distilled diisopropylamine (1.05 eq) was slowly added via syringe, and the mixture was stirred at -78 °C for 45 min. Next, the nitrile (1.00 eq) in THF (50 mL) was added at -78 °C and the reaction mixture was warmed to 0 °C. After stirring at 0 °C for 1 h the bromoalkene (1.05 eq) was added all at once by syringe to the yellow solution. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature while stirring for 16 h.

Next the reaction mixture was quenched by addition of water (100 mL), and the resulting phases were separated. The aqueous layer was then extracted with Et_2O (4 × 100 mL). The combined organic layers were washed with water (100 mL), saturated aqueous NH_4Cl solution (2 × 100 mL) and brine (100 mL) and were then dried with $MgSO_4$, filtered and concentrated to give the crude product.

Reduction of nitirles. General procedure D: To a stirred suspension of $LiAlH_4$ (3.8 g, 100 mmol) in Et_2O (100 mL) at 0 °C under an inert atmosphere of argon a solution of nitrile (50 mmol) in Et_2O (25 mL) was slowly added. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred at room temperature for 20 h. Next, the mixture was diluted with Et_2O (75 mL) and then carefully quenched by sequential additions of water (2 mL), 15% aqueous NaOH (2 mL), and water (5.0 mL). Stirring at room temperature for a further 30 min yielded a colourless solution with a white precipitate, which was then removed by filtration. The filtrate was dried with $MgSO_4$, filtered and concentrated under reduced pressure.

2,2-Diphenylpent-4-enenitrile (42):



$C_{17}H_{15}N$
MW: 233.31

42

General Procedure C was used to synthesize **42** from diphenylacetonitrile (**39**, 19.3 g, 100 mmol) and allylbromide (**38**, 9.1 mL, 105 mmol). After purification kugelrohr distillation **42** (21.9 g, 94 mmol, 94 %) was obtained as a colorless oil.

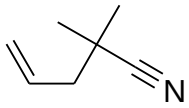
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.12 (d, J = 7.0 Hz, 2 H), 5.15 (d, J = 10.2 Hz, 1 H), 5.19 (d, J = 17.0 Hz, 1 H), 5.63-5.74 (m, 1 H), 7.25-7.41 (m, 12 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 43.9 (CH2), 51.7 (C), 120.3 (CH2), 121.9 (C), 127.0 (CH), 127.9 (CH), 128.8 (CH), 131.7 (CH), 139.7 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3063, 3031, 2982, 1642, 1598, 1493, 1449, 1033, 991, 924, 752, 695 cm^{-1}.

MS (EI): m/z (%) = 233 $[M]^+$ (4), 192 (100), 165 (54).

2,2-Dimethyl-4-pentenenitrile (43):



$C_7H_{11}N$
MW: 109.17

43

General Procedure C was used to synthesize **43** from isobutyronitrile (**40**, 9.1 mL, 100 mmol) and allylbromide (**38**, 9.1 mL, 105 mmol). After purification by distillation, **43** (5.7 g, 52 mmol, 52 %) was obtained as a colorless liquid.

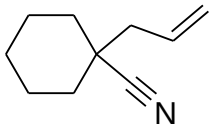
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.34 (s, 6 H), 2.28 (d, J = 7.4 Hz, 2 H), 5.19 (d, J = 16.9 Hz, 1 H), 5.23 (d, J = 9.8 Hz, 1 H), 5.83-5.91 (m, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 26.1 (CH_3), 32.1 (C), 45.0 (CH_2), 119.8 (CH_2), 124.6 (C), 132.1 (CH) ppm.

IR (neat): 1/λ = 2983, 2939, 2237, 1646, 1471, 1393, 1373, 1282, 1195, 999, 926, 720 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 109 $[M]^+$ (11), 94 (3), 68 (14), 41 (100).

1-Allylcyclohexanecarbonitrile (44):



$C_{10}H_{15}N$
MW: 149.23
44

General Procedure C was used to synthesize **44** from cyclohexacarbonitrile (**41**, 10.9 g, 100 mmol) and allylbromide (**38**, 9.1 mL, 105 mmol). After purification by distillation, **44** (6.6 g, 44 mmol, 44 %) was obtained as a colorless oil.

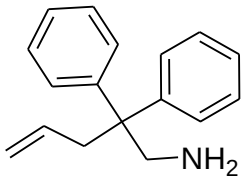
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.11-1.30 (m, 3 H), 1.56-1.68 (m, 2 H), 1.68-1.78 (m, 3 H), 1.95 (d, *J* = 13.0 Hz, 2 H), 2.28 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 5.17 (d, *J* = 17.7 Hz, 1 H), 5.20 (d, *J* = 10.9 Hz, 1 H), 5.88 (ddt, *J* = 17.3, 10.3, 7.4 Hz, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 22.9 (CH_2), 25.2 (CH_2), 35.2 (CH_2), 38.7 (C), 44.5 (CH_2), 119.4 (CH_2), 123.1 (C), 131.8 (CH) ppm.

IR (neat): 1/λ = 2933, 2860, 1643, 1452, 996, 974, 821, 847, 714 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 149 $[M]^+$ (82), 134 (15), 121 (24), 108 (56), 92 (11), 81 (100), 67 (36), 53 (16), 41 (63).

2,2-Diphenylpent-4-enylamine (45):



$C_{17}H_{19}N$
MW: 237.34
45

General Procedure D was used to synthesize **45** from **42** (23.33 g, 100 mmol). After purification by kugelrohr distillation, **45** (18.94 g, 79.8 mmol, 80 %) was obtained as a colorless oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.83 (br. s, 2 H), 2.92 (d, 2 H, *J* = 7.1 Hz), 3.31 (s, 2 H), 4.96 (d, 1 H, *J* = 10.2 Hz), 5.03 (d, 1 H, *J* = 17.0 Hz, 5.37-5.42 (m, 1 H),7.16-7.19 (m, 6 H), 7.25-7.28 (m, 4 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 41.2 (CH_2), 48.7 (CH_2), 51.4 (C), 117.7 (CH_2), 126.1 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 134.7 (CH), 146.3 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3057, 2928, 1950, 1810, 1637, 1494, 1444, 1315, 1188, 1090, 915, 699 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 237 $[M]^+$ (1), 260 (35), 178 (17), 165 (25), 129 (100), 115 (10), 91 (82).

2,2-Dimethylpent-4-en-1-amine (46):

$C_7H_{15}N$
MW: 113.20
46

General Procedure D was used to synthesize **46** from **43** (5.7 g, 52 mmol). After purification by kugelrohr distillation, **46** (3.4 g, 30 mmol, 58 %) was obtained as a colorless liquid.

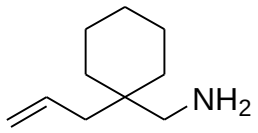
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.85 (s, 6 H), 1.13 (br. s, 2 H), 1.97 (d, J = 7.4 Hz, 2 H), 2.45 (s, 2 H), 4.99-5.07 (m, 2 H), 7.75-5.88 (m, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 24.5 (CH_3), 34.8 (CH_2), 44.0 (CH_2), 52.6 (CH_2), 116.8 (C), 135.3 (CH) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3073, 2956, 1829, 1638, 1470, 1364, 1060, 995, 912 cm^{-1}.

MS (GC-MS): m/z (%) = 113 $[M]^+$ (1), 98 (39), 82 (25), 55 (100), 41 (49).

(1-Allylcyclohexyl)-methanamine (47):



$C_{10}H_{19}N$
MW: 153.26
47

General Procedure D was used to synthesize **47** from **44** (6.6 g, 44 mmol). After purification by kugelrohr distillation, **47** (5.8 g, 38 mmol, 86 %) was obtained as a colorless liquid.

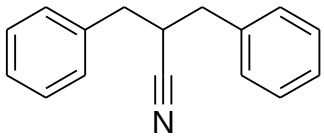
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.15 (br. s, 2H), 1.24-1.32 (m, 10 H), 2.07 (d, 2 H, J = 7.5 Hz), 2.52 (s, 2 H), 5.02-5.06 (m, 2 H), 5.76-5.84 (m, 1H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 21.4 (CH_2), 26.0 (CH_2), 26.3 (CH_2), 30.7 (C), 33.2 (CH_2), 37.0 (CH_2), 39.8 (CH_2), 48.8 (CH_2), 116.7 (CH_2), 135.0 (CH) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 2935, 2850, 1637, 1453, 1067, 997, 910, 800 cm^{-1}.

MS (CI): m/z (%) = 154 $[M]^+$ (100), 138 (11), 112 (4), 81 (1).

2-Benzyl-3-phenyl-propionnitrile (50):



$C_{16}H_{15}N$
MW: 221.30

50

3-Phenylpropanenitrile (**48**, 10.0 g, 76.2 mmol) was added to a solution of LDA which was generated in situ from *n*-BuLi (30.5 mL, 2.5 M in hexanes, , 78.1 mmol) and diisopropylamine (10.6 mL, 75.1 mmol) in THF (300 mL) at −78 °C and stirred for 30 min. To the resulting solution (chloromethyl)benzene (**49**, 19.9 g, 152.5 mmol) was added. The solution was warmed to room temperature overnight while stirring. Et_2O (100 mL) was added and the resulting mixture was washed with 2 N HCl (2 × 100 mL). The combined aqueous layers were extracted with Et_2O (3 × 100 mL) and after drying with $MgSO_4$, the combined organic layer was concentrated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography (PE/EtOAc, 90:10). **50** (9.7 g, 44 mmol, 58 %) was obtained as colorless crystals.

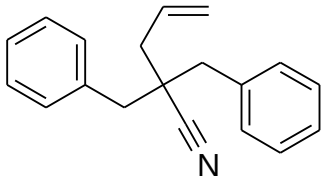
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.91-2.93 (m, 4 H), 2.98- 3.04 (m, 1 H), 7.21-7.33 (m, 10 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, Dept, $CDCl_3$): δ = 35.8 (CH), 38.0 (CH_2), 121.2 (C), 127.3 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 130.5 (CH), 136.8 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3062, 2934, 2240, 1493, 1454, 1080, 1027, 913, 757, 737 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 221 $[M]^+$ (22), 130 (3), 92 (14), 91 (100), 65 (5).

2,2-Dibenzylpent-4-enenitril (51):



$C_{19}H_{19}N$
MW: 261.36

51

General Procedure C was used to synthesize **51** from **50** (9.7 g, 43.8 mmol) and allylbromide (**38**, 10.6 g, 87.7 mmol). After purification by column chromatography (PE/EtOAc, 95:5) and kugelrohr distillation, **51** (5.9 g, 22.5 mmol, 51 %) was obtained as a colorless oil.

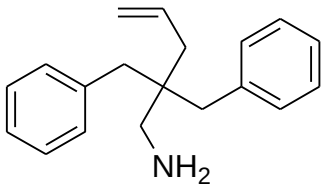
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.27 (d, J = 7.2 Hz, 2 H), 2.78-2.88 (m, 4 H), 5.24 (dd, J = 36.7, 13.3 Hz, 2 H), 5.87-5.95 (m, 1 H), 7.25-7.37 (m, 10 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 40.4 (CH_2), 42.8 (CH_2), 120.5 (CH_2), 122.3 (C), 127.3 (CH), 128.4 (CH), 130.4 (CH), 131.9 (CH), 135.2 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3063, 3030, 2980, 2923, 2232, 1641, 1603, 1496, 1453, 1087, 1030, 994, 923, 755, 704 cm^{-1}.

MS (EI): m/z (%) = 261 $[M]^+$ (52), 170 (4), 93 (27), 91 (100), 65 (11), 41 (4).

2,2-Dibenzylpent-4-enylamine (52):



$C_{19}H_{23}N$
MW: 265.39

52

General Procedure D was used to synthesize **52** from **51** (13.40 g, 51.3 mmol). After purification by kugelrohr distillation, **52** (11.02 g, 41.5 mmol, 81 %) was obtained as a colorless liquid.

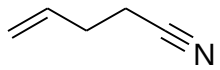
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.97 (br. s, 2 H), 2.09 (d, 2 H, J = 7.2 Hz), 2.53 (s, 2 H), 2.68-2.75 (m, 4 H), 5.14-5.21 (m, 2 H), 6.02-6.10 (m, 1 H), 7.23-7.32 (m, 10 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 37.7 (CH_2),40.8 (CH_2), 42.4 (CH_2), 46.6 (CH_2), 117.7 (C), 125.7 (CH), 127.8 (CH), 130.4 (CH), 134.6 (CH), 135.0 (C), 138.6 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3392, 3061, 3026, 2974, 2920, 2857, 1601, 1494, 1453, 1071, 1031, 994, 914, 807, 777, 749, 721 cm^{-1}.

MS (EI): m/z (%) = 264 $[M]^+$ (7), 234 (2), 207 (8), 193 (8), 174 (89), 143 (27), 115 (9), 91 (100), 65 (5).

Pent-4-ennitril (55):



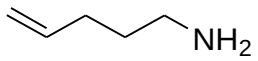
C_5H_7N
MW: 81.12
55

A solution of potassium cyanide (**54**, 18.0 g, 370 mmol) in DMSO was heated to 90 °C. After removing the oil bath 4-bromo-butene (**53**, 25 mL, 244 mmol) was slowly added. The reaction mixture was allowed to warm to 50 °C, after that time a solution of $NaHCO_3$ (1 % in water) was added. The aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (3x60 mL), the combined organic layers were dried with $MgSO_4$ and concentrated under vacuum. The product **55** (26.9 g, 332 mmol, 91 %) was obtained as a colorless liquid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.40-2.45 (m, 4 H), 5.12-5.14 (m, 2 H), 5.79-5.87 (m, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 17.4 (CH_2), 29.7 (CH_2), 118.1 (CH_2), 119.6 (CH), 134.6 (C) ppm.

Pent-4-en-1-amine (56):



$C_5H_{11}N$
MW: 85.15
56

General Procedure D was used to synthesize **56** from **55** (26.9 g, 330 mmol). After purification by distillation, **56** (9.4 g, 111 mmol, 33 %) was obtained as a colorless liquid.

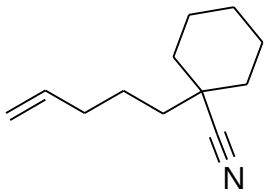
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.52-1.57 (m, 2 H), 2.08-2.12 (m, 2 H), 2.71 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 4.96 (d, *J* = 10.1 Hz, 1 H), 5.03 (d, *J* = 17.1 Hz, 1 H), 5.78-5.86 (m, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 31.2 (CH_2), 33.0 (CH_2), 41.8 (CH_2), 114.6 (C), 138.5 (CH) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3073, 2956, 1829, 1638, 1470, 1364, 1060, 995, 912 cm^{-1}.

MS (CI): *m*/*z* (%) = 86 $[M]^+$ (100), 69 (2).

1-(Pent-4-enyl)cyclohexanecarbonitril (58):



$C_{12}H_{19}N$
MW: 177.29
58

General Procedure C was used to synthesize **58** from cyclohexancarbonitrile (**41**, 10.8 g, 99 mmol) and 5-brompentene (**59**, 15.0 g, 101 mmol). **58** (17.2 g, 97 mmol, 99 %) was obtained as a bright yellow liquid and was used without further purification.

