Entwicklung neuer Methoden und Katalysatoren für die Hydroaminierung und die Hydroaminoalkylierung von Alkenen

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

Herrn M.Sc. Daniel Jaspers
geboren am 10.08.1980
in Lennestadt

2012

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Sven Doye an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit von Oktober 2009 bis November 2012 angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Sven Doye

Zweitgutachter: Prof. Dr. Jürgen Martens

Tag der Disputation: 07.12.2012

Kurzfassung: Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung neuer Methoden und Katalysatoren für Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen. Zunächst wurde eine Basen-katalysierte Hydroaminierung von Styrolderivaten mit primären und sekundären Arylaminen und Phenylhydrazin entwickelt. Mittels der preiswerten und einfach einsetzbaren Base Kaliumhydroxid konnten unter milden Bedingungen (70 °C, 4 h in DMSO) sowohl sekundäre als auch tertiäre β-Arylethylamine – die als pharmakologisch aktive Substanzen von Interesse sind – mit mäßigen bis guten Ausbeuten synthetisiert werden. Durch die Reaktion von handelsüblichem *p*-Toluidin mit Styrol in DMSO konnte mit Hilfe eines Wasserabscheiders zusätzlich die Praktikabilität der Reaktion demonstriert werden. Des Weiteren wurden für die Titan- und Zirconium-katalysierte Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung 1,1'-Diaminoferrocen-Liganden hergestellt und in Kombination mit einem Präkatalysator [zum Beispiel $Ti(NMe_2)_4$] auf katalytische Aktivität getestet. Eine aufwendige Syntheseroute lieferte insgesamt vier solcher Liganden, wovon drei in der Literatur nicht bekannt waren. Zwei davon wurden mittels Röntgen-strukturanalyse charakterisiert. Bei den Reaktionstests erwiesen sich diese Liganden jedoch als ungeeignet. Eine hervorragende Ligandenklasse für die Herstellung von bisher unbekannten Titankomplexen stellten dagegen die einfach zu synthetisierenden Sulfamide dar. Insgesamt sechs symmetrische und zwei unsymmetrische Sulfamid-Liganden wurden aus Sulfurylchlorid und entsprechenden Aminen hergestellt. Reaktionstests mit den Liganden zeigten, dass besonders die Kombination aus Bis-Phenyl-substituiertem Sulfamid und $Ti(NMe_2)_4$ ein gutes katalytisches System für die Hydroaminoalkylierung darstellt. Für einen aus diesen Komponenten hergestellten Titankomplex wurde eine Hydroamino-alkylierungsreaktion soweit optimiert, dass nach 48 h bei 120 °C in *n*-Hexan gute Ergebnisse erzielt werden konnten. Darüber hinaus ist dieser Katalysator auch gut geeignet für Hydroaminierungsreaktionen. Dieser und zwei weitere Titan-Sulfamidkomplexe konnten zusätzlich mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Dabei zeigte sich, dass das Verhältnis des Liganden zum Präkatalysator einen entscheidenden Einfluss auf den sich bildenden Metallkomplex hat. Die unsymmetrischen Sulfamid-Liganden wurden ebenfalls getestet. Dabei war die Kombination eines Liganden mit $Zr(NMe_2)_4$ besonders hinsichtlich einer enantioselektiven Hydroaminoalkylierung sehr viel-versprechend. Darüber hinaus wurden im Verlauf dieser Arbeit weitere Liganden bei Hydroaminierungsreaktionen getestet und Versuche zu einer α-C–H-Aktivierung an Alkoholen durchgeführt. Eine zusätzliche Aufgabe bestand in der präparativ aufwendigen Synthese von verschiedenen Cyanin-Farbstoffen.

Abstract: This work is about the development of new methods and catalysts for hydroamination and hydroaminoalkylation reactions. It could be shown that cheap potassium hydroxide is a suitable catalyst for the addition of various primary and secondary aryl amines or phenylhydrazine to styrenes to produce pharmaceutically interesting β-arylethylamines under mild reaction conditions (70 °C, 4 h). Dry DMSO was found to be the ideal solvent for this reaction. To show the applicability of this reaction, commercially available starting materials and non-dried DMSO were used for a simple reaction in a Dean-Stark apparatus. For titanium and zirconium-catalyzed hydroamination and hydroaminoalkylation reactions, 1,1'-diaminoferrocene ligands were synthesized and tested in combination with a precatalyst [e.g. $Ti(NMe_2)_4$] for catalytic activity. The challenging synthesis led to four ligands whereof three have not been previously described in the literature and two were characterized by X-ray analysis. Unfortunately, these ligands were found to be inapplicable for hydroamination and hydroaminoalkylation reactions. A promising class of ligands for the synthesis of new titanium-complexes were found to be sulfamide compounds. Due to the simple and modular accessibility of sulfamides from SO_2Cl_2 and primary amines, it was possible to synthesize six symmetrical and two unsymmetrical ligands. It could be shown that the combination of a bis-phenyl substituted sulfamide and $Ti(NMe_2)_4$ is a good catalytic system for hydroamination and hydro-aminoalkylation reactions. The latter reaction was optimized for one sulfamide titanium-complex and it was possible to achieve good results after 48 h at 120 °C in *n*-hexane. In addition, three different sulfamide titanium-complexes could be characterized by X-ray analysis. Promising results for the development of an asymmetric hydroaminoalkylation could be obtained with a combination of $Zr(NMe_2)_4$ and an unsymmetrical sulfamide ligand. In addition, some other promising ligands were synthezised and tested for hydroamination reactions and a α-C–H activation of primary alcohols was studied. Another challenging task was the successful synthesis of some cyanine dyes.

Teile dieser Arbeiten wurden im Vorfeld veröffentlicht:

D. Jaspers, S. Doye, *Synlett* **2011**, 1444–1448.
"Potassium Hydroxide Catalyzed Addition of Arylamines to Styrenes"

D. Jaspers, W. Saak, S. Doye, *Synlett* **2012**, *23*, 2098–2102.
"Dinuclear Titanium Complexes with Sulfamide Ligands as Precatalysts for Hydroaminoalkylation and Hydroamination Reactions"

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Sven Doye für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit mit einer interessanten Aufgabenstellung. Darüber hinaus danke ich für die optimalen Arbeitsbedingungen, die Unterstützung und die gewährten Freiräume in der Bearbeitung.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Martens und Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckaus danke ich für die freundliche Übernahme des Zweit- bzw. Drittgutachtens.

Darüber hinaus danke ich allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreis Doye, die mich während meiner Promotion begleitet haben und für eine lebhafte und schöne Zeit an der Universität und darüber hinaus gesorgt haben. Für die nette Unterhaltung und die tatkräftige Unterstützung im Labor danke ich besonders Jessica Reimer. Des Weiteren möchte ich allen Auszubildenden und Forschungspraktikantinnen für ihre Beiträge danken.

Mein Dank gilt ebenfalls der analytischen Abteilung, sowie den Werkstätten der Universität Oldenburg für die Messung zahlreicher Proben und der Hilfestellung bei Problemen.

Vor allem aber danke ich meinen Eltern und Geschwistern, sowie meiner gesamten Familie für die Unterstützung in allen Lebenslagen, ohne die ich jetzt nicht an diesem Punkt stehen würde. Außerdem danke ich allen meinen Freunden aus dem Sauerland und Oldenburg, die mir abseits der Doktorarbeit eine gute Zeit bereitet haben.

Zu guter Letzt, aber dafür ganz besonders, danke ich meiner Frau Yasmin Schulten-Jaspers für ihre stetige Unterstützung in guten und in schwierigen Zeiten und natürlich für das Korrekturlesen.

Meiner Familie

Inhalt

1 Einleitung ... 1

1.1 Hydroaminierung von Alkenen ... 4

1.1.1 Intermolekulare Hydroaminierung von Alkenen ... 5

1.1.2 Intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen ... 7

1.2 Intermolekulare Hydroaminoalkylierung von Alkenen ... 11

2 Aufgabenstellung ... 15

3 Ergebnisse und Diskussion ... 16

3.1 Kaliumhydroxid-katalysierte Hydroaminierung ... 16

3.2 Synthese und Anwendung von Diaminoferrocen-Liganden ... 29

3.2.1 Ligandenscreening ... 35

3.3 Synthese und Anwendung von Sulfamid-Liganden ... 40

3.3.1 Symmetrische Sulfamid-Liganden ... 44

3.3.1.1 Synthese der symmetrischen Sulfamid-Liganden ... 44

3.3.1.2 Sulfamid-Ligandenscreening und Katalysatorsynthese ... 46

3.3.1.3 Hydroaminoalkylierung mit Komplex **43**: Optimierungsversuche ... 51

3.3.1.4 Hydroaminoalkylierung mit Komplex **43**: Anwendungsbereich ... 56

3.3.1.5 Intramolekulare Hydroaminierung mit Komplex **43** ... 61

3.3.1.6 Diskussion der Kristallstrukturen ... 62

3.3.2 Unsymmetrische Sulfamid-Liganden ... 78

3.4 Weitere Synthesen und Versuche zum Titelthema ... 82

3.4.1 Benzothiazolon-Liganden ... 82

3.4.2 Versuche zur α-C–H-Aktivierung von Alkoholen ... 84

3.5 Synthese eines Cyanin-Farbstoffes ... 88

4 Zusammenfassung und Ausblick ... 98

5 Experimental section ... 100

5.1 General remarks 100
5.2 Syntheses of chapter 3.1 (KOH-catalyzed hydroamination) 102
5.3 Syntheses of chapter 3.2 (diaminoferrocene-ligands) 121
5.4 Syntheses of chapter 3.3 (sulfamide-ligands) 128
5.5 Synthesis of benzothiazolone-ligands (chap. 3.4.1) 145
5.6 Synthesis of cyanine dyes (chap. 3.5) 150
5.7 Crystallographic data 155
6 Abkürzungsverzeichnis 160
7 Literaturverzeichnis 162

1 Einleitung

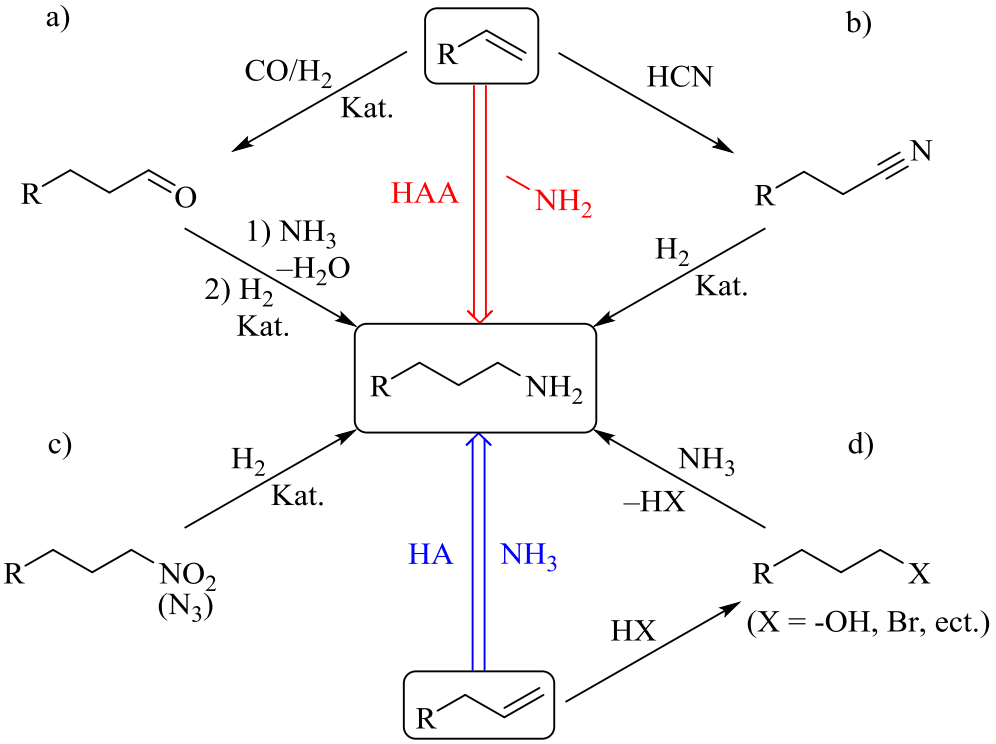
Mit Begriffen wie Nachhaltigkeit, Ressourcenknappheit, Klimawandel und ökologisches Handeln muss sich in der heutigen Zeit jeder Chemie- und Pharmakonzern befassen. Nur wer effizient und kostengünstig unter Berücksichtigung umweltrelevanter Verfahren produziert, kann auf dem Markt und in der Gesellschaft dauerhaft bestehen. Aus diesem Grund wurden bereits Anfang der 90er Jahre zwölf Prinzipien zur nachhaltigen Herstellung von chemischen Erzeugnissen von Paul Anastas (Environmental Protection Agency der USA – EPA) erstellt und damit der Begriff der „Grünen Chemie“ geprägt:[1]

1. Vermeidung von Abfällen anstelle deren Entsorgung
2. Atomökonomie und Atomeffizienz
3. Verwendung harmloserer und weniger giftiger Chemikalien
4. Entwicklung von ungefährlichen Produkten
5. Verwendung von ungefährlichen Lösungsmitteln und Hilfsstoffen
6. Bessere Energieeffizienz
7. Bevorzugte Verwendung von erneuerbaren Rohstoffen
8. Kürzere Synthesewege
9. Katalysatoren statt stöchiometrischer Reagenzien
10. Produkte sollen in der Umwelt abbaubar sein
11. Analytische Methoden zur Überwachung der Umweltverschmutzung
12. Von Grund auf sichere Prozesse

Einen entscheidenden Beitrag zur Erfüllung dieser Prinzipien leistet die akademische Forschung, indem im kleinen Labormaßstab immer effizientere und schnellere, meist katalytische Verfahren zur Herstellung eines bestimmten Produktes entwickelt oder grundlegend daran geforscht wird. Das betrifft auch die Entwicklung solcher Methoden zur Herstellung von einfachen und komplexen Amino-Verbindungen. Die Stoffklasse der Amine und deren Derivate sind zum einen die Grundbausteine unseres Lebens (Aminosäuren), anderseits aber auch wichtige Bestandteile unseres Alltags (z.B. Medikamente, Kunststoffe oder Farbstoffe) und daher Forschungsgegenstand sowohl der chemischen und pharmazeutischen Industrie als auch der akademischen Forschung. Der enorme Forschungsaufwand, der für die Entwicklung von Verfahren zur Synthese dieser Verbindungen betrieben wird, ist daher nicht verwunderlich. Sei es die Synthese von Grundchemikalien im Tonnenmaßstab oder die von Medikamenten über mehrere Stufen im

Kilomaßstab, in jedem Fall gilt es Abfälle zu vermeiden und schnelle, bessere und kostengünstigere Wege zu finden.

Die heutigen Synthesemöglichkeiten für Amine sind sehr vielfältig, aber nur wenige lassen sich mit den Leitsätzen der grünen Chemie zumindest weitgehend vereinbaren. Die meisten Synthesen verlaufen über mehrere Stufen ausgehend von z.B. Olefinen mit anschließender Substitution oder Reduktion zum entsprechenden Amin. Methoden wie die Hydroaminomethylierung (Eintopfverfahren der Hydroformylierung mit anschließender reduktiven Aminierung) oder die Hydrocyanierung mit anschließender Reduktion (Schema 1, a und b) sind zwar sehr effizient, benötigen aber Wasserstoff und sind nicht frei von Abfällen bzw. giftigen Chemikalien. Ganz vorne auf der Rangliste der effizienten Methoden zur Synthese von Aminen sind die sogenannte Hydroaminierung (HA) und die Hydroaminoalkylierung (HAA) von Alkenen. Bei der Hydroaminierung wird formal die N–H-Gruppe eines Amins an eine C–C-Mehrfachbindung addiert. Bei der Hydroaminoalkylierung ist es die C–H-Gruppe, welche sich in α-Position zu einer Aminogruppe befindet, die unter C–H-Aktivierung an die Doppelbindung eines Alkens addiert wird. Beide Methoden ermöglichen prinzipiell einen direkten Zugang zu neuen und komplexeren Aminoverbindungen (Schema 1).



Schema 1: Beispiele für die Synthese von Aminen (vereinfachte Darstellung). **a)** Hydroformylierung mit anschließender reduktiver Aminierung. **b)** Hydrocyanierung mit anschließender Reduktion. **c)** Reduktion von Nitroverbindungen und Aziden. **d)** Substitution von Alkoholen und Halogeniden. **Rot:** Hydroaminoalkylierung (HAA). **Blau:** Hydroaminierung (HA).

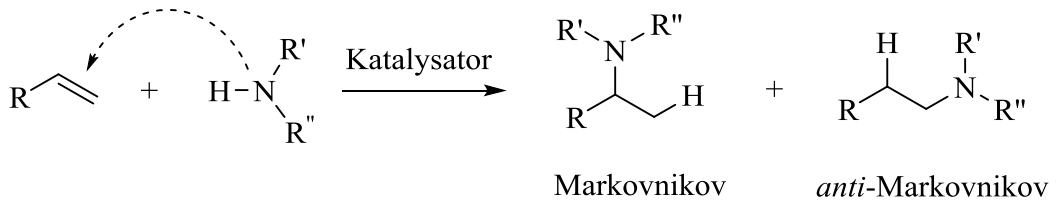
Mit diesen beiden Methoden zur Synthese von Amino-Verbindungen lassen sich gleich fünf der zwölf Punkte zur nachhaltigen Herstellung von chemischen Erzeugnissen abdecken (Nr. 1, 2, 6, 8 und 9). Trotzdem finden sich in der chemischen Industrie bislang kaum bzw. keine Anwendungsbeispiele für Hydroaminierungs- (siehe dazu Kap. 1.1.1) und Hydroaminoalkylierungsreaktionen von Alkenen. Das liegt vor allem daran, dass diese Reaktionen bislang nur sehr eingeschränkt durchführbar sind. Vor allem mangelt es an geeigneten Katalysatoren, die eine Vielzahl von Ausgangsverbindungen erfolgreich zur Reaktion bringen können.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Suche nach solchen Katalysatoren – mit Schwerpunkt auf Katalysatoren der Gruppe 4 – für die Hydroaminierung und Hydroaminoakylierung von Alkenen. In den folgenden Kapiteln wird jedoch zunächst ein Überblick über die aktuelle Forschung auf den Gebieten gegeben. Dabei werden beide Reaktionstypen kurz vorgestellt.

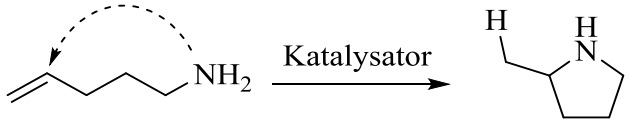
1.1 Hydroaminierung von Alkenen

Die Hydroaminierung beschreibt allgemeingesprochen die direkte Katalysator-vermittelte Addition von Aminen und deren Derivate (z.B. Sulfonamide) an eine C–C-Mehrfachbindung also an Alkene, Diene, Allene und Alkine. Die Hydroaminierung von Alkinen[2] ist mit vielen Anwendungsbeispielen vergleichsweise gut erforscht und daher nicht Gegenstand dieser Arbeit. Auch Diene und Allene werden hier nicht weiter behandelt, es sei daher auf aktuelle Übersichtsartikel zum Thema Hydroaminierung verwiesen.[3,4] Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Hydroaminierung von Alkenen, die im nachfolgenden Schema allgemein skizziert ist (Schema 2).

a)



b)



Schema 2: Hydroaminierung (HA) von Alkenen: a) Allgemeine intermolekulare HA, zwei Regioisomere können prinzipiell gebildet werden. b) Intramolekulare HA/Cyclisierung von 5-Aminopenten, in der Regel entsteht das Produkt mit der exocyclischen Methylgruppe.

Bei der Hydroaminierung besteht die generelle Problematik, dass eine direkte Addition des Amins an eine C–C-Mehrfachbindung thermodynamisch und kinetisch durch elektrostatische Abstoßung, thermoneutrale Reaktion und hoher negativer Reaktionsentropie gehindert wird und somit die Reaktion über einen Umweg – also katalytisch – ablaufen muss. Egal, ob eine inter- oder intramolekulare HA durchgeführt wird, prinzipiell können zwei Regioisomere entstehen, wobei aber die Reaktionen in den meisten Fällen regioselektiv verlaufen. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass die Cyclisierung mit vielen Beispielen weit besser erforscht ist als die intermolekulare Variante, da diese aus entropischen Gründen viel leichter abläuft.

Eine generelle Reaktivität der ungesättigten Startmaterialien gegenüber Aminen kann wie folgt von sehr gut bis sehr schlecht angegeben werden: Alkine > Allene ~ Diene > Vinylarene (z.B. Styrol) >> nicht aktivierte Alkene (also aliphatische Alkene, z.B. 1-Octen). Unterschiedliche Reaktivitäten gelten natürlich auch für die eingesetzten Amin-Derivate. Allgemein gilt je basischer das Amin ist, desto schlechter läuft die Reaktion ab. Jedoch noch entscheidender für eine erfolgreiche HA ist die Wahl des Katalysators.

Die wichtigsten Hydroaminierungs-Katalysatoren basieren auf den Hauptgruppen-elementen (Alkali- und Erdalkalimetalle) und den frühen Übergangsmetallen (Lanthanoiden und Actiniden, Metalle der Gruppe 3 und ganz speziell der Gruppe 4 und 5).[3] Darüber hinaus finden sich auch Beispiele für Katalysatoren der späten Übergangsmetalle, die hier aber nicht weiter behandelt werden sollen.[5] Für die meisten dieser Katalysatoren gelten eine hohe Elektrophilie am Metallzentrum und die Affinität zum Amin, das somit – bevorzugt zum Alken – vom Katalysator aktiviert wird. Die Eletrophilie am Metallzentrum zusammen mit der hohen Basizität der verwendeten Liganden ist aber auch der Grund dafür, dass die meisten Katalysatoren luft- und feuchtigkeitslabil sind und eine limitierte Anzahl an funktionellen Gruppen tolerieren.

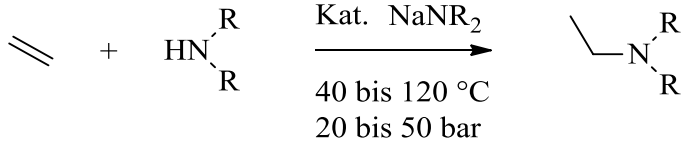
Weitere mit der Hydroaminierung in Zusammenhang gebrachte Reaktionen sind die Säure-katalysierte Addition von Amin-Derivaten (z.B. Tosylamid) mittels Lewis[6]- oder Brønsted-Säuren[7] und die Basen-katalysierte Addition von Aminen an Alkene.[8]

1.1.1 Intermolekulare Hydroaminierung von Alkenen

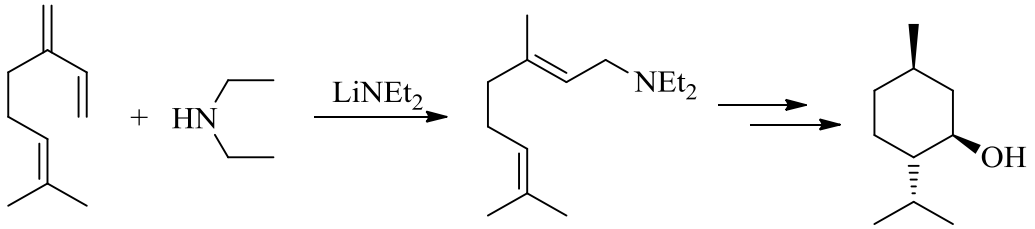
Wie zuvor angedeutet, ist die intermolekulare Hydroaminierung bisher nur eingeschränkt möglich und es existieren nur wenige Beispiele für diese Reaktion. Interessanterweise fallen sowohl die ersten Beispiele als auch die bisher einzigen in der großtechnischen Synthese angewandten Beispiele in dieses Themenfeld. Bereits Ende der 40er Jahre wurde die Basen-katalysierte Hydroaminierung in Patentschriften beschrieben. 1954 gewann dann diese Methode durch eine Publikation von Howk *et al.*[9] größere Bedeutung. Howk und Mitarbeiter erhielten unter anderem bei der Reaktion von Ammoniak mit Ethylen in Gegenwart von elementarem Natrium bei 175–200 °C und 800–1000 bar ein Gemisch aus Ethyl-, Diethyl- und Triethylamin in 70 % Gesamtausbeute. Ein Prozess, der heute in der Industrie seine Anwendung findet, zum Beispiel bei der von der BASF SE patentierten

Synthese von Ethyldimethylamin bzw. Triethylamin,[10] oder bei der Takasago-Menthol-Synthese[11] (Schema 3).

a)

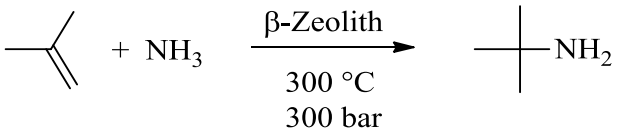


b)



Schema 3: Beispiele für industriell angewandte Basen-katalysierte Hydroaminierungen. a) Natriumamid-katalysierte Synthese von Trialkylaminen (R = Me, Et). b) Ausschnitt aus der Synthese von (–)-Menthol, der erste Syntheseschritt ist eine Basen-katalysierte HA.

Eine weitere großtechnisch angewendete HA ist der BASF *tert*-Butylamin-Prozess, bei dem Isobuten mit Ammoniak mit Hilfe eines β-Zeolith als heterogenem Katalysator zum Markovnikov-Produkt umgesetzt wird. Da der Zheolit acide ist, handelt es sich hierbei um eine Säure-katalysierte HA (Schema 4).[12]

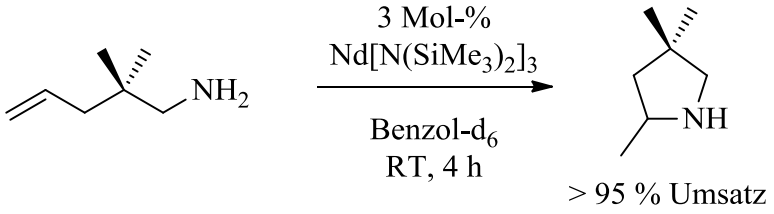


Schema 4: BASF *tert*-Butylamin-Prozess.

Diese Beispiele beschreiben die wenigen bekannten Anwendungen für eine intermolekulare HA in der chemischen Industrie. Zudem gibt es wenige weitere Beispiele, die vor allem meist aus den Bereichen der Säure- und Basen-katalysierten HA stammen.[3,8] Darüber hinaus existieren noch Beispiele für Lanthan- und späte Übergangsmetall[5]-katalysierte Hydroaminierungen. Eine erfolgreiche katalysierte intermolekulare Umsetzung mit Metallkomplexen der Gruppe 4 ist bisher nicht bekannt.

1.1.2 Intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen

Die intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen, die auch Cyclisierung genannt wird, ist mit vielen Beispielen für alle vorher erwähnten Katalysatorgruppen weit besser erforscht, als die intermolekulare Variante. Das erste Beispiel für eine solche Cyclisierung wurde 1989 von Marks *et al.* mit einem Lanthanocen-Katalysator publiziert.[13a] Daraufhin folgten viele weitere erfolgreiche Reaktionen mit zum Teil sehr effektiven Metall-katalysatoren der Seltenen Erden und weiteren Metallen (z. B. der Hauptgruppen).



Schema 5 : Beispiel einer Selten Erd Metall-katalysierten Cyclisierung (Livinghouse 2001).[14]

Die ersten Berichte zur Gruppe 4-katalysierten HA erschienen dagegen erst 2004 mit Katalysatoren, die hauptsächlich auf Titan und Zirconium basieren. Die Ausgangs-verbindungen, die mit den Gruppe 4-Katalysatoren cyclisierbar sind, beschränkten sich zu Beginn der Forschung in der Regel auf geminal disubstituierte und dadurch aktivierte (Thorpe-Ingold Effekt) Aminopentene mit terminaler Doppelbindung. Eine Cyclisierung zum 5-Ring wird dabei bevorzugt, für größere Ringe und die Umsetzung von nicht aktivierten Aminoalkenen existieren mittlerweile aber auch Beispiele (vgl. Tabelle 1). Darüber hinaus gibt es nur wenige Metallkomplexe der Gruppe 4, die sowohl primäre als auch sekundäre Aminoalkene cyclisieren können. Die meisten neutralen Gruppe 4-Katalysatoren sind auf primäre Aminoalkene beschränkt. Neben strukturell komplexen Katalysatoren haben sich auch die kommerziell erhältlichen homoleptischen Titan- und Zirconium-Amid Verbindungen $Ti(NMe_2)_4$ und $Zr(NMe_2)_4$ als katalytisch sehr aktiv erwiesen. Beide bieten den Vorteil, dass sie relativ preisgünstig und gut handhabbar sind. Eine Auswahl an Katalysatoren, die darüber hinaus noch für die intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen eingesetzt wurden, ist in Abbildung 1 zu sehen. Anwendungsbeispiele der einzelnen Katalysatoren bei der Cyclisierung von Aminoalkenen und die entsprechenden Literaturstellen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Als Lösungsmittel wurde dabei meist Toluol oder Benzol verwendet.

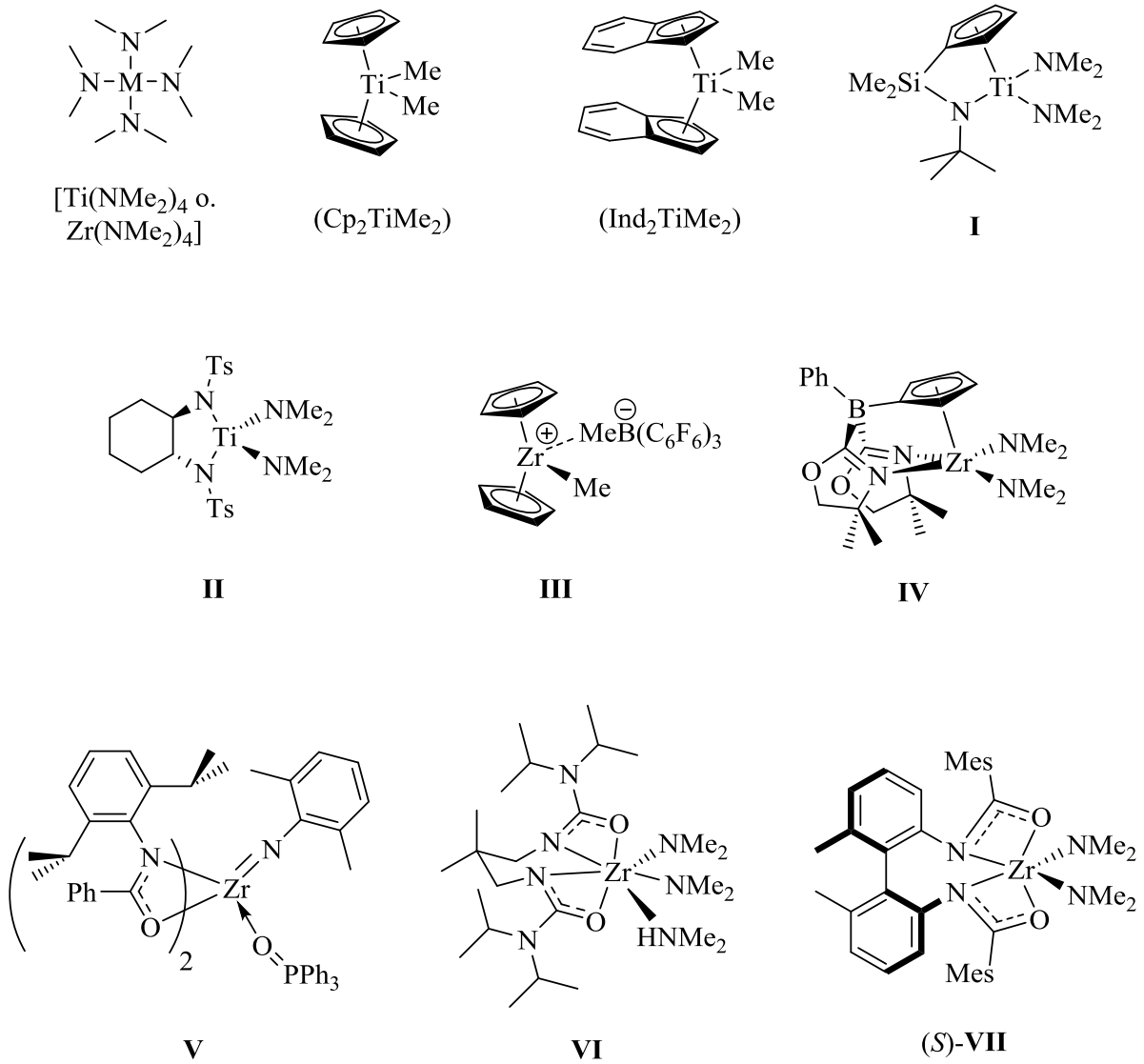
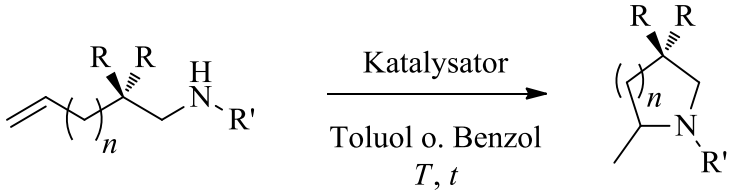


Abbildung 1: Auswahl von Ti- und Zr-basierten Hydroaminierungskatalysatoren.