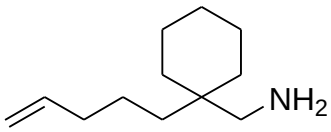
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.41-1.47 (m, 1 H), 1.47-1.60 (m, 5 H), 1.61-1.71 (m, 4 H), 1.74-1.82 (m, 2 H), 1.90 (d, *J* = 13.0 Hz, 2 H), 2.02 (q, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 4.88-4.99 (m, 2 H), 5.72 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.7 Hz, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 23.0 (CH_2), 23.5 (CH_2), 25.4 (CH_2), 33.6 (CH_2), 35.6 (CH_2), 38.9 (C), 39.9 (CH_2), 115.1 (CH), 123.7 (C), 137.9 (CH) ppm.

IR (neat): 1/λ = 3077, 2937, 2860, 2230, 1641, 1451, 1273, 1177, 1070, 993, 969, 912 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 177 $[M]^+$ (5), 133 (24), 89 (60), 88 (11), 87 (21), 73 (11), 59 (12), 45 (100), 44 (10).

(1-(Pent-4-enyl)cyclohexyl)methanamine (57):



$C_{12}H_{23}N$
MW: 181.32
57

General Procedure D was used to synthesize **57** from **58** (16.0 g, 90 mmol). After purification by kugelrohr distillation, **57** (15.0 g, 83 mmol, 92 %) was obtained as a colorless liquid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.94 (br. s, 2 H), 1.11-1.21 (m, 12 H), 1.28-1.35 (m, 4 H), 2.44 (s, 2 H), 4.90 (dd, *J* = 30.1, 13.6 Hz, 2 H), 5.69-5.77 (m, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.3 (CH_2), 22.0 (CH_2), 26.3 (CH_2), 33.4 (CH_2), 34.1 (CH_2), 34.4 (CH_2), 36.1 (CH_2), 48.3 (CH_2), 114.2 (CH_2), 138.7 (CH) ppm.

IR (neat): 1/λ = 3387, 3076, 2926, 2852, 1640, 1460, 1119, 1070, 991, 909 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 182 $[M]^+$ (100), 166 (10), 138 (3).

8.5 Intramolecular Alkene-Hydroamination

Hydroamination of non-volatile aminoalkenes. General procedure E:

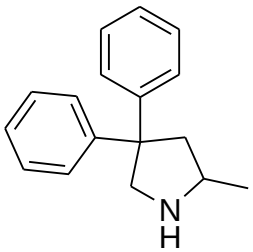
An oven dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred into a nitrogen-filled glovebox and charged with the aminoalkene (2.00 mmol), the catalyst (0.10 mmol, 5 mol %), and toluene (2.0 mL). After sealing the tube, the resulting mixture was heated to the desired temperature for the appropriate time. After the mixture had been cooled to room temperature, the product was directly isolated by flash chromatography.

Hydroamination of volatile aminoalkenes and subsequent formation of *p*-toluenesulfonylamides. General procedure F:

An oven dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred into a nitrogen-filled glovebox and charged with the aminoalkene (2.00 mmol), the catalyst (0.10 mmol, 5 mol-%), and toluene (2.0 mL). After sealing the tube, the resulting mixture was heated to the desired temperature for the appropriate time. After the mixture had been cooled to 0 °C, *p*-toluenesulfonyl chloride (763 mg, 4.00 mmol) and pyridine (13 mL) were added. The resulting mixture was stirred for 12 h while warming to room temperature. Then the solution was diluted with EtOAc (50 mL) and washed with 2 n aqueous HCl (2 × 50 mL) to remove excess pyridine.

The combined aqueous layers were extracted with EtOAc (3 × 50 mL) and the combined organic layers were subsequently dried with $MgSO_4$. After concentration under vacuum in the presence of Celite®; the product was isolated by flash chromatography.

2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidine (60):



$C_{17}H_{19}N$
MW: 237.34
60

General Procedure E was used to synthesize **60** from **45** (475 mg, 2.0 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:10), **60** was obtained as a pale yellow solid.

Entry	Catalysts	*T* [°C] / *t* [h]	Yield **60** [mg]	Yield **60** [mmol]	Yield **60** [%]
1	$[Ti(NMe_2)_4]$	105 / 24	398	1.68	84
2	$[Zr(NMe_2)_4]$	105 / 24	470	1.98	99
3	$[Cp_2Zr(NMe_2)_2]$	130 / 96	9	0.04	4[a]

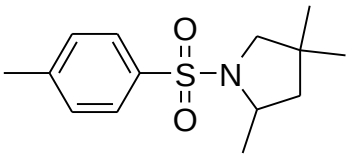
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.26 (d, *J* = 2.6 Hz, 3 H), 2.10 (dd, *J* = 12.7, 9.1 Hz, 1 H), 2.20 (br. s, 1 H), 2.80 (ddd, *J* = 12.7, 6.6, 1.0 Hz, 1 H), 3.39-3.47 (m, 1 H), 3.54 (d, *J* = 11.4 Hz, 1 H), 3.74 (dd, *J* = 11.4, 1.0 Hz, 1 H), 7.19-7.25 (m, 2 H), 7.27-7.40 (m, 8 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 22.2 (CH3), 46.9 (CH2), 52.9 (CH), 57.7 (CH2), 125.8 (CH), 126.8 (CH), 128.1 (CH), 146.9 (C), 147.6 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3058, 3026, 2961, 2922, 2871, 2186, 1597, 1493, 1446, 1372, 1079, 1032, 909, 772, 732, 700, 642, 584 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 238 $[M]^+$ (1), 187 (16), 173 (82), 158 (11), 115 (9), 96 (48), 91 (89), 57 (100).

2,4,4-Trimethyl-1-tosylpyrrolidine (61):



$C_{14}H_{21}NO_2S$
MW: 267.39

61

General Procedure F was used to synthesize **61** from **46** (307 mg, 2.0 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:10), **61** was obtained as pale yellow crystals.

Entry	Catalysts	*T* [°C] / *t* [h]	Yield **61** [mg]	Yield **61** [mmol]	Yield **61** [%]
1	$[Ti(NMe_2)_4]$	105 / 24	85	0.32	12
2	$[Ti(NMe_2)_4]$	105 / 96	171	0.64	32
3	$[Zr(NMe_2)_4]$	105 / 24	11	0.04	2
4	$[Zr(NMe_2)_4]$	105 / 96	319	1.19	60

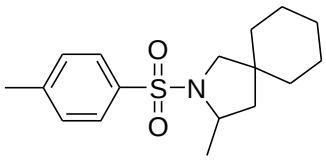
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.47 (s, 3 H), 0.96 (s, 3 H), 1.33 (d, *J* = 6.2 Hz, 4 H), 1.65 (dd, *J* = 12.6, 7.2 Hz, 1 H), 2.34 (s, 3 H), 2.99 (d, *J* = 10.4 Hz, 1 H), 3.09 (d, *J* = 10.4 Hz, 1 H), 3.52-3.61 (m, 1 H), 7.23 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.64 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 21.9 (CH_3), 23.2 (CH_3), 26.3 (CH_3), 27.0 (CH_3), 49.3 (CH_2), 56.4 (CH), 61.9 (CH_2), 127.9 (CH), 129.9 (CH), 135.1 (C), 143.0 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 2966, 2886, 1453, 1369, 1341, 1329, 1305, 1290, 1224, 1155, 1091, 1072, 1042, 1016, 919, 821, 733, 661, 587, 542 cm^{-1}.

MS (CI): *m*/*z* (%) = 268 $[M]^+$ (100), 252 (13), 152 (4), 112 (2).

***N*-(*p*-Toluenesulfonyl)-3-methyl-2-azaspiro[4,5]decane (62):**



$C_{17}H_{25}NO_2S$
MW: 307.45

62

General Procedure F was used to synthesize **62** from **47** (307 mg, 2.0 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:10), **62** was obtained as yellow crystals.

Entry	Catalysts	*T* [°C] / *t* [h]	Yield **62** [mg]	Yield **62** [mmol]	Yield **62** [%]
1	$[Ti(NMe_2)_4]$	105 / 24	593	1.93	96
2	$[Ti(NMe_2)_4]$	105 / 96	596	1.94	97
3	$[Zr(NMe_2)_4]$	105 / 24	264	0.86	43
4	$[Zr(NMe_2)_4]$	105 / 96	548	1.78	89

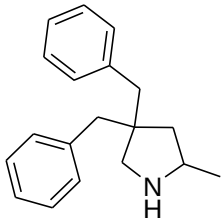
^{1}H MR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.65-0.76 (m, 1 H), 0.79-0.87 (m, 1 H), 1.09-1.50 (m, 13 H), 1.82 (dd, *J* = 12.7, 7.2 Hz, 1 H), 2.44 (s, 3 H), 3.16 (d, *J* = 10.7 Hz, 1 H), 3.26 (d, *J* = 10.7 Hz, 1 H), 3.53-3.62 (m, 1 H), 7.32 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.74 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 21.4 (CH_3), 21.7 (CH_3), 22.7 (CH_2), 23.6 (CH_2), 25.8 (CH_2), 34.1 (CH_2), 36.5 (CH_2), 55.1 (CH), 127.4 (CH), 129.4 (CH), 134.9 (C), 141.5 (C), 146.8 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 2926, 2854, 1598, 1450, 1376, 1346, 1303, 1289, 1221, 1159, 1093, 1057, 1029, 961, 816, 728, 660, 604, 588, 552 cm^{-1}.

MS (CI): *m*/*z* (%) = 308 $[M]^+$ (100), 292 (11), 220 (1), 152 (2).

4,4-Dibenzyl-2-methylpyrrolidine (64):



$C_{19}H_{23}N$
MW: 265.39
64

General Procedure E was used to synthesize **64** from **52** (530 mg, 2.0 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:10), **64** was obtained as a pale yellow solid.

Entry	Catalysts	*T* [°C] / *t* [h]	Yield **64** [mg]	Yield **64** [mmol]	Yield **64** [%]
1	$[Ti(NMe_2)_4]$	105 / 24	367	1.38	69
2	$[Zr(NMe_2)_4]$	105 / 24	515	1.94	97
3	$[Cp_2Zr(NMe_2)_2]$	130 / 96	13	0.05	5[a]
4	$[Cp_2Zr(NMe_2)_2]$	160 / 96	129	0.48	48[a]

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H), 1.20 (td, *J* = 16.4, 8.2 Hz, 1 H), 1.45 (br. s, 1 H), 1.80 (dd, *J* = 12.9, 7.0 Hz, 1 H), 2.63 (d, *J* = 5.8 Hz, 4 H), 2.73 (d, *J* = 11.5 Hz, 1 H), 2.85 (d, *J* = 11.6 Hz, 1 H), 2.87-2.93 (m, 1 H), 7.04-7.14 (m, 6 H), 7.16-7.23 (m, 4 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 18.5 (CH_3), 41.7 (CH_2), 42.8 (CH_2), 43.8 (CH_2), 52.0 (CH_2), 54.9 (CH), 125.3 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 130.6 (CH), 130.7 (CH), 136.9 (C), 137.0 (C), 137.9 (C) ppm.

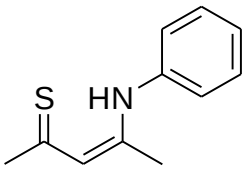
IR (neat): $1/\lambda$ = 3085, 3063, 3028, 2973, 2927, 2867, 2246, 1602, 1494, 1453, 1365, 1201, 1078, 1030, 908, 737, 704 649 cm^{-1}.

MS (EI): *m/z* (%) = 265 $[M]^+$ (21), 250 (23), 187 (17), 173 (81), 158 (11), 96 (49), 91 (89), 57 (100), 44 (5).

8.6 Preparation of β-Enamino-Thioketone

General Procedure G: To a stirred solution of the Lawesson reagent (**70**, 1.0 eq.) in dry toluene was slowly added a solution of the corresponding β-Enaminone ligand (1.9 eq.) in dry toluene. The mixture was stirred at room temperature and the color changed from yellow to orange to deep red in a short time (10-80 minutes). All β-Enamino-Thioketone were purified by flash chromatography (SiO_2/Al_2O_3, 1:1, CH_2Cl_2).

4-(Phenylamino)pent-3-ene-2-thione (71):



$C_{11}H_{13}NS$
MW: 191.29

71

General Procedure G was used to synthesize **71** from **11** (4.00 g, 17 mmol) using the Lawesson's reagent (**70**, 3.64 g, 9 mmol). After purification, **71** (1.61 g, 6 mmol, 35 %) was obtained as a dark red solid.

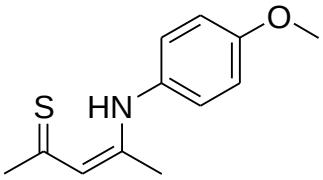
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.03 (s, 3 H), 2.54 (s, 3 H), 6.20 (s, 1 H), 7.12 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.22 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.32 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 15.48 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, DEPT): δ = 21.3 (CH_3), 38.9 (CH_3), 113.7 (CH), 125.1 (CH), 126.9 (CH), 129.2 (CH), 137.1 (C), 163.5 (C), 207.3 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3449, 1611, 1592, 1574, 1527, 1493, 1433, 1380, 1367, 1287, 1208, 1109, 1014, 908, 825, 798, 751, 712, 694, 586 cm^{-1}.

MS (EI): *m/z* (%) = 191 $[M]^+$ (71), 158 (27), 114 (100), 77 (37), 49 (18).

4-(4-Methoxyphenylamino)pent-3-ene-2-thione (72):



$C_{12}H_{15}NOS$
MW: 221.32

72

General Procedure G was used to synthesize **72** from **12** (4.00 g, 17 mmol) using the Lawesson's reagent (**70**, 3.64 g, 9 mmol). After purification, **72** (1.61 g, 6 mmol, 35 %) was obtained as a dark red solid.

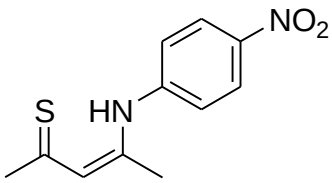
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.00 (s, 3 H), 2.53 (s, 3 H), 3.75 (s, 3 H), 6.19 (s, 1 H), 6.84 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.04 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 15.36 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.2 (CH_3), 38.8 (CH_3), 55.4 (CH_3), 113.6 (CH), 114.4 (CH), 126.5 (CH), 129.7 (C), 158.5 (C), 164.2 (C), 206.1 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3418, 2945, 2360, 1614, 1572, 1527, 1506, 1382, 1361, 1314, 1296, 1242, 1205, 1175, 1101, 1026, 838, 811, 798, 772 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 221 $[M]^+$ (100), 188 (16), 163 (7), 157 (11), 114 (98), 108 (20), 100 (10), 82 (35), 59 (11), 42 (4).

4-(4-Nitrophenylamino)pent-3-ene-2-thione (73):



$C_{11}H_{12}N_2O_2S$
MW: 236.29

73

General Procedure G was used to synthesize **73** from **14** (837 mg, 3.8 mmol) using the Lawesson's reagent (**70**, 809 mg, 2.0 mmol). After purification, **73** (800 mg, 3.4 mmol, 89 %) was obtained as a dark red solid.