Tabelle 1: Übersicht der Reaktivität der vorgestellten Katalysatoren bei der Cyclisierung von Aminoalkenen.

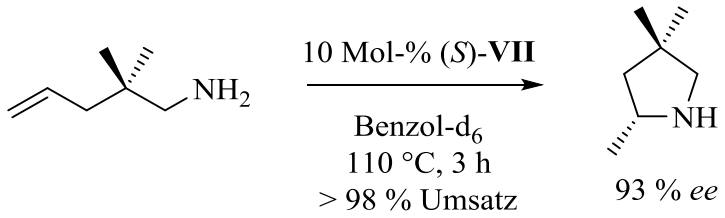


Nr.	*n*	R	R'	Katalysator	Mol-% Kat.	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute [%][a]	Referenz
1	1	Ph	H	$Ti(NMe_2)_4$	5	110	24	92	Schafer 2005[15a]
2	1	Ph	H	$Ti(NMe_2)_4$	5	105	1	91	Doye 2006[15b]
3	2	Ph	H	$Ti(NMe_2)_4$	5	105	24	76	
4	3	Ph	H	$Ti(NMe_2)_4$	5	105	24	--	
5	1	Me	H	$Ti(NMe_2)_4$	5	105	24	48[b]	
6	1	H	H	$Ti(NMe_2)_4$	5	105	96	--	
7	1	Ph	H	Ind_2TiMe_2	5	105	8	89	
8	1	Ph	H	Cp_2TiMe_2	5	105	24	86	
9	1	Ph	H	**I**	5	105	24	74	
10	1	Ph	H	**II**	5	105	24	< 5	
11	1	Ph	H	$Zr(NMe_2)_4$	5	100	1	92[c]	Odom 2008[16]
12	1	Ph	H	**V**	5	110	4	98	Schafer 2006[17]
13	1	Ph	H	**IV**	10	RT	11	84	Sadow 2010[18]
14	1	H	Me	**III**	2	80	7	98[d]	Hultzsch 2004[19]
15	2	Ph	Me	**VI**	10	100	4	90	Schafer 2009[20]
16	2	H	H	**VI**	10	145	16	86[c]	

[a] Isolierte Ausbeuten [b] Als benzoyliertes Amin isoliert. [c] Der Umsatz wurde mittel Gaschromatographie bestimmt. [d] Die Reaktion wurde in C_6D_5Br durchgeführt.

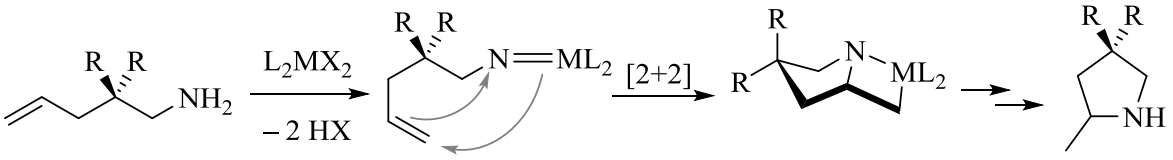
Trotz der Fortschritte auf diesem Gebiet muss erwähnt werden, dass die Reaktivität der neutralen Gruppe 4-Katalysatoren im Vergleich zu denen der Seltenen Erden im Allgemeinen geringer ausfällt (vergl. Schema 5). Das heißt höhere Katalysatorladungen und Temperaturen müssen angewendet werden. Nur der zwitter-ionische Komplex **IV** zeigt bereits bei Raumtemperatur gute Umsätze (Tabelle 1, Nr. 13) und auch der kationische Zirconiumkomplex **III**, der isoelektronisch zu Lanthanocenkomplexen ist, liefert relativ gute Ergebnisse (Tabelle 1, Nr. 14). Im Gegensatz zu diesen Komplexen ist $Ti(NMe_2)_4$ (Tabelle 1, Nr. 1 bis 6) – der zuvor bei der Alkin Hydroaminierung in

Erscheinung getreten ist[21] und erstmals von Schafer *et al.*[15a] für die Cyclisierung von Aminoalkenen eingesetzt wurde – zwar eingeschränkt in seinen Möglichkeiten, dafür aber relativ preiswert und gut handhabbar. Ein weiterer Vorteil der Tetraamid-Metallkomplexe liegt darin, dass sie häufig als Präkatalysatoren für neue verbesserte Katalysatoren dienen. Diese können prinzipiell auch *in situ* durch einfachen Ligandenaustausch vor der Durchführung einer Reaktion hergestellt werden. Diese *in situ*-Generierung ist auch in folgendem Beispiel einer enantioselektiven HA mit dem chiralen Zr-Katalysator (*S*)-**VII** möglich (Schema 6).



Schema 6: Beispiel für eine enantioselektive Cyclisierung mit Komplex (*S*)-**VII** (Schafer 2007).[22]

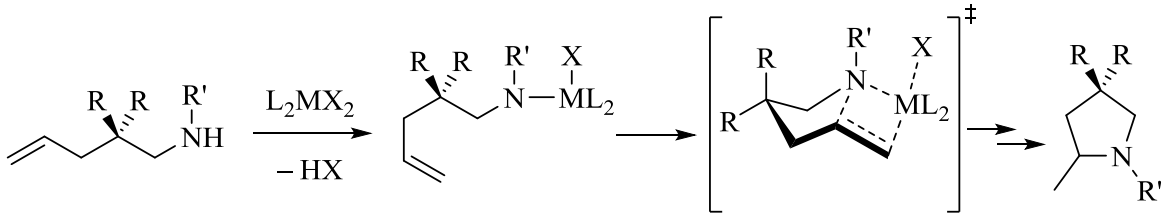
Als Mechanismus der Gruppe 4-katalysierten HA werden zwei Möglichkeiten diskutiert: Der Imido- und der Insertions-Mechanismus. Aufgrund der Tatsache, dass die meisten Katalysatoren der Gruppe 4 nur primäre Aminoalkene cyclisieren, wird der Mechanismus über einen Metall-Imido-Komplex mit anschließender [2+2]-Cycloaddition zu einem Azametallacyclobutan favorisiert. Das Produkt wird dann durch Aminolyse mit einem Eduktamin unter gleichzeitiger Rückbildung des Metall-Imido-Komplexes freigesetzt. Ein solcher Imido-Komplex kann sich bei sekundären Aminen nicht bilden.[23]



Schema 7: Ausschnitt aus dem Imido-Mechanismus für die Cyclisierung von Aminoalkenen.

Allerdings haben sich in jüngster Zeit auch Katalysatoren auf Basis von Zirconium hervorgetan, die in der Lage sind, sowohl primäre als auch sekundäre Aminoalkene zu cyclisieren (vgl. Tabelle 1, Nr. 15 und 16). Da der Imido-Machanismus mit sekundären Aminoalkenen nicht möglich ist, wurde stattdessen der Insertions-Mechanismus vorgeschlagen,[13a,b] der auch für die Seltenen Erden-katalysierte HA gilt.

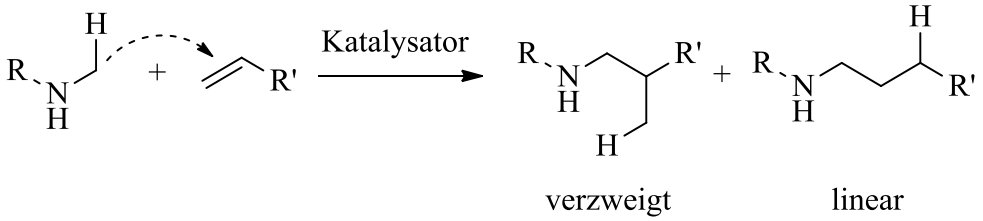
Der Schlüsselschritt hierbei ist die Insertion der C=C-Doppelbindung in die Metall-Stickstoff-Bindung (Schema 8).[3]



Schema 8: : Ausschnitt aus dem Insertions-Mechanismus für die Cyclisierung von Aminoalkenen.

1.2 Intermolekulare Hydroaminoalkylierung von Alkenen

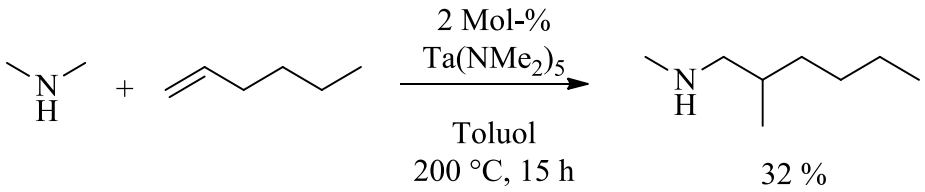
Im Vergleich zur Hydroaminierung ist das Forschungsgebiet der Hydroaminoalkylierung (HAA) recht überschaubar. Die HAA beschreibt die direkte Addition einer in Nachbarschaft zu einem Stickstoffatom befindlichen C–H Bindung an eine C=C-Doppelbindung unter α-C–H-Aktivierung eines Amins (Schema 9).



Schema 9: Allgemeine intermolekulare HAA, zwei Regioisomere können gebildet werden.

Obwohl die Reaktion Ähnlichkeit zur Hydroaminierung aufweist und sogar als Konkurrenzreaktion auftritt, handelt es sich bei den beiden Reaktionen dennoch um zwei verschiedene Reaktionsarten mit unterschiedlichen Mechanismen. So ist die HAA (bisher) nur Übergangsmetall-katalysiert an Alken-Derivaten durchführbar. Von aktivierten bzw. nicht aktivierten Alkenen kann dabei nicht gesprochen werden. Die HAA kann sowohl intra- also auch intermolekular durchgeführt werden und es können dabei prinzipiell zwei unterschiedliche Regioisomere entstehen.

Erstmals wurde Ende der 70er Jahre über die HAA als patentiertes „Verfahren zur Alkylierung von sekundären aliphatischen Aminen“ berichtet.[24] Die Ergebnisse aus dem Patent wurden schließlich 1980 von Clerici und Maspero[25] in einer Fachzeitschrift publiziert. Obwohl es in der Offenlegungsschrift des Patentes heißt, diese Reaktion ist „gegenüber dem Stand der Technik nicht nur völlig unvorhersehbar, sondern steht sogar im Gegensatz zu allem bisherigen Wissen über derartige Vorgänge“ erhielt die Hydroaminoalkylierung erst in jüngster Zeit besondere Aufmerksamkeit. Das liegt möglichweise daran, dass die Reaktionsbedingungen, die Masperso *et al.* beschrieben, sehr drastisch erschienen (vgl. Schema 10 und Fußnote[{a}]).

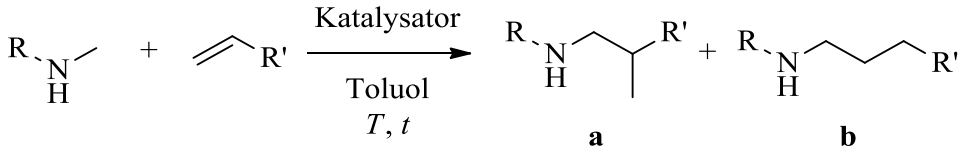


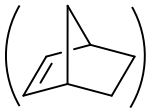
Schema 10: Die erste von Maspero vorgestellte Hydroaminoalkylierung von 1-Hexen mit Dimethylamin.

Neben $Ta(NMe_2)_5$ erwiesen sich auch $Zr(NMe_2)_4$ und $Nb(NMe_2)_5$ als katalytisch aktiv. Mit $Ti(NMe_2)_4$ dagegen konnte das gewünschte Produkt nicht gebildet werden. Drei Jahre später wurde von Nugent *et al.* mit Hilfe von Wasserstoff–Deuterium-Austausch-experimenten ein erster Mechanismus vorgeschlagen, der ein Metallaazaridin als Schlüsselintermediat bei der HAA postulierte.[26] Danach tat sich mehr als 20 Jahre lang nichts auf dem Gebiet, bis Hartwig *et al.* das Thema aufgriffen und u.a. mit $Ta(NMe_2)_5$ eine Reihe von Alkenen mit *N*-Methylanilin und weiteren Aminen umsetzten.[27,28] Kurze Zeit später wurde von der Arbeitsgruppe Doye bei Cyclisierungen von 1-Amino-5-hexenen mit $Ti(NMe_2)_4$ und Ind_2TiMe_2 in Toluol die HAA als Nebenreaktion beobachtet. Diese Beobachtung stellte das erste Beispiel für eine Ti-katalysierte Hydroaminoalkylierung dar.[29] Daraufhin wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, bei denen sich vor allem der Metallkomplex Ind_2TiMe_2 als besonders guter Katalysator hervorgetan hat (auch $TiBn_4$ zeigt gute Ergebnisse). Zirconium-basierte Komplexe sind bisher nicht reaktiv bei der intermolekularen HAA, sondern nur bei intramolekularen Reaktionen in Erscheinung getreten. Um einen Überblick über die Reaktivität der verschiedenen Katalysatoren zu erhalten, sind einige Beispiele für die intermolekularen HAA in Tabelle 2 aufgelistet.

[{a}] In der Puplikation von Maspero 1980 ist eine Reaktionszeit von 150 h angegeben, was in Anbetracht des

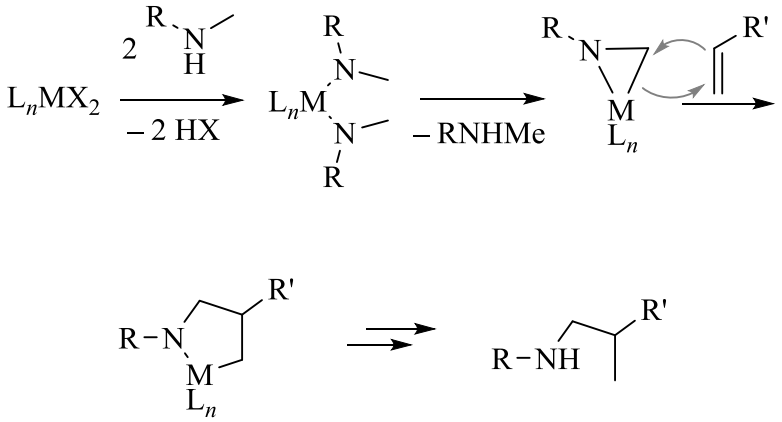
Tabelle 2: Beispiele für Gruppe 4- und 5-katalysierte intermolekulare HAA.



R	R' (Alken)	Kat.	Mol-%	T [°C]	*t* [h]	Ausb. a+b [%]	a:b	Referenz
Ph	*n*-Hexyl	Ind_2TiMe_2	5	80	24	86	99:1	Doye 2010[30]
		$Ti(NMe_2)_4$	10	160	96	32	93:7	Doye 2009[31a]
		$TiBn_4$	10	160	96	77	90:10	Doye 2009[31b]
		$Ta(NMe_2)_5$	4	160	24	96	99:1	Hartwig 2007[27]
		$Zr(NMe_2)_4$	4	160	24	--	--	
Ph	Bn	$Ta(NMe_2)_5$	4	160	41	77	99:1	Hartwig 2007[27]
		Ind_2TiMe_2	10	105	96	40	92:8	Doye 2010[30]
		$Ti(NMe_2)_4$	10	160	96	94	93:7	Doye 2009[31b]
		$TiBn_4$	10	160	96	24	89:11	
Ph		$Ta(NMe_2)_5$	4	160	47	96	-	Hartwig 2007[27]
		Ind_2TiMe_2	10	105	96	12	-	Doye 2010[30]
		$Ti(NMe_2)_4$	10	160	96	78	-	Doye 2009[31b]
		$TiBn_4$	10	160	96	83	-	
Ph	Ph	Ind_2TiMe_2	10	105	96	91	85:15	Doye 2010[30]
		$Ti(NMe_2)_4$	10	160	96	-	-	Doye 2009[31b]
		$TiBn_4$	10	160	96	30	53:47	
Cy	*n*-Octyl	Ind_2TiMe_2	5	105	24	-	-	Prochnow 2011[32]
		$Ti(NMe_2)_{45}$	10	160	72	73	93:7	
		$TiBn_4$	10	160	72	81	92:8	

Die in Tabelle 2 aufgelisteten Beispiele geben einen guten Überblick darüber, wozu die bisher untersuchten strukturell einfachen Hydroaminoalkylierungs-Katalysatoren in der Lage sind. Bei den Reaktionen wird meist Toluol als Lösungsmittel verwendet und hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten werden benötigt. Am reaktivsten sind in der Regel verschiedene *N*-Methylaniline, die mit 1-Octen, weiteren aliphatischen Olefinen und diversen Styrolen umgesetzt werden können.

Primere Amine, höher *N*-alkylierte Aniline und Dialkylamine (Ausnahmen siehe Tabelle 2 und Arbeiten von Schafer *et al.* und Maspero *et al.*[25,33]) stellen bislang noch ein Problem bei der intermolekularen HAA dar. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass auch enantioselektive Reaktionen mit chiralen Gruppe 5-Katalysatoren[34] und intramolekulare HAA existieren.[31b,35] Zur Aufklärung des Mechanismus einer Titan-katalysierten intramolekularen HAA wurden in der Arbeitsgruppe Doye mechanistische Studien unter Verwendung von $Ti(NMe_2)_4$ durchgeführt.[36] Dort und bei der für diese Arbeit relevanten intermolekularen Hydroaminoalkylierung wird als Schlüsselschritt die Bildung eines Metallaazaridins mit anschließender Insertion des Alkens in die Ti–C-Bindung und Freisetzung des Produktes durch Aminolyse beschrieben.[26,37,38]



Schema 11: Ausschnitt aus dem Mechanismus für die intermolekulare Hydroaminoalkylierung von Alkenen (M = Ti, Zr [*n* = 2]; Ta, Nb [*n* = 3]).

2 Aufgabenstellung

Ziel der aktuellen Forschung und somit auch dieser Arbeit ist die Entwicklung von verbesserten Katalysatoren für die Hydroaminierung (HA) und die Hydroaminoalkylierung (HAA) von Alkenen, die möglichst preiswert, luft- und feuchtigkeitsstabil sind und dabei eine Vielzahl von Alkenen und Aminen miteinander verknüpfen. Um dieses Ziel zu erreichen, muss im Grunde „nur“ der richtige Katalysator gefunden werden. Obwohl das Ziel klar ist, kann der Startpunkt überall liegen, da ein solcher Katalysator kaum vorhersagbar ist. Gerade bei einer intermolekularen Hydroaminierung, die derzeit nur eingeschränkt möglich ist bzw. mit Katalysatoren auf Basis von Titan (und auch Zirconium) bisher nicht möglich war, gibt es eine Vielzahl von Ansatzmöglichkeiten. Zwar ist bekannt, dass bestimmte Ti- und Zr-Katalysatoren für die intramolekulare Hydroaminierung (Cyclisierung) von Aminoalkenen anwendbar sind. Jedoch gelten für die intermolekulare Variante andere Regeln.

Die Aufgabenstellung kann insgesamt in drei Kategorien unterteilt werden, die alle gleiche Chancen auf Erfolg haben:

1. Kommerziell erhältliche Übergangsmetallkatalysatoren der Gruppe 4 sollen beispielsweise durch Ligandenaustauschreaktionen verändert und bei oben genannten Reaktionen getestet werden. (gezielte Katalysator-Synthese und Testung)
2. Kommerziell erhältliche Übergangsmetallkatalysatoren der Gruppe 4 werden verwendet und die Reaktionsbedingungen (Edukte und nicht koordinierende Additive, Lösungsmittel, Reaktionszeit und -temperatur) sollen so angepasst werden, dass eine Reaktion erfolgt.
3. Andere Katalysatoren (ohne Gruppe 4-Metalle) sollen verwendet werden, die besonders für die Hydroaminierung Aussicht auf Erfolg haben.

3 Ergebnisse und Diskussion

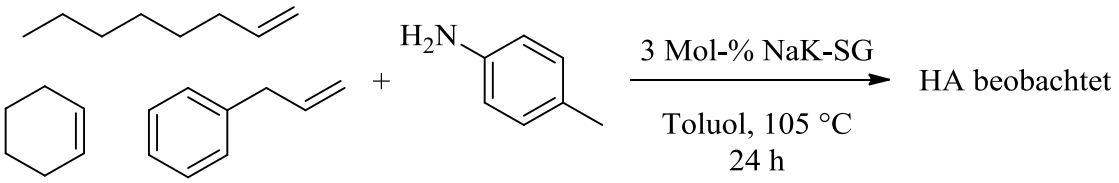
3.1 Kaliumhydroxid-katalysierte Hydroaminierung

Um zu Beginn der Arbeit einen Überblick zu erhalten und einen Einstieg in das Themenfeld der Hydroaminierung zu finden, wurden viele Versuche unter verschiedensten Bedingungen mit vielversprechenden Katalysatoren durchgeführt. Als Edukt wurde eine Mischung aus Cyclohexen, 1-Octen und Allylbenzol sowie *p*-Toluidin gelöst in Toluol gewählt, die jeweils bei Hydroaminierungsreaktionen standardmäßig eingesetzt werden. Durch die Kombination aus aktivierten und nicht aktivierten Alkenen kann die Chance auf eine erfolgreiche Reaktion erhöht werden.

Dieses Gemisch wurde also unter Verwendung verschiedener Katalysatoren – mit oder ohne Additive und Liganden – unter variablen Reaktionsbedingungen eingesetzt und das Resultat mittels GC bzw. GC/MS-Analyse untersucht. Bei einem der vielen Versuche wurde dem Eduktgemisch eine auf Silicagel aufgebrachte Natrium/Kalium-Legierung (Na_2K-SG) als Katalysator zugesetzt.

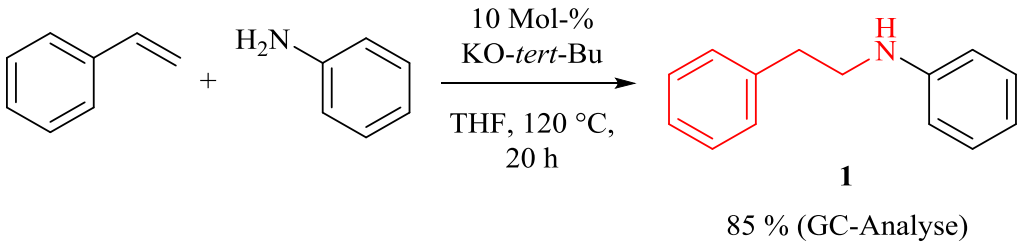
Das Na_2K-SG ist kommerziell erhältlich und kann als schwarzer, feinkörniger Feststoff zum Beispiel als Reduktionsmittel (z.B. bei der Birch-Reduktion)[39] oder zur Abspaltung von Tosyl-Schutzgruppen verwendet werden.[40] Letzteres wurde in der vorangegangenen Masterarbeit[41] versucht, sodass Na_2K-SG hier zur Verfügung stand.

Mit diesem Katalysator konnte nach einer Reaktionszeit von 24 h bei 105 °C in Toluol im Gaschromatogramm ein kleiner Peak beobachtet werden, der im Bereich der Retentionszeit von mutmaßlichen Hydroaminierungsprodukten lag. Die anschließende GC/MS-Analyse brachte die Gewissheit, dass es sich bei dem Signal um das Produkt aus Allylbenzol und *p*-Toluidin handelte. Da der Katalysator auf den Alkalimetallen Na und K basiert, handelte es sich dabei offensichtlich um eine Basen-katalysierte Hydroaminierung (Schema 12).



Schema 12: Erster Versuch einer Basen-katalysierten Hydroaminierung mit NaK-SG als Katalysator. Im Gaschromatogramm der Reaktionslösung konnte eine HA von Allylbenzol beobachtet werden.

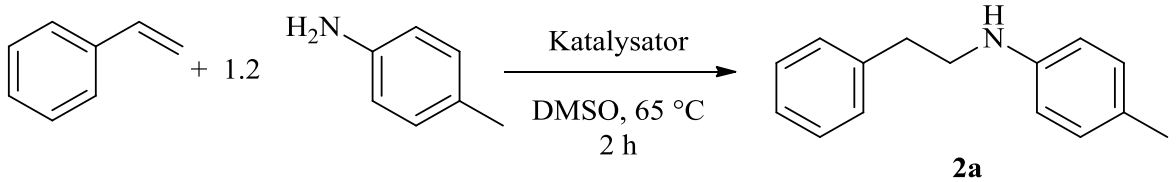
Die Literaturrecherche ergab, dass ähnliche Reaktionen bereits 1950 von Wegler und Pieper[42] mit der Addition von Anilin an Styrol unter Verwendung von metallischem Natrium durchgeführt wurden. Auch andere Basen, wie zum Beispiel *n*-BuLi, KO-*tert*-Bu und CsOH, wurden bereits sowohl für intermolekulare[43–46] als auch intramolekulare[47] Reaktionen eingesetzt.[48] Als gute Reaktionspartner, die ausschließlich *anti*-Markovnikov selektiv verknüpft werden, haben sich vor allem Styrole und Arylamine erwiesen. Die daraus resultierenden Produkte – die β-Arylethylamine – sind als pharmakologisch aktive Substanzen interessant, da sich ihre Grundstruktur (vgl. Schema 13) u.a. in Adrenalin, Dopamin und Amphetamin wiederfindet.[44,45,49] Es erschien daher lohnenswert, die Basen-katalysierte Hydroaminierung weiter zu verfolgen. Da bereits einige Publikationen zu diesem Thema existieren, war es das Ziel, eine entscheidende Verbesserung zu den bestehenden Methoden zu finden. Von Beller *et al.*[46] wurde beispielsweise KO-*tert*-Bu als Katalysator verwendet, um Anilin an verschiedene Styrole zu addieren (Schema 13). Diese Reaktion wurde als Vergleich herangezogen.



Schema 13: Synthese von *N*-Phenyl-2-phenethylamin (**1**) nach Beller *et al.*. In Rot das β-Arylethylamin Strukturmotiv.

Nach einigen Versuchen unter Verwendung von Na_2K-SG konnte eine wesentliche Verbesserung der Reaktionsbedingungen im Vergleich zu denen von Beller erzielt werden. Indem statt THF trockenes DMSO als Lösungsmittel verwendet wurde, konnte die Reaktionstemperatur auf 65 °C reduziert und die Reaktionszeit auf 2 h verringert werden (Tabelle 3).

Tabelle 3: Basen-katalysierte Umsetzung von Styrol mit *p*-Toluidin in DMSO.



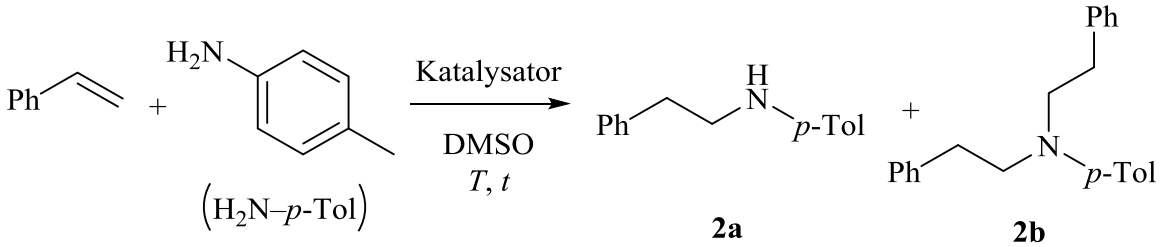
Nr.	Katalysator	Mol-%	Ausbeute [%][a]
1	Na_2K-SG	3	70
2	KO-*tert*-Bu	9	69
3	NaO-*tert*-Bu	9	54

[a] Isolierte Ausbeute.

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen zeigte Na_2K-SG jedoch keine Vorteile gegenüber KO-*tert*-Bu. Daher wurde nach einem alternativen Katalysator gesucht, der einen Vorteil gegenüber den bereits verwendeten Basen bringen sollte. Eine naheliegende Alternative stellte KOH dar, das vergleichsweise kostengünstig und unter normalen Bedingungen stabil und damit gut handhabbar ist. Erfreulicherweise waren erste Reaktionstests in trockenem DMSO sehr vielversprechend, sodass eine Reihe von KOH-katalysierten Reaktionen durchgeführt wurden, um optimale Reaktionsbedingungen für die Addition von *p*-Toluidin an Styrol zu identifizieren (Tabelle 4). Begonnen wurde mit einer Katalysatorladung von 2 Mol-%, da KOH eine vergleichsweise geringe Löslichkeit in DMSO aufweist (0.13 mg/mL bei RT).[{b}]

[{b}] Entnommen aus einem Datenblatt der Gaylord Chemical Company, L.L.C. Zu finden unter: http://www.gaylordchemical.com/index.php?page=102b-dmso-solubility-data (zuletzt aufgerufen am 07.08.2012).

Tabelle 4: Optimierung der KOH-katalysierten Umsetzung von Styrol mit *p*-Toluidin in DMSO.



Nr.	KOH [Mol-%]	Verhältnis Styrol/*p*-Toluidin	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute [%][a]
1	2	1 : 1	110	18	46
2	2	1 : 1	80	18	63
3	2	1 : 1	60	18	69
4	2	1 : 1	25	18	25 (23)[b]
5	2	1 : 1	60	24	72
6	2	1 : 1	60	12	70
7	2	1 : 1	60	6	62
8	2	1 : 2	60	6	88
9	2	1 : 2	60	4	69
10	2	1 : 2	60	2	52
11	2	1 : 2	70	4	88
12	2	1 : 1.6	70	4	82
13	2	1 : 1.4	70	4	79
14	2	1 : 1.2	70	4	77
15	1	1 : 1.6	70	4	71
16	5	1 : 1.6	70	4	85
17	2	2 :1	60	6	68 (24)[b]

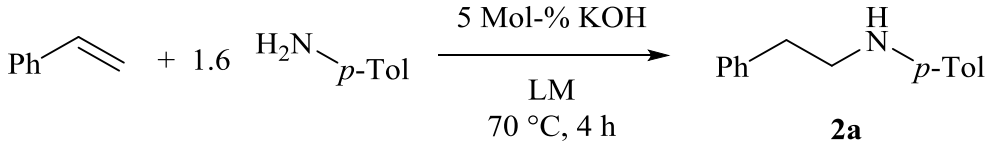
[a] Isolierte Ausbeute von Produkt von **2a**. [b] Isolierte Ausbeute von **2b**.

Die Versuche Nr. 1 bis 3 (Tabelle 4) zeigen, dass bei höheren Temperaturen eine Produktbildung unterdrückt wird. Eine Erklärung dafür stellt die Neigung von Styrol zur Polymerisation dar, die bei höheren Temperaturen eventuell bevorzugt wird. Im Gegensatz dazu ist bemerkenswert, dass auch bei Raumtemperatur eine Reaktion abläuft (Tabelle 4, Nr. 4). Dabei wird sogar in etwa gleicher Menge das zweifach alkylierte Produkt **2b** gebildet. Die doppelte Alkylierung wird bei erhöhten Temperaturen offensichtlich unterdrückt, dennoch wurde **2b** bei jeder Umsetzung in Spuren beobachtet. Wird ein

Überschuss von Styrol verwendet, entsteht auch bei 60 °C das zweifachalkylierte Produkt in isolierbaren Mengen (Tabelle 4, Nr. 17). Eine Verringerung der Reaktionszeit von 24 h auf 6 h bei 60 °C verlief ohne größere Einbußen der Ausbeute (Tabelle 4, Nr. 5 bis 7). Wird das Amin im Überschuss verwendet, so erhöht sich auch die Ausbeute (Versuch Nr. 8) und die Bildung des zweifach alkylierten Produktes wird weitestgehend unterdrückt. Mit einer ausgewogenen Kombination aus Reaktionstemperatur/-zeit und dem Styrol/*p*-Toluidin Verhältnis konnte schließlich eine Ausbeute von 82 % (Tabelle 4, Nr. 12) erhalten werden. Aus praktischen Gründen wurden jedoch jene Bedingungen aus Versuch Nr. 16 als Standardreaktionsbedingung für nachfolgende Reaktionen festgelegt, da bei dieser Ansatzgröße die Menge von 5 Mol-% KOH (6 mg) besser abwiegbar war.

Die Verwendung von DMSO als Lösungsmittel ist für die Reaktion von Vorteil, nachteilig ist jedoch die etwas aufwendigere Aufarbeitung nach der Reaktion. DMSO hat einen Siedepunkt von 189 °C und kann nicht einfach am Rotationsverdampfer abdestilliert werden. Um das Produkt so einfach wie möglich zu isolieren, wurde nach der Reaktion das 10fache Volumen an 1 M NaOH-Lösung zum Reaktionsgemisch gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Das Produkt wurde anschließend durch eine säulen-chromatographische Reinigung sauber erhalten. Andere polare und niedrig siedende Lösungsmittel waren für diese Reaktion nicht geeignet (Tabelle 5).