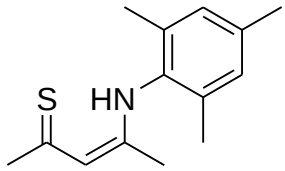
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.17 (s, 3 H), 2.59 (s, 3 H), 6.26 (s, 1 H), 7.26-7.28 (m, 2 H), 8.19-8.22 (m, 2 H), 15.56 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 21.8 (CH_3), 39.8 (CH_3), 114.9 (CH), 124.4 (CH), 125.1 (CH), 143.8 (C), 145.2 (C), 160.4 (C), 213.6 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3417, 1620, 1583, 1508, 1417, 1385, 1337, 1272, 1218, 1185, 1108, 1030, 932, 849, 803, 748, 726, 676, 574 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 236 $[M]^+$ (1), 230 (6), 173 (29), 138 (100), 108 (16), 92 (35), 65 (51), 43 (8).

4-(Mesitylamino)pent-3-ene-2-thione (74):



$C_{14}H_{19}NS$
MW: 233.37

74

General Procedure G was used to synthesize **74** from **15** (4.00 g, 17 mmol) using the Lawesson's reagent (**70**, 3.64 g, 9 mmol). After purification, **74** (3.73 g, 16 mmol, 94 %) was obtained as a dark red solid.

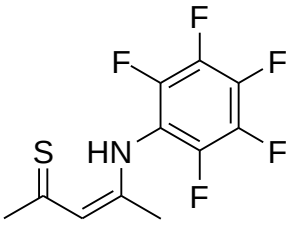
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.71 (s, 3 H), 2.07 (s, 6 H), 2.20 (s, 3 H), 2.52 (s, 3 H), 6.21 (s, 1 H), 6.83 (s, 2 H), 15.02 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 18.0 (CH_3), 20.3 (CH_3), 20.8 (CH_3), 21.2 (CH_3), 38.6 (CH_3), 112.8 (CH), 129.0 (CH), 132.7 (C), 134.2 (C), 137.5 (C), 166.1 (C), 206.5 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 2916, 2734, 1574, 1482, 1361, 1297, 1206, 1182, 1150, 1121, 1105, 1025, 930, 856, 808, 731, 698, 611, 587, 559 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 233 $[M]^+$ (58), 218 (23), 200 (39), 185 (18), 172 (8), 120 (17), 114 (100), 91 (21), 82 (26), 59 (16), 41 (22).

4-(Perfluorophenylamino)pent-3-ene-2-thione (75):



$C_{11}H_8F_5NS$
MW: 281.24

75

General Procedure G was used to synthesize **75** from **16** (4.00 g, 17 mmol) using the Lawesson's reagent (**70**, 3.64 g, 9 mmol). After purification, **75** (3.91 g, 13.9 mmol, 82 %) was obtained as a dark red solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.96 (s, 3 H), 2.55 (s, 3 H), 6.34 (s, 1 H), 14.84 (br. s, 1 H) ppm.

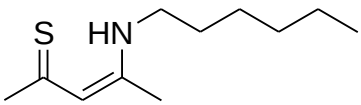
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.5 (CH_3), 39.2 (CH_3), 113.9 (CH), 163.0 (C), 215.5 (C) ppm.

^{19}F NMR (138 MHz, $CDCl_3$): δ = -161.31- -161.92 (m, 2 F), -155.23 (t, J = 21.4 Hz, 1 F), -145.68 (dd, J = 21.5, 5.2 Hz, 2 F) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 2921, 2667, 1669, 1576, 1522, 1434, 1360, 1328, 1264, 1173, 1109, 991, 947, 875, 801, 748, 731, 690, 618, 579 cm^{-1}.

MS (EI): m/z (%) = 282 $[M]^+$ (29), 265 (36), 226 (57), 188 (19), 117 (100), 101 (30), 71 (8).

4-(Hexylamino)pent-3-ene-2-thione (76):



$C_{11}H_{21}NS$
MW: 199.36

76

General Procedure G was used to synthesize **76** from **33** (3.02 g, 16.5 mmol) using the Lawesson's reagent (**70**, 3.52 g, 8.7 mmol). After purification, **76** (1.41 g, 7 mmol, 43 %) was obtained as a dark red solid.

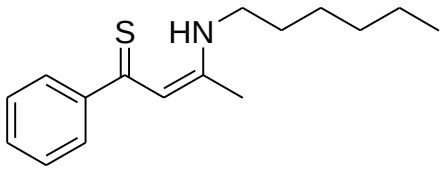
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.83 (t, *J* = 6.8 Hz, 3 H), 1.21-1.31 (m, 4 H), 1.35-1.43 (m, 2 H), 1.58-1.70 (m, 2 H), 2.01 (s, 3 H), 2.46 (s, 3 H), 3.32 (dd, *J* = 12.9, 6.8 Hz, 2 H), 6.04 (s, 1 H), 14.01 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.0 (CH_3), 20.4 (CH_3), 22.4 (CH_2), 26.6 (CH_2), 29.1 (CH_2), 31.3 (CH_2), 38.4 (CH_3), 44.0 (CH_2), 113.2 (CH), 166.0 (C), 202.7 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 2928, 1729, 1605, 1537, 1434, 1360, 1305, 1109, 1032, 984, 876, 788, 717, 636, 593, 507 cm^{-1}.

MS (CI): *m/z* (%) = 200 $[M]^+$ (100), 166 (5), 142 (2), 114 (3), 96 (1).

3-(Hexylamino)-1-phenylbut-2-ene-1-thione (77):



$C_{16}H_{23}NS$
MW: 261.43
77

General Procedure G was used to synthesize **77** from **35** (0.98 g, 4 mmol) using the Lawesson's reagent (**70**, 0.85 g, 2.1 mmol). After purification, **77** (0.50 g, 2 mmol, 50 %) was obtained as a dark red solid.

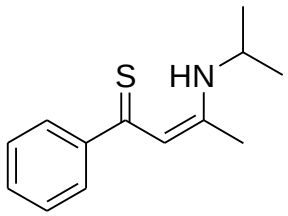
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.85 (t, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.28 (dd, *J* = 8.6, 5.3 Hz, 4 H), 1.38-1.48 (m, 2 H), 1.64-1.74 (m, 2 H), 2.12 (s, 3 H), 3.39 (dd, *J* = 13.1, 6.6 Hz, 2 H), 6.46 (s, 1 H), 7.22-7.28 (m, 3 H), 7.63 (dd, *J* = 4.5, 2.5 Hz, 2 H), 14.32 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.0 (CH_3), 20.9 (CH_3), 22.5 (CH_2), 26.7 (CH_2), 29.1 (CH_2), 31.1 (CH_2), 44.2 (CH_2), 112.8 (CH), 126.8 (CH), 127.9 (CH), 128.9 (CH), 148.8 (C), 166.5 (C), 199.9 (C) ppm.

IR (neat): 1/λ = 3056, 2956, 2938, 2854, 1615, 1539, 1486, 1466, 1440, 1377, 1360, 1321, 1274, 1178, 1030, 942, 783, 758, 724, 685 cm^{-1}.

MS (CI): *m*/*z* (%) = 262 $[M]^+$ (100), 228 (16), 176 (4), 158 (2), 121 (1).

3-(Isopropylamino)-1-phenylbut-2-ene-1-thione (78):



$C_{13}H_{17}NS$
MW: 219.35

78

General Procedure G was used to synthesize **78** from **36** (4.00 g, 20 mmol) using the Lawesson's reagent (4.29 g, 10.6 mmol). After purification, **78** (4.02 g, 18 mmol, 90 %) was obtained as a dark red solid.

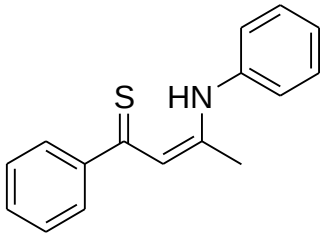
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.35 (d, *J* = 6.5 Hz, 6 H), 2.15 (s, 3 H), 3.84-3.97 (m, 1 H), 6.41 (s, 1 H), 7.21-7.28 (m, 3 H), 7.61 (dd, *J* = 6.4, 3.0 Hz, 2 H), 14.43 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.5 (CH_3), 23.4 (CH_3), 46.5 (CH), 112.7 (CH), 126.8 (CH), 127.8 (CH), 128.8 (CH), 148.9 (C), 165.1 (C), 199.8 (C) ppm.

IR (neat): 1/λ = 2972, 2926, 1593, 1529, 1464, 1441, 1391, 1341, 1317, 1302, 1257, 1199, 1150, 1123, 921, 818, 804, 766, 721, 698 cm^{-1}.

MS (CI): *m*/*z* (%) = 220 $[M]^+$ (100), 186 (12), 129 (1).

1-Phenyl-3-(phenylamino)-but-2-ene-1-thione (79):



$C_{16}H_{15}NS$
MW: 253.36

79

General Procedure G was used to synthesize **79** from **37** (4.00 g, 17 mmol) using the Lawesson's reagent (3.64 g, 9 mmol). After purification, **79** (1.61 g, 6 mmol, 35 %) was obtained as a dark red solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.16 (s, 3 H), 6.65 (s, 1 H), 7.20 (d, J = 9.6 Hz, 2 H), 7.22-7.34 (m, 4 H), 7.37 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 7.64-7.74 (m, 2 H), 15.82 (br. s, 1 H) ppm.

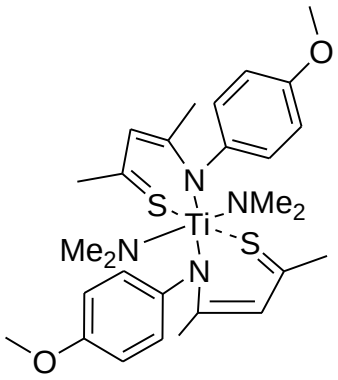
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 21.8 (CH_3), 113.3 (CH), 125.3 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 128.0 (CH), 129.4 (CH), 137.1 (C), 148.7 (C), 164.3 (C), 203.7 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3051, 1614, 1590, 1575, 1528, 1483, 1442, 1382, 1365, 1312, 1286, 1267, 1209, 1192, 1176, 1074, 970, 799, 750, 694 cm^{-1}.

MS (CI): m/z (%) = 254 $[M]^+$ (100), 220 (1), 193 (4), 176 (6), 118 (2), 94 (9).

8.7 NMR Data of K7, K8 and K9

K7:



$C_{28}H_{40}N_4O_2S_2Ti$
MW: 576.64

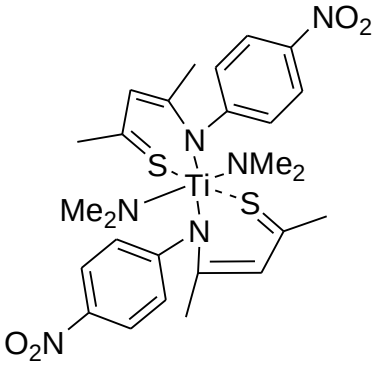
K7

To a solution of $[Ti(NMe_2)_4]$ (400 mg, 1.78 mmol) in dry *n*-hexane (5 mL) was slowly added an iced cooled mixture of Ligand **72** (790 mg, 3.57 mmol) in dry toluene (10 mL). The corresponding mixture was cooled to -33 °C for 48 h. Afterwards the *n*-hexane was distilled off under vacuum at room temperature and the mixture was cooled to -33 °C again for 48 h. After removing the toluene slowly, **K7** (581 mg, 1.01 mmol, 57 %) was obtained as a red-brown powder.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.93 (s, 6 H), 2.32 (s, 12 H), 2.59 (s, 6 H), 3.38 (s, 6 H), 4.78 (s, 2 H), 6.86 (s, 8 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 16.8 (CH_3), 23.0 (CH_3), 39.1 (CH_3), 55.0 (CH_3), 98.3 (CH), 114.5 (CH), 121.7 (CH), 147.6 (C), 154.4 (C), 155.5 (C), 164.7 (C) ppm.

K8:



$C_{26}H_{34}N_6O_4S_2Ti$
MW: 606.58

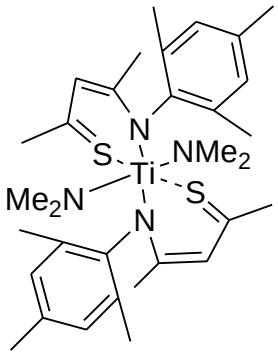
K8

To a solution of $[Ti(NMe_2)_4]$ (400 mg, 1.78 mmol) in dry *n*-hexane (30 mL) was slowly added an iced cooled mixture of Ligand **73** (842 mg, 3.57 mmol) in dry toluene (50 mL). The corresponding mixture was cooled to -33 °C for 48 h. Afterwards the *n*-hexane was distilled off under vacuum at room temperature and the mixture was cooled to -33 °C again for 48 h. After removing the toluene slowly and washing with cooled toluene, **K8** (654 mg, 1.08 mmol, 61 %) was obtained as a deep red powder.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.70 (s, 6 H), 2.22 (s, 12 H), 2.34 (s, 6 H), 4.59 (s, 2 H), 6.46-6.50 (m, 4 H), 7.97-8.07 (m, 4 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 16.7 (CH_3), 38.9 (CH_3), 39.1 (CH_3), 96.2 (CH), 120.6 (CH), 125.1 (CH), 142.8 (C), 156.7 (C), 159.9 (C), 164.5 (C) ppm.

K9:



$C_{32}H_{48}N_4S_2Ti$
MW: 599.90

K9

To a solution of $[Ti(NMe_2)_4]$ (400 mg, 1.78 mmol) in dry *n*-hexane (30 mL) was slowly added an iced cooled mixture of Ligand **74** (832 mg, 3.57 mmol) in dry toluene (50 mL). The corresponding mixture was cooled to -33 °C for 24 h. Afterwards *n*-hexane was distilled off under vacuum at room temperature and the mixture was cooled to -33 °C again for 24 h. After removing the solvent and washing with cooled toluene **K9** (659 mg, 1.10 mmol, 62 %) was obtained as a deep red powder.

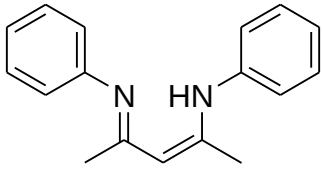
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.71 (s, 6 H), 2.21 (s, 12 H), 2.28 (s, 6 H), 2.32 (s, 12 H), 2.61 (s, 6 H), 4.76 (s, 2 H), 6.94 (s, 4 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 16.9 (CH_3), 18.7 (CH_3), 21.0 (CH_3), 23.1 (CH_3), 39.0 (CH_3), 97.1 (CH), 126.3 (C), 128.9 (CH), 130.2 (C), 149.4 (C), 154.4 (C), 164.2 (C) ppm.