Tabelle 5: KOH-katalysierte Umsetzung von Styrol mit *p*-Toluidin in verschiedenen Lösungsmitteln.

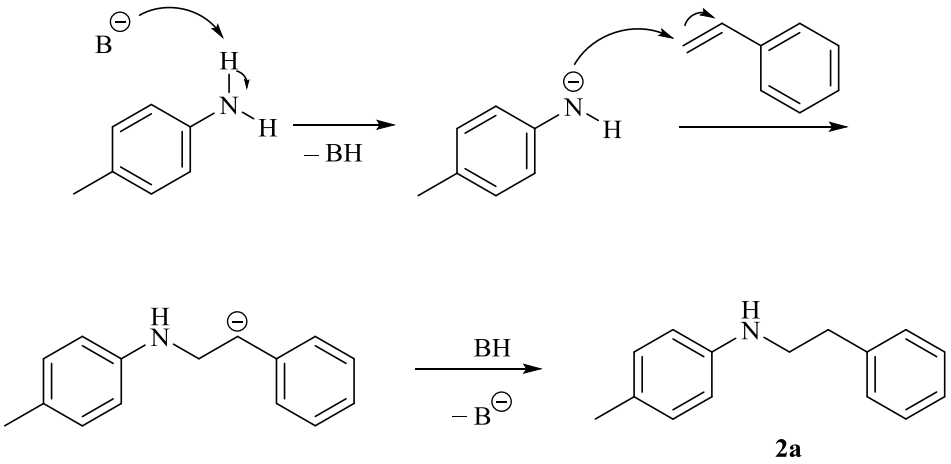


Nr.	LM	Ausbeute [%][a]
1	DMSO	85
2	Toluol	< 5
3	THF	9
4	1,4-Dioxan	< 5
5	Dimethoxyethan	9

[a] Isolierte Ausbeute.

Es ist grundsätzlich nicht verwunderlich, dass die Reaktion in DMSO so gut funktioniert, denn sie verläuft sinnigerweise über eine Deprotonierung der Aminogruppe des

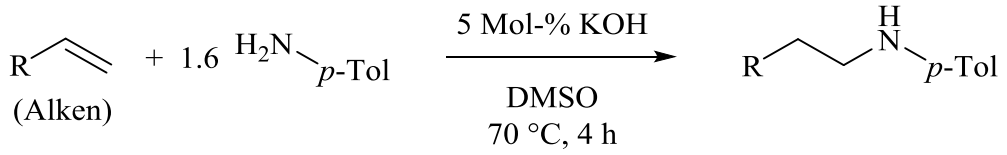
p-Toluidins, wodurch ein resonanzstabilisiertes Anion entsteht. Das Anion addiert an die Doppelbindung des Styrols, woraus wiederum ein Anion resultiert, dessen Ladung über den Aromaten am Styrol stabilisiert wird. Das DMSO sorgt dabei für eine zusätzliche Stabilisierung der polaren Spezies. Betrachtet man den Mechanismus, so wird auch klar, dass ausschließlich das *anti*-Markovnikov Produkt aufgrund der vom Phenylring resonanzstabilisierten negativen Ladung gebildet wird (Schema 14).

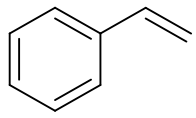
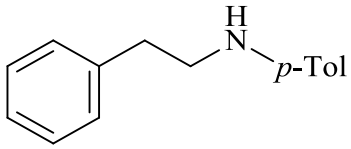
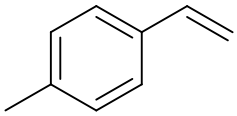
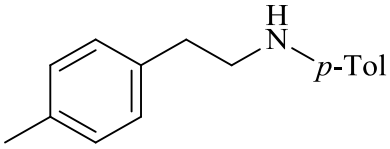
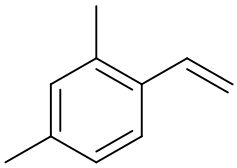
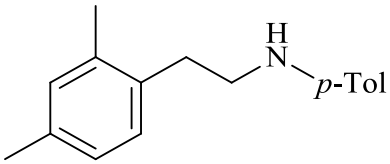
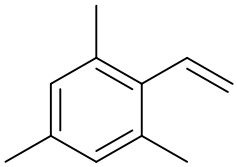
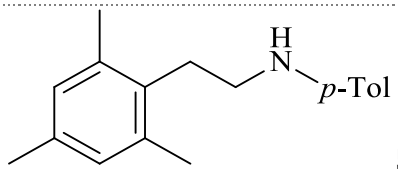
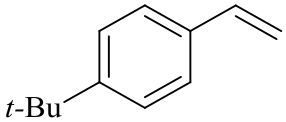
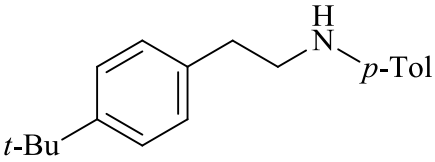
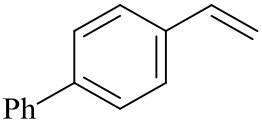
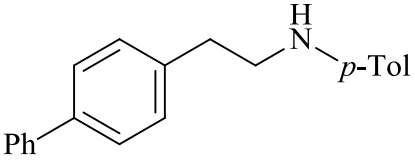
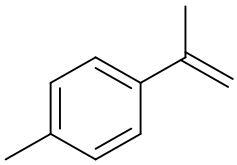
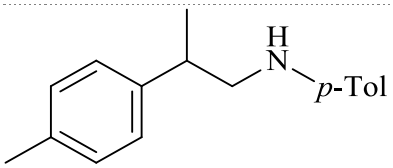
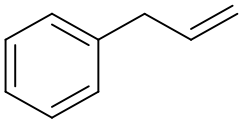
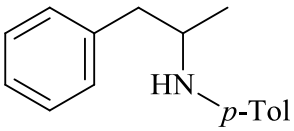


Schema 14: Mechanismus der Basen-katalysierten Addition von *p*-Toluidin an Styrol.

Um die Anwendbarkeit der KOH-katalysierten Hydroaminierung zu demonstrieren, wurden nun verschiedene Styrole und Amine unter den zuvor festgelegten Reaktionsbedingungen zur Reaktion gebracht. Zunächst wurde *p*-Toluidin an verschiedene Styrole addiert (Tabelle 6).

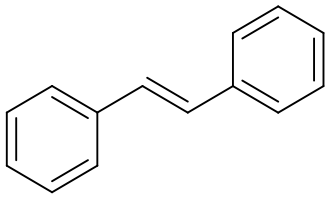
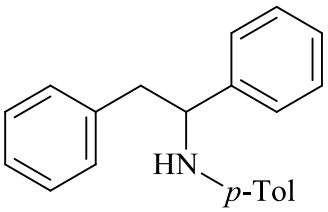
Tabelle 6: KOH-katalysierte Addition von *p*-Toluidin an verschiedene Styrole.



Nr.	Alken	Produkt	Ausbeute [%][a]
1		 **2a**	85
2		 **3a**	72
3		 **4a**	43
4		 **5a**	9
5		 **6a**	69
6		 **7a**	7
7		 **8a**	19[b]
8		 **9a**	21[b]

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

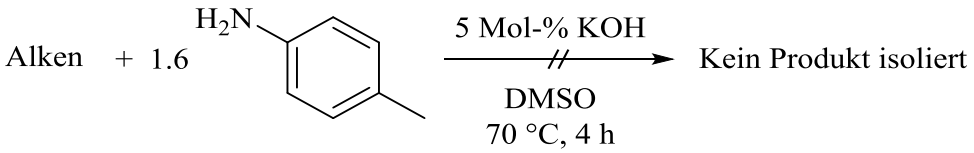
Fortsetzung Tabelle 6:

Nr.	Alken	Produkt	Ausbeute [%][a]
9		 **10a**	6[b]

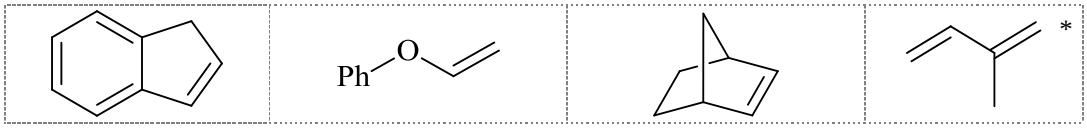
[a] Reaktionsbedingungen: Alken (2.0 mmol), Amin (3.2 mmol), KOH (0.1 mmol, 5 Mol-%), DMSO (1 mL), 70 °C, 4 h. Isolierte Ausbeuten. [b] Die Reaktionszeit betrug 24 h.

Wie in Tabelle 6 zu sehen ist, konnte eine Reihe von substituierten Styrolen in guten Ausbeuten umgesetzt werden. Styrol selbst lieferte mit 85 % die höchste Ausbeute, mit steigender Alkylsubstitution am Styrol sinkt jedoch die Ausbeute (Tabelle 6, Nr.1 bis 5). Dies kann mit der steigenden Elektronendichte, die mit jeder zusätzlichen Methylgruppe einhergeht und die die intermediäre negative Ladung destabilisiert, erklärt werden. Zudem können auch sterische Gründe eine Rolle spielen, die eine Addition des Amins erschweren. Letzteres zeigte sich auch bei den sterisch noch mehr gehinderten Edukten α-Methylstyrol und *trans*-Stilben. Die Ausbeuten der gewünschten Produkte waren eher gering und eine Reaktionszeit von 24 h war nötig (Tabelle 6, Nr. 7 und 9). Bemerkenswert ist, dass selbst Allylbenzol mit *p*-Toluidin reagiert (Nr. 8), obwohl die Doppelbindung nicht mit dem Phenylring in Konjugation steht. Die Reaktion verläuft vermutlich über eine vorherige Isomerisierung der Doppelbindung des Allylbenzols zu β-Methylstyrol.

Zusätzlich zu den Styrolen wurden Inden, Allylphenylether, Norbornen und Isopren als Reaktionspartner verwendet (Schema 15). Bei letzterem konnten zumindest im Gaschromatogramm mehrere Signale beobachtet werden, die für eine entsprechende Produktbildung sprachen. Bei den anderen drei Alkenen wurde keine Umsetzung beobachtet.



Alken:

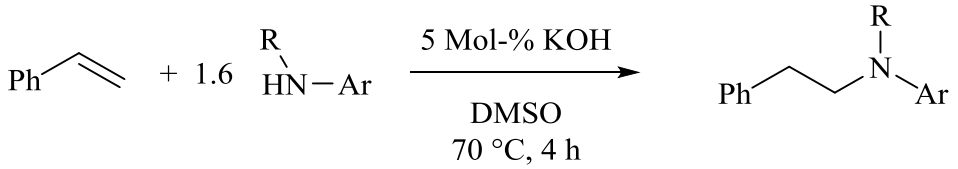


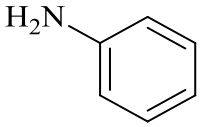
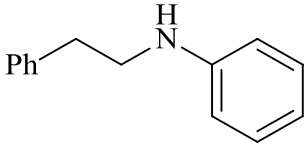
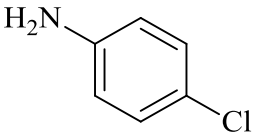
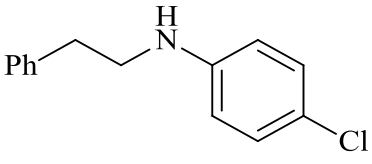
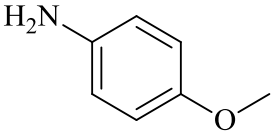
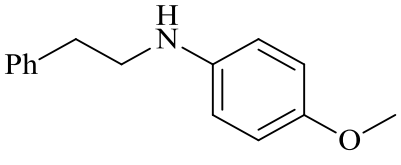
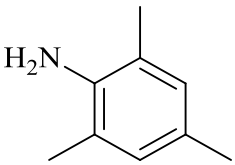
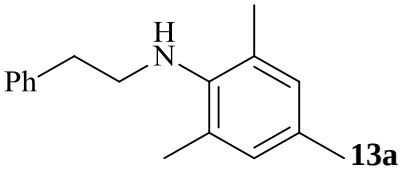
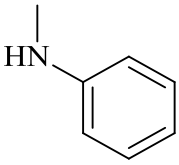
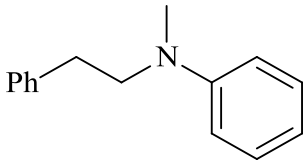
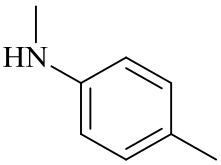
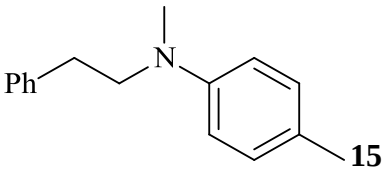
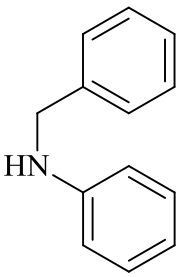
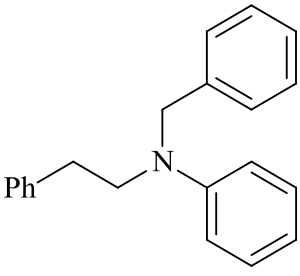
(* Mögliche Produkte im Gaschromatogramm beobachtet.)

Schema 15: Weitere Reaktionen mit *p*-Toluidin, bei denen kein Produkt isoliert werden konnte.

Nach den überwiegend erfreulichen Ergebnissen wurden nun diverse Arylamine für die Reaktion mit Styrol eingesetzt (Tabelle 7).

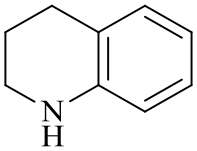
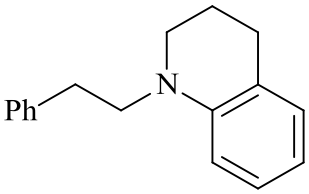
Tabelle 7: KOH-katalysierten Addition von verschiedenen Aminen an Styrol.



Nr.	Amin	Produkt	Ausbeute [%][a]
1		 **1a**	76
2		 **11**	52
3		 **12a**	73
4		 **13a**	16
5		 **14**	66
6		 **15**	59
7		 **16**	36

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Fortsetzung Tabelle 7:

Nr.	Amin	Produkt	Ausbeute [%][a]
8		 **17**	72

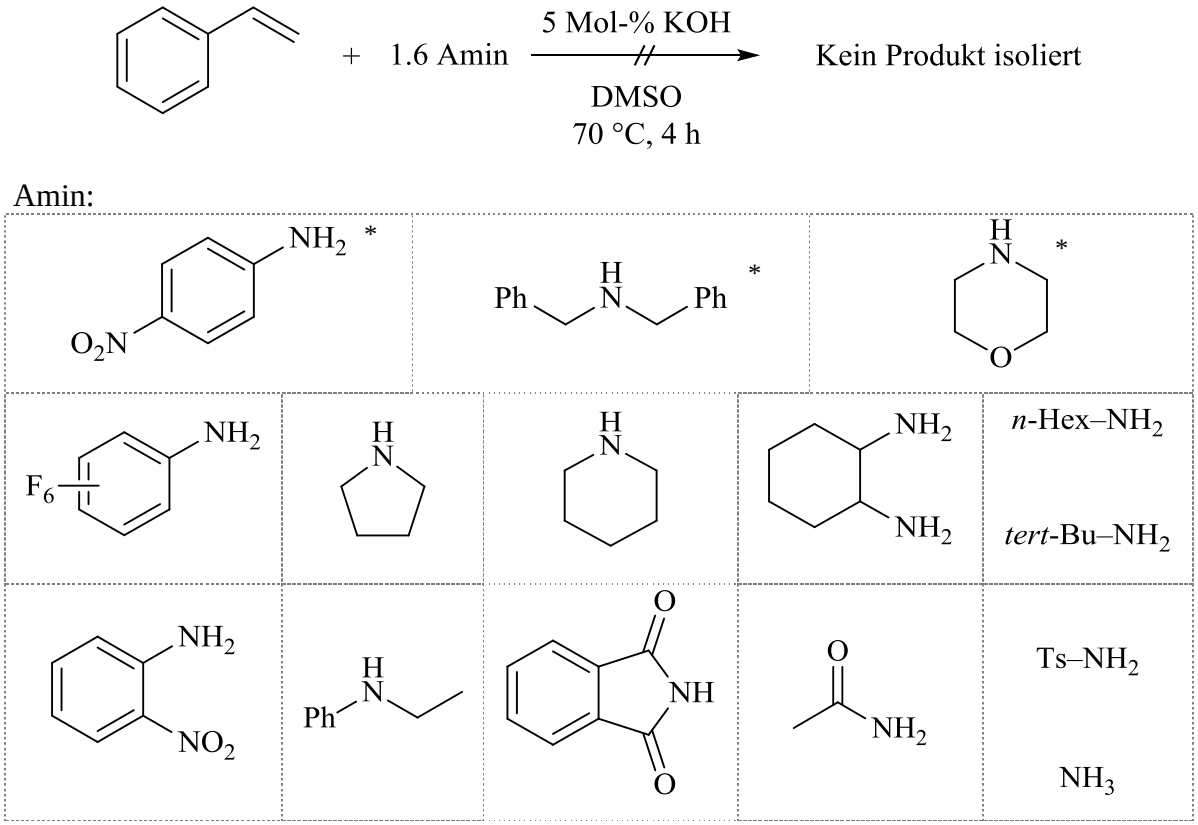
[a] Reaktionsbedingungen: Styrol (2.0 mmol), Amin (3.2 mmol), KOH (0.1 mmol, 5 Mol-%), DMSO (1 mL), 70 °C, 4 h. Isolierte Ausbeuten.

Auch hierbei konnte gezeigt werden, dass sich mit Hilfe der simplen Base KOH unterschiedliche Arylamine an Styrol addieren lassen.

Zunächst wurden verschiedene Aniline getestet. Mit *p*-Chloranilin (52 %), das im Vergleich zu *p*-Methoxyanilin (73 %) und Anilin (76 %) etwas acider ist, wurde nur eine mäßige Ausbeute erreicht (Tabelle 7, Nr. 1 bis 3). Die Umsetzung mit 2,4,6-Trimethylanilin war mit 16 % Ausbeute vergleichsweise schlecht (Nr. 4).

An dieser Stelle sei nochmal darauf hingewiesen, dass in manchen Fällen zweifach alkyliertes Produkt beobachtet wurde und in geringen Mengen isoliert werden konnte (vgl. Experimental Section). Aus diesen Versuchen war also bekannt, dass sekundäre Amine ebenfalls an Styrol addiert werden können. Aus diesem Grund wurden weitere sekundäre Amine getestet und mit Erfolg an Styrol addiert. Neben *N*-Methylanilin, *N*-Methyl-*p*-toluidin und *N*-Benzylanilin reagierte auch 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin zum gewünschten tertiären Amin (Nr. 5 bis 8).

Aus Versuchen mit diversen weiteren Aminen wird deutlich, dass im Vergleich zum Anilin deutlich stärker basische bzw. saure Arylamine sowie Alkylamine und Amide keine guten Reaktionspartner sind. Bei manchen konnten jedoch zumindest im Gaschromatogramm vermeintliche Produkte beobachtet werden (Schema 16).

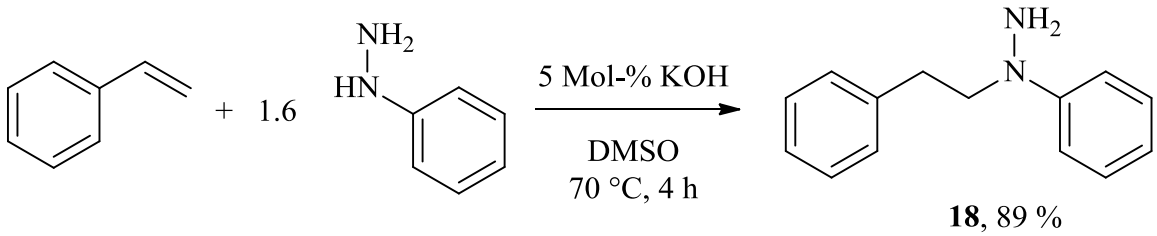


(*Mögliche Produkte im Gaschromatogramm beobachtet.)

Schema 16: Weitere Reaktionen mit Styrol, bei denen kein Produkt isoliert werden konnte.

Bei einem weiteren Projekt wurde versucht, Ammoniak mit Styrol zu verknüpfen. Da die Löslichkeit von Ammoniak in DMSO relativ gut ist (ca. 29 g/L),[{c}] wurde eine gesättigte DMSO/NH_3-Lösung hergestellt. Diese wurde dann bei KOH-katalysierten Reaktion mit Styrol eingesetzt. Erste Versuche blieben jedoch ohne Erfolg, sodass dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

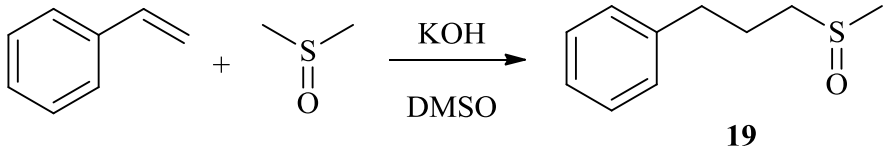
Erfreulich dagegen war die erfolgreiche Umsetzung von Phenylhydrazin zum Hydrazin **18**, das mit der höchsten hier erreichten Ausbeute (89 %) isoliert werden konnte (Schema 17).



Schema 17: Reaktion von Phenylhydrazin mit Styrol.

[{c}] Entnommen aus einem Datenblatt der Gaylord Chemical Company, L.L.C. Zu finden unter: http://www.gaylordchemical.com/index.php?page=102b-dmso-solubility-data (zuletzt aufgerufen am 07.08.2012).

Erwähnenswert ist, dass bei manchen Reaktionen ein Nebenprodukt beobachtet wurde, das isoliert und als Additionsprodukt von DMSO an Styrol identifiziert werden konnte (Schema 18). Die Reaktion von DMSO mit Styrol mit Hilfe einer Base wurde bereits 1969 von Walling und Bollyky[50] beschrieben. Dabei bildet sich durch Deprotonierung ein DMSO-Anion, das dann an Styrol addiert (vgl. auch Schema 14, Seite 21).



Schema 18: Nebenreaktion bei der KOH-katalysierten Hydroaminierung in DMSO.

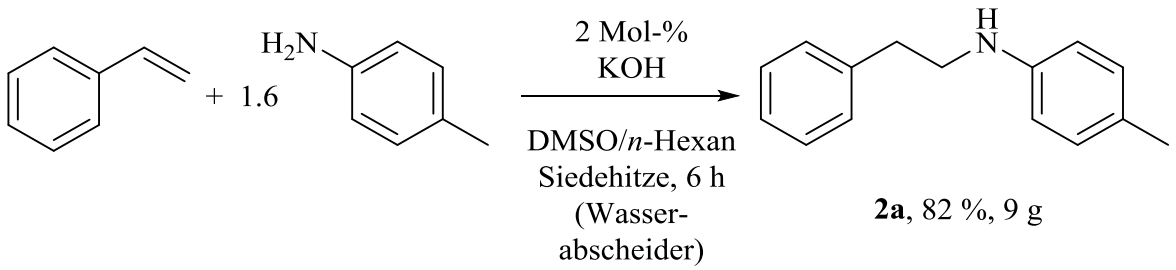
Interessanterweise wurde das Sulfoxid **19** immer dann in größeren Mengen gebildet, wenn kein reagierendes Amin als Reaktionspartner zugegen war. Auch in Reaktionen, bei denen das gewünschte Produkt in geringer Ausbeute erhalten wurde, konnte **19** häufig als Nebenprodukt beobachtet werden. Das trifft jedoch nicht auf alle Versuche zu. Beispielsweise bildete sich **19** bei der Reaktion von Styrol mit *N*-Benzylanilin (Tabelle 7, Nr. 7), jedoch nicht bei der Reaktion mit 2,4,6-Trimethylanilin (Tabelle 7, Nr. 4). Bei höheren Temperaturen (siehe Seite 19, Tabelle 4, Nr. 1) wurde das Sulfoxid ebenfalls in geringen Mengen als Nebenprodukt beobachtet. Diese Konkurrenzreaktion ist eine zusätzliche Erklärung für die dabei erzielte geringe Ausbeute.

Die Acidität der Amine ist offensichtlich ein entscheidender Faktor bei der KOH-katalysierten Hydroaminierung. Ist das Amin nur etwas acider als DMSO (*p*Ka = 35), zum Beispiel Anilin (*p*Ka = 31) oder *p*-Chloranilin (*p*Ka = 29), so reagiert es mit Styrol. Ist das Amin deutlich acider als DMSO, zum Beispiel *p*-Nitroanilin (*p*Ka = 21), läuft die Reaktion nicht mehr, oder nur sehr schlecht ab. Das Gleiche gilt für Amine mit einem *p*Ka Wert größer 35 (DMSO) wie Pyrrolidin (*p*Ka = 44).[{d}] In diesen Fällen wird tendenziell eher DMSO deprotoniert, das dann vermehrt die Konkurrenzreaktion eingeht. Der genaue Zusammenhang zwischen den *p*Ka-Werten der Amine und der Reaktivität kann jedoch nur über eine Studie mit weiteren Aminen aufgeklärt werden.

Zum Abschluss des Projekts sollte gezeigt werden, dass sich diese Reaktion auch für Ansätze im Grammmaßstab eignet und unter „normalen“ Laborbedingungen, ohne aufwendige Schutzgastechnik durchgeführt werden kann. Das größte Problem stellt

[{d}] *p*Ka-Werte in DMSO. Werte entnommen aus: Bordwell *p*Ka Table, http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/ (zuletzt besucht am 18.09.12).

sicherlich die notwendige Verwendung von trockenem DMSO dar, da Wasser in der Reaktionslösung die Addition des Arylamins an Styrol durch Hydrolyse des Amidions verhindert. Es erfolgt demnach eine Rückbildung zum Edukt und alle Reaktionskomponenten bleiben unverändert. Prinzipiell sollten daher handelsübliche Edukte und DMSO ohne vorherige Reinigung und Trocknung eingesetzt werden können, sofern vor Beginn der Reaktion das Wasser aus der Reaktionslösung entfernt wird. Eine naheliegende Möglichkeit dafür ist die Verwendung eines Wasserabscheiders mit einem geeigneten Schleppmittel. Die Anforderungen, die das Schleppmittel erfüllen muss, sind zum einen ein Siedepunkt von etwa 70 °C – da die Standardreaktionen auch bei dieser Temperatur durchgeführt wurden – die Bildung eines Azeotrops und es darf mit Wasser nicht mischbar sein. Diese Eigenschaften waren mit *n*-Hexan als Schleppmittel gegeben.[{e}] Für die Reaktion wurde also ein Kolben mit je 25 mL handelsübliches DMSO und *n*-Hexan befüllt und destilliertes Styrol (50 mmol), *p*-Toluidin und KOH zugegeben. Das Gemisch wurde dann 6 h unter Rückfluss an einem Wasserabscheider gekocht. Währenddessen konnte eine Abscheidung von wenig Wasser beobachtet werden. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt einer Vakuumdestillation unterzogen, um ca. 9 g (82 %) des gewünschten Produktes zu erhalten (Schema 19).



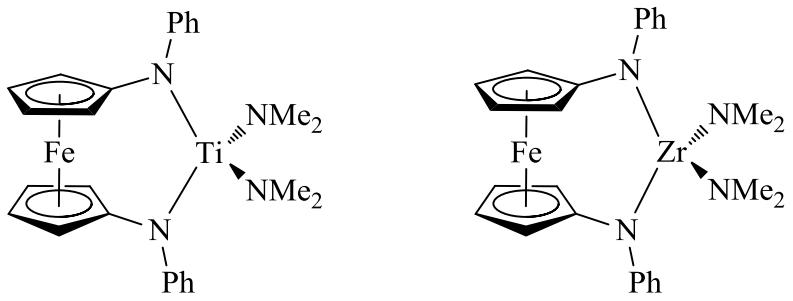
Schema 19: Praktisches Beispiel für die KOH-katalysierte Addition von *p*-Toluidin an Styrol unter der Verwendung eines Wasserabscheiders.

Zusammengefasst konnte gezeigt werden, dass mithilfe der simplen Base KOH eine praktikable Hydroaminierung von Styrolen mit Arylaminen durchgeführt werden kann.

[{e}] Azeotrope Daten von Wasser/*n*-Hexan: T_{Az} = 61.6 °C, P_{Az} = 101.33 kPa; y_{water} = 0.2110 (Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed, CRC Press, Boca Raton, London, New York, **2006**, 6–161).

3.2 Synthese und Anwendung von Diaminoferrocen-Liganden

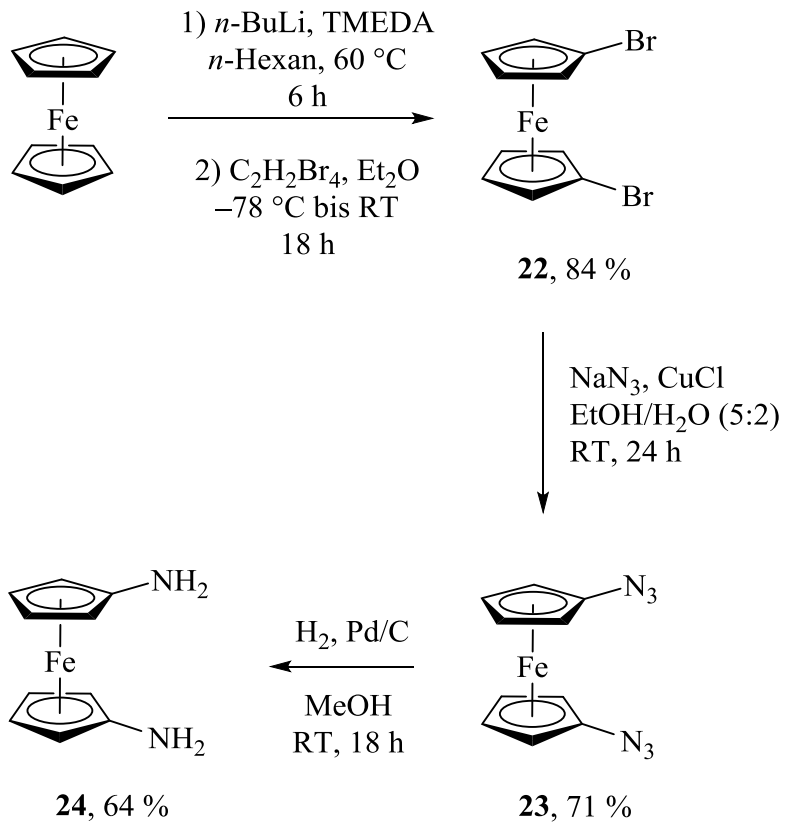
Im Jahr 2001 entwickelte die Arbeitsgruppe um Siemeling die Synthese von Titan- und Zirconium-Chelatkomplexen mit 1,1'-Ferrocendienyl verbrückten Diamino-Liganden (Abbildung 2) mit dem Ziel, diese als Präkatalysatoren bei der Olifinpolymerisation einzusetzen.[51]



20 **21**

Abbildung 2: Von Siemeling *et al.* publizierte 1,1'-Di(phenylamino)ferrocen-Metallkomplexe.

Dieser Ansatz wurde hier mit der Fragestellung übernommen, ob die in Abbildung 2 gezeigten bzw. weitere Diaminoferrocen-Titan- und Zirconiumkomplexe Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen katalysieren. Für die Herstellung solcher Komplexe wurde die von Siemeling *et al.* vorgestellte Route ausgewählt. Diese Synthese verlief über 1,1'-Diaminoferrocen (**24**), das als Grundbaustein für die anschließende Funktionalisierung durch eine Buchwald-Hartwig-Kupplung mit verschiedenen Arylhalogeniden diente. Anschließend erfolgte ein Ligandenaustausch mit $M(NMe_2)_4$ zum entsprechenden Metallkomplex (M = Ti, Zr).[51–53] Die Synthese von 1,1'-Diaminoferrocen wiederum wurde zuvor von Arnold *et al.* ausgehend von 1,1'-Dilithioferrocen über drei Stufen beschrieben.[54] Diese Durchführung wurde übernommen und zum Teil weiter optimiert (Schema 20).



Schema 20: Optimierte dreistufige Synthese von 1,1'-Diaminoferrocen ausgehend von Ferrocen.

Anders als bei Arnold *et al.* wurde hier das 1,1'-Dilithioferrocen nicht isoliert, sondern *in situ* aus Ferrocen hergestellt und direkt mit Tetrabromethan zu 1,1'-Dibromferrocen (**22**) umgesetzt. Bei gleich bleibendem Resultat konnte dadurch ein Arbeitsschritt eingespart werden. Nach Aufarbeitung konnten so bis zu 30 g Produkt pro Ansatz erzielt werden.

Das 1,1'-Diazidoferrocen (**23**) wurde dann aus **22** und NaN_3 hergestellt. Die Synthese von **23** wurde im Vergleich zur Vorlage etwas abgewandelt. Die Reaktionszeit wurde von 48 h auf 24 h herabgesetzt und die Menge an NaN_3 auf 7 Äquivalente erhöht (statt 5 Äquiv.). Außerdem wurde bei der Aufarbeitung Ammoniak-Lösung statt NaCl-Lösung verwendet, um das CuCl als NH_3-Komplex besser in die wässrige Phase zu bekommen.

Bei der Synthese von **23** ist **VORSICHT** geboten, da das gebildete Diazid leicht zur Zersetzung neigt. Einerseits erfolgt die Zersetzung in Lösung bei längerer Einwirkung von Licht, was zu Produktverlust führt. Um das zu vermeiden, wurden die Reaktionsgefäße stets in Alufolie gehüllt und die Aufarbeitung erfolgte zügig im abgedunkelten Labor. Des Weiteren ist **23** thermisch instabil und entzündet sich explosionsartig, wenn der Feststoff rasch über seinen Schmelzpunkt (56–58 °C) erhitzt wird. In der Praxis konnte die Selbstentzündung erreicht werden, in dem das getrocknete gold-gelbe Diazid auf eine

heiße Heizplatte gegeben wurde. Da sich das Edukt dabei nicht entzündete, konnte dieser „Heizplatten-Test“ als Indikator für eine erfolgreiche Bildung des Diazids herangezogen werden (gefahrlos bei einer Menge von einer Spatelspitze). Besondere Vorsicht ist jedoch beim Trocknen von größeren Mengen an **23** geboten, das natürlich nicht erhitzt werden darf. Der nach der Kristallisation aus Diethylether gewonnene Feststoff wurde daher im Vakuum getrocknet. Außerdem wurde aus Sicherheitsgründen eine Ansatzgröße gewählt, bei der nicht mehr als ca. 5 g Produkt anfiel. Über eine Stoßempfindlichkeit von 1,1'-Diazidoferrocen wird in der Literatur nichts berichtet. Allerdings ergab es sich im Labor, das ca. 5 g des Diazids sofort explosionsartig verbrannten als diese Menge samt Kolben zu Boden fiel. Dennoch ist die Synthese und die Handhabung des Azids in der Regel relativ sicher und bei einer stoßfreien und dunklen Lagerung des Feststoffes im Kühlschrank ist **23** mehrere Wochen lang stabil.

Bis hierher verlief die Synthese relativ reibungslos. Der nächste Schritt – die Reduktion zum Diamin mit Pd/C und Wasserstoff – erwies sich dagegen als schwierig. Das 1,1'-Diaminoferrocen ist aufgrund der elektronenschiebenden NH_2-Substituenten sehr oxidationsempfindlich. Daher musste die Synthese ab hier unter Sauerstoffausschluss erfolgen. Es wurde also – analog zur Literaturvorschrift – das Diazid in absolutem und sauerstofffreiem Methanol gelöst und Pd/C hinzugegeben. Dann wurde Wasserstoff (in einem Ballon) mittels eines Einleitungsrohres langsam über die Lösung geleitet. Bei den ersten Versuchen konnte kein Produkt isoliert werden. Es fiel lediglich ein nicht weiter untersuchter brauner Feststoff an, der nicht mehr in Lösung gebracht werden konnte. Daraufhin wurde versucht, das Diazid auf einem anderen Weg mit $NaBH_4$ zu reduzieren, was ebenfalls misslang. Zwischenzeitlich ergab es sich, dass die Reduktion mit Wasserstoff doch funktionierte und das gewünschte Produkt erhalten wurde. Der Erfolg wurde allerdings bei den darauffolgenden Ansätzen wieder getrübt, da diese ohne erkennbaren Grund erneut fehlschlugen. Danach konnte noch ein Ansatz erfolgreich durchgeführt werden, die dann Folgenden wieder nicht. Ohne ersichtliche Ursache funktionierte die Reduktion entweder sehr gut oder überhabt nicht. Da bei jedem Reduktionsansatz eine neue Diazid Charge verwendet wurde, lag das Problem augenscheinlich am Ausgangsmaterial, zum Beispiel ausgelöst durch Verunreinigungen, welche noch aus der Diazidierung stammen (z.B. CuCl).

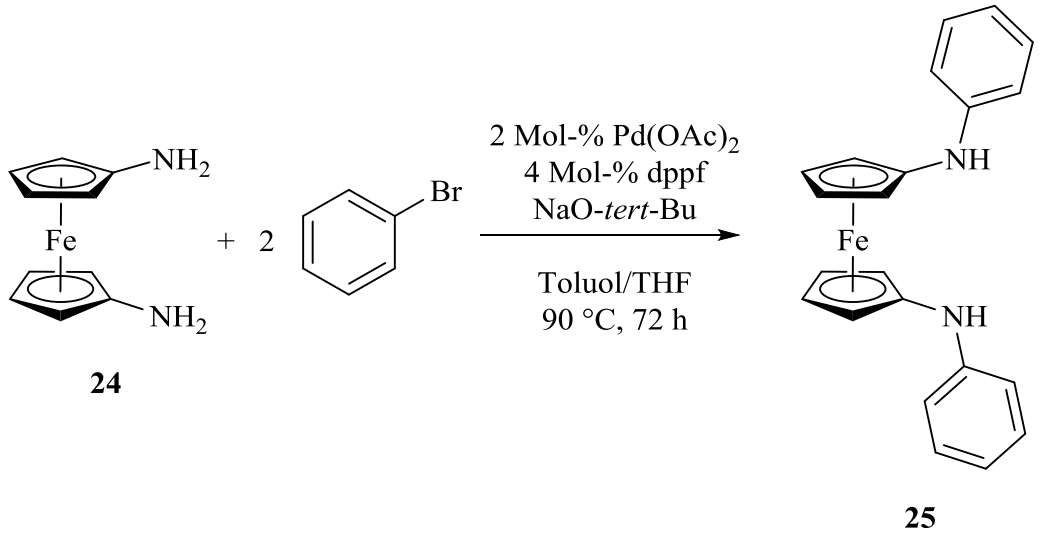
Das Kupfer-(I)-chlorid ist in Wasser praktisch unlöslich, jedoch löst es sich in Diethylether. Da die Aufarbeitung von **23** laut Literatur vorsah, die Reaktionslösung in eine gesättigten NaCl-Lösung zu geben und diese dann mit Diethylether zu extrahieren,

könnte CuCl leicht mitgeschleppt und anschließend mit dem Produkt ausgefällt worden sein.

Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde ein Reduktions-Experiment durchgeführt. Zunächst wurde ein CuCl-freier Diazid-Ansatz geteilt und zu einem Teil wurde etwas CuCl gegeben. Danach wurden beide mit Wasserstoff und Pd/C unter gleichen Bedingungen reduziert. Tatsächlich erfolgte bei dem Ansatz mit zusätzlichem CuCl keine Reduktion und es fiel unlöslicher brauner Feststoff an. Der Ansatz ohne CuCl hingegen lieferte nach erfolgreicher Reduktion das gewünschte Produkt. Folglich wurde nach der Diazidierung die Reaktionslösung in eine 1:1-Mischung aus gesättigter NaCl- und Ammoniak-Lösung gegeben, um das CuCl als NH_3-Komplex in die wässrige Phase und somit aus dem Produkt zu bekommen. Ab diesem Zeitpunkt waren die Reduktionsansätze fast immer erfolgreich und es konnte das gewünschte 1,1'-Diaminoferrocen in größeren Mengen synthetisiert werden.

Ein Sicherheitsaspekt muss noch erwähnt werden: Das nach der Reduktion und Filtration anfallende Pd/C neigt aufgrund der Adsorption von Wasserstoff zur Selbstentzündung. Daher wurden die Rückstände vor der Entsorgung mit Wasserstoffperoxid behandelt.

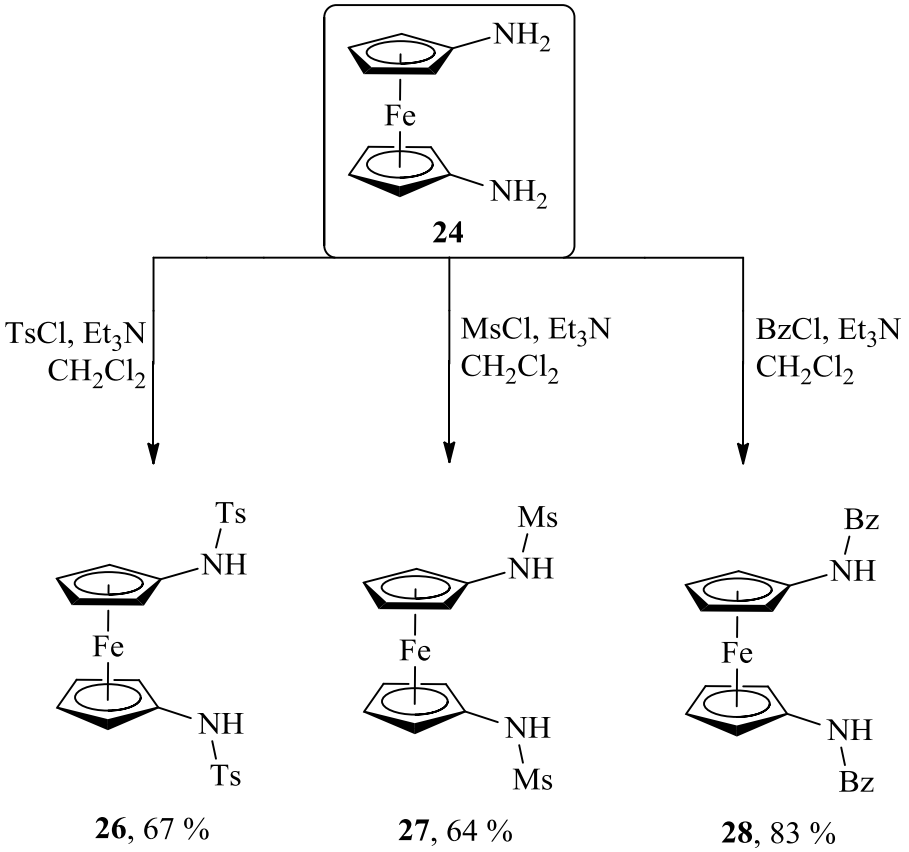
Das 1,1'-Diaminoferrocen (**24**) wurde nun als Ausgangsverbindung für die weitere Funktionalisierung verwendet. Zunächst wurde analog zu Siemeling versucht, verschiedene Arylreste am 1,1'-Diaminoferrocen Grundgerüst über eine Pd-katalysierte Kreuzkupplung anzubringen. Allerdings erwies sich die Aufarbeitung nach der Kupplung als schwierig, da die Produkte ebenfalls sehr oxidationsempfindlich sind. Die Originalvorschriften[52,53] sehen für die Aufarbeitung vor, die Reaktionslösung in entgastes Wasser zu geben und diese mit Diethylether zu extrahieren. Anschließend wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand wieder in Diethylether aufgenommen und über Florisil abfiltriert. Diese Prozedur war jedoch schwer unter Schutzgas durchführbar, was letztlich die Isolierung der luftempfindlichen Liganden erschwerte bzw. verhinderte. So gelang die Synthese von **25** zunächst nur in geringen Ausbeuten (Schema 21).



Schema 21: Buchwald-Hartwig-Kupplung von 1,1'-Diaminoferrocen mit Brombenzol [dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]. Nach optimierter Aufarbeitung konnte **25** in 70 % Ausbeute erhalten werden.

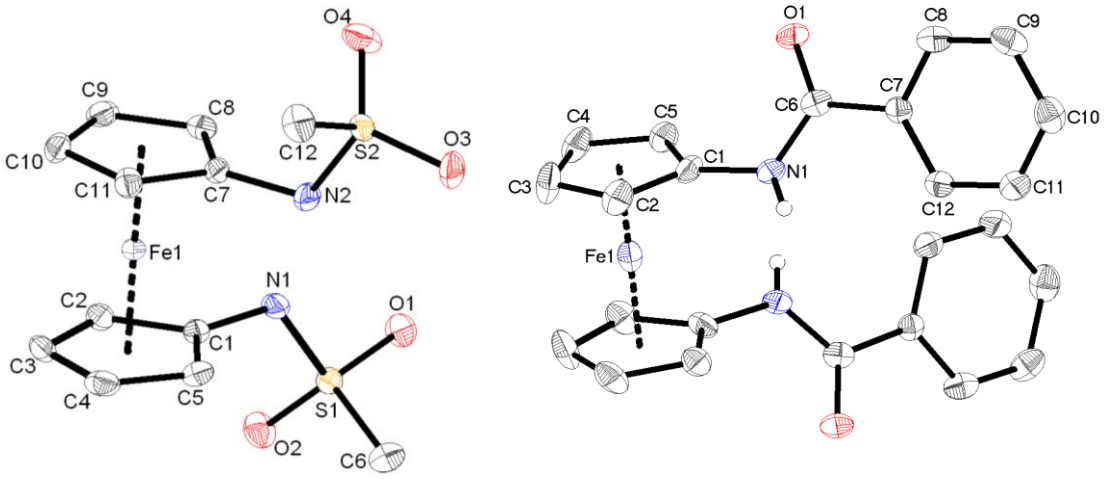
Statt Brombenzol wurden auch 4-Bromtoluol, 4-Bromanisol, 4-Trifluoromethylbrombenzol und 4-Brombenzonitril bei der Kreuzkupplung eingesetzt. Die entsprechenden Liganden konnten aber nicht isoliert werden.

Daraufhin wurde eine andere Möglichkeit für eine bessere Aufarbeitung von **25** erarbeitet. Statt der wässrigen Aufarbeitung wurden nach der Reaktion alle flüchtigen Komponenten an der Hochvakuumpumpe entfernt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und eine Stunde bei RT gerührt. Die Suspension wurde dann über eine Umkehrfritte – gefüllt mit einer Schicht aus ca. 4 cm Kieselgel (untere Schicht) und 2 cm Celite (obere Schicht) – filtriert und mit *n*-Hexan gewaschen (Falls dabei unlöslicher Feststoff ausfiel, musste nochmal über Celite filtriert werden). Aus der roten Lösung fiel schließlich nach einiger Zeit Lagerung bei −30 °C der Ligand als hellbrauner Feststoff aus, der noch aus Toluol umkristallisiert werden konnte (alle Schritte wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt). Die anderen zuvor erwähnten Brombenzole wurden nicht nach der neuen Methode aufgearbeitet. Dafür wurden andere Reste an **24** über einfache Schutzgruppenchemie angebracht (Schema 22).



Schema 22: Synthese von 1,1'-Diaminoferrocen-Liganden (Ts = Tosyl, Ms = Mesyl, Bz = Benzoyl).

Die Synthese von **26** bis **28** verlief vergleichsweise leicht. Zunächst wurde 1,1'-Diaminoferrocen (**24**) unter Schutzgasatmosphäre in Dichlormethan gelöst und dann das Säurechlorid gelöst in Dichlormethan bei 0 °C in Anwesenheit von Triethylamin zugetropft. Nach 18 h Rühren bei RT wurde die Reaktionslösung an Luft mit 1 M HCl extrahiert und weiter aufgearbeitet. Der Ligand **26** fiel aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in Dichlormethan beim Extrahieren als gelber Feststoff aus, der aber in der organischen Phase verblieb und gut abfilriert werden konnte. Die Liganden **27** und **28** konnten nach der Aufarbeitung aus Dichlormethan bei RT oder tieferen Temperaturen kristallisiert werden, wobei für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle erhalten werden konnten (Schema 23). Alle drei Liganden sind mehrere Wochen lang an Luft stabil und damit wesentlich einfacher zu handhaben als der Phenyl-substituierte 1,1'-Diaminoferrocen Ligand **25**.

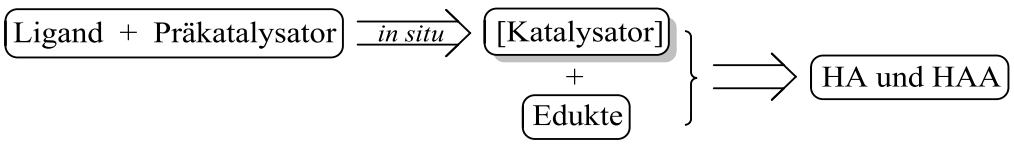


Schema 23: Kristallstrukturen von **27** (links) und **28** (rechts) in der ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **27**: C1–N1 = 1.4250(12), C1–N1–S1 = 120.50(6). **28**: C1–N1 = 1.414(4), C1–N1–C6 = 122.0(2).

3.2.1 Ligandenscreening

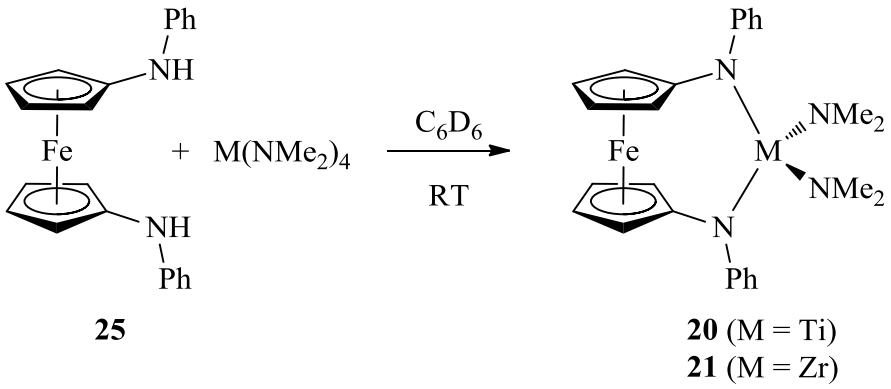
Noch bevor mit den vier Diaminoferrocen-Liganden eine gezielte Metallkomplex-Synthese erfolgen sollte, galt es zu klären, ob die Liganden in Kombination mit einem Tetraamid-Präkatalysator einen positiven Einfluss auf die Hydroaminierung bzw. Hydroaminoalkylierung haben bzw. die Kombination überhaupt katalytisch aktiv ist. Um dies herauszufinden und generell einen Überblick über die Reaktivitäten zu bekommen, wurde zunächst ein Ligandenscreening durchgeführt.

Beim Ligandenscreening wird eine *in situ*-Generierung des eigentlichen Katalysators aus einem Präkatalysator und dem Liganden durch Ligandenaustausch durchgeführt. Dann werden die jeweiligen Edukte zugegeben, die Reaktion unter Standardbedingungen durchgeführt und das Resultat mittels Gaschromatograph (GC) untersucht (Schema 24).



Schema 24: Allgemeines Schema zur Vorgehensweise beim Ligandensreening (HA = Hydroaminierung, HAA = Hydroaminoalkylierung).

Mithilfe dieser Methode kann in kurzer Zeit ein guter Eindruck über die Aktivität der neuen Katalysatorspezies gewonnen werden. Der Nachteil besteht allerdings darin, dass die Zusammensetzung des *in situ* gebildeten Katalysators ungewiss ist. Es kann nur schwer überprüft werden, ob sich keine, nur eine oder mehrere neue Katalysatorspezies gebildet haben. Neben der Erfahrung kann eine *in situ*-NMR-Analyse Hinweise darauf liefern. Zumindest die Struktur von **20** und **21** war aus der Publikation von Siemeling *et al.*[51] bekannt und konnte durch Vergleich der ^{1}H NMR Daten der hier *in situ* hergestellten Metallkomplexe mit denen aus der Publikation bestätigt werden (Schema 25).

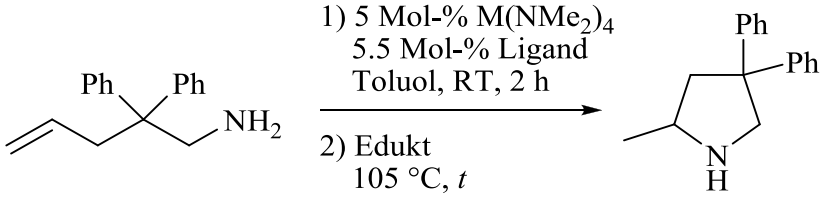


Schema 25: Bildung von **20** bzw. **21** im NMR-Versuch.

Aus analogen NMR-Versuchen mit den drei anderen Aminoferrocen-Liganden und $M(NMe_2)_4$ konnte keine Bildung eines einheitlichen Metallkomplexes abgeleitet werden, sodass zunächst mit dem Ligandenscreening begonnen wurde.

Als Erstes wurde eine intramolekulare Hydroaminierung mit dem Aminoalken **29** unter Standardbedingungen durchgeführt. Dabei wurde – wie zuvor beschrieben – bei Raumtemperatur der eigentliche Katalysator *in situ* mit den Liganden und den Präkatalysatoren $Ti(NMe_2)_4$ und $Zr(NMe_2)_4$ im Verhältnis von 1:1 (mit leichtem Überschuss an Liganden) generiert und nach zwei Stunden das Aminoalken **29** zugegeben. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde der Umsatz mittels GC-Analyse durch Vergleich der Peakflächen von Edukt und Produkt bestimmt (Tabelle 8).

Tabelle 8: Ligandenscreening bei der Ti- und Zr-katalysierten intramolekularen Hydroaminierung.



29 **30**

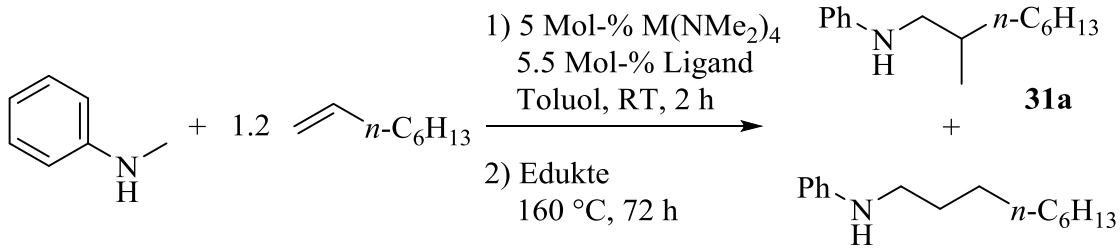
Nr.	Präkatalysator	Ligand	*t* [h]	Umsatz [%][a]
1	$Ti(NMe_2)_4$	--	2	> 98
2		$Fc(NH_2)_2$ (**24**)	24	< 1
3		$Fc(NHPh)_2$ (**25**)	24	4
4		$Fc(NHTs)_2$ (**26**)	24	< 1
5		$Fc(NHMs)_2$ (**27**)	24	< 1
6		$Fc(NHBz)_2$ (**28**)	24	< 1
7	$Zr(NMe_2)_4$	--	2	> 98
8		$Fc(NH_2)_2$ (**24**)	24	5
9		$Fc(NHPh)_2$ (**25**)	24	50
10		$Fc(NHTs)_2$ (**26**)	24	3
11		$Fc(NHMs)_2$ (**27**)	24	8
12		$Fc(NHBz)_2$ (**28**)	24	< 1

[a] Reaktionsbedingungen: 1) $M(NMe_2)_4$ (0.05 mmol), Ligand (0.055 mmol), Toluol (1 mL), RT, 2 h. 2) **29** (1.0 mmol), 105 °C. Der Umsatz wurde mittels GC-Analyse durch Vergleich der Peakflächen von Edukt **29** und Produkt **30** bestimmt.

Wie Tabelle 8 zeigt, brachten die Liganden keinerlei Vorteile bei der Cyclisierung des Testsubstrates im Vergleich zu den reinen Präkatalysatoren. Mit Letzteren konnte bereits nach 2 h Reaktionszeit ein Umsatz von über 98 % erzielt werden (Tabelle 8, Nr. 1 und 7), während in Kombination mit einem Ferrocenliganden maximal 50 % nach 24 h erreicht wurde (Tabelle 8, Nr. 9). Diese Ergebnisse gaben keinen Anlass dazu, weitere Versuche hinsichtlich der Hydroaminierung zu unternehmen, sodass das Ligandenscreening auf die intermolekulare Hydroaminoalkylierung von Alkenen ausgeweitet wurde.

Als Testsubstrate kamen 1-Octen und *N*-Methylanilin zum Einsatz, die unter den im Arbeitskreis Doye üblichen Standardbedingungen umgesetzt wurden. Die Überprüfung der Reaktion sowohl auf Produktbildung als auch auf Selektivität erfolgte wieder mittels GC-Analyse. Der eigentliche Katalysator wurde erneut vor jeder Reaktion *in situ* generiert (Tabelle 9).

Tabelle 9: Ligandenscreening bei der Ti- und Zr-katalysierten Hydroaminoalkylierung.



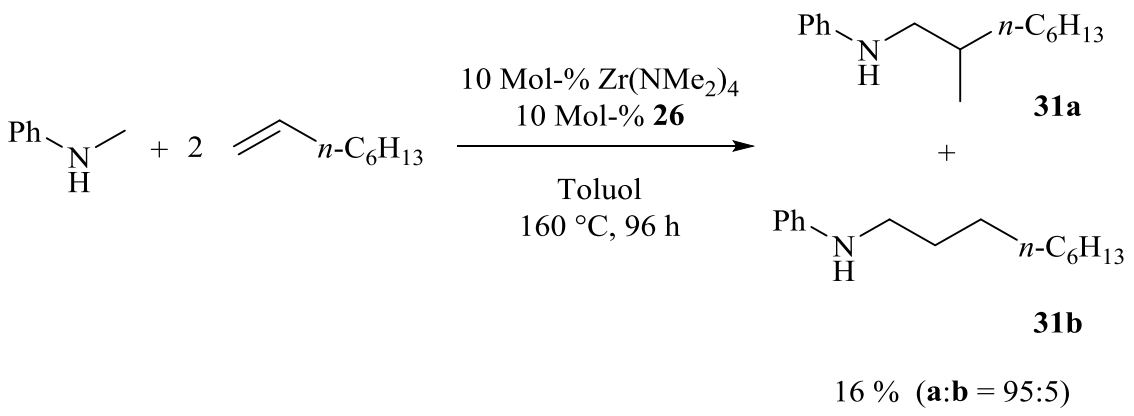
Nr.	Präkatalysator	Ligand	Ausbeute [%][a]	Verhältnis a:b[b]
1	$Ti(NMe_2)_4$	--	7	89:11
2		$Fc(NH_2)_2$ (**24**)	--	--
3		$Fc(NHPh)_2$ (**25**)	--	--
4		$Fc(NHTs)_2$ (**26**)	--	--
5		$Fc(NHMs)_2$ (**27**)	--	--
6		$Fc(NHBz)_2$ (**28**)	--	--
7	$Zr(NMe_2)_4$	--	--	--
8		$Fc(NH_2)_2$ (**24**)	--	--
9		$Fc(NHPh)_2$ (**25**)	--	--
10		$Fc(NHTs)_2$ (**26**)	3	95:5
11		$Fc(NHMs)_2$ (**27**)	--	--
12		$Fc(NHBz)_2$ (**28**)	--	--
13	$Ta(NMe_2)_5$	--	83	99:1
14		$Fc(NHTs)_2$ (**26**)	46	92:8

[a] Reaktionsbedingungen: 1) $M(NMe_2)_4$ (0.05 mmol), Ligand (0.055 mmol), Toluol (1 mL), RT, 2 h. 2) *N*-Methylanilin (1.0 mmol), 1-Octen (1.2 mmol), 160 °C, 72 h. Die Ausbeute bezieht sich auf isoliertes Produktgemisch (**a**+**b**). [b] Das Verhältnis **a**:**b** wurde mittels Gaschromatographie vor der säulenchromatographischen Aufreinigung bestimmt.

Auch die Ergebnisse der intermolekularen Hydroaminoalkylierung von 1-Octen waren, zumindest wenn $Ti(NMe_2)_4$ als Präkatalysator eingesetzt wurde, eher enttäuschend. Zwar liefert dieser alleine unter den gewählten Bedingungen nur 7 % Ausbeute (Tabelle 9, Nr. 1), aber bei Zugabe der Liganden war überhaupt keine Produktbildung mehr zu beobachten (Tabelle 9, Nr. 2–6).

Der Präkatalysator $Zr(NMe_2)_4$ zeigte nur in Kombination mit dem Ligand **26** die gewünschte Produktbildung. Obwohl nur 3 % von **31a**/**b** isoliert werden konnten, ist dieses Ergebnis insofern interessant, als dass derzeit für eine Zr-katalysierte intermolekulare Hydroaminoalkylierung von Alkenen keine literaturbekannten Beispiele existieren. Dieser

Versuch wurde daraufhin mit zwei äquivalenten 1-Octen, einer höheren Präkatalysatorladung und verlängerter Reaktionszeit durchgeführt (Schema 26).



Schema 26: Zr-katalysierte Hydroaminoalkylierung von 1-Octen mit *N*-Methylanilin und **26** als Ligand

Unter den neuen Reaktionsbedingungen konnte die Ausbeute auf 16 % gesteigert werden. Auch die Selektivität zugunsten von Produkt **31a** ist hierbei etwas besser (95:5) als die von $Ti(NMe_2)_4$ (89:11). Bei einem zusätzlich durchgeführten Versuch mit Ligand **26** und $Ta(NMe_2)_5$ als Präkatalysator konnte nach 72 h bei 160 °C immerhin eine Ausbeute von 46 % von **31a**/**b** erreicht werden. Der Präkatalysator alleine lieferte jedoch fast doppelt so viel Ausbeute (Tabelle 9, Nr. 14 und 13).

Zusammengefasst muss festgestellt werden, dass die getesteten 1,1'-Diaminoferrocen-Liganden keinen Vorteil gegenüber bereits existierenden Titan- und Zirconium-basierten Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungskatalysatoren bieten. Hervorzuheben ist jedoch die in Schema 26 gezeigte Ausnahme, bei der gezeigt werden konnte, dass Zr-Katalysatoren für intermolekulare Hydroaminoalkylierungen grundsätzlich geeignet sind. Dennoch wurden aufgrund des hohen präparativen Aufwandes bei der Synthese der 1,1'-Diaminoferrocen-Liganden und der unbefriedigenden Ergebnisse bei den katalytischen Tests keine weiteren Versuche mit diesen Liganden durchgeführt.

3.3 Synthese und Anwendung von Sulfamid-Liganden

Auf der Suche nach flexibel und einfach zu synthetisierenden Liganden für die Gruppe 4-metallkatalysierte Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung wurde der Focus auf substituierte Sulfamide als potentielle Liganden gelegt [abgeleitet von Sulfamid (R = H, vgl. Schema 27); wenn nicht anders vermerkt, ist ausschließlich von substituierten Sulfamiden die Rede (also R = Aryl oder Alkyl)]. Ziel war es, verschiedene substituierte Sulfamide herzustellen und aus diesen zusammen mit den entsprechenden Tetrakis-Dimethylamino-Präkatalysatoren [z.B. $Ti(NMe_2)_4$] neue Metallkomplex-Verbindungen herzustellen (Schema 27). Die so gewonnenen Katalysatoren sollten dann unter Standardbedingungen in Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen getestet werden (analog zu Kapitel 3.2).

Schema 27 : Synthese neuer Katalysatoren aus Sulfamiden (R = Alkyl, Aryl) und Präkatalysatoren (M = Ti, Zr) für die HA und HAA.

Vielversprechend war, dass Titan-basierte Katalysatoren mit strukturell ähnlichen Liganden, nämlich Sulfonamiden, bereits erfolgreich bei Hydroaminierungsreaktionen eingesetzt wurden. Anfang 2000 setzten Bergmann *et al.*[55,56] einen von Walsh[57] vorgestellten Bis(sulfonamido)$Ti(NMe_2)_2$ Komplex (*R*,*R*-**32**, Abbildung 3) als Katalysator bei der Cyclisierung von verschiedenen Aminoallenen und einem Aminoalkin zum entsprechenden Imin ein. Dabei wurde eine im Vergleich zu $Ti(NMe_2)_4$ und Cp_2TiMe_2 erhöhte Reaktivität beobachtet, die ursprünglich den elektronenziehenden Eigenschaften der SO_2-Gruppe zugeschrieben wurde.