8.8 Preparation of NacNac-Ligands

General Procedure H: The 1,3- dicarbonyl compound (1.0 eq) was stirred at 0 °C before adding the corresponding amine (2.4 eq). After slowly adding hydrochloric acid (5 eq), the reaction was stirred at 0 °C for 4 hours and slowly allowed to warm up to room temperature over 12 hours. The residue was dissolved in dichloromethane (10 mL), water (50 mL) and triethylamine (20 mL). The organic layer was extracted with Et_20 (3 × 30 mL), dried with $MgSO_4$ and the solvent was evaporated.

***N*-4-((Phenylimino)pent-2-en-2yl)benzenamine (80):**



$C_{17}H_{18}N_2$
MW: 250.34

80

General Procedure H was used to synthesize **80** from aniline (**3**, 11.2 g, 120 mmol), acteylacetone (**1**, 5.0 g, 50 mmol) and hydrochloric acid (8.3 mL). The residue was dissolved in dichloromethane (10 mL), water (50 mL) and triethylamine (20 mL). After purification by kugelrohr distillation, **80** (2.9 g, 11 mmol, 22 %) was obtained as a yellow solid.

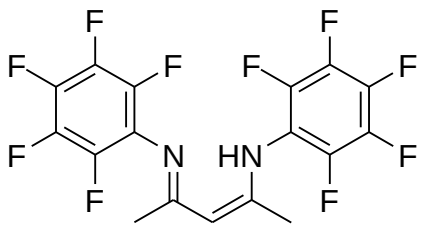
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.02 (d, J = 1.2 Hz, 6 H), 4.90 (s, 1 H), 6.98 (dd, J = 7.5, 0.9 Hz, 4 H), 7.04-7.09 (m, 2 H), 7.26-7.33 (m, 4 H), 12.73 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.8 (CH_3), 97.4 (CH), 122.6 (CH), 123.2 (CH), 128.7 (CH), 145.7 (C), 159.4 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3057, 3024, 1630, 1597, 1555, 1485, 1436, 1381, 1364, 1279, 1186, 1167, 1070, 1026, 928, 902, 805, 747, 698, 637 cm^{-1}.

MS (EI): m/z (%) = 250 $[M]^+$ (65), 235 (33), 159 (100), 118 (31), 77 (30).

2,3,4,5,6-Pentafluro-*N*-(4-(perffluorophenylamino)pent-3-en-2-ylidene)benzenamine (81):



$C_{17}H_8F_{10}N_2$
MW: 430.24

81

General Procedure H was used to synthesize **81** from pentafluoraniline (**8**, 4.4 g, 24 mmol), acteylacetone (**1**, 1.0 g, 10 mmol) and hydrochloric acid (1.7 mL). The residue was dissolved in dichlormethane (10 mL), water (10 mL) and triethylamine (4 mL). After purification kugelrohr distillation, **81** (2.6 g, 6.0 mmol, 60 %) was obtained as a yellow solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.92 (s, 6 H), 5.17 (s, 1 H), 12.02 (br. s, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.9 (CH_3), 99.2 (CH), 120.0 (CF), 136.9 (CF),138.9 (CF), 140.3 (CF), 140.3 (CF), 140.3 (CF), 142.2 (CF), 164.3 (C) ppm.

^{19}F NMR (138 MHz, $CDCl_3$): δ = -163.18 (dt, J = 22.4, 5.9 Hz, 4 F), -160.70 (t, J = 21.4 Hz, 2 F), -149.07 (dd, J = 22.9, 6.3 Hz, 4 F) ppm.

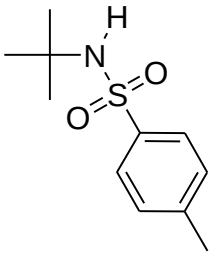
IR (neat): $1/\lambda$ = 1625, 1554, 1512, 1371, 1281, 1136, 1026, 1008, 869, 788, 699, 682, 630, 616, 575 cm^{-1}.

MS (EI): m/z (%) = 430 $[M]^+$ (13), 249 (38), 208 (43), 166 (6), 83 (87), 49 (100).

8.9 Preparation of Sulfonamides

General Procedure I: A 250 mL round bottom flask equipped with a magnetic stirring bar was charged with the amine (31.5 mmol) and THF (50 mL). After the solution had been cooled to 0 °C, a solution of the sulfonyl chloride (30 mmol) in THF (50 mL) was added over a period of 5 minutes. Subsequently, Et_3N (3.64 g, 36.0 mmol, 4.99 mL) was added at the same temperature. Then the reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 24 h. After that time, the reaction mixture was extracted with water (3 × 30 mL) and brine (2 × 40 mL). The organic solvent was removed under vacuum and the crude product was purified by flash chromatography (SiO_2) or crystallization.

***N*-(*t*-Butyl)-*p*-toluenesulfonamide (86):**



$C_{11}H_{17}NO_2S$
MW: 227.32
86

General procedure I was used to synthesize **86** from *tert*-butylamine (**29**, 2.30 g, 31.5 mmol) and *p*-toluenesulfonylchloride (5.72 g, 30.0 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 4:1), tosylamide **86** (5.64 g, 25.0 mmol, 96 %) was obtained as a colorless solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.19 (s, 9 H), 2.38 (s, 3 H), 4.59 (br. s, 1 H), 7.24 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.74 (d, J = 8.3 Hz, 2 H) ppm.

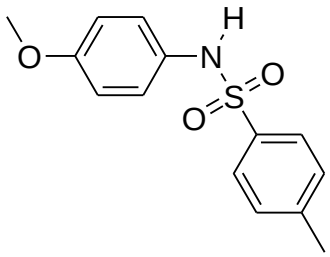
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 21.4 (CH_3), 30.2 (CH_3), 54.6 (C), 127.0 (CH), 129.4 (CH), 140.6 (C), 142.8 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3260, 2972, 1298, 1135, 995, 816, 657 cm^{-1}.

MS (EI): m/z (%) = 227 $[M]^+$ (2), 212 (100), 155 (43), 135 (5), 91 (52), 65 (6), 49 (50), 42 (10).

The spectral data are in agreement with literature data.[41]

***N*-(4-Methoxylphenyl)-*p*-toluenesulfonamide (87):**



$C_{14}H_{15}NO_3S$
MW: 277.34

87

General procedure I was used to synthesize **87** from *p*-methoxyaniline (**4**, 3.87 g, 31.5 mmol) and *p*-toluenesulfonylchloride (5.72 g, 30.0 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 4:1), tosylamide **87** (5.44 g, 20.0 mmol, 65 %) was obtained as a brown beige solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.36 (s, 3 H), 3.73 (s, 3 H), 6.28 (br. s, 1 H), 6.73 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 6.93 (d, J = 7.9 Hz, 2 H), 7.18 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.55 (d, J = 7.7 Hz, 2 H) ppm.

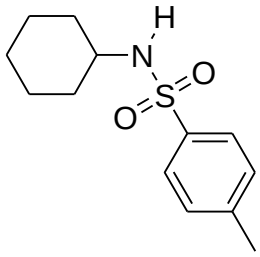
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 21.5 (CH_3), 55.4 (CH_3), 114.5 (CH), 125.6 (CH), 127.3 (CH), 128.9 (C), 129.5 (CH), 136.2 (C), 143.6 (C), 158.1 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3267, 3012, 1508, 1156, 810, 671 cm^{-1}.

MS (EI): m/z (%) = 277 $[M]^+$ (28), 122 (100), 91 (8).

The spectral data are in agreement with literature data.[41]

***N*-Cyclohexyl-*p*-toluenesulfonamide (88):**



$C_{13}H_{19}NO_2S$
MW: 253.36

88

The general procedure I was used to synthesize **88** from cyclohexylamine (3.20 g, 31.5 mmol) and *p*-toluenesulfonylchloride (5.72 g, 30.0 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 4:1), sulfonamide **88** (7.26 g, 28.7 mmol, 95 %) was obtained as a colorless solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.05-1.22 (m, 5 H), 1.51-1.56 (m, 1 H), 1.58-1.60 (m, 2 H), 1.61-1.75 (m, 2 H), 2.40 (s, 3 H), 3.07-3.15 (m, 1 H), 4.31 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.26 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.73 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H) ppm.

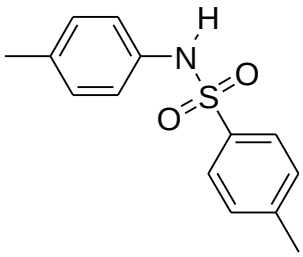
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 21.5 (CH_3), 24.6 (CH_2), 25.2 (CH_2), 34.0 (CH_2), 52.6 (CH), 127.0 (CH), 129.6 (CH), 138.6 (C), 143.1 (C) ppm.

IR (neat): 1/λ = 3305, 2931, 2851, 1323, 1156, 662 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 253 $[M]^+$ (49), 210 (100), 155 (61), 98 (18), 91 (61), 65 (15).

The spectral data are in agreement with literature data.[41]

***N*-(4-Methylphenyl)-*p*-toluenesulfonamide (89):**



$C_{14}H_{15}NO_2S$
MW: 261.34

89

General procedure I was used to synthesize **89** from *p*-toluidine (**9**, 3.38 g, 31.5 mmol) and *p*-toluenesulfonylchloride (5.72 g, 30.0 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 4:1), **89** (7.41 g, 28.0 mmol, 95 %) was obtained as a pale brown solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.24 (s, 3 H), 2.35 (s, 3 H), 6.51 (br. s, 1 H), 6.91 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.00 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.18 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.60 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H) ppm.

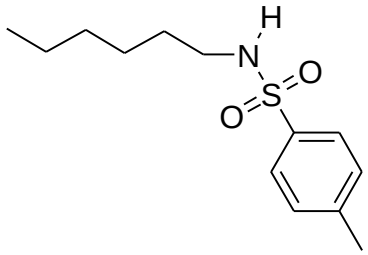
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.8 (CH_3), 21.5 (CH_3), 122.4 (CH), 127.3 (CH), 129.6 (CH), 129.8 (CH), 133.8 (C), 135.4 (C), 136.3 (C), 143.7 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3228, 2923, 1158, 807 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 261 $[M]^+$ (71), 196 (5), 155 (5), 106 (100), 91 (25), 77 (18), 65 (10).

The spectral data are in agreement with literature data.[42]

***N*-(*n*-Hexyl)-*p*-toluenesulfonamide (90):**



$C_{13}H_{21}NO_2S$
MW: 255.38
90

General procedure I was used to synthesize **90** from *n*-hexylamine (**28**, 3.19 g, 31.5 mmol) and *p*-toluenesulfonylchloride (5.72, 30.0 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 4:1), **90** (5.79 g, 23.0 mmol, 77 %) was obtained as white crystals.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.81 (t, *J* = 6.9 Hz, 3 H), 1.15-1.20 (m, 6 H), 1.38-1.44 (m, 2 H), 2.39 (s, 3 H), 2.87-2.91 (m, 2 H), 4.52 (br. s, 1 H), 7.27 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.72 (d, *J* = 8.3, 2 H) ppm.

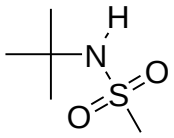
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 13.9 (CH_3), 21.5 (CH_3), 22.4 (CH_2), 26.2 (CH_2), 29.5 (CH_2), 31.2 (CH_2), 43.2 (CH_2), 127.1 (CH), 129.6 (CH), 137.2 (C), 143.3 (C) ppm.

IR (neat): 1/λ = 2930, 2858, 2538, 1611, 1599, 1538, 1487, 1454, 1323, 1266, 1158, 1094, 816, 736, 702, 683, 661, 608, 552 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 255 $[M]^+$ (8), 184 (79), 155 (100), 100 (19), 91 (62), 65 (13).

The spectral data are in agreement with literature data.[43]

***N*-(*t*-Butyl)-methanesulfonamide (91):**



$C_5H_{13}NO_2S$
MW: 151.23

91

General procedure I was used to synthesize **91** from *tert*-butylamine (**29**, 2.29 g, 31.5 mmol) and methanesulfonylchloride (3.42 g, 30.0 mmol). After purification by recrystallization from CH_2Cl_2, sulfonamide **91** (2.66 g, 17.6 mmol, 56 %) was obtained as white crystals.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.33 (s, 9 H), 2.96 (s, 3 H), 4.56 (br. s, 1 H) ppm.

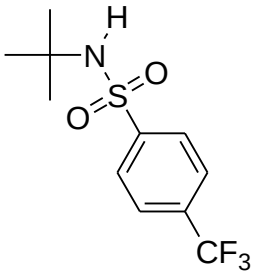
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 30.1 (CH_3), 44.4 (CH_3), 54.4 (C), ppm.

IR (neat): 1/λ = 3298, 2973, 2882, 2361, 1410, 1370, 1308, 1234, 1208, 1148, 1011, 969, 862, 768, 564, 528, 490 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 153 $[M]^+$ (1), 136 (98), 58 (100).

The spectral data are in agreement with literature data.[44]

***N*-(*t*-Butyl)-*p*-(trifluoromethyl)benzenesulfonamide (92):**



$C_{11}H_{14}F_3NO_2S$
MW: 281.29

92

General procedure I was used to synthesize **92** from *tert*-butylamine (**29**, 2.29 g, 31.5 mmol) and *p*-(trifluoromethyl)-benzenesulfonylchloride (7.34 g, 30.0 mmol). After recrystallization from CH_2Cl_2, sulfonamide **92** (6.13 g, 21.8 mmol, 69 %) was obtained as white yellow crystals.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.23 (s, 9 H), 4.58 (br. s, 1 H), 7.73 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.99 (d, J = 8.2 Hz, 2 H) ppm.

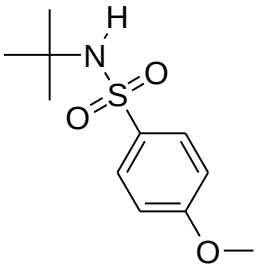
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 30.2 (CH_3), 55.2 (C), 123.7 (q, $^1J_{C,F}$ = 273 Hz, CF_3), 126.1 (CH), 127.4 (CH), 134.3 (q, $^2J_{C,F}$ = 33 Hz, C), 147.0 (C) ppm.

^{19}F NMR (470 MHz, $CDCl_3$): δ = -63.08 (s, 3 F) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 1371, 1326, 1177, 1147, 1128, 1097, 1063, 1023, 1005, 962, 872, 844, 711, 620, 602 cm^{-1}.

MS (EI): m/z (%) = 282 $[M]^+$ (100), 266 (19), 173 (3), 74 (9).

***N*-(*t*-Butyl)-*p*-methoxybenzenesulfonamide (93):**



$C_{11}H_{17}NO_3S$
MW: 243.32

93

General procedure I was used to synthesize **93** from *tert*-butylamine (**29**, 2.29 g, 31.5 mmol) and *p*-methoxybenzensulfonylchloride (6.63 g, 30.0 mmol). After recrystallization from Et_2O, **93** (2.58 g, 10.6 mmol, 34 %) was obtained as white crystals.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.14 (s, 9 H), 3.79 (s, 3 H), 6.87 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.75 (d, J = 8.2 Hz, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 30.1 (CH_3), 54.4 (C), 55.5 (CH_3), 114.0 (CH), 129.0 (CH), 135.1 (C), 162.4 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3254, 2970, 1598, 1578, 1499, 1433, 1395, 1319, 1304, 1262, 1150, 1113, 1094, 1032, 1010, 994, 838, 677, 594, 557 cm^{-1}.