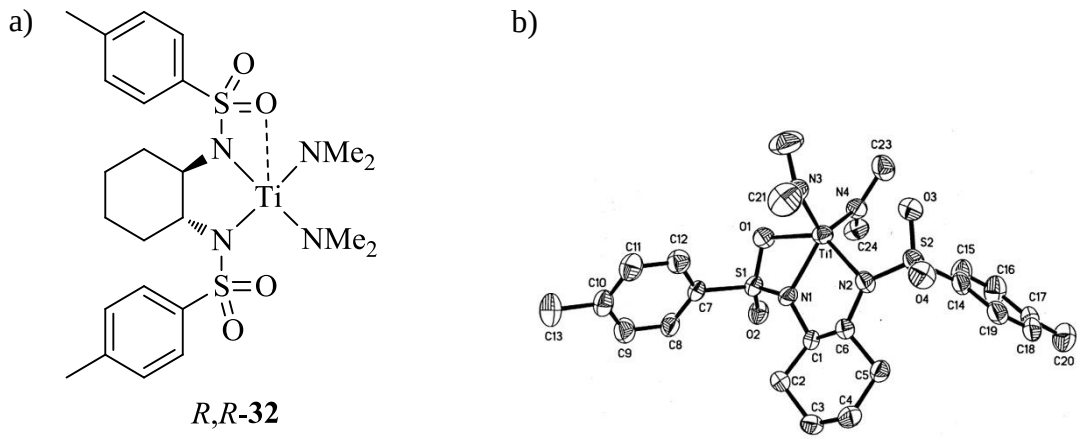
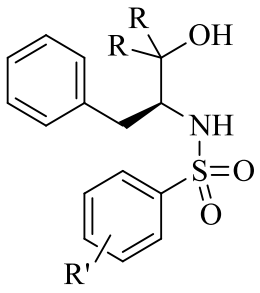


Abbildung 3: a) Walsh-Katalysator *R*,*R*-**32** und b) dessen Kristallstruktur, hergestellt aus $Ti(NMe_2)$ und (1*R*,2*R*)-(–)-trans-1,2-diaminocyclohexan.

Bei Versuchen der Arbeitsgruppe Doye mit Katalysator *R*,*R*-**32** zeigte dieser ebenfalls gute Umsätze bei der Hydroaminierung von Aminoalkinen.[58] Dagegen waren dieser und auch andere Titan-Sulfonamid-Katalysatoren eher ungeeignet für Cyclisierungen von Aminoalkenen.[59–61] Analoge Zr-Katalysatoren zeigten dabei zwar etwas höhere Umsätze, sind aber im Vergleich zu dem entsprechenden Tetrakis-Dimethylamino-Katalysator nicht konkurrenzfähig. Im Gegensatz dazu konnte ebenfalls von Doye *et al.* gezeigt werden, dass eine intermolekulare Zr-katalysierte Hydroaminierung von Alkinen durch Zusatz von Mono-Sulfonamiden ermöglicht wird, während der reine $Zr(NMe_2)_4$ Präkatalysator dabei in den meisten Fällen keine Aktivität zeigte. Eine Steigerung der Reaktivität durch Verringerung der Elektronendichte am Sickstoffatom der Sulfonamids durch verschiedene substituierte Sulfonamide konnte allerdings nicht festgestellt werden.[62]

Ähnliches zeigt ein von der Arbeitsgruppe Johnson[63a] durchgeführtes Screening mit chiralen Sulfonamid-Alkohol-Liganden (Abbildung 4) in Kombination mit $Ti(NMe_2)_4$ und $Ta(NMe_2)_5$ bei der Umsetzung von Aminoallenen.

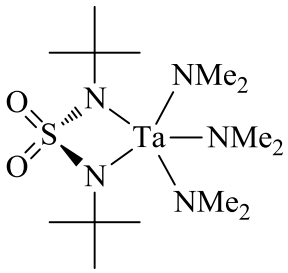


33

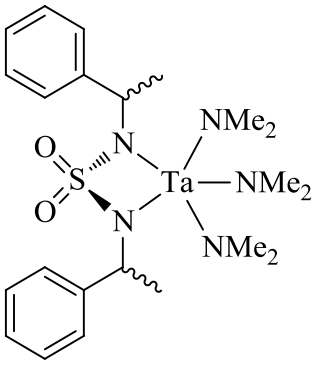
Abbildung 4: Allgemeine Darstellung der von Johnson verwendeten chiralen Sulfonamid-Alkohol-Liganden für die Ta- und Ti-katalysierte Hydroaminierung von Aminoallenen [R = H oder Me; R' = 4-CF_3, 3,5-$(CF_3)_2$ oder 4-Me].

Obwohl Liganden mit verschiedenen elektronenziehenden Resten [R = H oder Me; R' = 4-CF_3, 3,5-$(CF_3)_2$ oder 4-Me] eingesetzt wurden, konnten keine wesentlichen Unterschiede zu entsprechenden elektronenreicheren Amino-Alkohol-Liganden[63b,c] (mit Alkylrest statt Sulfongruppe) ausgemacht werden. Dieser Umstand spricht nicht für eine Erhöhung der Reaktivität aufgrund elektronenziehender Eigenschaften der Liganden. Allerdings muss erwähnt werden, dass der Elektronenmangel über den Sulfonyl-Sauerstoff, der an das Titanatom koordinieren kann und somit Elektronendichte zum Metallzentrum schiebt, wieder aufgehoben wird (siehe Kristallstruktur von *R*,*R*-**32**, Abbildung 3). Dieser Umstand, dass das Sulfonyl-Sauerstoffatom an das Metallzentrum koordiniert, wurde auch bei entsprechenden Zirconium-Sulfonamidkomplexen[56,61,64] beobachtet, allerdings bisher nicht bei Tantalkomplexen.[65]

Wie dieser kurze Überblick zeigt, sind die Sulfonamide brauchbare Liganden sowohl für Hydroaminierungs- als auch für Hydroaminoalkylierungsreaktionen. Im Gegensatz zu den Sulfonamiden traten die in diesem Kapitel betrachteten strukturell ähnlichen Sulfamide bisher nicht mit einer Nutzung für Katalysatoren der frühen Übergangsmetalle in Erscheinung. Bislang wurden lediglich zwei Ta-Metallkomplexe mit Sulfamiden als Liganden von Boncella *et al.* publiziert (Abbildung 5).[66]



34



35

Abbildung 5: Die zwei von Boncella *et al.* publizierten Ta-Sulfamidkomplexe. Da in der vorliegenden Publikation keine Angabe über die Konfiguration von **35** gemacht wurde, ist die absolute Konfiguration unbestimmt angegeben.

Von **34** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, die zeigt, dass der *tert*-Butyl-substituierte Sulfamid-Ligand das Metall über die Stickstoffatome chelatisiert. Reaktionstests führte die Arbeitsgruppe Boncella allerdings mit keinem der beiden Komplexe durch.

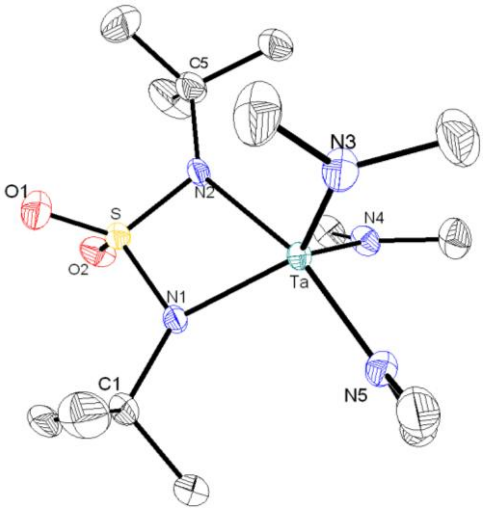


Abbildung 6: Von Boncella *et al.* vorgestellte Röntgenstruktur von **34**.

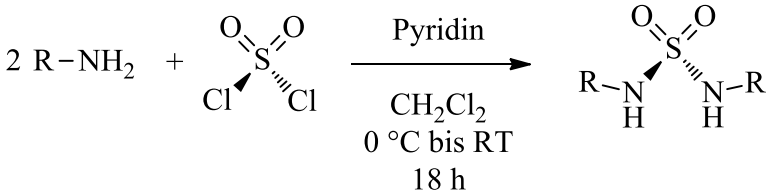
Weitere Beispiele für Übergangsmetallkomplexe mit Sulfamid-Liganden wurden zudem für Platin gefunden.[67] Aus der Überlegung heraus, das Ta-Komplexe meist gute Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungs-Katalysatoren darstellen und dass strukturell ähnliche Ti- und Zr-Sulfonamidkomplexe bei solchen Reaktionen bereits erfolgreich eingesetzt wurden, schien die Synthese von Titan- bzw. Zirconium-Sulfamidkomplexen ein sehr vielversprechendes Ziel. Neben der Tatsache, dass solche Komplexe noch nie auf katalytische Aktivität getestet wurden, sprach auch die einfache Synthese für die Liganden.

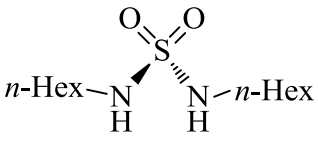
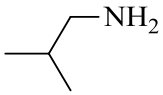
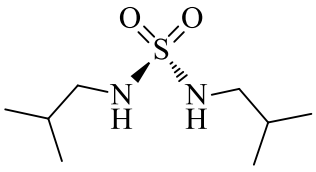
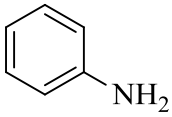
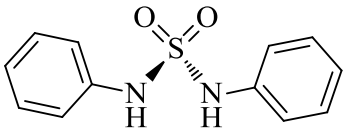
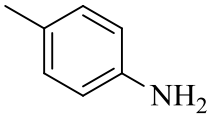
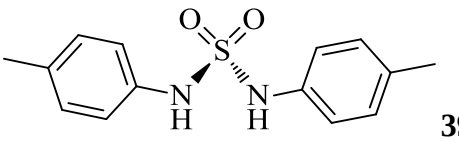
3.3.1 Symmetrische Sulfamid-Liganden

3.3.1.1 Synthese der symmetrischen Sulfamid-Liganden

In Anlehnung an bestehende Vorschriften wurde zu einem Gemisch aus zwei Äquivalenten des entsprechenden Amins, Pyridin als Hilfsbase und Dichlormethan bei 0 °C das Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2) gelöst in Dichlormethan zugegeben.[68,69] Nach 18 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur und anschließender Aufarbeitung konnte ohne Optimierung der Reaktion eine Reihe von symmetrisch substituierten Sulfamiden hergestellt werden. Diese Methode stellt einen praktikablen Zugang zu einer Vielzahl von symmetrischen Sulfamiden dar (Tabelle 10).

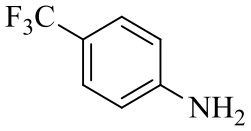
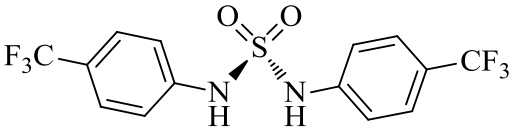
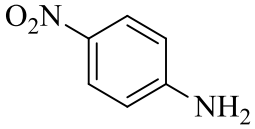
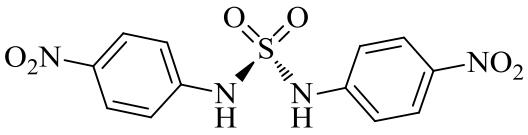
Tabelle 10 : Synthese verschiedener Sulfamide mit Sulfurylchlorid.



Nr.	Amin	Produkt	Ausbeute [%][a]
1	*n*-Hex–NH_2	 **36**	5
2		 **37**	19
3		 **38**	55
4		 **39**	53

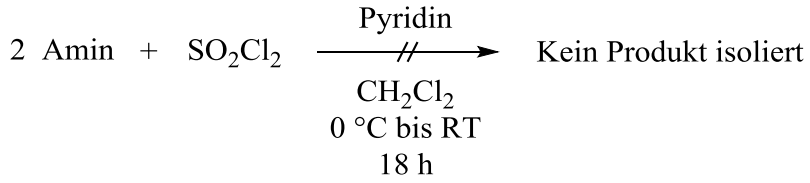
(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Fortsetzung Tabelle 10:

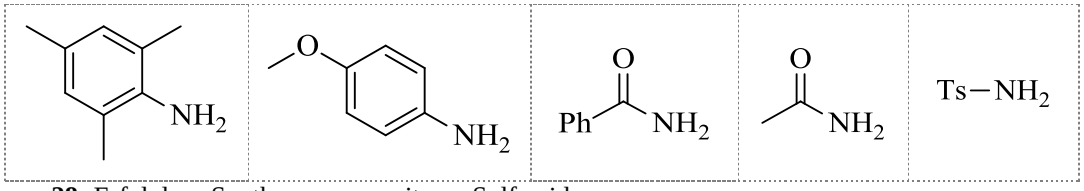
Nr.	Amin	Produkt	Ausbeute [%][a]
5		 **40**	18
6		 **41**	70

[a] Isolierte Ausbeute.

Als Nachteil muss allerdings erwähnt werden, dass Arylamine sehr leicht von SO_2Cl_2 chloriert werden und somit Nebenprodukte entstehen können. Die Reinigung der gebildeten Produkte konnte jedoch in den meisten Fällen sowohl durch Umkristallisation aus 2-Propanol oder einem Gemisch aus EtOAc/PE (Sdp. 40–60 °C) als auch säulenchromatographisch erfolgen. Erste Optimierungsversuche bei der Synthese von **39** hinsichtlich der eingesetzten Hilfsbase ergaben, dass die Reaktion mit Pyridin und Diisopropylethylamin etwa gleiche Ausbeuten lieferten (53 % und 56 %), Triethylamin dagegen mit nur 21 % Ausbeute weniger geeignet scheint. Da Pyridin im Labor in großen Mengen vorhanden war und zudem preiswerter als Diisopropylethylamin ist, wurden die restlichen Reaktionen mit Pyridin als Hilfsbase durchgeführt. Auf diesem Wege konnten jedoch nicht alle hier verwendeten Amine mit Sulforylchlorid umgesetzt werden (Schema 28).



Amin:



Schema 28: Erfolglose Synthesen von weiteren Sulfamiden.

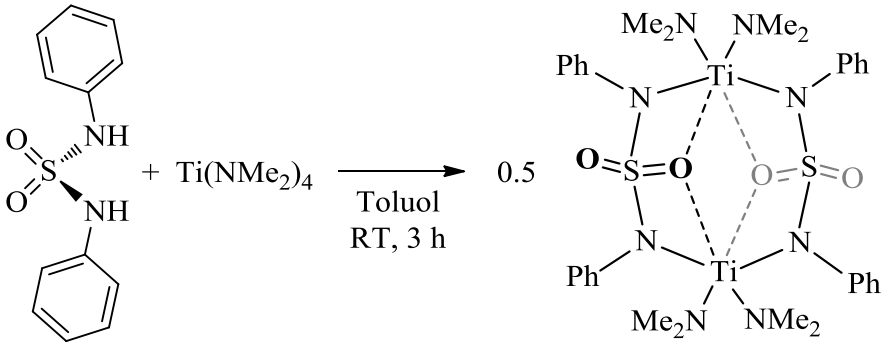
Weitere Möglichkeiten zur Synthese von Sulfamiden führen über die Umsetzung des entsprechenden Amins mit SO_2 (gasförmig oder als DABCO-Komplex) in Gegenwart von Jod,[70] die Pd-katalysierte Kreuzkupplung von Sulfamid (R = H, vgl. Schema 27) mit Aryl-Halogeniden[71] oder die schrittweise Umsetzung von Alkyl-Ammoniumchloriden mit SO_2Cl_2 in Acetonitril und anschließender Reaktion mit einem weiterem Amin.[72,73] Über die zuletzt genannten beiden Methoden lassen sich auch unsymmetrisch substituierte Sulfamide herstellen.

3.3.1.2 Sulfamid-Ligandenscreening und Katalysatorsynthese

Nach der erfolgreichen Synthese der Sulfamid-Liganden galt es zu klären, ob diese in Kombination mit einem Tetraamid-Präkatalysator einen positiven Einfluss auf die Hydroaminierung bzw. Hydroaminoalkylierung haben. Daher wurde wieder ein Ligandenscreening durchgeführt.

Begonnen wurde diesmal mit der intermolekularen Hydroaminoalkylierung von 1-Octen mit *N*-Methylanilin und als Präkatalysatoren wurden $Ti(NMe_2)_4$, $Zr(NMe_2)_4$ und $Ta(NMe_2)_5$ eingesetzt (siehe Tabelle 11 und Tabelle 12). In Anlehnung an den von Boncella publizierten Ta-Sulfamidkomplex wurden der Ligand und der Präkatalysator zunächst im Verhältnis 1:1 zusammengegeben. Die Bildung einer neuen Katalysatorspezies machte sich dabei in einer sofortigen Rotfärbung der Lösung bemerkbar. Der anschließende Reaktionstest lieferte allerdings nicht das Hydroaminoalkylierungsprodukt (Tabelle 11, Nr. 3). Um mehr Informationen über den *in situ* gebildeten Metallkomplex zu erhalten, wurden parallel zum Ligandenscreening ^{1}H NMR- sowie Kristallisationsversuche mit Ligand **38** und $Ti(NMe_2)_4$ durchgeführt. Das ^{1}H NMR-Spektrum einer 1:1 Mischung zeigte ein Integral-Verhältnis – stehend für zwei Dimethylamin-Einheiten (Singulett bei δ = 3.31 ppm mit 12 H) und einem Liganden [Signale im Aromatenbereich (δ = 6.90–7.20 ppm) mit 10 H] – das auf einen 1:1 *N*,*N*-Chelatkomplex hindeutete (ähnlich zu Boncellas Ta-Komplex). Da ein solcher Komplex mit Titan als Zentralatom nicht bekannt ist, wurde eine gezielte Synthese durchgeführt.

In der Glovebox wurde zunächst $Ti(NMe_2)_4$ in Toluol gelöst und anschließend die equimolare Menge an Ligand **38** als Pulver zugegeben.[{f}] Nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur bildete sich eine tiefrote Lösung, nach ca. 30 min fiel schließlich roter Feststoff aus. Das Lösungsmittel wurde nach 3 h Rühren im Hochvakuum abgezogen und der rote Rückstand in einem Gemisch aus Toluol und CH_2Cl_2 (10:3) umkristallisiert (Schema 29). Einer der so erhaltenen roten Kristalle (81 % Ausbeute) konnte per Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Die erhaltene Festkörperstruktur zeigte überraschenderweise einen dimeren Komplex bei dem zwei Titanatome über zwei Sulfamid-Liganden verbrückt sind. Die anfängliche Vorstellung eines 1:1 *N*,*N*-Chelatkomplexes wurde damit widerlegt (Abbildung 7, die Kristallstruktur wird in Kapitel 3.3.1.6 ausführlich diskutiert).



38 **42**, 81 %

Schema 29: Synthese von **42**.

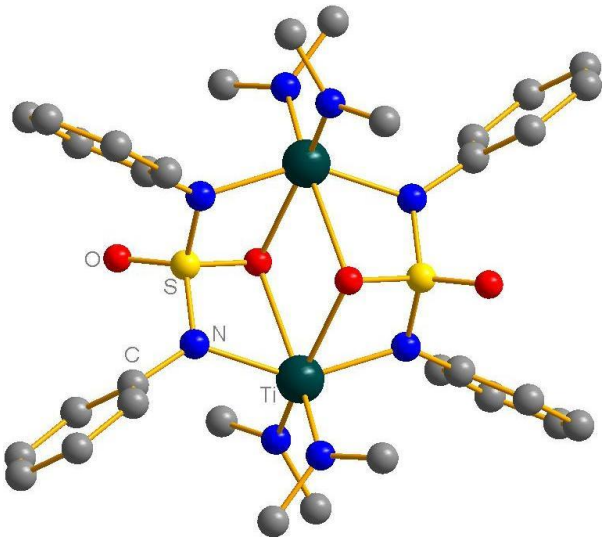
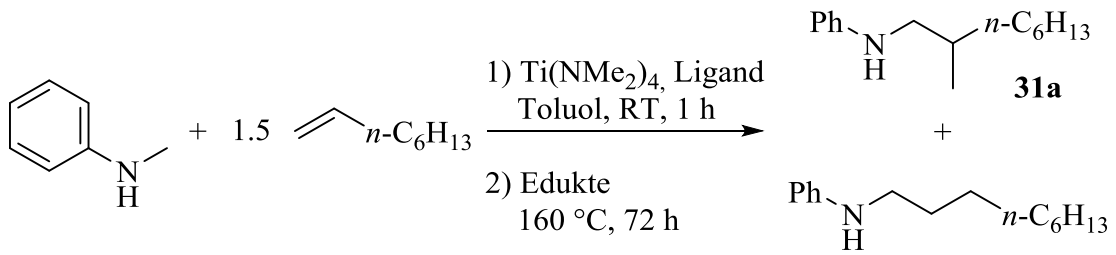


Abbildung 7: Kristallstruktur von **42**.

[{f}] Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Katalysatorsynthesen in der Glovebox in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

Denkt man sich einen Liganden aus der Struktur von **42** weg, so ist zu erkennen, dass der übriggebliebene Ligand an beiden Titanatomen koordiniert. Dies führte zu der Frage, ob ein doppelter Überschuss des Präkatalysators die Dimerisierung verhindert und zwei Titan-Einheiten an einem Liganden (jeweils an einem N-Atom) koordinieren. Ein nach dieser Annahme aufgenommenes *in situ* ^{1}H NMR-Spektrum zeigte in der Tat ein Integral-Verhältnis stehend für sechs Dimethylamin-Einheiten (Singulett bei δ = 3.13 ppm mit 36 H) und einem Liganden [Signale im Aromatenbereich (δ = 6.90–7.30 ppm) mit 10 H]. Offensichtlich hatte sich ein anderer Metallkomplex als **42** gebildet, von dem es zu prüfen galt, ob dieser katalytisch aktiv ist. In der Tat waren die Reaktionstest mit einem Verhältnis von 2:1 $Ti(NMe_2)_4$/Ligand erfolgreich (vgl. Tabelle 11 Versuche Nr. 3 und 5).

Tabelle 11 : Ligandenscreening mit $Ti(NMe_2)_4$ als Präkatalysator.

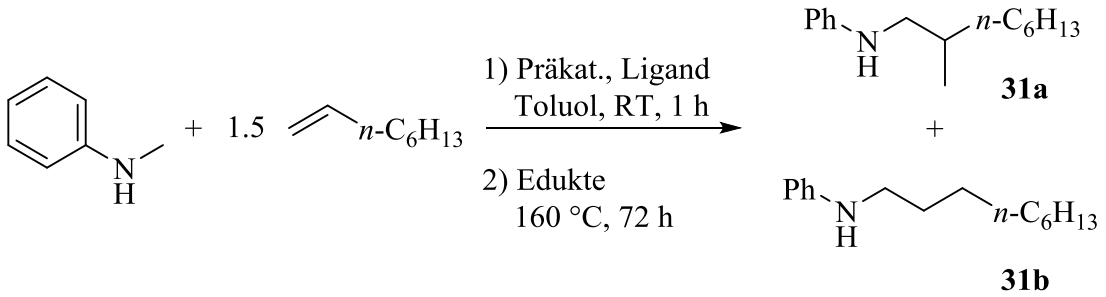


Nr.	Mol-% $Ti(NMe_2)_4$	Ligand $[O_2S(NHR)_2]$ R =	Mol-% Ligand	Ausbeute [%][a]	Verhältnis a:b[b]
1	5	--	--	14	90:10
2	10	--	--	21	91:9
3	5	Ph (**38**)	5	--	--
4	5	*p*-NO_2Ph (**41**)	5	--	--
5	5	Ph (**38**)	2.5	23	96:4
6	10	Ph (**38**)	5	63	97:3
7	20	Ph (**38**)	10	72	96:4
8	5	*p*-Tol (**39**)	2.5	9	96:4
9	5	*p*-NO_2Ph (**41**)	2.5	--	--
10	5	*p*-CF_3Ph (**40**)	2.5	--	--
11	5	*iso*-Bu (**37**)	2.5	5	99:1
12	5	*n*-Hex (**36**)	2.5	3	98:2

[a] Reaktionsbedingungen: 1) $Ti(NMe_2)_4$, Ligand, Toluol (1 mL), RT, 1 h. 2) *N*-Methylanilin (1.0 mmol), 1-Octen (1.5 mmol), 160 °C, 72 h. Die Ausbeute bezieht sich auf isoliertes Produktgemisch (**a**+**b**). [b] Das Verhältnis **a**:**b** wurde mittels Gaschromatographie vor der säulenchromatographischen Aufreinigung bestimmt.

Aus den Versuchen Nr. 2 und 6 (Tabelle 11) wird zudem klar, dass die Zugabe von einem halben Äquivalent des Liganden **38** im Vergleich zum alleinigen Präkatalysator eine signifikante Ausbeutesteigerung bewirkt (63 % im Vergleich zu 21 %). Außerdem wurde auch ein verbessertes Regioisomeren-Verhältnis zugunsten von **31a** beobachtet. Unter gleichen Bedingungen wurden ebenfalls Reaktionstests mit $Zr(NMe_2)_2$ und $Ta(NMe_2)_5$ als Präkatalysatoren durchgeführt, wobei bei letzterem aufgrund Boncellas Beobachtungen wieder ein 1:1 Verhältnis verwendet wurde (Tabelle 12, Nr. 8).

Tabelle 12 : Ligandenscreening mit $Zr(NMe_2)_4$ und $Ta(NMe_2)_5$ als Präkatalysatoren.



Nr.	Präkat.	Mol-% Präkat.	Ligand $[O_2S(NHR)_2]$ R =	Mol-% Ligand	Ausbeute [%][a]	Verhältnis a:b[b]
1	$Zr(NMe_2)_4$	5	Ph (**38**)	2.5	< 2	99:1
2		5	*p*-Tol (**39**)	2.5	< 2	99:1
3		5	*p*-NO_2Ph (**41**)	2.5	--	--
4		5	*p*-CF_3Ph (**40**)	2.5	--	--
5		5	*iso*-Bu (**37**)	2.5	< 2	99:1
6		5	*n*-Hex (**36**)	2.5	< 2	99:1
7	$Ta(NMe_2)_5$	5	--	--	83	99:1
8		5	Ph (**38**)	5	18	92:8

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Präkatalysator, Ligand, Toluol (1 mL), RT, 1 h; 2) *N*-Methylanilin (1.0 mmol), 1-Octen (1.5 mmol), 160 °C, 72 h. Die Ausbeute bezieht sich auf isoliertes Produktgemisch (**a**+**b**). [b] Das Verhältnis **a**:**b** wurde mittels Gaschromatographie vor der säulenchromatographischen Aufreinigung bestimmt.

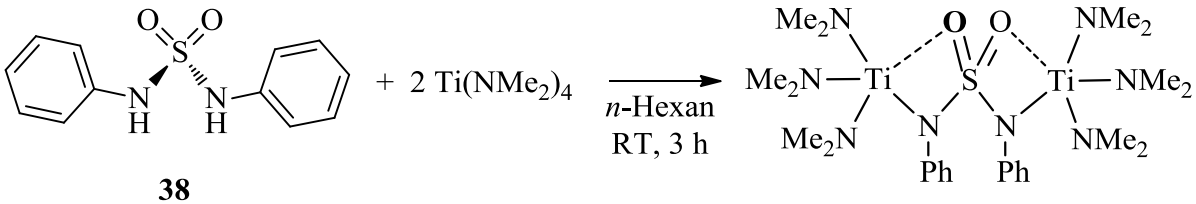
Die in Tabelle 11 und Tabelle 12 dargestellten Hydroaminoalkylierungs-Versuche zeigen deutlich, dass einzig die Kombination aus $Ti(NMe_2)_4$ und Ligand **38** im Verhältnis von 2:1 zu einem besseren Ergebnis im Vergleich zu den reinen Präkatalysatoren führt.

Mit diesem Wissen wurde daher eine gezielte Synthese des aktiven Katalysators unternommen. Diese gelang analog zu der Synthese von **42** über die Zugabe des Liganden

zu einer Lösung aus $Ti(NMe_2)_4$ in Toluol. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Toluol entfernt und ein gelber-orangener Feststoff blieb zurück.

Als Alternative kann die Synthese auch in *n*-Hexan bei Raumtemperatur erfolgen (max. 10 mL pro 2.5 mmol Ligand). Dabei fällt der Katalysator als gelber, amorpher Feststoff aus (die Fällung kann bei tiefen Temperaturen vervollständigt werden). Der Feststoff wurde zügig abfiltriert (in der Glovebox) und im Vakuum getrocknet. Der Katalysator fällt so in ausreichender Reinheit an (Schema 30). Die Kristallisation erwies sich als etwas schwieriger, denn der Feststoff ist sehr gut in Toluol und auch relativ gut in *n*-Hexan löslich. Aus einer konzentrierten Lösung in *n*-Hexan fällt zwar – wie vorher bereits erwähnt – der Katalysator als gelber Feststoff aus. Dieser ist aber amorph und daher nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Erst aus einer konzentrierten *n*-Hexan/Toluol (5:3) Lösung kristallisierte der Metallkomplex bei 4 °C in Form hellgelber Plättchen aus. Ein alternative Möglichkeit, den Katalysator zu kristallisieren besteht darin, ihn in einer Mischung aus Toluol und Mesitylen zu lösen und diese dann langsam verdunsten lassen.

Die von den gelben Plättchen erhaltene Kristallstruktur des neuen Katalysators zeigt eine gänzlich andere Struktur als für den Metallkomplex **42** (Abbildung 8).



38

43, 65 %

Schema 30: Synthese von $O_2S[NPhTi(NMe_2)_3]_2$ (**43**).

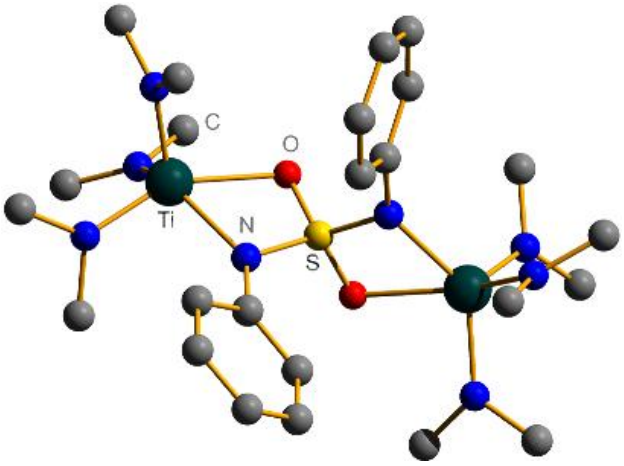
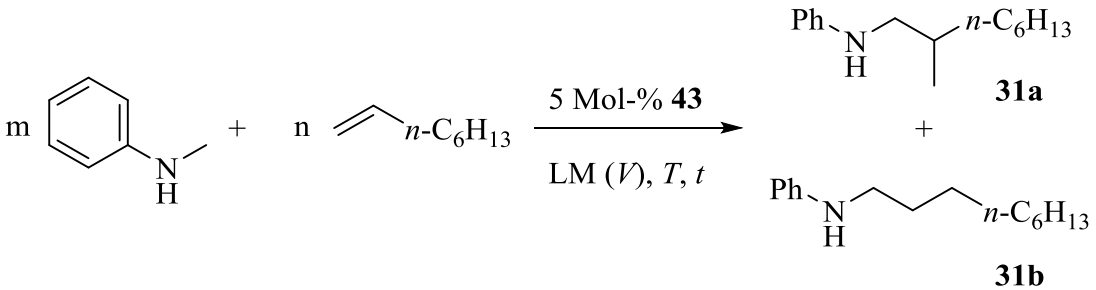


Abbildung 8: Kristallstruktur von **43** in der a*R* Form.

3.3.1.3 Hydroaminoalkylierung mit Komplex 43: Optimierungsversuche

Mit dem neuen Katalysator **43** konnten nun, ohne eine *in situ*-Generierung und den damit verbundenen Nachteilen, weitere Reaktionstests durchgeführt werden. Mit 5 Mol-% Katalysator wurde die Hydroaminoalkylierung von 1-Octen mit *N*-Methylanilin hinsichtlich Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Lösungsmittel (und Menge) und Verhältnis zwischen den Edukten optimiert (Tabelle 13).

Tabelle 13 : Optimierungsversuche mit Katalysator **43**.



Nr.	Amin/Alken (m : n)	LM	*V* [mL/mmol]	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute [%][a]	Verhältnis a:b[b]
1	1 : 1.5	Toluol	2	140	72	42	96:4
2	1 : 1.5	Toluol	1	140	72	57	96:4
3	1 : 1.5	Toluol	0.25	140	48	63	97:3
4	1 : 1.5	Toluol	0.25	120	48	72[c]	97:3
5	1 : 1.5	Toluol	0.25	105	48	8	97:3
6	1 : 1.5	*n*-Hexan	0.25	120	48	72	97:3
7	1 : 1.5	*n*-Hexan	0.5	120	48	77[d]	97:3
8	1 : 1.5	*n*-Hexan	1	120	48	72	97:3
9	1 : 1.5	*n*-Hexan	1	120	24	48	97:3
10	1 : 1.5	*n*-Hexan	1	100	24	< 2	--
11	1 : 1.5	*n*-Hexan	1	80	24	< 2	--
12	1 : 1.2	*n*-Hexan	1	120	48	60	97:3
13	1 : 1	*n*-Hexan	1	120	48	58	97:3
14	1.2 : 1	*n*-Hexan	1	120	48	46	97:3
15	1 : 1	*n*-Hexan	1	120	72	57	97:3
16	1 : 1.5	THF	0.25	120	72	42	97:3

[a] Die Ausbeute bezieht sich auf isoliertes Produktgemisch (**a**+**b**). [b] Das Verhältnis **a**:**b** wurde mittels Gaschromatographie vor der säulenchromatographischen Aufreinigung bestimmt. [c] Mit 10 Mol-% $Ti(NMe_2)_4$ wurde unter gleichen Bedingungen weniger als 5 % Ausbeute erhalten. [d] Mit 5 Mol-% $Ti(NMe_2)_4$ wurde unter gleichen Bedingungen weniger als 2 % Ausbeute erhalten.