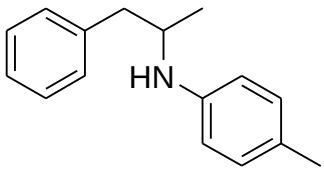
MS (EI): m/z (%) = 244 $[M]^+$ (5), 228(70), 171 (100), 107 (23).

8.10 Intermoleculare Hydroamination of Alkynes

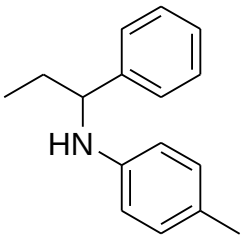
General Procedure J: A Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred into a nitrogen-filled glovebox and charged with [$Zr(NMe_2)_4$] (0.1 mmol, 5 mol %), in toluene (0.3 mL). The Schlenk tube was then filled with the sulfonamide (0.2 mmol, 10 mol %) and toluene (0.7 mL). The resulting mixture was stirred for 2 hours at room temperature in the glove box. Then the alkyne (2.0 mmol), the amine (2.2 mmol), and toluene (1.0 mL) were filled in the Schlenk tube. After sealing the tube the resulting mixture was heated to 105-160 °C for 24-96 h. After the mixture had been cooled to room temperature, $NaBH_3CN$ (302 mg, 4.80 mmol), $ZnCl_2$ (328 mg, 2.40 mmol) and MeOH (10 mL) were added. Under an inert atmosphere of Argon the resulting mixture was stirred at 25 °C for 20 h. Afterwards CH_2Cl_2 (50 mL) and saturated aqueous Na_2CO_3 solution (20 mL) were added and the resulting mixture was filtered and the solid residue was washed with CH_2Cl_2 (50 mL). After extraction the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (6×50 mL) and the combined organic layers were dried with $MgSO_4$ and after concentration under vacuum, the ratio of the regioisomers was determined by GC (if applicable) and the crude product was purified by flash chromatography (SiO_2).

4-Methyl-*N*-(1-phenylpropan-2-yl)benzenamine (95a)

4-Methyl-*N*-(1-phenylpropyl)benzenamine (95b):



$C_{16}H_{19}N$
MW: 225.30
95a



$C_{16}H_{19}N$
MW: 225.30
95b

General procedure J was used to synthesize a mixture of **95a** and **95b** from 1-phenylpropyne (**94**, 232 mg, 2.0 mmol) and *p*-toluidine (**9**, 235 mg, 2.2 mmol).The hydroamination was performed at 130 °C for 96 h with 5 mol %

[$Zr(NMe_2)_4$] + 10 mol % Sulfonamide. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 20:1), a mixture of **95a/b** was obtained as a colorless oil.

Entry	Sulfonamide	Yield **95a**+**b** [mg]	Yield **95a**+**b** [mmol]	Yield **95a**+**b** [%]	Selectivity **95a**:**b**[a]
1	**86**	335	1.49	74	86:14
2	**87**	41	0.18	9	90:10
3	**88**	379	1.68	84	90:10
4	**89**	206	0.92	46	92:8
5	**90**	<1	<1	<1	93:7

[a] Determined by GC prior to chromatography.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, mixture of **95a** and **95b**): δ = 1.18 (t, J = 7.4 Hz, 3 H), 1.36 (d, J = 6.5 Hz, 3 H), 1.95-2.20 (m, 2 H), 2.43 (s, 3 H), 2.51 (s, 3 H), 2.90 (dd, J = 7.4, 13.4 Hz, 1 H), 3.16 (dd, J = 4.7, 13.4 Hz, 1 H), 3.60 (br. s, 1 H), 3.90-4.05 (m, 1 H), 4.43 (t, J = 6.7 Hz, 1 H), 6.68 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 6.80 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.14 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 7.26 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.30-7.65 (m, 10 H) ppm.

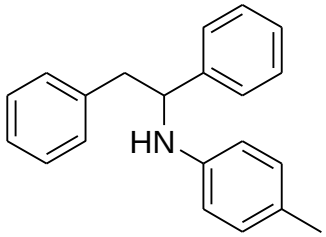
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$, mixture of **95a** and **95b**): δ = 10.7 (CH_3), 20.0 (CH_3), 20.2 (CH_3), 20.3 (CH_3), 31.5 (CH_2), 42.1 (CH_2), 49.5 (CH), 59.8 (CH), 113.2 (CH), 113.5 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 128.2 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 138.5 (C), 144.0 (C), 144.8 (C), 145.1 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3404, 2920, 2733, 1866, 1618, 1518, 1316, 807, 700 cm^{-1}.

MS (EI): m/z (%) = 225 $[M]^+$ (6), 190 (40), 134 (100), 91 (14).

The spectral data are in agreement with literature data.[16]

4-Methyl-*N*-(1,2-diphenylethyl)benzenamine (66):



$C_{21}H_{21}N$
MW: 287.40
66

General procedure J was used to synthesize **66** from diphenylacetylene (**65**, 356 mg, 2.0 mmol) and *p*-toluidine (**9**, 235 mg, 2.2 mmol). The hydroamination was performed at 160 °C for 96 h with 5 mol % $[Zr(NMe_2)_4]$ + 10 mol % Sulfonamide. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:1), product **66** was obtained as a beige solid.

Entry	Sulfonamide	Yield **66** [mg]	Yield **66** [mmol]	Yield **66** [%]
1	-	260	0.91	46
2	**86**	274	0.95	48
3	**87**	499	1.74	87
4	**88**	316	1.10	55
5	**89**	317	1.40	70
6	**90**	465	1.62	81
7	**86**	305	1.06	53

[a] Determined by GC prior to chromatography.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.07 (s, 3 H), 2.91 (dd, *J* = 8.2, 14.0 Hz, 1 H), 3.03 (dd, *J* = 5.7, 14.0 Hz, 1 H), 3.89 (br. s, 1 H), 4.47 (dd, *J* = 5.7, 8.2 Hz, 1 H), 6.29 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 6.77 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.09-7.29 (m, 10 H) ppm.

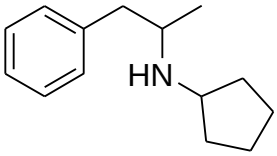
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.3 (CH_3), 45.1 (CH_2), 59.4 (CH), 113.8 (CH), 126.5 (CH), 126.5 (C), 126.6 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 129.2 (CH), 129.5 (CH), 131.6 (CH), 137.8 (C), 143.6 (C), 145.0 (C) ppm.

IR (neat): 1/λ = 3410, 3026, 2918, 2862, 1617, 1518, 1494, 1452, 1355, 1316, 1301, 1264, 1182, 1125, 1069, 1029, 808, 757, 737, 700 cm^{-1}.

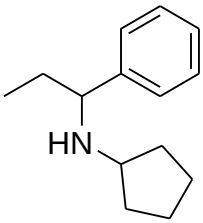
MS (EI): *m*/*z* (%) = 287 $[M]^+$ (2), 196 (100), 118 (8), 91 (25).

The spectral data are in agreement with literature data.[16]

***N*-(1-Phenylpropan-2-yl)cyclopentanamine (98a)**
***N*-(1-Phenylpropyl)cyclopentanamine (98b):**



$C_{14}H_{21}N$
MW: 203.32
98a



$C_{14}H_{21}N$
MW: 203.32
98b

General procedure J was used to synthesize a mixture of **98a** and **98b** from 1-phenylpropyne (**94**, 232 mg, 2.0 mmol) and cyclopentylamine (**96**, 173 mg, 2.2 mmol).The hydroamination was performed at 130 °C for 96 h with 5 mol % $[Zr(NMe_2)_4]$ + 10 mol % Sulfonamide. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:1), a mixture of **98a/b** was obtained as a colorless oil.

Entry	Sulfonamide	Yield **98a**+**b** [mg]	Yield **98a**+**b** [mmol]	Yield **98a**+**b** [%]	Selectivity **98a**:**b**[a]
1	**86**	263	1.30	65	53:47
2	**87**	29	0.14	7	80:20
3	**88**	-	-	<1	-
4	**89**	93	0.46	23	82:18
5	**90**	151	0.74	37	73:27

[a] Determined by GC prior to chromatography.

All spectra's are from a mixture of **98a** and **98b**:

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.71 (t, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 0.98 (d, *J* = 6.2 Hz, 3 H), 2.51 (dd, *J* = 6.2 Hz, 3 H), 2.67 (dd, *J* = 6.2 Hz, 3 H), 2.78 (quint, *J* = 7.1 Hz, 1 H), 2.89 (sext, *J* = 6.4 Hz, 1 H), 3.11 (quint, *J* = 7.1 Hz, 1 H), 3.45 (dd, *J* = 5.9, 8.0 Hz, 1 H) ppm.

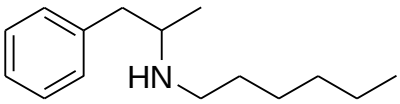
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 10.9 (CH_3), 20.5 (CH_3), 52.9 (CH), 56.9 (CH), 57.1 (CH), 63.5 (CH), 139.6 (C), 144.5 (C) ppm.

IR (neat): 1/λ = 2952, 2865, 1453, 1372, 1140, 1014, 750, 697 cm^{-1}.

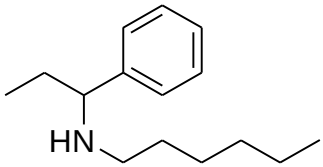
MS (EI): *m*/*z* (%) = 204 $[M]^+$ (60), 174 (100), 119 (25), 106 (40), 91 (39), 86 (15).

The spectral data are in agreement with literature data.[16]

***N*-(1-Phenylpropan-2-yl)hexan-1-amine (99a)**
***N*-(1-Phenylpropyl)hexan-1-amie (99b):**



$C_{15}H_{25}N$
MW: 219.37
99a



$C_{15}H_{25}N$
MW: 219.37
99b

General procedure J was used to synthesize a mixture of **99a** and **99b** from 1-phenylpropyne (**94**, 232 mg, 2.0 mmol) and *n*-hexylamine (**97**, 206 mg, 2.2 mmol).The hydroamination was performed at 130 °C for 96 h with 5 mol % $[Zr(NMe_2)_4]$ + 10 mol % Sulfonamide. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:1), a mixture of **99a/b** was obtained as a colorless oil.

Entry	Sulfonamide	Yield **99a**+**b** [mg]	Yield **99a**+**b** [mmol]	Yield **99a**+**b** [%]	Selectivity **99a**:**b**[a]
1	**86**	201	0.92	46	50:50
2	**87**	143	0.65	33	87:13
3	**88**	217	0.96	48	63:37
4	**89**	84	0.38	19	85:15

[a] Determined by GC prior to chromatography.

All spectra's are from a mixture of **99a** and **99b**:

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.70 (t, J = 7.5 Hz, 3 H), 0.96 (d, J = 6.3 Hz, 3 H), 2.79 (sext, J = 6.4 Hz, 1 H), 3.37 (dd, J = 5.8, 8.0 Hz, 1 H) ppm.

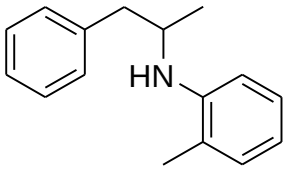
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 10.6 (CH_3), 13.8 (CH_3), 14.0 (CH_3), 20.0 (CH_3), 21.2 (CH_3), 43.4 (CH_2), 47.2 (CH_2), 47.6 (CH_2), 54.5 (CH), 65.0 (CH), 139.3 (C), 144.1 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 1603, 1583, 1546, 749, 698 cm^{-1}.

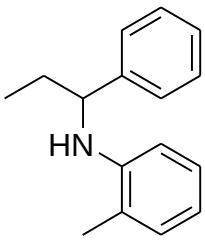
MS (EI): m/z (%) = 218 $[M]^+$ (100), 184 (7), 91 (21).

The spectral data are in agreement with literature data.[45]

2-Methyl-*N*-(1-phenylpropan-2-yl)benzeneamine (100a)
2-Methyl-*N*-(1-phenylpropyl)benzeneamine (100b):



$C_{16}H_{19}N$
MW: 225.33
100a



$C_{16}H_{19}N$
MW: 225.33
100b

General procedure J was used to synthesize **100a/b** from phenylpropyne (**94**, 232 mg, 2.0 mmol) and *o*-toluidine (**10**, 235 mg, 2.2 mmol). The hydroamination

was performed at 130 °C for 96 h. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 20:1), an inseparable mixture of **100a** and **100b** was obtained as colorless oil.

Entry	Catalyst	Yield **100a**+**b** [mg]	Yield **100a**+**b** [mmol]	Yield **100a**+**b** [%]	Selectivity **100a**:**b**[a]
1	$[Zr(NMe_2)_4]$	342	1.52	76	65:35
2	$[Zr(NMe_2)_4]$ + **86**	337	1.49	74	63:37

[a] Determined by GC prior to chromatography.

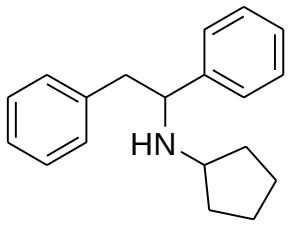
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, mixture of **100a** and **100b**): δ = 1.23-1.26 (m, 3 H), 1.45-1.47 (m, 3 H), 2.10-2.12 (m, 2 H), 2.32 (s, 3 H), 2.48 (s, 3 H),3.01-3.05 (m, 1 H), 3.17-3.20 (m, 1 H), 3.65 (br. s, 1 H), 4.07-4.10 (m, 1 H), 4.54-4.56 (m, 1 H), 6.67-6.70 (m, 1 H), 6.86-6.90 (m, 1 H), 6.92-6.96 (m, 2 H), 6.98-7.00 (m, 2 H), 7.21-7.24 (m, 1 H), 7.31-7.34 (m, 3 H), 7.41-7.48 (m, 4 H), 7.53-7.60 (m, 4 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, mixture of **100a** and **100b**): δ = 10.7 (CH_3), 17.3 (CH_3), 17.4 (CH_3), 20.3 (CH_3), 31.7 (CH_2), 42.1 (CH_2), 48.9 (CH), 59. 5 (CH), 110.2 (CH), 110.9 (CH), 113.7 (CH), 115.5 (CH), 116.7 (CH), 121.4 (CH), 121.8 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 129.4 (CH), 129.8 (CH), 130.2 (CH), 138.3 (C), 143.9 (C), 145.0 (C), 145.2 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3427, 3025, 2964, 2925, 1605, 1586, 1511, 1477, 1452, 1377, 1315, 1258, 1158, 1091, 1050, 1029, 985, 919, 745, 700 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 226 $[M]^+$ (100), 225 (15), 196 (4), 134 (18), 91 (3).

***N*-(1,2-Diphenylethyl)cyclopentanamine (102):**



$C_{19}H_{23}N$
MW: 265.39
102

General procedure J was used to synthesize **102** from diphenylacetylene (**65**, 356 mg, 2.0 mmol) and cyclopentylamine (**96**, 173 mg, 2.2 mmol). The hydroamination was performed at 160 °C for 96 h with 5 mol % $[Zr(NMe_2)_4]$ + 10 mol % Sulfonamide. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:1), **102** was obtained as a yellow solid.

Entry	Sulfonamide	Yield **102** [mg]	Yield **102** [mmol]	Yield **102** [%]
1	**86**	368	1.39	70
2	**87**	57	0.21	10
3	**88**	137	0.52	26
4	**89**	407	1.54	77
5	**90**	298	1.12	55

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.95-1.08 (m, 2 H), 1.18-1.28 (m, 2 H), 1.30-1.44 (m, 2 H), 1.51-1.64 (m, 2 H), 2.69-2.85 (m, 3 H), 3.80 (dd, *J* = 6.1, 8.1 Hz, 1 H), 6.94-7.24 (m, 10 H) ppm.

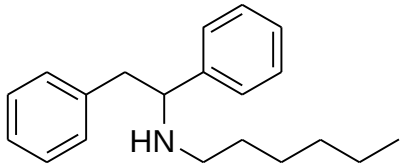
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 23.3 (CH_2), 23.3 (CH_2), 32.1 (CH_2), 33.5 (CH_2), 45.2 (CH_2), 57.1 (CH), 63.0 (CH), 126.0 (CH), 126.7 (CH), 127.1 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 129.0 (CH), 138.8 (C), 144.0 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ =3082, 3061, 3026, 2866, 1601, 1510, 1494, 1453, 1338, 1302, 1161, 1093, 1070, 1028, 913, 813, 757, 699, 662 cm^{-1}.

MS (CI): *m*/*z* (%) = 266 $[M]^+$ (100).

The spectral data are in agreement with literature data.[16]

***N*-(1,2-Diphenylethyl)hexan-1-amine (103):**



$C_{20}H_{27}N$
MW: 281.44
103

General procedure J was used to synthesize **103** from diphenylacetylene (**65**, 356 mg, 2.0 mmol) and *n*-hexylamine (**97**, 206 mg, 2.2 mmol). The hydroamination was performed at 160 °C for 96 h with 5 mol % $[Zr(NMe_2)_4]$ + 10 mol % Sulfonamide. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:1), **103** was obtained as a beige solid.

Entry	Sulfonamide	Yield **103** [mg]	Yield **103** [mmol]	Yield **103** [%]
1	**86**	524	1.86	93
2	**87**	247	0.88	44
3	**88**	360	1.28	64
4	**89**	365	1.30	65
5	**90**	<1	<1	<1

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.93 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 1.22-1.36 (m, 6 H), 1.38-1.50 (m, 2 H), 1.54 (br. s, 1 H), 2.41-2.55 (m, 2 H), 2.98 (dd, *J* = 8.3, 13.4 Hz, 1 H), 3.04 (dd, *J* = 5.9, 13.4 Hz, 1 H), 3.94 (dd, *J* = 5.9, 8.2 Hz, 1 H), 7.20-7.45 (m, 10 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 13.7 (CH_3), 22.3 (CH_2), 26.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 31.4 (CH_2), 45.1 (CH_2), 47.4 (CH_2), 64.6 (CH), 126.0 (CH), 126.6

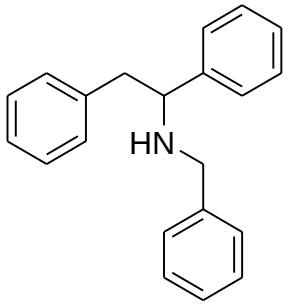
(CH), 127.0 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.9 (CH), 138.7 (C), 143.8 (C) ppm.

IR (neat): 1/*λ* = 3061, 3026, 2925, 2854, 1602, 1494, 1453, 1326, 1149, 1028, 757, 699, 450, 415, 403 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 287 $[M]^+$ (2), 196 (100), 118 (8), 91 (25).

The spectral data are in agreement with literature data.[16]

***N*-Benzyl-1,2-diphenylethanamine (104):**



$C_{21}H_{21}N$
MW: 287.40
104

General procedure J was used to synthesize **104** from diphenylacetylene (**65**, 356 mg, 2.0 mmol) and benzylamine (**101**, 235 mg, 2.2 mmol). The hydroamination was performed at 160 °C for 96 h with 5 mol % $[Zr(NMe_2)_4]$ + 10 mol % Sulfonamide. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:1), **104** was obtained as a beige solid.

Entry	Sulfonamide	Yield **104** [mg]	Yield **104** [mmol]	Yield **104** [%]
1	-	18	0.06	3
2	**86**	391	1.36	68

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): *δ* = 1.82 (br. s, 1 H), 2.92-3.11 (m, 2 H), 3.55 (d, *J* = 13.6 Hz, 1 H), 3.75 (d, *J* = 13.6 Hz, 1 H), 3.98 (dd, *J* = 5.5, 8.5 Hz, 1 H), 7.15-7.22 (m, 4 H), 7.25-7.50 (m, 11 H) ppm.

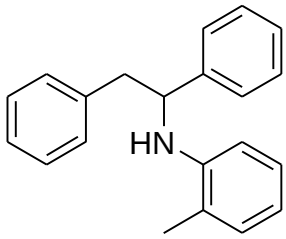
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 45.3 (CH_2), 51.3 (CH_2), 63.6 (CH), 126.3 (CH), 126.7 (CH), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 129.2 (CH), 138.8 (C), 140.4 (C), 143.7 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3025, 1599, 1492, 1451, 1113, 1028, 754, 690 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 287 $[M]^+$ (1), 196 (100), 91 (89).

The spectral data are in agreement with literature data.[16]

2-Methyl-*N*-(1,2-diphenylethyl)benzenamine (105):



$C_{21}H_{21}N$
MW: 287.40
105

General procedure J was used to synthesize **105** from diphenylacetylene (**65**, 356 mg, 2.0 mmol) and *o*-toluidine (**10**, 235 mg, 2.2 mmol). The hydroamination was performed at 160 °C for 96 h with 5 mol % $[Zr(NMe_2)_4]$ + 10 mol % Sulfonamide. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:1), product **105** was obtained as a beige solid.

Entry	Catalyst	Yield **105** [mg]	Yield **105** [mmol]	Yield **105** [%]
1	$[Zr(NMe_2)_4]$	289	1.01	51
2	$[Zr(NMe_2)_4]$+ **86**	511	1.78	89
3	$[Cp_2Zr(NMe_2)_2]$	17	0.06	3[a]

[a] 96 h at 105 °C 10 mol % Kat

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.27 (s, 3 H), 3.32 (dd, *J* = 13.9, 8.7 Hz, 1 H), 3.43 (dd, *J* = 13.9, 5.3 Hz, 1 H), 4.23 (br. s, 1 H), 4.84 (dd, *J* = 8.5, 5.3 Hz, 1 H),

6.58 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.78-6.83 (m, 1 H), 7.11-7.17 (m, 1 H), 7.21 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.36-7.40 (m, 2 H), 7.40-7.60 (m, 8 H) ppm.

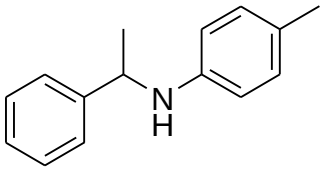
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 17.3 (CH_3), 45.4 (CH_2), 59.2 (CH), 111.4 (CH), 117.0 (CH), 126.3 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 128.5 (CH), 129.2 (CH), 129.8 (CH), 137.7 (C), 143.6 (C), 145.2 (C), 170.8 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3412, 3056, 3023, 2942, 2914, 2846, 1607, 1588, 1511, 1482, 1451, 1353, 1321, 1302, 1266, 1120, 1047, 752, 697, 517 cm^{-1}.

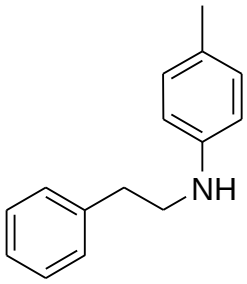
MS (25 °C, EI): *m*/*z* (%) = 287 $[M]^+$ (7), 196 (100), 118 (21), 91 (65), 65 (14).

4-Methyl-*N*-(1-phenylethyl)benzenamine (110a)

4-Methyl-*N*-phenethylbenzenamine (110b):



$C_{15}H_{17}N$
MW: 211.30
110a



$C_{15}H_{17}N$
MW: 211.30
110b

General procedure J was used to synthesize **110a** and **110b** from phenylacetylene (**108**, 204 mg, 2.0 mmol) and *p*-toluidine (**9**, 235 mg, 2.2 mmol). The hydroamination was performed with 5 mol % $[Zr(NMe_2)_4]$ + 10 mol % Sulfonamide. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 20:1), a mixture of **110a** and **110b** was obtained as a yellow oil.

Entry	Sulfonamide	*T* [°C] / *t* [h]	Yield **110a**+**b** [mg]	Yield **110a**+**b** [mmol]	Yield **110a**+**b** [%]	Selectivity **110a**:**b**
1	-	50 / 72	4	0.02	<2	35:65
2	**86**	50 / 72	6	0.02	<2	33:67
3	-	80 / 24	68	0.32	16	21:79

Entry	Sulfonamide	*T* [°C] / *t* [h]	Yield **110a**+**b** [mg]	Yield **110a**+**b** [mmol]	Yield **110a**+**b** [%]	Selectivity **110a**:**b**
4	**86**	80 / 24	25	0.12	6	64:36
5	-	80 / 72	55	0.26	13	29:71
6	**86**	80 / 72	101	0.48	24	23:77
7	-	105 / 24	173	0.82	41	79:21
8	**86**	105 / 24	121	0.57	28	75:25
9	-	105 / 72	177	0.84	42	81:19
10	**86**	105 / 72	239	1.13	57	24:76

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, mixture of **110a** and **110b**): δ = 1.42 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.11 (s, 3 H), 2.16 (s, 3 H), 2.83 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 3.30 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 3.66 (br. S, 1 H), 4.37 (q, *J* = 6.7 Hz, 1 H), 6.35 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 6.47 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 6.82 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 6.92 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.14-7.28 (m, 10 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$, mixture of **110a** and **110b**): δ = 20.3 (CH_3), 20.4 (CH_3), 25.0 (CH_3), 35.5 (CH_2), 45.4 (CH_2), 53.6 (CH), 113.2 (CH), 113.4 (CH), 125.8 (CH), 126.4 (CH), 126.7 (C), 126.8 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.6 (CH), 129.8 (CH), 139.4 (C), 145.0 (C), 145.4 (C), 145.7 (C) ppm.

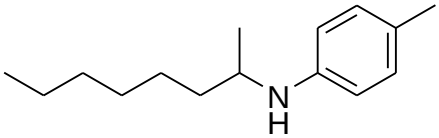
IR (neat): $1/\lambda$ = 3405, 3025, 2919, 2863, 1670, 1617, 1583, 1519, 1495, 1452, 1403, 1371, 1300, 1255, 1182, 1125, 808, 749, 700 cm^{-1}.

MS (25 °C, EI): *m*/*z* (%) = 211 $[M]^+$ (19), 196 (14), 120 (100), 105 (13), 91 (19), 77 (7).

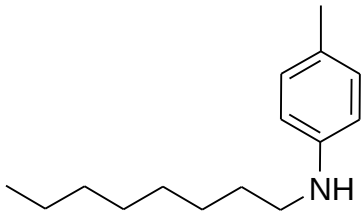
The spectral data are in agreement with literature data.[16]

4-Methyl-*N*-(octan-2-yl)benzenamine (82a)

4-Methyl-*N*-octylbenzenamine (82b):



$C_{15}H_{25}N$
MW: 219.37
82a



$C_{15}H_{25}N$
MW: 219.37
82b

General procedure J was used to synthesize **82a/b** from 1-octyne (**109**, 220 mg, 2.0 mmol) and *p*-toluidine (**9**, 235 mg, 2.2 mmol). The hydroamination was performed with 5 mol % $[Zr(NMe_2)_4]$ + 10 mol % Sulfonamide. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 20:1), product **82a/b** was obtained as a yellow oil.

Entry	Sulfonamide	*T* [°C] / t [h]	Yield **82a**+**b** [mg]	Yield **82a**+**b** [mmol]	Yield **82a**+**b** [%]	Selectivity **82a**:**b**
1	-	50 / 72	5	0.02	1	87:13
2	**86**	50 / 72	13	0.06	3	69:31
3	-	80 / 24	62	0.28	14	94:6
4	**86**	80 / 24	105	0.48	24	47:53
5	-	80 / 72	166	0.76	38	93:7
6	**86**	80 / 72	123	0.56	28	54:46
7	-	105 / 24	197	0.88	45	96:4
8	**86**	105 / 24	243	1.10	55	51:49
9	-	105 / 72	152	0.69	35	95:5
10	**86**	105 / 72	106	0.48	24	56:44

NMR **82a**: ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.82 (t, *J* = 6.4 Hz, 3 H), 1.06 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H), 1.15-1.42 (m, 9 H), 1.44-1.52 (m, 1 H), 2.14 (s, 3 H), 3.29-3.33 (m, 2 H), 6.44 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 6.88 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.0 (CH_3), 20.3 (CH_3), 20.7 (CH_3), 22.6 (CH_2), 26.1 (CH_2), 29.3 (CH_2), 31.8 (CH_2), 37.1 (CH_2), 48.9 (CH), 113.4 (CH), 126.0 (C), 129.7 (CH), 145.2 (C) ppm.

NMR **82b**: ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3 H), 1.27-1.38 (m, 10 H), 1.56-1.60 (m, 2 H), 2.22 (s, 3 H), 3.07 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 3.42 (br. s, 1 H), 6.51 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 6.99 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.1 (CH_3), 20.3 (CH_3), 22.6 (CH_2), 27.1 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.7 (CH_2), 31.8 (CH_2), 44.9 (CH_2), 113.0 (CH), 126.1 (C), 129.7 (CH), 146.2 (C) ppm.

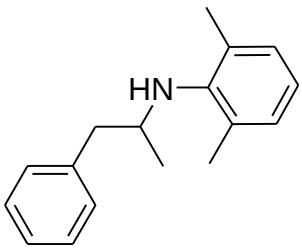
IR (neat, mixture of **82a**/**b**): 1/λ = 3406, 3016, 2952, 2855, 2732, 1860, 1619, 1583, 1520, 1465, 1404, 1376, 1317, 1301, 1254, 1181, 1121, 806 cm^{-1}.

MS (25 °C, EI, mixture of **82a**/**b**): *m*/*z* (%) = 219 $[M]^+$ (12), 204 (6), 134 (100), 91 (4).