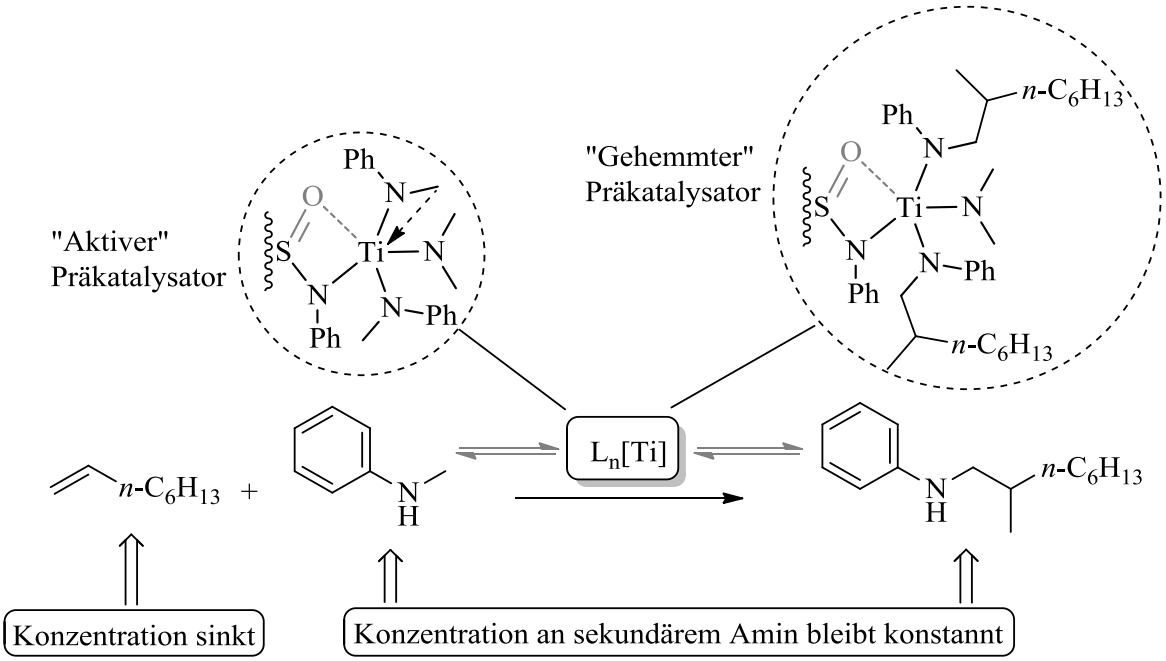
Die Reaktionstests wurden direkt mit einer Reaktionstemperatur von 140 °C gestartet, ohne das eine wesentliche Verringerung der Ausbeute bobachtet wurde (57 %, Tabelle 13, Nr. 2 und 63 %, Tabelle 11, Nr. 6). Eine Ausbeutenerhöhung bewirkte die Reduktion der Menge an Toluol bei gleichzeitiger Verringerung der Reaktionszeit und -temperatur (Tabelle 13, Nr. 4). Der Wechsel von Toluol zu *n*-Hexan als Lösungsmittel hatte interessanterweise keinen negativen Effekt. Allerdings scheint bei *n*-Hexan die Lösungsmittelmenge unerheblich zu sein (Tabelle 13, Nr. 6 bis 8). Die Versuche Nr. 8 bis Nr. 11 zeigen, dass eine Reaktionstemperatur von 120 °C nötig ist, um gute Umsätze zu erreichen. Der Versuch Nr. 7 lieferte die höchste mit Katalysator **43** erreichte Ausbeute von 77 % des Produktgemisches **31a**/**b**.

Um sicher zu stellen, dass tatsächlich der Sulfamid-Katalysator für die Reaktion verantwortlich ist und nicht etwa $Ti(NMe_2)_4$, das *in situ* durch Disproportionierung aus **43** gebildet werden könnte (dabei würde zusätzlich **42** entstehen), wurden Kontollexperimente ohne Ligand mit 5 Mol-% $Ti(NMe_2)_4$ in *n*-Hexan (Fußnote [d] zu Versuch Nr. 7) und 10 Mol-% $Ti(NMe_2)_4$ in Toluol (Fußnote [c] zu Versuch Nr. 4) durchgeführt. Beide Versuche ergaben weniger als 5 % Ausbeute.

Vergleicht man die Versuche Nr. 13 und Nr. 15 (Tabelle 13) miteinander so fällt auf, dass es nahezu keinen Unterschied bei den Ausbeuten gibt, obwohl Versuch Nr. 15 eine um 24 h längere Reaktionszeit hatte. Hingegen konnte fast 25 % mehr Ausbeute isoliert werden, wenn statt 24 h doppelt so lange erhitzt wurde (Versuche Nr. 8 und Nr. 9). Die Reaktion scheint also nach etwa 48 h zu stagnieren. Weiterhin fällt auf, dass ein Überschuss an Alken die Ausbeute positiv beeinflusst, ein Überschuss an Amin hemmt dagegen die Umsetzung (Versuche Nr. 8, 12 und 14). Diese Beobachtungen sind konform mit früheren Ergebnissen von HAA-Reaktionen bei denen, beginnend mit Hartwig,[27] stets ein Überschuss an Alken eingesetzt wurde. Versuche der Arbeitsgruppe Doye, bei denen 1-Octen als Lösungsmittel (ca. 6:1 1-Octen/*N*-Methylanilin) eingesetzt wurde, brachten mit $Ti(NMe_2)_4$ als Katalysastor mehr als doppelt so viel Ausbeute wie Versuche mit 1.5-fachem Überschuss an Alken in Toluol (sonst gleiche Bedingungen).[74] Die gemachten Beobachtungen, also die Stagnation der Reaktion nach einer gewissen Reaktionszeit und die Erhöhung des Umsatzes mit einem Überschuss an Alken sind dementsprechend nicht verwunderlich.

Betrachtet man die Reaktion ohne Berücksichtigung eines detaillierten Mechanismus, so ist festzustellen, dass im Verlauf der Reaktion die Konzentration an sekundärem Amin

konstant bleibt. Die Konzentration des Alkens sinkt dagegen stetig. Ferner ist bekannt, dass jedes in Lösung befindliche Amin reversibel an das Titanatom koordinieren kann. Am Anfang der Reaktion herrscht ein Überschuss am Edukt-Amin, das am Titan koordiniert und über das Titanaaziridin mit dem Alken zum Produkt reagiert. Bei fortschreitender Reaktion tritt das gebildete Produkt-Amin immer mehr in Konkurrenz zum Edukt-Amin, was die Koordination am Metallzentrum angeht. Dadurch verringert sich die Chance, dass das Edukt-Amin aktiviert wird und mit dem Alken reagiert (Schema 31). Insgesamt sollte also eine sogenannte Produkthemmung der Reaktion zu erwarten sein.



Schema 31: Betrachtung der Hydroaminoalkylierung von 1-Octen mit *N*-Methylanilin. Mit steigender Reaktionszeit und somit Produktbildung, nimmt die Möglichkeit zur Bildung eines „gehemmten“ Präkatalysators zu. Dadurch sinkt die Chance zur Bildung eines „aktiven“ Präkatalysator und durch die sinkende Konzentration an 1-Octen wird die Reaktion weiter verlangsamt.

Eine von Hultzsch *et al.*[37] durchgeführte mechanistische Studie zur Gruppe 5-katalysierten Hydoaminoalkylierung favorisiert einen Katalysezyklus, in dem der Amidaustausch oder die Alkeninsertion geschwindigkeitsbestimmend ist. Die hier gemachten Beobachtungen lassen sich mit diesen Untersuchungen vereinbaren. Zudem wurden nach der Hydroaminoalkylierung von 1-Octen im Gaschromatogramm stets in Spuren höhermolekulare Nebenprodukte beobachtet (**31c**, Abbildung 10).

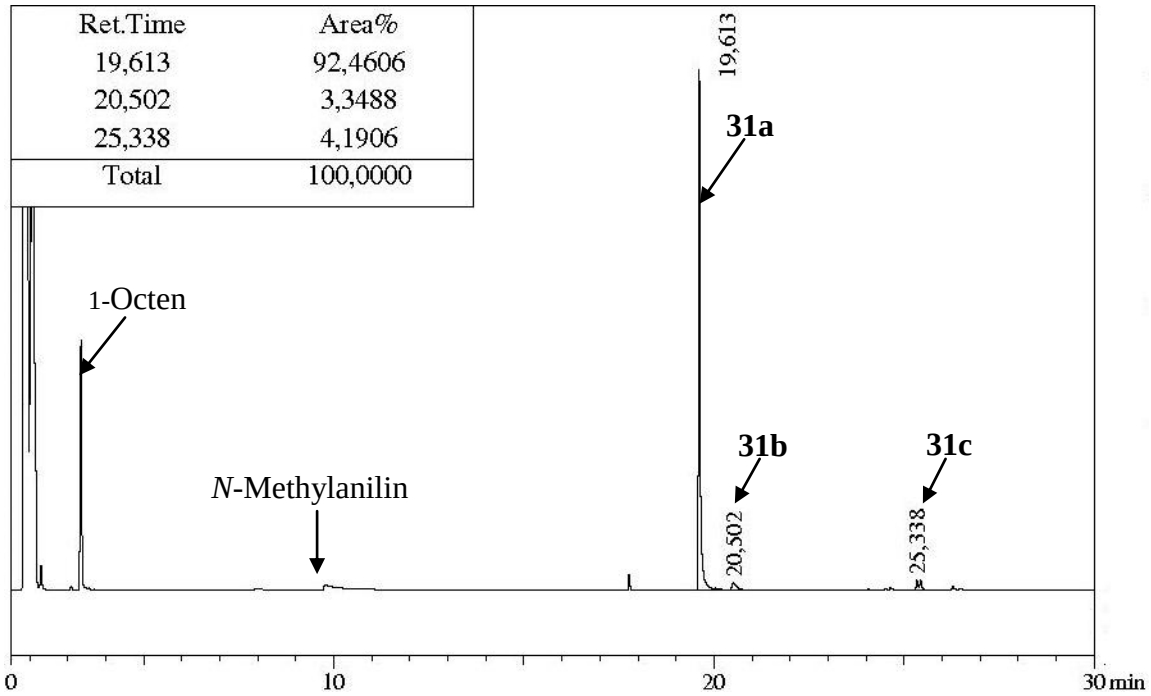
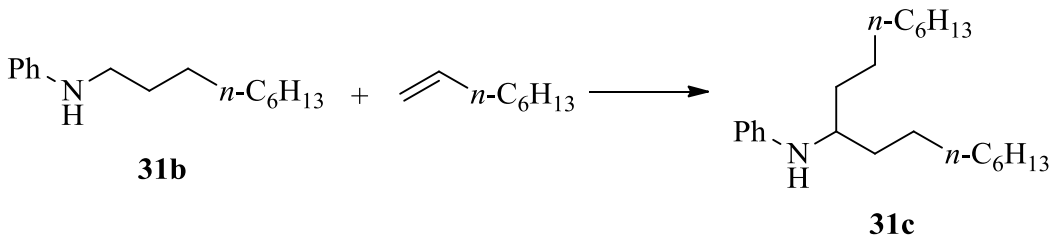


Abbildung 9: GC nach der HAA von 1-Octen mit *N*-Methylanilin in *n*-Hexan nach 48 h bei 120 °C mit 5 Mol-% **43**.

Da diese in sehr geringen Mengen anfielen wurden mehrere Ansätze vereinigt und die Nebenprodukte mittels Säulenchromatographie isoliert. Die GC/MS- und ^{1}H NMR-Analyse deutete darauf hin, dass hauptsächlich **31b** unter C–H-Aktivierung an ein weiteres Molekül 1-Octen addiert wurde und somit **31c** gebildet wurde (Schema 32).



Schema 32: Nebenreaktion zu **31c.**

Im Gaschromatogramm der isolierten Nebenprodukte sind allerdings auch noch weitere Verbindungen mit der gleichen Masse wie **31c** zu erkennen (Abbildung 10). Dabei handelt es sich wahrscheinlich um weitere Regioisomere.

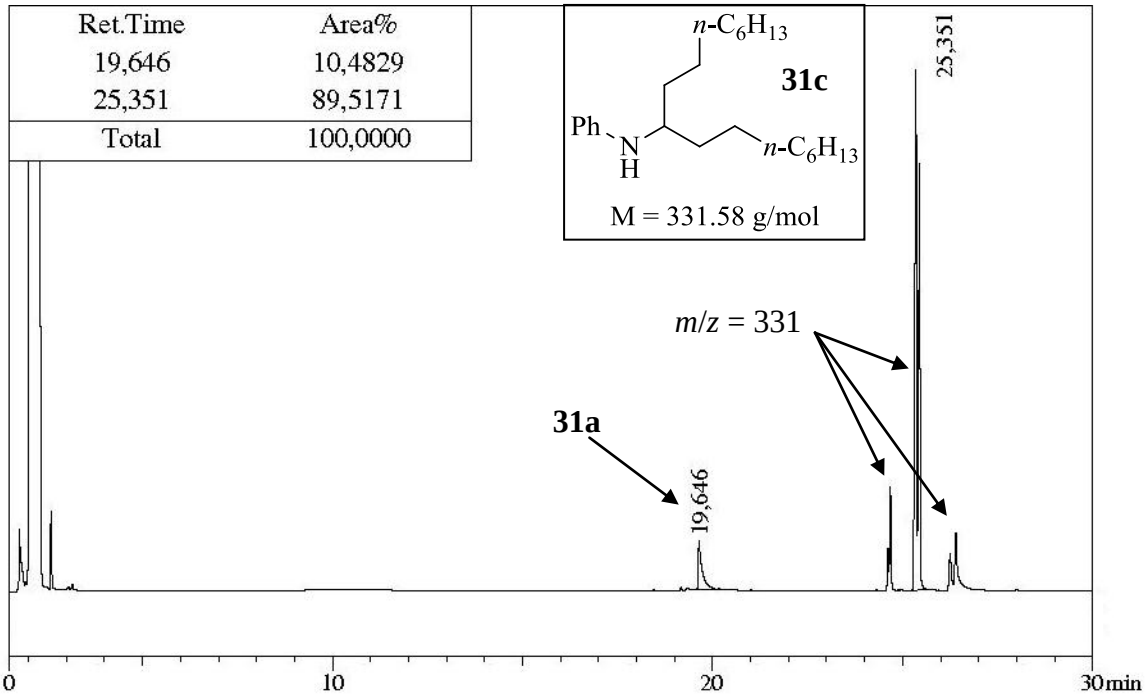


Abbildung 10: GC nach der Isolierung von **31c**, *m/z* wurde aus dem dazugehörigen GC/MS entnommen.

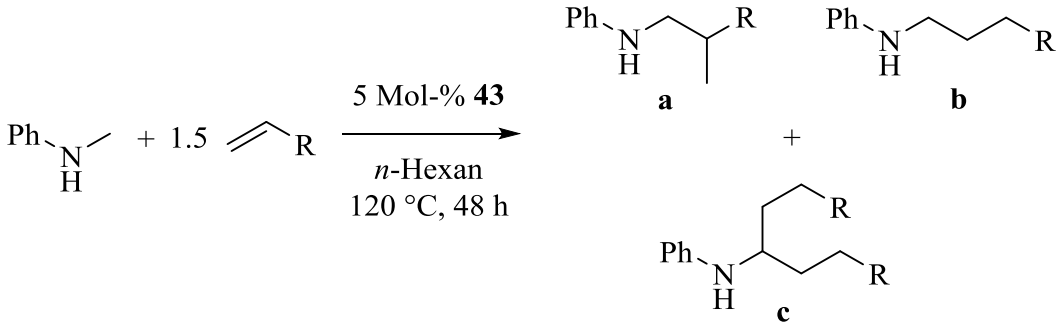
Diese Mehrfachalkylierung wurde zuvor nur bei der Umsetzung von Styrol mit *N*-Methylanilin und $TiBn_4$ als Katalysator beobachtet.[31b] Dies ist ein sicherer Beweis dafür, dass **31a** und **31b** am Titan koordinieren, doch während **31b** weiter reagiert, was durchaus wünschenswert wäre, stört das verzweigte Hauptprodukt **31a** – welches vermutlich nicht, oder schlecht weiter reagiert – den Katalyseprozess durch Koordination am Titan.

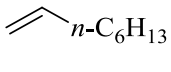
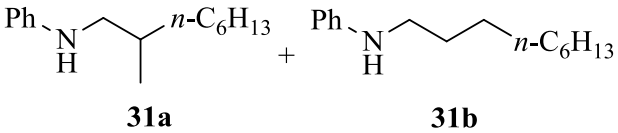
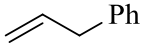
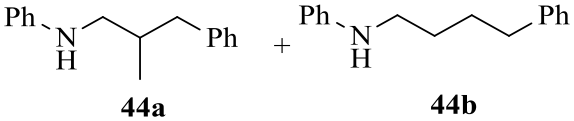
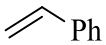
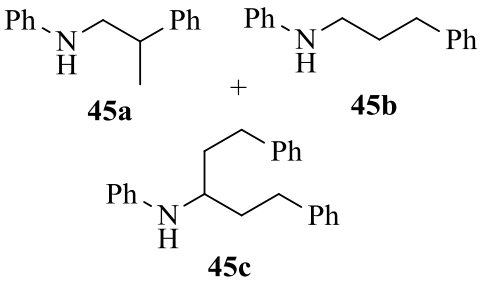
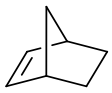
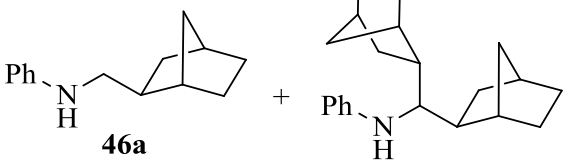
Diese Erkenntnisse konnten bisher nicht für die Optimierung dieser Reaktion verwendet werden. Diese und weitere Vorgänge bei der Sulfamid-Titankomplex-katalysierten HAA, zum Beispiel, ob beide Ti-Zentren von **43** am Katalyseprozess teilnehmen oder nur eins, können nur über mechanistische Studien geklärt werden.

3.3.1.4 Hydroaminoalkylierung mit Komplex 43: Anwendungsbereich

Im Kapitel 3.3.1.3 wurden bereits Standardbedingungen für die durch **43** katalysierte Hydroaminoalkylierung festgelegt. Diese wurden nun verwendet, um weitere Alkene mit *N*-Methylanilin umzusetzen (Tabelle 14).

Tabelle 14: HAA von verschiedenen Alkenen mit *N*-Methylanilin und **43** als Katalysator.



Nr.	Alken	Produkte	Ausb. [%][a]	a:b[b]:c
1		 **31a** + **31b**	77[c]	97:3:< 1[d]
2		 **44a** + **44b**	65	94:6:< 1[d]
3		 **45a** + **45b** **45c**	37[c]	53:38:9[e]
4		 **46a** + **46c**	31	67:0:33[e]

[a] Reaktionsbedingungen: *N*-Methylanilin (2.0 mmol), Alken (3.0 mmol), **43** (0.1 mmol, 5 Mol-%), *n*-Hexan (1 mL), 120 °C, 48 h. Die Ausbeute bezieht sich auf isoliertes Produktgemisch. [b] Das Verhältnis **a**:**b** wurde mittels Gaschromatographie vor der säulenchromatographischen Aufreinigung bestimmt. [c] Mit 5 Mol-% $Ti(NMe_2)_4$ wurde unter gleichen Bedingungen weniger als 2 % Ausbeute erhalten. [d] Das Nebenprodukt **c** wurde im Gaschromatogramm beobachtet. [e] Die Menge an **c** wurde mittels ^{1}H NMR nach der säulenchromatographischen Aufreinigung bestimmt (**b** ≙ **a**).

Nach der Umsetzung von Allylbenzol wurde die im vorherigen Kapitel besprochene Bildung von zweifach alkylierten Produkten in Spuren (GC) ebenfalls beobachtet (Tabelle 14, Nr. 2). Bei der Reaktion von Styrol und Norbornen (Tabelle 14, Nr. 3 und 4) mit *N*-Methylanilin dagegen entstand das zweifach alkylierte Produkt sogar in isolierbaren Mengen. Im Fall von Norbornen ist dies das erste Beispiel einer Zweifachalkylierung für dieses Alken. Das Ergebnis lässt hoffen, dass mit dem Katalysator auch höher alkylierte Amine mit guten Ausbeuten umsetzbar sind.

Die Gewinnung der doppelt alkylierten Produkte war jedoch mit relativ hohem präparativen Aufwand verbunden, da die Retentionsfaktoren der Verbindungen ähnlich denen der verzweigten Hauptprodukte sind (im verwendeten Laufmittel). Daher wurde meist das Gemisch isoliert und die Verhältnisse von Hauptprodukt **a** zu Nebenprodukt **c** über ^{1}H NMR Analyse bestimmt (Abbildung 11, am Beispiel der Umsetzung von Norbornen). Die prozentuale Ausbeute wurde dann anhand der Auswaage und der NMR-Verhältnisse unter Berücksichtigung der jeweiligen Molmasse bestimmt.

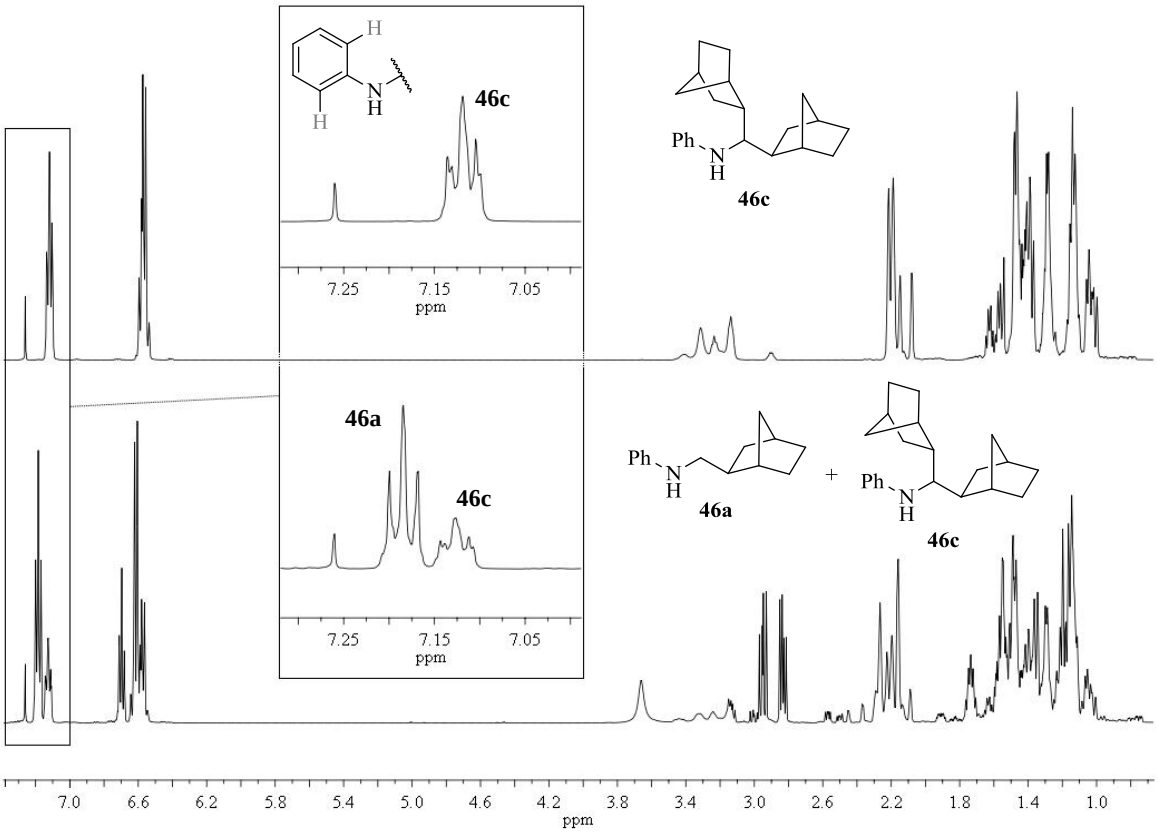
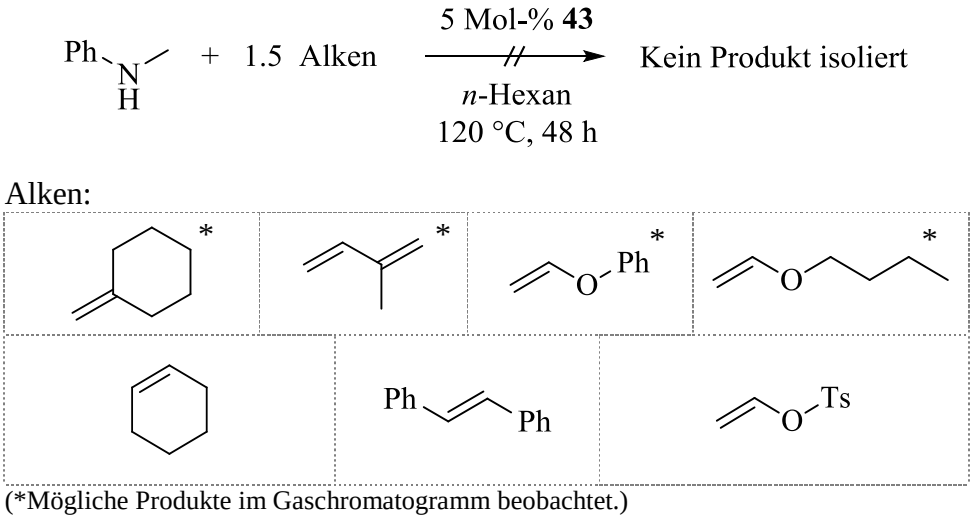


Abbildung 11: Bestimmung der Verhältnisse zwischen **46a** und **46c**. Oben: ^{1}H NMR-Spektrum von **46c**; Unten das ^{1}H NMR-Spektrum der Mischung (vgl. Tabelle 14, Versuch Nr. 4). Einzig die Protonenresonanz im Aromatenbereich (Kasten) kann eindeutig unterschieden und ins Verhältnis gesetzt werden.

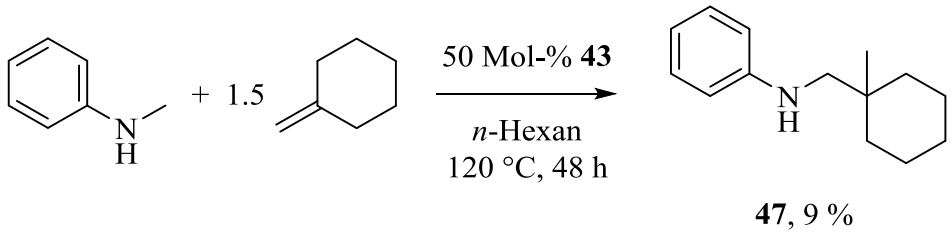
Neben den in Tabelle 14 gezeigten Versuchen wurden weitere Alkene unter den gewählten Standardbedingungen getestet. Bei manchen Reaktionen konnte zwar kein Produkt isoliert werden, aber die GC-Analyse der Reaktionslösung zeigte Signale im Retentionszeit-Bereich, die auf eine Produktbildung hindeuteten. Weitere getestete Alkene zeigten indes keine Umsetzung zum gewünschten Produkt (Schema 33).



(*Mögliche Produkte im Gaschromatogramm beobachtet.)

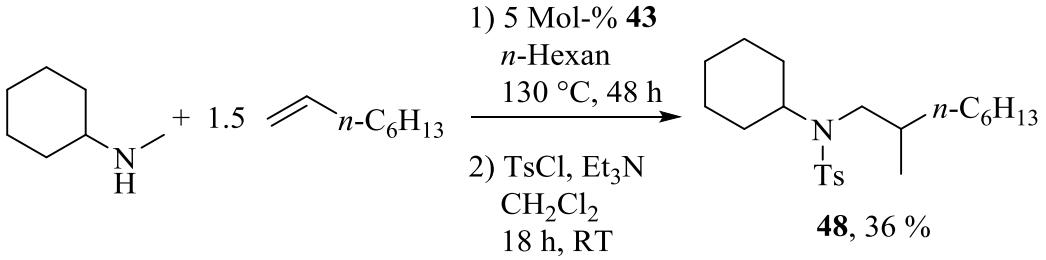
Schema 33: Weitere Reaktionen von verschiedenen Alkenen mit *N*-Methylanilin, nach manchen Reaktionen wurden im Gaschromatogramm Spuren von mutmaßlichen Produkten beobachtet.

Da die Reaktionen von *N*-Methylanilin mit Metylencyclohexan und Phenylvinylether laut GC-Analyse sehr vielversprechend zu sein schienen, wurden weitere Experimente in dieser Richtung unternommen. Als Erstes wurde die Reaktionszeit auf 96 h bei 120 °C erhöht, allerdings ohne ein besseres Ergebnis zu erhalten. Ebenso wenig erzielte der Einsatz des jeweiligen Alkens als Lösungsmittel eine Verbesserung des Umsatzes. Daraufhin wurde die Katalysatorladung bei der Umsetzung von Methylencyclohexan auf 50 Mol-% erhöht, sodass schließlich 9 % des verzweigten Produktes **47** isoliert werden konnte.



Schema 34: Umsetzung von Methylencyclohexan mit *N*-Methylanilin.

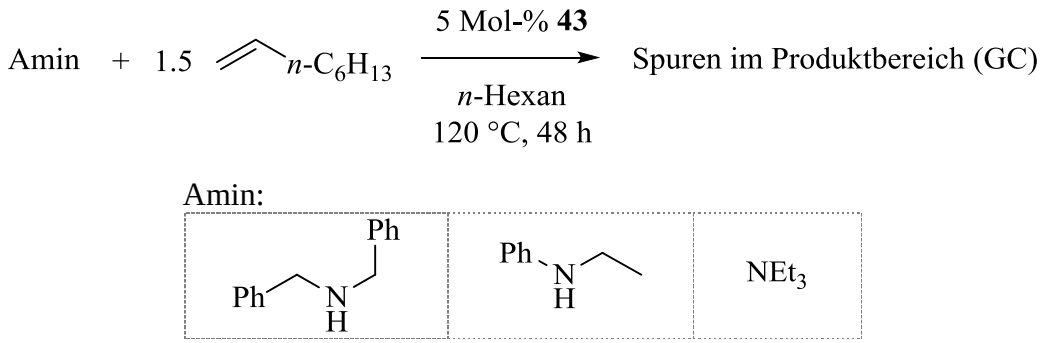
Anschließend erfolgte eine Studie über den Einsatz verschiedener Amine bei der Reaktion mit 1-Octen. Da die erfolgreiche HAA mit *N*-Methylcyclohexylamin unter Verwendung verschiedener Titan-Katalysatoren zuvor schon beschrieben wurde,[32] bot sich dieses Edukt als Erstes an. GC-Untersuchungen erster Vorversuche zeigten, dass nur ein Produkt gebildet wurde und dass höhere Temperaturen zu besseren Umsätzen führten. Da sich für die Abtrennung des Produktes mittels Säulenchromatographie kein geeignetes Laufmittel fand, wurde das entstandene Produkt tosylgeschützt und als solches isoliert.



Schema 35: Umsetzung von 1-Octen mit *N*-Methylcyclohexylamin und anschließender Tosylierung.

Der Nachteil dieser Schützung war, dass das eingesetzte Tosylchlorid einen ähnlichen Retentionsfaktor wie das Produkt besitzt (in PE/EtOAc 15:1) und somit schlecht abgetrennt werden konnte. Deshalb wurde das Tosylchlorid nur in equimolarer Menge zum eingesetzten Amin hinzugegeben. Eine weitere Möglichkeit zur Isolierung von **48** wäre aufgrund der relativ guten Löslichkeit von *N*-Methylcyclohexylamin in Wasser (54 g/L bei 20 °C)[{g}] gegeben, wenn man davon ausgeht, dass **48** in Wasser unlöslich ist.

Amine, bei deren Umsetzung mit 1-Octen Signale im Gaschromatogramm beobachtet wurden, die auf eine Produktbildung hinweisen, sind in Schema 36 dargestellt.



Schema 36: Reaktionen, bei denen im Gaschromatogramm Spuren von mutmaßlichen Produkten beobachtet wurden.