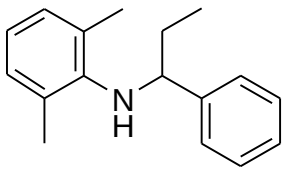
The spectral data are in agreement with literature data.[16]

2,6-Dimethyl-*N*-(1-phenylpropan-2-yl)benzenamine (127a)

2,6-Dimethyl-*N*-(1-phenylpropyl)benzenamine (127b):



$C_{17}H_{21}N$
MW: 239.36
127a



$C_{17}H_{21}N$
MW: 239.36
127b

General procedure J was used to synthesize a mixture of **127a** and **127b** from 1-phenylpropyne (**94**, 232 mg, 2.0 mmol) and 2,6-dimethylanilin (**126**, 242 mg, 2.0 mmol).The hydroamination was performed at 105 °C for 48 h with

[$Cp_2Zr(NMe_2)_2$] (0.2 mmol, 10 mol %, 62 mg). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 20:1), a mixture of **127a/b** (63 mg, 0.28 mmol, 14 %) was obtained as a yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, mixture of **127a** and **127b**): δ = 0.88 (t, J = 7.7 Hz, 3 H), 0.96 (d, J = 6.3 Hz, 3 H), 1.97 (s, 6 H), 2.15 (s, 6 H), 2.40 (q, J = 7.7 Hz, 2 H), 2.47 (dd, J = 13.0, 8.5 Hz, 1 H), 2.85 (dd, J = 13.0, 4.8 Hz, 1 H), 3.37-3.42 (m, 1 H), 6.72 (t, J = 7.5 Hz, 1 H), 6.80-6.86 (m, 1 H), 6.90 (d, J = 7.4 Hz, 2 H), 6.97 (d, J = 7.5 Hz, 1 H), 7.08 (d, J = 7.0 Hz, 2 H), 7.09-7.14 (m, 1 H), 7.19 (t, J = 7.4 Hz, 2 H), 7.38 (dd, J = 5.0, 1.5 Hz, 1 H), 7.86-7.91 (m, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHZ, DEPT, mixture of **127a** and **127b**): δ = 11.4 (CH_3), 17.5 (CH_3), 18.1 (CH_3), 19.0 (CH_3), 20.7 (CH_3), 23.8 (CH_2), 44.3 (CH_2), 54.1 (CH), 121.4 (CH), 122.6 (CH), 125.6 (CH), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (CH), 128.9 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 130.2 (CH), 137.9 (C), 139.3 (C), 144.7 (C), 148.7 (C), 170.4 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 2967, 2360, 1636, 1473, 1265, 1098, 909, 736, 735, 703 cm^{-1}.

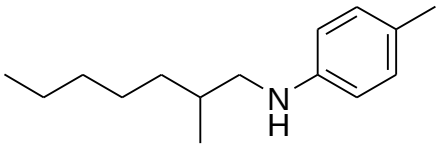
MS (EI): m/z (%) = 240 $[M]^+$ (1), 237 (8), 208 (21), 150 (13), 148 (100), 105 (9), 91 (12), 77 (8).

8.11 Hydroaminoalkylation

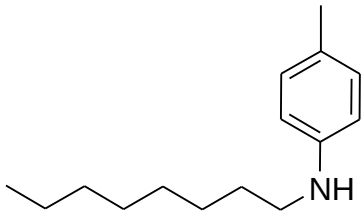
General procedure K: An oven dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred into a nitrogen filled glovebox and charged with the catalyst (5 mol-%) and the ligand (10 mol %). Then toluene (1mL), alkene (3.0 mmol) and amine (2.0 mmol) were added. The mixture was diluted with additional toluene (1 mL). The tube was sealed and the resulting solution was stirred at 160 °C for 96 h. The products were purified by flash chromatography.

***N*-Nonylbenzenamine (69a)**

***N*-(2-Methyloctyl)benzenamine (69b):**



$C_{15}H_{25}N$
MW: 219.37
69a



$C_{15}H_{25}N$
MW: 219.37
69b

General Procedure K was used to synthesize **69a/b** from *N*-methylaniline (**68**, 214 mg, 2.0 mmol) and 1-octene (**67**, 336 mg, 3 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:1), **69a** and **69 b** were obtained as clear oils.

Entry	Catalysts	Yield **69a**+**b** [mg]	Yield **69a**+**b** [mmol]	Yield **69a**+**b** [%]	Selectivity **69a**:**b**[a]
1	$[Ti(NMe_2)_4]$	136	0.62	31	90:10
2	$[Zr(NMe_2)_4]$ + **86**	145	0.66	33	>99 **a**
3	$[Cp_2Zr(NMe_2)_2]$	129	0.58	30	78:22[b]
4	$[Cp_2Zr(NMe_2)_2]$	294	1.34	69	71:29[c]

[a] Determined by GC prior to chromatography; [b] 10 mol % catalyst [c] 20 mol % catalyst.

69a: ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.81 (t, *J* = 6.9 Hz, 3 H), 0.88 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.03-1.13 (m, 1 H), 1.14-1.26 (m, 8 H), 1.27-1.39 (m, 2 H), 1.59-1.69 (m, 1 H), 2.78 (dd, *J* = 12.2, 7.3 Hz, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 12.2, 5.9 Hz, 1 H), 3.55 (br. S, 1 H), 6.51 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 6.59 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.08 (dd, *J* = 8.3, 7.5 Hz, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.1 (CH_3), 18.0 (CH_3), 22.7 (CH_2), 26.9 (CH_2), 29.6 (CH_2), 31.9 (CH_2), 32.9 (CH), 34.8 (CH_2), 50.3 (CH_2), 112.6 (CH), 116.9 (CH), 129.2 (CH), 148.6 (C) ppm.

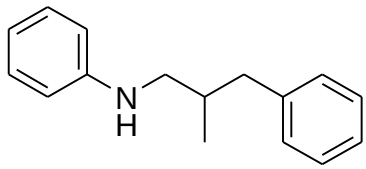
69b: ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.80 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.81-1.22 (m, 10 H), 1.29-1.36 (m, 2 H), 1.52 (dd, *J* = 14.4, 7.6 Hz, 2 H), 2.97 (dd, *J* = 12.2, 7.4 Hz, 1 H), 3.29 (dd, *J* = 12.3, 4.4 Hz, 1 H), 3.55 (td, *J* = 11.1, 6.5 Hz, 1 H), 6.54 (dd, *J* = 8.5, 8.0 Hz, 2 H), 6.63 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.09 (t, *J* = 7.9 Hz, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.1 (CH_3), 22.6 (CH_2), 26.1 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.7 (CH_2), 31.8 (CH_2), 33.7 (CH_2), 47.9 (CH_2), 113.1 (CH), 113.4 (CH), 117.6 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 148.3 (C) ppm.

IR (neat, mixture of **69a/b**): $1/\lambda$ = 3422, 2960, 1604, 1509, 1467, 1320, 1262, 908, 741, 692 cm^{-1}.

MS (EI, mixture of **69a/b**): *m/z* (%) = 219 $[M]^+$ (15), 154 (3), 105 (100), 90 (5), 76 (4).

***N*-(2-Methyl-3-phenylpropyl)benzenamine (119):**



$C_{16}H_{19}N$
MW: 225.33
119

General Procedure K was used to synthesize **119** from *N*-methylaniline (**68**, 214 mg, 2.0 mmol) and allylbenzene (**83**, 354 mg, 3 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 20:1), **119** was obtained as a colorless oil.

Entry	Catalysts	Yield **119** [mg]	Yield **119** [mmol]	Yield **119** [%]
1	$[Ti(NMe_2)_4]$	407	1.81	90
2	$[Zr(NMe_2)_4]$ + **86**	293	1.30	65[a]
3	$[Cp_2Zr(NMe_2)_2]$	40	0.18	9[b]
4	$[Cp_2Zr(NMe_2)_2]$	90	0.40	20[c]

[a] 10 mol % Kat + 20 mol % Ligand ; [b] 10 mol % Kat; [c] 20 mol % Kat

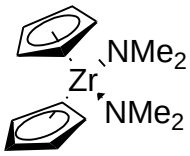
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.94-2.04 (m, 1 H), 2.42 (dd, *J* = 13.5, 7.8 Hz, 1 H), 2.67 (dd, *J* = 13.5, 6.4 Hz, 1 H), 2.87 (dd, *J* = 12.5, 7.0 Hz, 1 H), 3.01 (dd, *J* = 12.5, 6.0 Hz, 1 H), 3.57 (br. s, 1 H), 6.46 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.04-7.23 (m, 8 H) ppm.

^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.1 (CH_3), 35.0 (CH), 41.4 (CH_2), 49.9 (CH_2), 112.7 (CH), 117.1 (CH), 126.0 (CH), 128.3 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 140.5 (C), 148.4 (C) ppm.

IR (neat): $1/\lambda$ = 3420, 3023, 2923, 1814, 1602, 1506, 1378, 1320, 1259, 1179, 1153, 1119, 1068, 1029, 991, 911, 867, 816, 746, 692 cm^{-1}.

MS (EI): *m*/*z* (%) = 225 $[M]^+$ (30), 224 (48), 117 (8), 106 (100), 91 (19), 77 (10), 51 (7).

8.12 Synthesis of Catalyst K10:



$C_{14}H_{22}N_2Zr$
MW: 309.62

K10

A Schlenk tube was charged with zirconocene dichloride (**124**, 5.00 g, 17.11 mmol) and $LiNMe_2$ (**125**, 2.18 g, 42.63 mmol). *N*-Hexane was cooled to -78 °C, then it was slowly added to the stirring reagents. The yellow mixture was allowed to warm to room temperature and was then heated under reflux for 16 h. The reaction mixture was allowed to cool and settled. The amber solution was filtered off. It was reduced to dryness and the crude product was obtained. After sublimation at 90 °C (1×10^{-3} mbar) the canary yellow product (first sublimation: 1.87 g, 6.04 mmol, 35 %; second sublimation 2.00 g, 6.46 mmol, 38 %) was obtained.

^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 2.70 (s, 12 H), 5.73 (s, 10 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, C_6D_6): δ = 49.5 (CH_3), 110.1 (CH) ppm.

MS (CI): *m*/*z* (%) = 309 $[M]^+$ (100), 265 (5).

The spectral data are in agreement with literature data.[39]

9. Kristallographischer Anhang

Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **K1**.

Identification code	$Ti(O_2NC_{12}H_{14})_2(NC_2H_6)_2$	
Empirical formula	$C_{28}\ H_{40}\ N_4\ O_4\ Ti$	
Formula weight	544.54	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.6526(2) Å	α = 76.712(2)°.
	B = 17.7296(5) Å	β = 88.195(2)°.
	C = 20.3430(6) Å	γ = 76.344(2)°.
Volume	2950.50(14) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.226 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.327 mm^{-1}	
F(000)	1160	
Crystal size	0.59 x 0.19 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	2.41 to 28.19°.	
Index ranges	-10<=h<=11, -23<=k<=23, -26<=l<=27	
Reflections collected	55947	
Independent reflections	14369 [R(int) = 0.0626]	
Observed reflections	8714 [I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 28.19°	98.9 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9832 and 0.8305	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	14369 / 0 / 683	
Goodness-of-fit on F^2	1.006	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.0974	
R indices (all data)	R1 = 0.1008, wR2 = 0.1208	
Largest diff. peak and hole	0.326 and -0.442 $e.Å^{-3}$	

Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **K2**.

Identification code	KB11173	
Empirical formula	C_{28} H_{30} F_{10} N_4 O_4 Ti	
Formula weight	724.46	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	a = 9.1509(3) Å	α = 90°.
	B = 12.6138(5) Å	β = 91.637(2)°.
	C = 26.7928(9) Å	γ = 90°.
Volume	3091.37(19) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.557 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.378 mm^{-1}	
F(000)	1480	
Crystal size	0.37 x 0.17 x 0.08 mm^3	
Theta range for data collection	2.87 to 30.11°.	
Index ranges	-12<=h<=12, -17<=k<=17, -37<=l<=37	
Reflections collected	41791	
Independent reflections	9051 [R(int) = 0.0373]	
Observed reflections	6554 [I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 30.11°	99.5 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9696 and 0.8717	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9051 / 0 / 432	
Goodness-of-fit on F^2	0.878	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0365, wR2 = 0.1083	
R indices (all data)	R1 = 0.0643, wR2 = 0.1285	
Largest diff. peak and hole	0.375 and -0.351 e.$Å^{-3}$	

Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **K3**.

Identification code	KB11317	
Empirical formula	$C_{33.50}$ H_{48} N_4 O_4 Ti	
Formula weight	618.66	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 8.1625(2) Å	α= 90°.
	B = 22.8181(6) Å	β= 96.6390(10)°.
	C = 18.5157(5) Å	γ = 90°.
Volume	3425.47(15) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.200 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.290 mm^{-1}	
F(000)	1324	
Crystal size	0.38 x 0.27 x 0.26 mm^3	
Theta range for data collection	2.85 to 32.62°.	
Index ranges	-12<=h<=9, -34<=k<=34, -27<=l<=28	
Reflections collected	56339	
Independent reflections	12397 [R(int) = 0.0670]	
Observed reflections	8491 [I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 32.62°	99.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9274 and 0.8975	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	12397 / 3 / 414	
Goodness-of-fit on F^2	1.020	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1207	
R indices (all data)	R1 = 0.0845, wR2 = 0.1400	
Largest diff. peak and hole	0.613 and -0.368 e.$Å^{-3}$	

Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **K4**.

Identification code	KB11316	
Empirical formula	C_{28} H_{40} N_4 O_2 Ti	
Formula weight	512.54	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.9106(3) Å	α = 83.351(2)°.
	B = 10.0596(4) Å	β = 85.922(2)°.
	C = 15.9603(6) Å	γ = 83.001(2)°.
Volume	1408.06(9) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.209 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.334 mm^{-1}	
F(000)	548	
Crystal size	0.19 x 0.13 x 0.11 mm^3	
Theta range for data collection	2.54 to 30.05°.	
Index ranges	-12<=h<=12, -14<=k<=14, -22<=l<=19	
Reflections collected	36280	
Independent reflections	8217 [R(int) = 0.0470]	
Observed reflections	6199 [I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 30.05°	99.5 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9639 and 0.9378	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8217 / 0 / 326	
Goodness-of-fit on F^2	1.026	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0405, wR2 = 0.1001	
R indices (all data)	R1 = 0.0642, wR2 = 0.1112	
Largest diff. peak and hole	0.339 and -0.291 $e.Å^{-3}$	

Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **K5**.

Identification code	$Ti(ONF_3C_{12}H_{11})_2(NC_2H_6)_2$	
Empirical formula	$C_{28}\ H_{34}\ F_6\ N_4\ O_2\ Ti$	
Formula weight	620.49	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$P2_12_12_1$	
Unit cell dimensions	a = 9.1064(12) Å	α = 90°.
	B = 13.262(3) Å	β = 90°.
	C = 24.864(4) Å	γ = 90°.
Volume	3002.8(9) Å3	
Z	4	
Density (calculated)	1.373 Mg/m3	
Absorption coefficient	0.354 mm-1	
F(000)	1288	
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.03 mm3	
Theta range for data collection	2.71 to 26.16°.	
Index ranges	-10<=h<=10, -16<=k<=16, -30<=l<=30	
Reflections collected	25570	
Independent reflections	5852 [R(int) = 0.5577]	
Observed reflections	625 [I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 26.16°	97.3 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9895 and 0.9013	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2	
Data / restraints / parameters	5852 / 0 / 200	
Goodness-of-fit on F2	0.386	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0501, wR2 = 0.0750	
R indices (all data)	R1 = 0.3316, wR2 = 0.1553	
Absolute structure parameter	0.42(10)	
Largest diff. peak and hole	0.193 and -0.166 e.Å-3	

Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **K6**.

Identification code	$Zr(ONC_{11}H_{12})_4$	
Empirical formula	C_{44} H_{48} N_4 O_4 Zr	
Formula weight	788.08	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.8281(3) Å	α = 90.5380(10)°.
	B = 11.8070(3) Å	β = 100.3710(10)°.
	C = 16.6928(4) Å	γ = 106.6460(11)°.
Volume	2007.08(9) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.304 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.320 mm^{-1}	
F(000)	824	
Crystal size	0.32 x 0.31 x 0.27 mm^3	
Theta range for data collection	2.71 to 37.53°.	
Index ranges	-18<=h<=18, -20<=k<=16, -27<=l<=28	
Reflections collected	94241	
Independent reflections	21043 [R(int) = 0.0307]	
Observed reflections	17522 [I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 37.53°	99.3 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9196 and 0.9050	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	21043 / 0 / 486	
Goodness-of-fit on F^2	1.047	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0305, wR2 = 0.0748	
R indices (all data)	R1 = 0.0435, wR2 = 0.0816	
Largest diff. peak and hole	0.627 and -0.331 e.$Å^{-3}$	

10. Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Bn	Benzyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Tage
DMSO	Dimethylsulfoxid
et al.	lat.: et alii = und andere
GC	Gaschromatgraphie
GC/MS	Gaschromatgraphie gekoppelte Masse [EI]
h	Stunde
Ind	η^5-Indenyl
Kat.	Katalysator
LDA	Lithiumdiisopropylamid
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
PE	Petrolether (40–60 °C)
Ph	Phenyl
ppm	engl. :parts per million (NMR)
p-Tol	*para*-Tolyl
RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
t	Zeit
*t*Bu	*tert*-Butyl
Ts	Tosyl
TsCl	*p*-Toluolsulfonsäurechlorid

11. Literatur

[1] Hydroaminierungs Reviews: a) T. E. Müller, K. C. Hultzsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795-3892; b) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675; c) M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4105-4108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3983-3985.

[2] D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1-27.

[3] R. Taube, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, 507-520.

[4] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734-736.

[5] Ausgewählte Artikel zur Lanthanoid-katalysierten Hydroaminierung: a) A. L. Reznichenko, H. N. Nguyen, K. C. Hultszch, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9168-9171; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8984-8987; b) S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673-686; c) D. V. Gribkov, K. C. Hultzsch, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3748-3759; d) J. Y. Kim, T. Livinghouse, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1737-1739; e) D. V. Gribkov, K. C. Hultzsch, F. Hampel, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4796-4810; f) A. Zulys, T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2004**, 2584-2585; g) S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673-686; h) J.-S. Ryu, T. J. Marks, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1038-1052; i) S. Tobisch, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11979-11988.

[6] Ausgewählte Artikel für durch späte Übergangsmetal katalysierte Hydroaminierungsreaktionen: a) L. D. Julian, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 13813-13822; b) K. L. Butler, M. Tragni, R. A. Widenhoefer, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5265-5268; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2012**, *51*, 5175-5178; c) M. Yamagishi, K. Nishigai, A. Ishii, T. Hata, H. Urabe, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6577-6580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6471-6474; d) S. Agrawal, M. Lenormand, B. Martín-Matute, *Org. Lett*. **2012**, *14*, 1456-1459; e) Z. Zhijian Liu, H. Yamamichi, S. T. Madrahimov, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2772-2782; f) K. D. Hesp, M. Stradiotto, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1449-1452; g) J. Zhou, J. F.

Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12220-12221; h) Z. Zhang, C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc*. **2007**, *129*, 4148-14149; i) A. Hu, M. Ogasawara, T. Sakamoto, A. Okada, K. Nakajima, T. Takahashi, W. Lin, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2051-2056; j) N. T. Patil, L. M. Lutete, H. Wu, N. K. Pahadi, I. D. Gridnev, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4270-4279; k) R. L. LaLonde, B. D. Sherry, E. J. Kang, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2452-2453; l) Z. Zhang, S. D. Lee, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5372-5372; m) G. L. Hamilton, E. J. Kang, M. Mba, F. D. Toste, *Science* **2007**, *317*, 496-499; n) X. Shen, S. L. Buchwald, *Angew. Chem*. **2010**, *122*, 574-577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 564-567.

[7] Ausgewählte Artikel für durch Gruppe 3 Metal katalysierte Hydroaminierungsreaktionen: a) D. V. Vitanova, F. Hampel, K. C. Hultzsch, *J. Org. Chem*. **2011**, *696*, 321-330; b) H. Kim, P. H. Lee, S. G. Lee, J. H. Shim, T. Livinghouse, *Adv. Synth. Catal*. **2006**, *348*, 701-704; c) F. Lauterwasser, P. G. Hayes, S. Bräse, W. E. Piers, L. L. Schafer, O*rganometallics* **2004**, *23*, 2234-2237; d) J. Y. Kim, T. Livinghouse, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1737–1739; e) J. Y. Kim, T. Livinghouse, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4391-4393.

[8] D. V. Gribkov, K. C. Hultzsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5542-5546.

[9] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015-10031.

[10] H. Kim, P. H. Lee, T. Livinghouse, *Chem. Commun*. **2005**, 5205–5207.

[11] J. A. Bexrud, J. D. Beard, D. C. Leitch, L. L. Schafer, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1959-1962.

[12] C. Müller, C. Loos, N. Schulenberg, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2499–2503.

[13] S. Majumder, A. L. Odom, *Organometallics* **2008**, *27*, 1174–1177.

[14] S. Chandra Pan, J. Zhou, B. List, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 618 –620; C. Azap, E. Sugiono, M. Rueping, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2679 –2681.

[15] R. Severin, D. Mujahidin, J. Reimer, S. Doye, *Heterocycles* **2007**, 683-700.

[16] Ausgewählte Artikel zur Ti-katalysierten Hydroaminierung von Alkinen: a) F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 104-114; b) I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935-946; c) S. Doye, *Synlett* **2004**, 1653-1672; d) F. Alonso, I. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079-3160; e) A. Odom, *Dalton. Trans.* **2005**, 225-233; f) R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1407-1420; g) A. Heutling, F. Pohlki, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3011-3013; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2951-2954; h) K. Marcseková, B. Wegener, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4843-4851; i) D. Mujahidin, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2689-2693; j) A. Heutling, F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3059-3071; k) I. Bytschkov, S. Doye*, Tetrahedron Lett*. **2002**, 43, 3715-3718; l) E. Haak, H. Siebeneicher, S. Doye, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1935-1937; m) K. Marcseková, S. Doye, *Synthesis* **2007**, 145-154; n) J. S. Johnson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2923-2924; o) Y. Shi, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001**, *20*, 3967-3969; p) C. Cao, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001**, *20*, 5011-5013; q) L. Ackermann, R. G. Bergman, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1475-1478; r) C. Cao, Y. Shi, A. L. Odom, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2853-2856; s) A. Tillack, I. Garcia Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2646-2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2541-2543; t) V. Khedkar, A. Tillack, M. Beller, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4767-4770; u) L. Ackermann, R. G. Bergman, R. N. Loy, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11956-11963; v) Z. Zhang, L. L. Schafer, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4733-4736; w) V. Khedkar, A. Tillack, M. Michalik, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3123-3126; x) A. Tillack, H. Jiao, I. Garcia Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2409-2420; y) A. Tillack, V. Khedkar, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8875-8878; z) A. Tillack, V. Khedkar, H. Jiao, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 5001-5002; aa) M. A. Esteruelas, A. M. López, A. C. Mateo, E. Oñate, *Organometallics* **2005**, *24*, 5084-5094; ab) M. A. Esteruelas, A. M. López, A. C. Mateo, E. Oñate, *Organometallics* **2006**, *25*, 1448-1460; ac) D. L. Swartz II, A. L. Odom, *Organometallics* **2006**, *25*, 6125-6133; ad) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, A. M. López, A. C. Mateo, *Organometallics* **2006**, *25*, 4079-4089; ae) A. V. Lee, L. L. Schafer, *Synlett*

2006, 2973-2976; af) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, A. M. López, A. C. Mateo, E. Oñate, *Organometallics* **2007**, *26*, 554-565; ag) Z. Zhang, D. C. Leitch, M. Lu, B. O. Patrick, L. L. Schafer, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2012-2022.

[17] P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1708-1719.

[18] Artikel zur Hydroaminoalkylierung von Alkenen: a) A. L. Reznichenko, K. C. Hultzsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3300-3311; b) G. Zi, F. Zhang, H. Song, *Chem. Commun*. **2010**, *46*, 6296-6298; c) A. L. Reznichenko, T. J. Emge, S. Audörsch, E. G. Klauber, K. C. Hultzsch, B. Schmidt, *Organometallics* **2011**, *30*, 921-924; d) P. Eisenberger, R. O. Ayinla, J. M. P. Lauzon, L. L. Schafer, *Angew. Chem*. **2009**, *121*, 8511-8515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8361-8365; e) P. Eisenberger, L. L. Schafer, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1503-1515.

[19] M. G. Clerici, F. Maspero, *Synthesis* **1980**, 305-306.

[20] a) S. B. Herzon, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6690-6691; b) S. B. Herzon, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14940-14941.

[21] C. Müller, W. Saak, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2731–2739.

[22] I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4411-4418.

[23] R. Kubiak, I. Prochnow, S. Doye, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1173-1176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1153-1156.

[24] R. Kubiak, I. Prochnow, S. Doye, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2683-2686; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2626-2629.

[25] I. Prochnow, R. Kubiak, O. N. Frey, R. Beckhaus, S. Doye, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 162-172.

[26] I. Prochnow, P. Zark, T. Müller, S. Doye, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6525-6529; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6401-6405.

[27] D. Jones, A. Roberts, K. Cavell, W. Keim, U. Englert, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 255-262.

[28] R. Knorr, A. Weiß *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 139-160.

[29] B. Stefane, S. Polanc, *New J. Chem*. **2002**, *26*, 28–32.

[30] M. E. Davie, T. Foerster, S. Parsons, C. Pulham, D. W. H. Rankin, B. A. Smart, *Polyhedron* **2005**, *25*, 923-929.

[31] a) S. Hong, S. Tian, M. V. Metz, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14768–14783; b) R. Severin, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2010**; c) C. Müller, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2008**.

[32] W. Walter, T. Proll, *Synthesis*, **1979**, 941-942.

[33] a) Y. Lin, D. R. Treadwell, M. R. Kannisto, B. L. Mueller, R. M. Laine, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 705-716; b) E. Smolensky, M. Kapon, M. S. Eisen, *Organometallics* **2007**, *26*, 4510-4527.

[34] a) K.-C. Chang, C.-F. Lu, P.-Y. Wang, D.-Y. Lu, H.-Z. Chen, T.-S. Kuo, Y.-C. Tsai *Dalton Trans*. **2011**, *40*, 2324; b) S. Dagorne, D. A. Atwood, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4037-4071; c) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev*. **2011**, *111*, 354-396; d) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser *Chem. Rev.* **2003,** *103,* 283-315.

[35] K. Born, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 764-771.

[36] K. Gräbe, F. Pohlki, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4815–4823.

[37] a) K. E. Near, B. M. Chapin, D. C. McAnally-Linz, A. R. Johnson *J. Org. Chem.* **2011**, *696*, 81–86; b) L. L. Anderson, J. A. R. Schmidt, J. Arnold, R. G. Bergman, *Organometallics*, **2006**, *25*, 3394–3406.

[38] Y. Shi, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001***, 20,* 3967-3969.

[39] a) M. F. Lappert, G. Chandra, *J. Chem. Soc.*, **1968**, 1940-1945; b) S. E. Potts, C. J. Camalt, C. S. Blackman, F. Abou-Chahine, N. Leick, W. M. M. Kessels, H. O. Davies, P. N. Heys, *Inorganic Chimica Acta*, **2010**, *363*, 1077-1083.

[40] Synthesen der verwendeten Komplexe des Arbeitskreises Beckhaus:
Komplex **I**: I. Plettenberg, *Masterarbeit*, Universität Oldenburg, **2011**;
Komplex **II**: J. Schürmann, *Bachelorarbeit,* Universität Oldenburg, **2011**;
Komplex **III**, **V**: O. Frey, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2012**;
Komplex **IV, VI**: N. Lauterbach, Universität Oldenburg, geplante Dissertation;
Komplex **VII**: H. Ebert, Universität Oldenburg, geplante Dissertation.

[41] D. O. Jang, *Synlett* **2007**, 2501-2504.

[42] S. Chandrasekar, *Tetrahedron Lett*. **2000**, *41*, 7969-7942.
[43] K. Rama Rao, *Adv. Synth. Catal*. **2007**, *349*, 1873-1876.
[44] D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4268-4275.
[45] A. Heutling, S. Doye, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1961-1964.

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Zudem erkläre ich, dass ich an keiner anderen Stelle die Promotionsprüfung beantragt habe. Aus der Dissertation hervorgeganene Publikationen sind vor dem Inhaltsverzeichnis aufgeführt.

Oldenburg, den 18.05.2012

_____

Karolin Mellentin-Born

Kurzlebenslauf

Dipl.-Chem. Karolin Mellentin-Born

geb. am 10.06.1984 in Dormagen

Hochschulausbildung

11/07/12	Promotion
03/10-05/12	**Carl von Ossietzky Universität Oldenburg** Institut für Reine und Angewandte Chemie Doktorarbeit in organischer Chemie bei Prof. Dr. S. Doye: „Entwicklung neuer Katalysatoren der Gruppe 4 für die Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung von Alkenen und Alkinen“
04/09-12/09	**Technische Universität Berlin** Institut für Chemie Diplomarbeit bei Prof. Dr. S. Blechert: „Untersuchungen zur stereoselektiven Hydroaminierung“
10/06-12/09	**Technische Universität Berlin** Hauptstudium Diplom Chemie Vertiefunsbereich Organische Chemie, Biochemie, Technische Chemie
10/03-09/06	**Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn** Institut für Chemie Grundstudium Diplom Chemie
09/94-07/03	Städtisches Gymnasium Norf, Neuss Abschluss: Allgemeinene Hochschulreife

Publikationen

K. Born, S. Doye
„Zirconium-Catalyzed Intermolecular Hydroamination of Alkynes with Primary Amines“
Eur. J. Org. Chem. **2012**, 764-771.

K. Mellentin-Born, W. Saak, S. Doye
“Crystal structure of Bis(dimethylamido)-bis(ethyl-3-(pentafluorophenylamido)but-2-enoate)titanium, $C_{28}H_{30}F_{10}N_4O_4Ti$”
Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. **2012**, *227*, online publiziert am 26.07.2012, DOI: 10.1524/ncrs.2012.0182.

Poster

04-07/09/2011	GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2011 Bremen „Zr-Catalyzed Intermolecular Hydroamination“
06/05/2011	Münster Symposium on Cooperative Effects in Chemistry “Hydroamination of Alkynes: A New Application of $Zr(NMe_2)_4$ in Conjunction with Sulfonamides as a Catalyst System”