[{g}] Entnommen aus dem Online-Chemikalienkatalog von Acros Organics (www.acros.com, CAS-Nr. 100-60-7)

Im Fall von Triethylamin waren Signale zu sehen, die auf ein Gemisch aus mindestens zehn Substanzen hindeuteten. Die Umsetzungen von Dibenzylamin und *N*-Ethylanilin zeigte dagegen im Produktbereich nur wenige Signale, so dass versucht wurde, die entstandenen Produkte zu isolieren. Im Fall von *N*-Ethylanilin konnten in der Tat einige Milligramm eines Gemisches aus drei Substanzen isoliert werden (14 Massen-% im Vergleich zum eingesetzten Amin). Die GC/MS-Analyse des Gemisches, in Kombination mit der ^{1}H NMR-Analyse deutete darauf hin, dass die gewünschten Regioisomere gebildet wurden (mutmaßliches Hauptisomer **49**, Abbildung 12). Das dritte Produkt konnte nicht eindeutig zugeordnet werden. Der Molpeak dieser Verbindung liegt bei *m*/*z* = 261, was zur Verbindung **50** passen würde (Abbildung 12). Die Bildung dieser Verbindung kann allerdings nicht plausibel erklärt werden, es sei denn *N*,*N*-Diethylanilin wurde als Verunreinigung im Edukt mit 1-Octen umgesetzt.

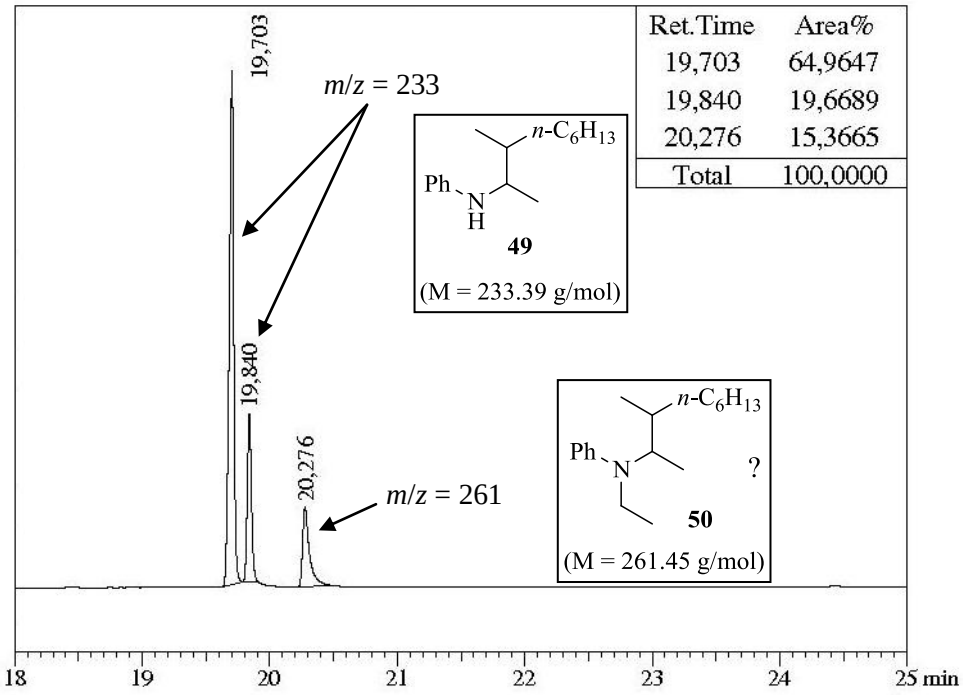
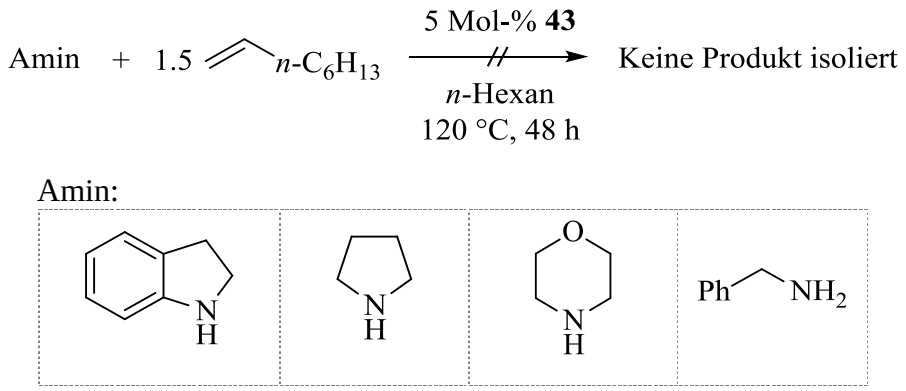


Abbildung 12: GC des Produktgemisches aus der Umsetzung von *N*-Ethylanilin mit 1-Octen nach der Aufreinigung, *m*/*z* aus dem dazugehörigen GC/MS entnommen.

Um mehr Substanz und damit auch mehr Informationen über die gebildeten Produkte zu erhalten, wurden verschiedene Versuche durchgeführt, bei denen die Edukte entweder im Überschuss eingesetzt wurden oder längere Reaktionszeiten bzw. höhere Temperaturen angewendet wurden. Es zeigte sich aber, ähnlich wie bei der Umsetzung von Methylencyclohexan, dass lediglich eine Erhöhung der Katalysatorladung (50 Mol-%) mehr Ausbeute lieferte (84 Massen-% im Vergleich zum eingesetzten Amin).

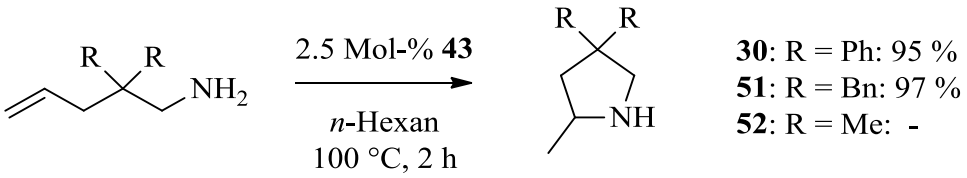
Um das Produktgemisch zu trennen, wurde es in Dichlormethan gelöst, mit Tosylchlorid in Anwesenheit von Et_3N versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Dabei und nach weiteren 6 h bei 40 °C erfolgte keine Schützung. Daher konnte nicht geklärt werden, ob tatsächlich das tertiäre Amin **50** und die mutmaßlichen Hauptprodukte gebildet wurden. Weitere Versuche in diesem Bereich konnten aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden. Zusätzliche Umsetzungen von Aminen mit 1-Octen blieben unterdessen ebenfalls ohne Erfolg (Schema 37).



Schema 37: Reaktionen, bei denen mittels GC keine Produkte beobachtet wurden.

3.3.1.5 Intramolekulare Hydroaminierung mit Komplex 43

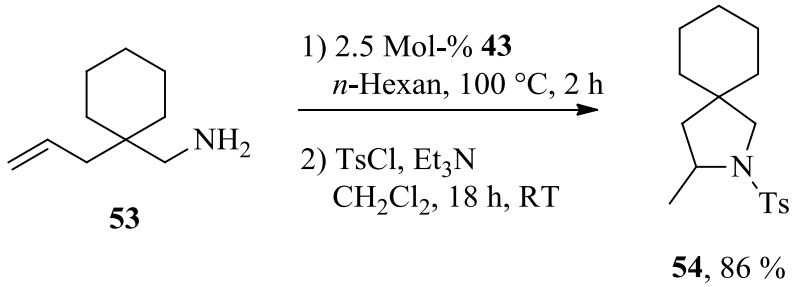
Desweiteren galt es zu überprüfen, ob der Sulfamid-Katalysator auch für die Hydroaminierung von Aminoalkenen eingesetzt werden kann. Entsprechende Versuche wurden unter angepassten Reaktionsbedingungen – 2.5 Mol-% **43** in *n*-Hexan bei 100 °C für 2 h – durchgeführt und die jeweiligen Produkte isoliert (Schema 38).



Schema 38: Hydroaminierung von verschiedenen Aminoalkenen.

Auch hier lieferte der Katalysator gute Ergebnisse. Lediglich das Methyl-substituierte Aminoalken **52** konnte selbst nach 20 h Reaktionszeit nicht cyclisiert werden (der dimere Titan-Sulfamidkomplex **42** zeigte keine katalytische Aktivität bei der Reaktion zu **30**).

Eine weitere Cyclisierung gelang mit dem Aminoalken-funktionalisierten Cyclohexan-Derivat **53**. Das gebildete Produkt wurde tosylgeschützt und als solches isoliert (Schema 39).



Schema 39: Hydroaminierung mit anschließender Tosylierung von **53**.

3.3.1.6 Diskussion der Kristallstrukturen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits die Synthese der Katalysatoren **42** und **43** beschrieben. Diese lässt bereits erahnen, welches Potential die Sulfamide als Liganden (nicht nur für Titan) für maßgeschneiderte Katalysatoren in der Metallorganischen Chemie besitzen. Zum einen besteht eine hohe Flexibilität durch unterschiedlich funktionalisierte Sulfamid-Liganden, die aufgrund der verschiedenen Synthesemöglichkeiten und der enormen Anzahl an verfügbaren primären Aminen begründet ist. Des Weiteren lässt sich die Synthese von entsprechenden Sulfamid-Metallkomplexen durch die Stöchiometrie der eingesetzten Edukte steuern. In diesem Kapitel soll nun genauer auf die hier synthetisierten Sulfamidkomplexe eingegangen und weitere Ergebnisse diskutiert werden.

Der erste synthetisierte Titan-basierte Sulfamidkomplex **42** wurde aus einer Toluol/ Dichlormethan-Mischung (10:3) als rote Kristalle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/_n$ kristallisiert.

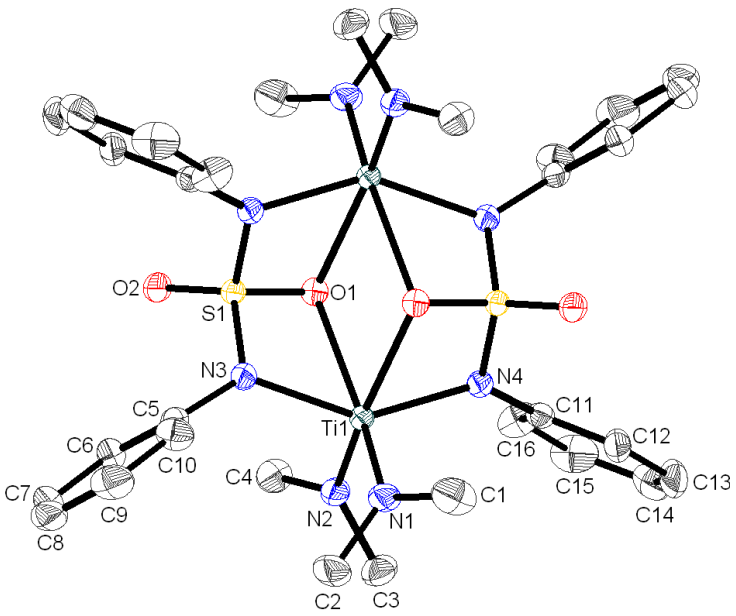


Abbildung 13: Kristallstruktur von **42** in der ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 = 1.8836(10), Ti1–N2 = 1.8862(9), Ti1–N4 = 2.0448(9), Ti1–N3 = 2.0598(9), Ti1–O1 = 2.4166(8), S1–O1 = 1.5062(8), S1–O2 = 1.4338(8), O1–S1–N3 = 99.56(5), O2–S1–N3 = 113.39(5), N3–S1–N4 = 113.61(5), O2–S1–O1 = 117.09(5), N3–Ti1–O1 = 63.14(3).

Dieser Komplex besitzt im Festkörper eine zweizählige Drehachse und senkrecht dazu eine Spiegelebene und ein Inversionszentrum. Der Komplex gehört also zur Punktgruppe C_{2h}. Die zwei Titanzentren sind 6-fach koordiniert und über zwei Liganden verbrückt, wobei einer der Sulfonyl-Sauerstoffatome gleichzeitig an beiden Titanzentren koordiniert. Die Koordinationsgeometrie der Titanatome ist verzerrt oktaedrisch. Die Bindungslängen von Ti–NMe_2 [z. B. Ti1–N2 = 1.8862(9) Å] und Ti–$NRSO_2$ [z. B. Ti1–N3 = 2.0598(9) Å], sowie die N–Ti–O Bindungswinkel [z. B. N3–Ti1–O1 = 63.14(3)°] sind vergleichbar mit denen, die in Titan Sulfonamidkomplexen beobachtet wurden. Die Ti–O Bindungen sind dagegen um rund 0.2 Å länger als die der meisten Ti-Sulfonamidkomplexe. Bei diesen Komplexen weist Titan allerdings eine fünf- oder achtfache Koordination auf.[60,75,76] Der einzige gefundene sechsfach koordinierte Komplex, bei dem zwei Sulfon-Sauerstoffatome am Titan koordinieren, ist mit einem Ti-O Abstand von rund 2.44 Å mit **42** vergleichbar.[57]

Es muss erwähnt werden, dass bei der Röntgenstrukturanalyse in *para*-Position an zwei Phenylgruppen etwas Elektronendichte beobachtet wurde, die auf eine Chlor-Substituion hindeutet. Wie bereits vorher erwähnt, kann es bei der Synthese von Aryl-substituierten Sulfamid-Liganden aus SO_2Cl_2 und primären aromatischen Aminen zur Chlorierung des

Aromaten durch Sulfurylchlorid kommen. Das ^{1}H- und ^{13}C NMR-Spektrum von Komplex **42** zeigte jedoch keine Signale, die auf eine Chlorierung des Liganden hindeuteten. Offensichtlich haben sich Spuren des chlorierten Komplexes vermehrt im Kristallgitter eingebaut, um eine thermodynamisch stabilere Struktur zu bilden. Der beobachtete Chloranteil im Komplex betrug jedoch nicht mehr als 4 % (Abbildung 14).

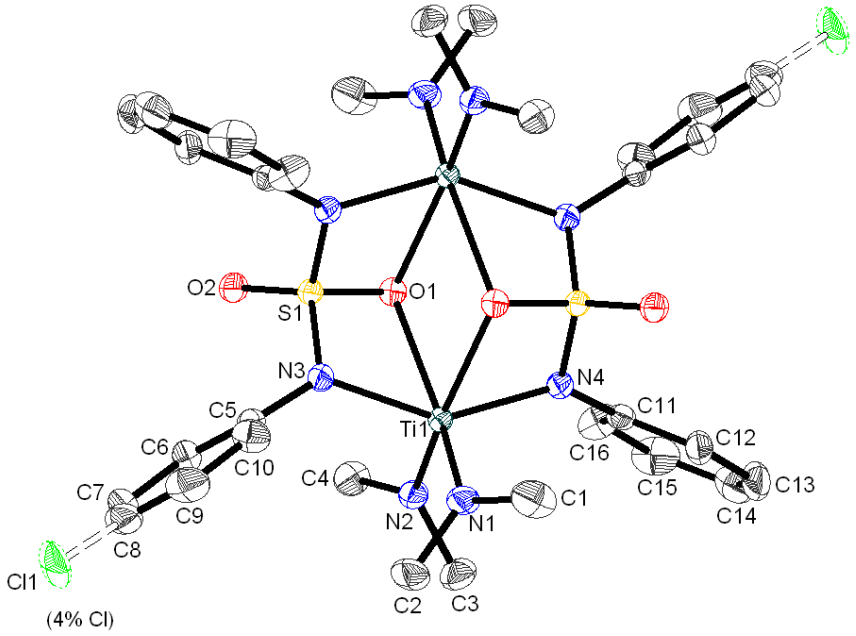


Abbildung 14: Struktur von **42** mit einem Chloranteil von 4 % in *para*-Position der Phenylgruppe.

Bei Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen zeigte der Komplex **42** keine Aktivität. Das muss aber nicht zwangsläufig auf andere Katalyseprozesse zutreffen. Der Komplex **42** ist im Vergleich zu **43** relativ stabil. Zum Beispiel konnten die Kristalle von **42** mindestens eine Woche lang in dem zur Präparation verwendeten Öl für die Röntgenstrukturanalyse ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Erst danach entfärbten sie sich langsam. Studien zur Haltbarkeit von **42** wurden nicht gezielt durchgeführt.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit stellte sich heraus, dass das Präkatalysator/Liganden-Verhältnis einen großen Einfluss auf den gebildeten Katalysator hat. Bei einem 2:1-Verhältnis wurde der Komplex **43** gebildet (Abbildung 15).

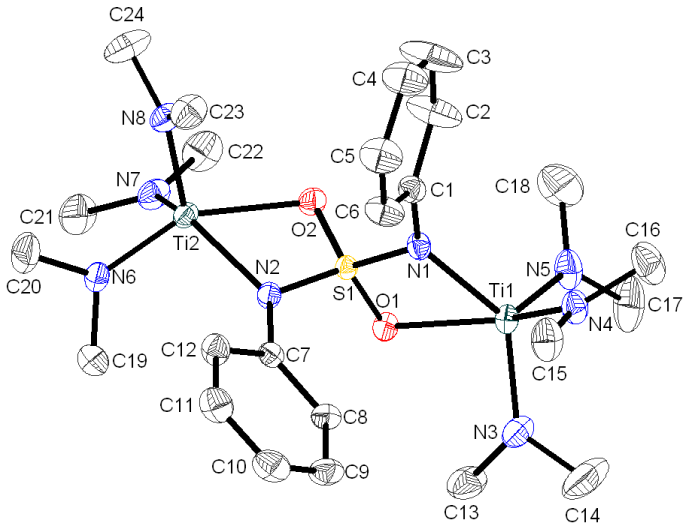


Abbildung 15: ORTEP-Darstellung von **43** in der **a*R*** Form (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1-N3 = 1.9254(13), Ti1–N4 = 1.8949(12), Ti1–N5 = 1.8817(12), Ti1–N1 = 2.1119(10), Ti1–O1 = 2.2342(9), S1–O1 = 1.4787(9), S1–O2 = 1.4775(9), O1–S1–N1 = 98.68(5), O2–S1–N2 = 98.76(5), N1–S1–N2 = 115.77(5), O2–S1–O1 = 112.49(5), N1–Ti1–O1 = 64.29(4).

Komplex **43** kristallisierte aus einer gesättigten *n*-Hexan/Toluol Lösung (5:3) bei 4 °C als gelbliche Plättchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/_n$. Die Festkörperstruktur zeigt erneut einen zweikernigen Titankomplex. Das Titan ist hierbei nur fünffach koordiniert, hat also eine Koordinationsstelle im Vergleich zu **42** frei. Die geometrische Anordnung um das Titan lässt sich als stark verzerrt trigonal bipyramidal beschreiben, wenn man O1 und N4 (oder O2 und N6) als die jeweilige Spitze der Pyramide betrachtet. Stellt man sich eine Linie zwischen Ti1 (oder Ti2) und S1 vor, so erahnt man eine tetraedrische Geometrie. Die Bindungslängen von Ti–NMe_2 [z. B. Ti1–N4 = 1.8949(12) Å] und die N–Ti–O Bindungswinkel [z. B. N1–Ti1–O1 = 64.29(4)°] sind ähnlich wie die in **42**, während der Ti–$NRSO_2$ Abstand [z. B. Ti1–N1 = 2.1119(10) Å] etwas größer ist. Die Ti–O [Ti1–O1 = 2.2342(9) Å] Bindungslänge ist rund 0.2 Å kürzer als die in **42** und somit ebenfalls vergleichbar mit den fünf- oder achtfach koordinierten Ti-Sulfonamidkomplexen. Zudem können im Festkörper schwache ß-agostische Wechselwirkungen zwischen einer *N*-Methylgruppe (C15) und dem Titan beobachtet werden. Mit einem Ti–H Abstand von 2.7499(2) Å und einem Ti–N–C Bindungswinkel von 116.86° sind diese allerdings gerade noch in einem Bereich, bei dem man von agostischen Wechselwirkungen sprechen kann.[77]

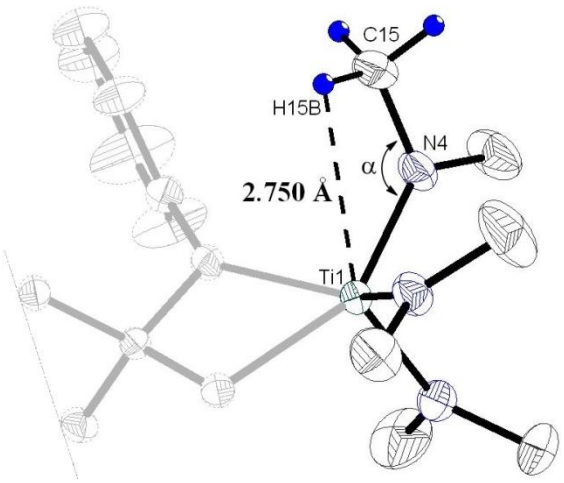


Abbildung 16: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **43**. Es können β-agostische Wechselwirkungen zwischen H15B und Ti1 beobachtet werden (α = 116.86 °).

Eine weitere Besonderheit dieses Komplexes ist die Tatsache, dass dessen Spiegelbild nicht mit der Originalstruktur zur Deckung gebracht werden kann. Es handelt sich also um eine chirale Verbindung, genauer gesagt weist Komplex **43** eine axiale Chiralität auf (Abbildung 17).

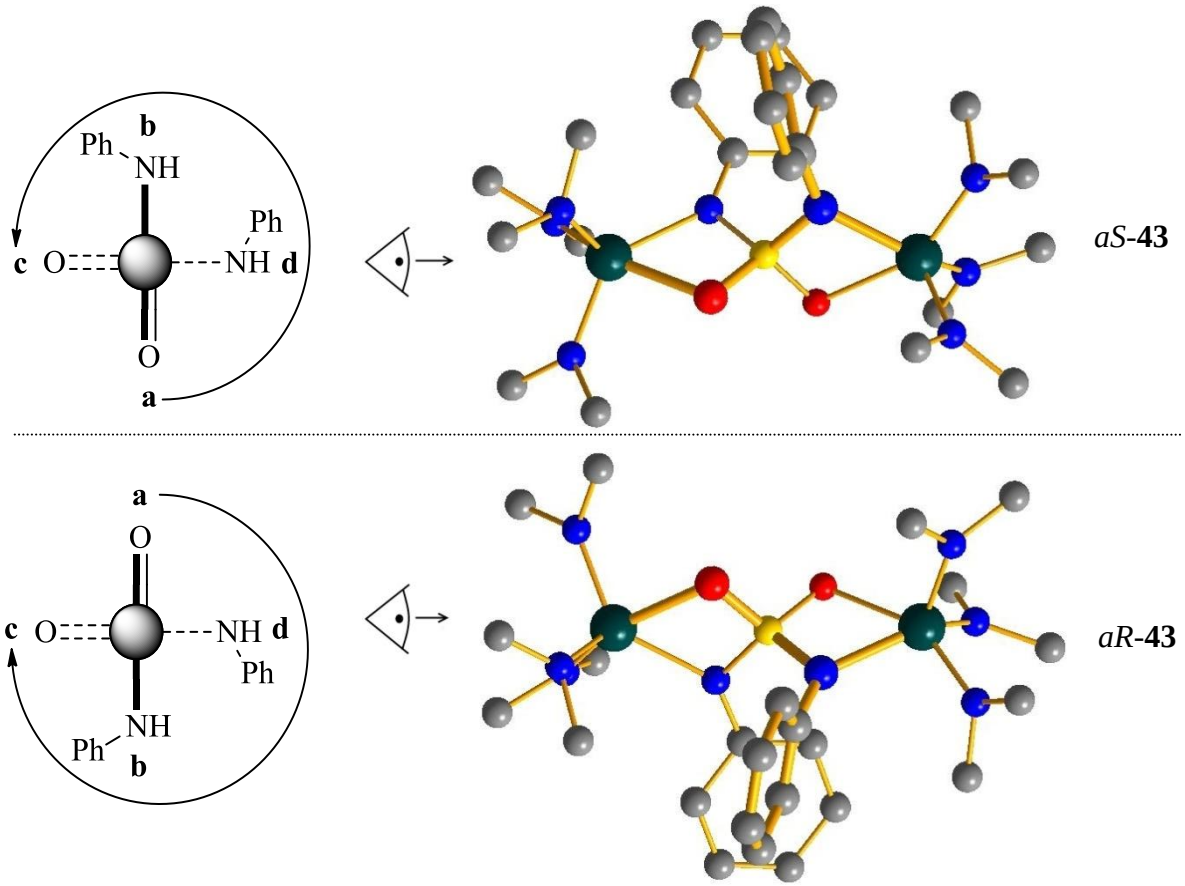


Abbildung 17: Die zwei Enantiomere von Komplex **43** aus der Kristallstruktur und Blick entlang der Chiralitätsachse zur Bestimmung des Stereodiscriptors.

Im Festkörper sind sowohl a*S*-**43** als auch a*R*-**43** zu je 50 % enthalten. Es liegt also ein Racemat vor. Da die Phenylgruppen auf einer Seite des Komplexes liegen, ist die chemische Umgebung der NMe_2-Gruppen am Titan nicht für jede Einheit gleich und sie sollten im ^{1}H NMR unterscheidbar sein. Das bei RT aufgenommene ^{1}H NMR Spektrum von **43** weist jedoch nur ein Singulett für die Methylgruppen auf. Das heißt, dass die NMe_2-Gruppen in Lösung äquivalent sind, bzw. ein dynamischer Prozess vorliegen muss, der mittels NMR-Spektroskopie (500 MHz) bei RT nicht aufgelöst werden kann.

Ein ähnliches Phänomen beobachtete auch Boncella bei dem Ta-Komplex **34**. Die NMe_2-Einheiten dieses Komplexes (vgl. Abbildung 6, Seite 43) haben wegen der trigonal bipyramidalen Geometrie eine unterschiedliche chemische Umgebung, zeigen jedoch auch nur ein Signal im ^{1}H NMR. Diese Beobachtung wurde mit einer schnellen Fluktuation der NMe_2-Gruppen am Tantal erklärt. Mit einem Tieftemperatur-NMR-Versuch (bis −60 °C in Toluol-d_8), konnte Bocella die Aufspaltung der Protonensignale sowohl der NMe_2-Gruppen als auch der *tert*-Butlygruppen zeigen. Analog dazu wurde ein Tieftemperatur-NMR-Versuch mit **43** in Toluol-d_8 durchgeführt, wobei in 10 °C Schritten auf −70 °C abgekühlt und jeweils ein ^{1}H NMR aufgenommen wurde. Während bei **34** bereits bei −9 °C eine Aufspaltung des NMe_2-Signals beobachtet wurde, zeigte Komplex **43** selbst bei −70 °C lediglich nur eine leichte Verbreiterung und Tieffeld-Verschiebung des NMe_2-Signals (Abbildung 18).

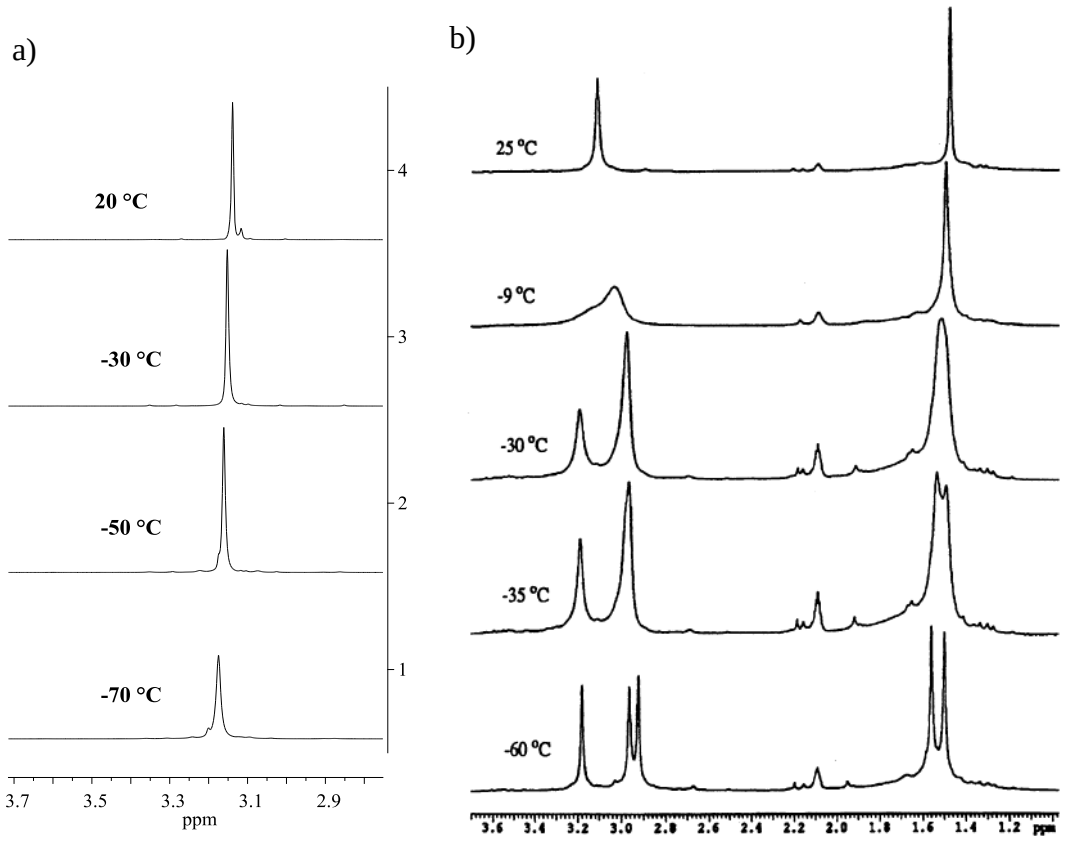


Abbildung 18: a) ^{1}H NMR der NMe_2-Gruppen von Komplex **43** bei verschiedenen Temperaturen. b) ^{1}H NMR von Komplex **34** bei verschiedenen Temperaturen (links: Signal der NMe_2-Gruppen; rechts: Signal der *tert*-Butylgruppen).[66]

Der Temperatur-NMR-Versuch von **43** deutet auf eine in Lösung vorhandene Symmetrie hin. Möglicherweise ist die Koordination des Sulfamid-Sauerstoff am Titan nicht so stark, dass diese für eine starre Struktur in Lösung sorgen könnte. In diesem Fall würde eine Rotation um die Ti–NSO_2 Bindung die axiale Chiralität in Lösung aufheben und die beobachtete Symmetrie herstellen. Dieses Verhalten, dass im Festkörper eine starre Struktur vorliegt, in Lösung allerdings laut NMR-Spektroskopie nicht, wurde auch bei fast allen Ti-Sulfonamidkomplexen beobachtet.[60,75] Ein Beispiel dafür ist der von Walsh vorgestellte Komplex *R*,*R*-**32** (Abbildung 19), der ebenfalls bei −60 °C keine unterschiedlichen NMe_2-Gruppen zeigt. Der dort beobachtete Abstand von Ti1 zu O1 beträgt 2.219(3) und zu O3 2.901(4) Å. Der Unterschied ist also nicht so gravierend, so dass ein schneller Koordinationswechsel zwischen den beiden Sauerstoffatomen in Lösung möglich ist. Oder die Sauerstoffatome koordinieren in Lösung gleich stark bzw. schwach und sorgen deshalb für die im NMR beobachtete Symmetrie.[57]

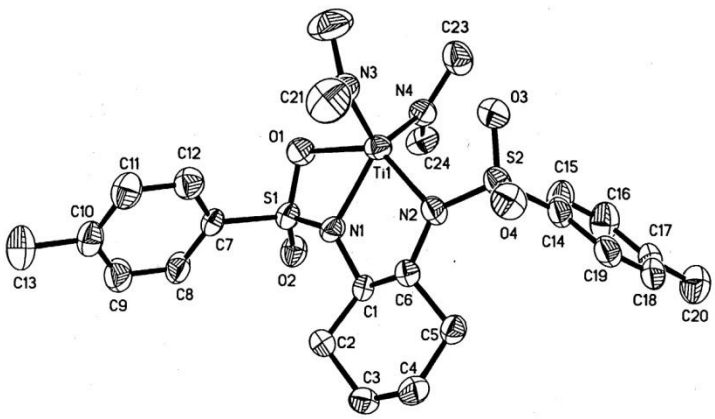


Abbildung 19: Kristallstruktur von *R,R*-**32**. Aufgrund der unsymmetrischen Geometrie sollten die ^{1}H NMR Signale für die NMe_2-Gruppen und die *p*-Tolylreste unterschiedlich sein, was aber selbst bei −60 °C nicht beobachtet wurde.

Diese Beobachtungen lassen insgesamt vermuten, dass eher schwache koordinative Wechselwirkungen zwischen Titan und Sauerstoff im Komplex **43** herrschen und daher wahrscheinlich um die Ti–N-Bindung rotiert wird. Denkbar ist auch ein Konfigurationswechsel durch Rotation um die S–N-Bindung, was natürlich mit höherem Energieaufwand verbunden ist, da die beiden Phenylgruppen aneinander vorbei müssten (Abbildung 20).

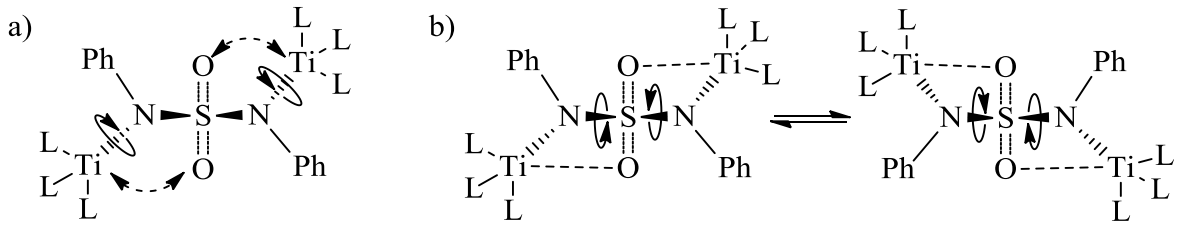


Abbildung 20: Zwei mögliche Szenarien welche die Symmetrie von Komplex **43** in Lösung erklären könnte (L = -NMe_2): a) Rotation um die Ti–N-Bindung => NMe_2-Gruppen im ^{1}H NMR nicht unterscheidbar; b) Rotation um die S–N-Bindung => Konfigurationswechsel.

Über die tatsächlichen Vorgänge in Lösung kann hier nur spekuliert werden. Für eine endgültige Klärung müssten weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Besonders interessant wäre die Untersuchung eines möglichen Konfigurationswechsels und bei einer Bestätigung, unter welchen Bedingungen dieser stattfindet. So wäre denkbar mit solchen dinuklearen Sulfamid-Titankomplexen einen axial chiralen molekularen Schalter zu realisieren. Durch gezielte Anregung könnte dann eine gewünschte Konfiguration eingestellt werden, um beispielsweise eine gesteuerte enantioselektive Katalyse durchzuführen.[78]

Zur Überprüfung der Stabilität von **43** wurden verschiedene NMR-Experimente durchgeführt. Diese Experimente zeigten, dass Komplex **43** unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluss in C_6D_6 mindestens 24 Tage bei RT, 3 Tage bei 60 °C und 2 Tage bei 120 °C stabil ist. Es wurde also keine bzw. eine kaum nachweisbare Zersetzung beobachtet. Andere Ergebnisse wurden in $CDCl_3$ beobachtet. In diesem Lösungsmittel verfärbt sich die ursprünglich gelb-orangene Lösung von **43** bereits über Nacht bei RT Rot. Im ^{1}H NMR-Spektrum war nach 24 h nur noch wenig von Komplex **43** vorhanden. Nach 72 h war dieser komplett verschwunden und drei neue Hauptsignale waren entstanden. Ein Signal bei 3.3 ppm weist die gleiche chemische Verschiebung wie Komplex **42** auf. Die beiden anderen Signale stehen im Verhältnis von 3:1 zueinander und konnten bisher nicht zugeordnet werden (Abbildung 21). Die Bildung von $Ti(NMe_2)_4$ (s, δ = 3.11 ppm), das zusammen mit **42** aufgrund einer Disproportionierungsreaktion gebildet werden könnte, wurde nicht beobachtet. Auch Dimethylamin (s_{br}, δ = 2.20 ppm) wurde im Spektrum nicht nachgewiesen [Abbildung 21, b)].

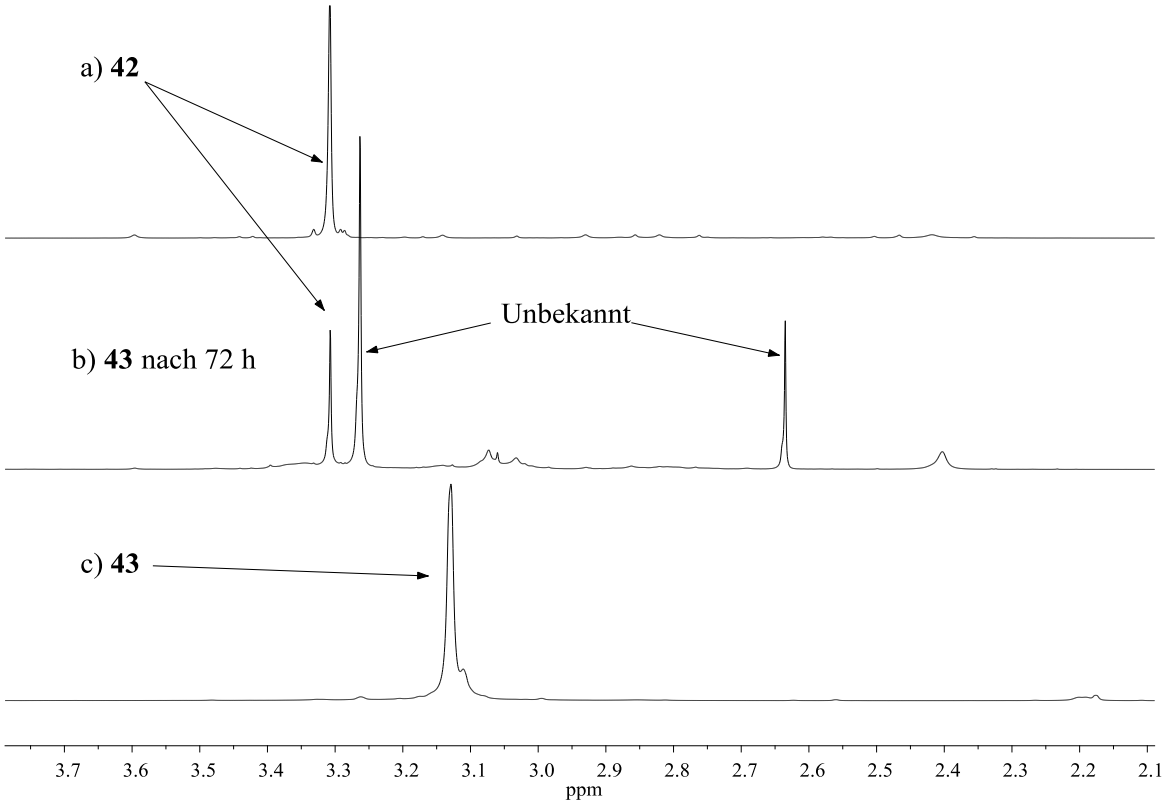


Abbildung 21: Vergleich der ^{1}H NMR-Spektren von **42** und **43** (RT, 500 MHz, $CDCl_3$). a) Metallkomplex **42**. b) Metallkomplex **42** nach 72 h bei RT. c) Metallkomplex **43**. Die Spektren wurden auf TMS (0 ppm) als internen Standard genormt.

Die rasche Zersetzung von Komplex **43** in $CDCl_3$ ist möglicherweise auf die Acidität des Lösungsmittels zurückzuführen. Entsprechende Reaktionen von Titanocenkomplexen mit deuteriertem Chloroform wurden bereits früher beobachtet.[79] Dabei wurde am Titan ein Ligand durch ein Cl-Atom ausgetauscht. Was im Detail in $CDCl_3$ passiert, muss in weiteren Versuchen geklärt werden. Es scheint jedoch wahrscheinlich, dass sich zumindest der in $CDCl_3$ stabile Komplex **42** gebildet hat.

Ein weiteres Indiz für die Bildung von **42** konnte bei der längeren Lagerung der hell-gelben Kristalle von **43** beobachtet werden. Bei ersten Kristallisationsversuchen wurden verschiedene Lösungsmittel getestet und es gelang schließlich, Kristalle von **43** durch Abdampfen eines Gemisches aus Toluol und Dichlormethan zu kristallisieren. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdekantiert. Die feuchten Kristalle in einem Schlenkrohr (mit Schliffstopfen) wurden nach der ersten Entnahme eines Einkristalls für die Röntgenstrukturanalyse für ca. zwei Wochen bei RT gelagert. Danach wurden neben den ursprünglich gelben Plättchen von **43** gelbe und rote Stäbchen beobachtet. Vergleicht man Form und Aussehen der roten Kristalle, die sich in dem Schlenkrohr gebildet hatten mit denen von **42**, so besteht eine auffallende Ähnlichkeit (Abbildung 22).

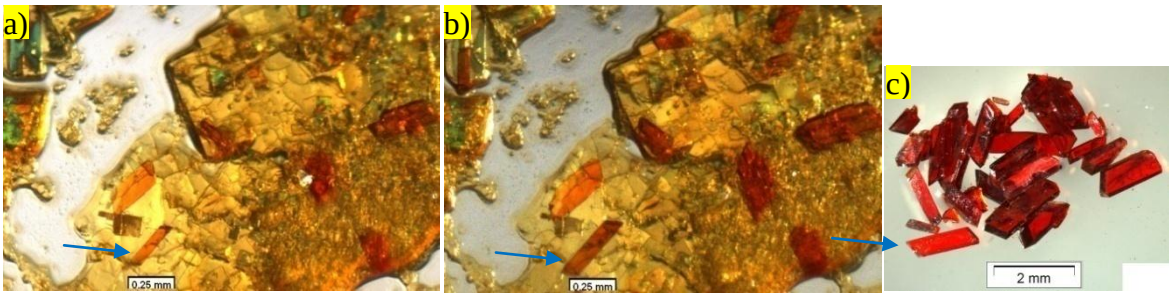
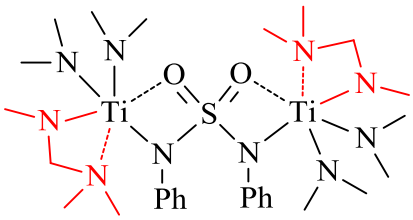


Abbildung 22: Aufnahmen der im Schlenkrohr befindlichen Kristalle von **43** (gelb-orange). a) Erste Aufnahme nach ca. zwei Wochen Lagerung bei RT. b) Aufnahme nach weiteren zwei Wochen. Die roten Kristalle sind deutlich gewachsen. c) Aufnahme der Kristalle von **42**.

Des Weiteren fällt auf, dass die roten Kristalle mit der Zeit (nach zwei weiteren Wochen) größer werden. Dies spricht ebenfalls für eine Disproportionierung oder Umwandlung in den stabileren Komplex **42**, der von den chlorierten Lösungsmitteln (vgl. NMR-Versuche) scheinbar begünstigt wird. Später wurde ausschließlich aus *n*-Hexan/Toluol kristallisiert. Dabei bildeten sich auch nach längerer Lagerung keine roten Kristalle. Der endgültige Beweis, dass es sich bei den Kristallen um Komplex **42** handelte, konnte allerdings weder per Röntgenstrukturanalyse noch per NMR-Spektroskopie erbracht werden, da die Kristalle nicht sauber isoliert werden konnten.

Wie zuvor erwähnt, wurden neben den roten Stäbchen auch hell-gelbe Stäbchen beobachtet (in Abbildung 22 nicht zu erkennen), die sich ebenfalls erst nach längerer Lagerung bildeten. Erfreulicherweise waren diese für eine Einkristallstrukturanalyse tauglich und konnten vermessen werden (Abbildung 23).



55

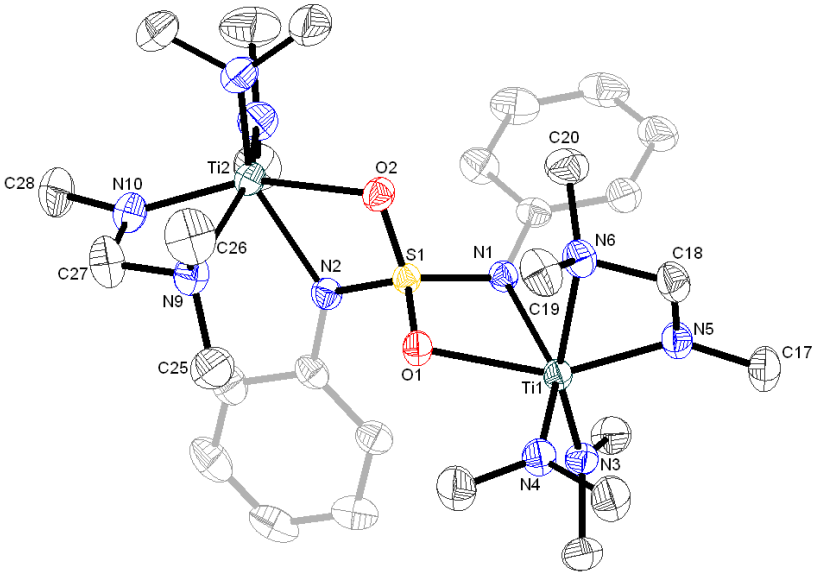


Abbildung 23: Oben: Strukturformel von **55**. Unten: ORTEP-Darstellung von **55** in der **a*S*** Form (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:Ti1–N3 = 1.9319(14), Ti1–N4 = 1.9194(13), Ti1–N5 = 1.9242(13), Ti1–N6 = 2.3779(14), Ti1–N1 = 2.2284(12), Ti1–O1 = 2.1897(10), N5–C17 = 1.450(2), N5–C18 = 1.433(2), N6–C18 = 1.477(2), O1–S1–N1 = 98.30(6), N1–S1–N2 = 121.38(7), N1–Ti1–O1 = 63.16(4).

Die gefundene Struktur ähnelt der von **43** mit dem Unterschied, dass zusätzlich eine -NMe_2 Einheit pro Titan eingebaut wurde. Diese (Aminomethyl)amid-Einheit ist über N5 (bzw. N10) amidisch am Titan gebunden, während N6 (bzw. N9) koordinativ Elektronendichte zum Metall schiebt. Geometrisch ergibt sich daraus die Konsequenz, dass das Titan verzerrt oktaedrisch von sechs koordinierenden Einheiten umgeben ist. Die Bindungslängen sind im Vergleich zu **43** nur leicht abweichend, mit Ausnahme der Ti–O und Ti–$NRSO_2$ Bindungen (Tabelle 15).

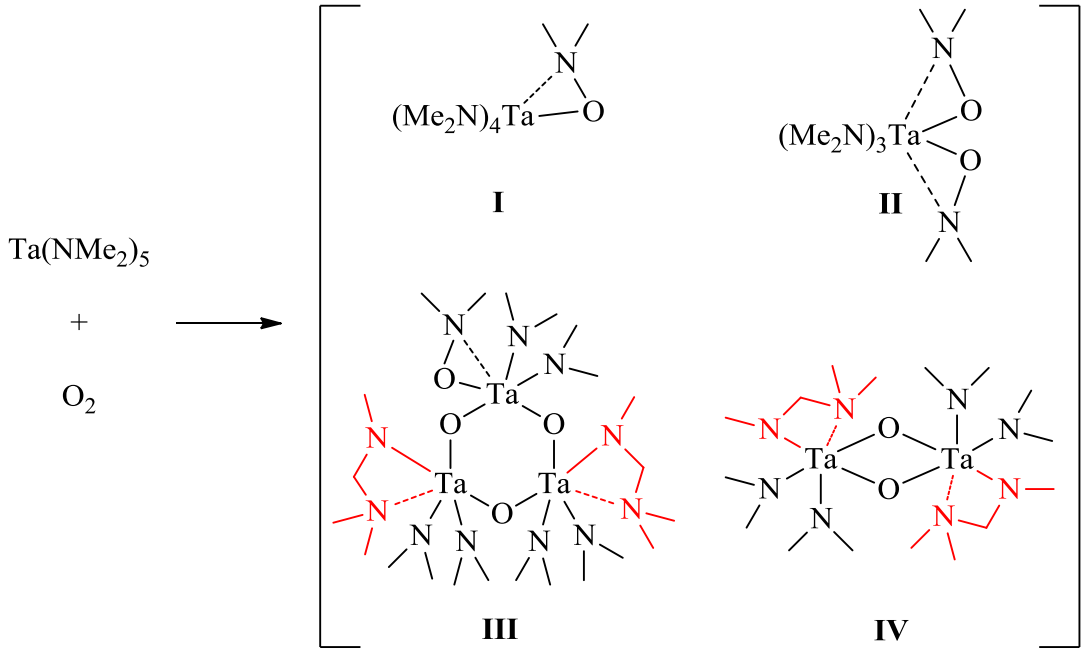
Tabelle 15 : Vergleich von Ti–N und Ti–O Bindungslängen und S–N–S Bindungswinkel der Sulfamid-Liganden in den Komplexen **42**, **43** und **55** (ausgewählte Bindungslängen).

Komplex	Ti–NRSO$_2$ [Å]	Ti–O [Å]	N–S–N [°]
42	2.0598(9)	2.4166(8)	113.61(5)
43	2.1119(10)	2.2342(9)	115.77(5)
55	2.2284(12)	2.1897(10)	121.38(7)

Auffällig ist, dass die Bindungen vom Titan zum sulfamidischen Stickstoff von **42** über **43** nach **55** länger und die S–N–S Bindungswinkel größer werden, gleichzeitig wird die entsprechende Ti–O Bindung kürzer. Je geringer der Ti–O Abstand ist, desto stabiler sollte die Bindung sein. Führt man also andere Reste am Stickstoff ein, so könnte ein Metallkomplex gebildet werden, dessen Konfiguration in Lösung stabil bleibt. Um das zu überprüfen, müssten weitere Metallkomplexe mit unterschiedlichen elektronenziehenden und -schiebenden Resten synthetisiert werden.

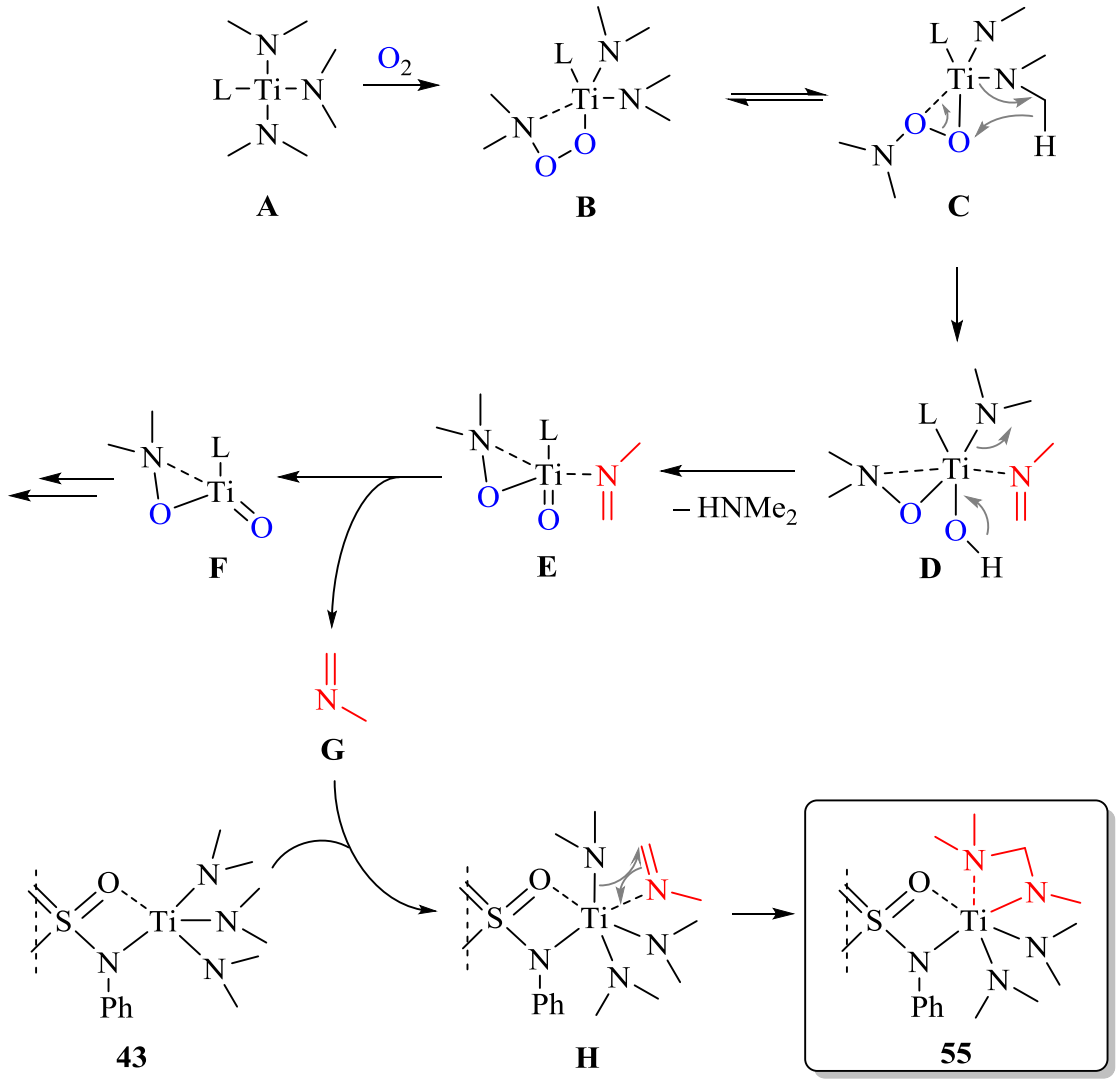
Interessanter ist jedoch die Frage, wie die Bildung des chelatisierenden (Aminomethyl)amid-Liganden zustande kommt. Oberflächlich betrachtet sieht es so aus, als ob Dimetylamin über eine C–H-Aktivierung und formaler Wasserstoff Abspaltung an ein weiteres Molekül Dimethylamin addiert. Genauer betrachtet ist das allerdings ein Szenario, das nur schwer erklärt werden kann. Wahrscheinlicher ist, dass in den Kolben gelangter Sauerstoff (das Schlenkrohr wurde ja für die erste Kristallentnahme geöffnet) für die Bildung des ungewöhnlichen Chelatliganden verantwortlich ist.

Ende 2007 wurde von den Arbeitsgruppen Lin, Wu und Xue Versuche durchgeführt, bei denen $Ta(NMe_2)_5$ gezielt mit Sauerstoff zur Reaktion gebracht wurde.[80] Ein Teil der Produkte, die nach der Reaktion charakterisiert wurden (u.a. auch per Röntgenstrukturanalyse) tragen ebenfalls den (Aminomethyl)amid-Chelatliganden am Metallzentrum (Schema 40). Ein solcher Ligand wurde vorher noch nicht beobachtet und eine Literaturrecherche ergab keine ähnlichen Beispiele für Titan.



Schema 40: Produkte, die nach der Umsetzung von $Ta(NMe_2)_5$ mit Sauerstoff von Xue *et al.* isoliert und charakterisiert werden konnten. Komplex **III** und **IV** weisen den (Aminomethyl)amid-Chelatligand auf.

Die Arbeitsgruppen führten mechanistische Studien durch, um die Bildung der Produkte **I**–**IV** (Schema 40) zu erklären. Die Studien legten nahe, dass ein Dimethylamid-Ligand zu einem Imin oxidiert wird, welches dann von einer anderen Dimethylamid-Einheit nukleophil angegriffen wird. In Analogie zu diesen Ergebnissen könnte man den Verlauf der Reaktion von Sauerstoff mit $Ta(NMe_2)_5$ auch auf $Ti(NMe_2)_4$ bzw. Komplex **43** übertragen (Schema 41).



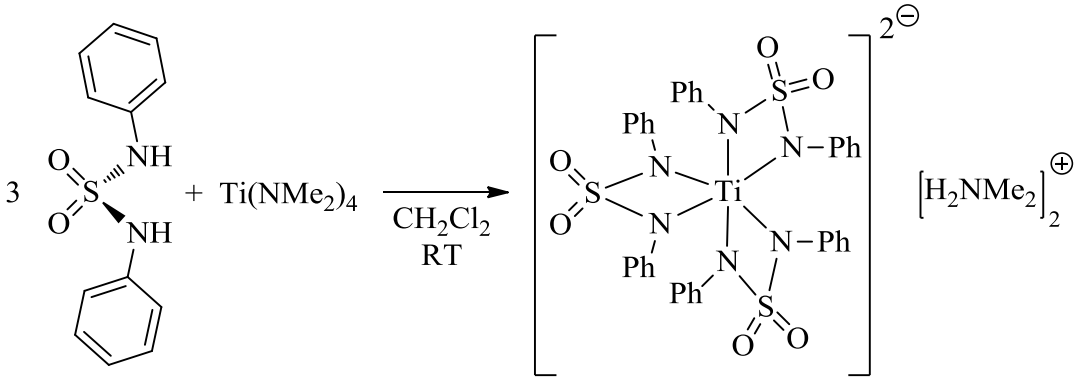
Schema 41: Möglichkeit zur Bildung von **55** über die Oxidation eines Dimethylamid-Liganden und dessen Einbau in Komplex **43** (L = NMe_2 oder Sulfamid-Ligand).

Im ersten Schritt insertiert der Sauerstoff in die Ti–N Bindung von **A** und der Titan-Peroxid-Komplex **B** wird gebildet. Die anschließende Isomerisierung führt zu **C**, gefolgt von einer Hydridübertragung von einer *N*-Methylgruppe auf das O-Atom (**D**) und der Bildung der Titan-Oxo Species **E**. Anschließend kann der Imin-Ligand **G** abgespalten und auf **43** übertragen werden. Durch Kupplung von **G** an ein Dimethylamid-Ligand (**H**) wird schließlich Komplex **55** gebildet.

Was gegen diese Annahme spricht, ist eine ebenfalls von Xue *et al.* durchgeführte Studie zur Reaktivität verschiedener $M(NMe_2)_4$ Komplexe mit Sauerstoff. Die Zr- und Hf-Amidkomplexe reagierten schon bei RT mit O_2 und bildeten dreikernige über Sauerstoff verbrückte Metallkomplexe. Erstaunlicherweise war $Ti(NMe_2)_4$ bei RT und 1 atm O_2 in *n*-Hexan inert.[81] Die Bildung von Komplex **55** passierte zwar ebenfalls bei RT, aber es ist

nicht ausgeschlossen, dass **43** mit Sauerstoff reagieren könnte. Außerdem befand sich im Schlenkrohr noch etwas Dichlormethan vom Umkristallisieren, was schließlich auch die Bildung von **42** begünstigte. Endgültig geklärt werden kann der Sachverhalt nur durch weitere Studien.

Zum Schluss dieses Kapitels soll noch einmal die Vielseitigkeit des Sulfamid-Liganden demonstriert werden. NMR-Versuche mit einem Überschuss an Ligand **38** zu $Ti(NMe_2)_4$ (2:1) zeigten bereits, dass die NMe_2-Gruppen vom Titan vollständig verschwunden waren. Für eine gezielte Synthese eines Metallkomplexes mit diesem stöchiometrischen Verhältnis wurde analog zu den vorherigen Synthesen zunächst $Ti(NMe_2)_4$ in Toluol vorgelegt und dann bei RT der Ligand als Feststoff zugegeben. Es entstand eine dunkel-rote Lösung, aus der nach kurzer Zeit ein braun-roter Feststoff ausfiel, der abfiltriert wurde. Der Feststoff löste sich nur in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Ethanol, DMSO und sogar in Wasser, ohne dass eine Zersetzung des vermeintlich gebildeten Metallkomplexes registriert wurde. Erst nach Erhitzen entfärbte sich die dunkel-rote Lösung und ein weißer Niederschlag bildete sich. Die Kristallisation des Komplexes war daher auf diesem Weg nicht möglich. Deshalb wurde zu einer stark verdünnten Lösung aus trockenem Dichlormethan und $Ti(NMe_2)_4$ der Ligand zugegeben und so lange bei RT gerührt, bis der Ligand gelöst war (nach ca. 5–10 min). Danach wurde das Reaktionsgefäß verschlossen und erschütterungsfrei gelagert. Am nächsten Tag waren dunkel-rote Plättchen ausgefallen, die nur bedingt für eine Röntgenstrukturanalyse tauglich waren, da diese zu dünn waren. Dennoch wurden durch eine Messung der Kristalle Daten erhalten, die zumindest einen Strukturvorschlag erlauben. Dieser weist auf einen dianionischen Titankomplex mit drei *N*-chelatisierenden Sulfamid-Liganden hin (Schema 42).



Schema 42: Synthese von **56**.

Durch NMR-Untersuchungen der Kristalle in DMSO-d_6 konnte die Bildung von Komplex **56** jedoch nicht eindeutig bestätigt werden. Da die ursprüngliche Stöchiometrie der Edukte (2:1 Ligand/Präkatalysator) nicht mit jener im kristallisierten Metallkomplex übereinstimmte, waren möglicherweise unterschiedliche Titankomplexe ausgefallen. Dennoch konnte mit diesem Versuch gezeigt werden, dass das Potential der Sulfamid-Ligand mit seinen Möglichkeiten zur Ausbildung neuer Titankomplexe noch längst nicht ausgeschöpft ist. In weiteren Forschungsprojekten könnte der Sulfamid-Ligand mit einer Base deprotoniert werden und so als *N*,*N*-Chelatligand für $Ti(NMe_2)_4$ dienen (Abbildung 24). Nach bisherigem Wissen sind solche anionischen Titankomplexe nicht auf ihre katalytische Aktivität untersucht worden.

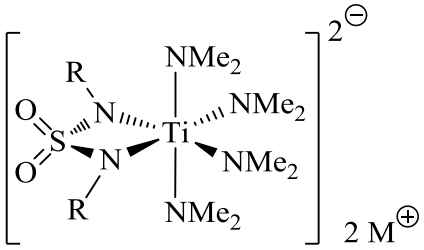


Abbildung 24: Vorschlag für einen anionischen Titankomplex mit einem chelatisierenden Sulfamid-Ligand.

3.3.2 Unsymmetrische Sulfamid-Liganden

Parallel zu den zuvor besprochenen symmetrischen Sulfamid-Liganden wurde ein weiteres Projekt mit unsymmetrischen Liganden verfolgt. Dazu wurden zwei Varianten, also ein chiraler und ein unterschiedlich substituierter Sulfonamid-Ligand hergestellt, um deren Verhalten in Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen auch hinsichtlich enantioselektiver Synthesen von neuen Aminen zu untersuchen.

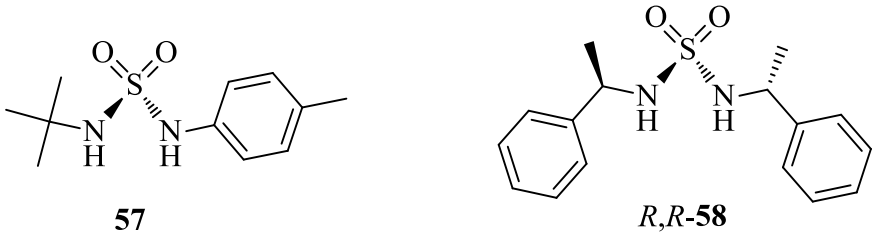
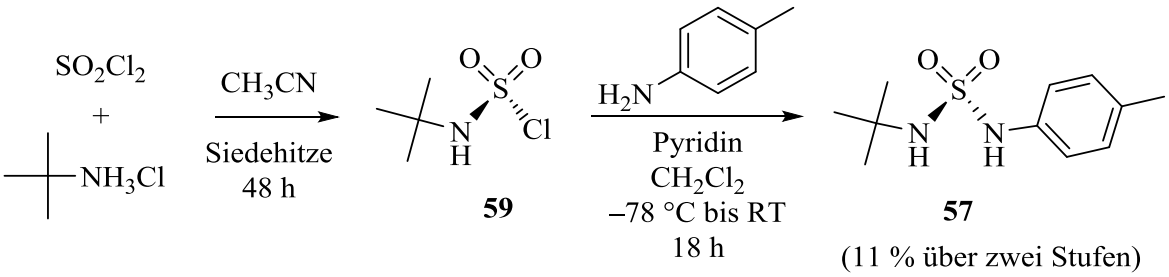


Abbildung 25: Syntheseziele der unsymmetrischen Sulfamid-Liganden. Zum einen ein Alkyl- und Aryl-substituiertes Sulfamid (**57**) und zum anderen ein chirales Sulfamid (*R*,*R*-**58**).

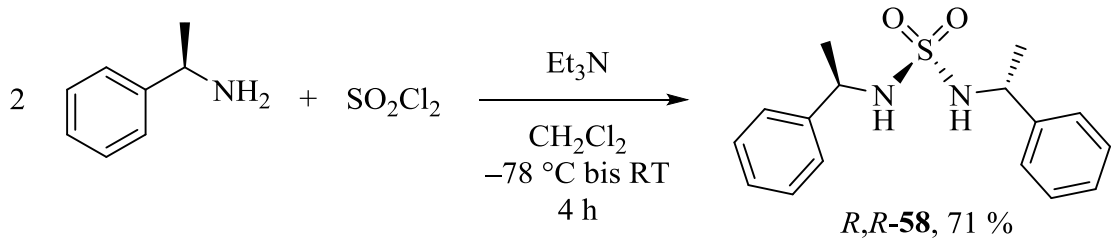
Die erfolgreiche Synthese von **57** verlief nach einer von Matier *et al*. bekannten mehrstufigen Methode.[72] Es wurde *tert*-Butylamin-Hydrochlorid, das mit *tert*-Butylamin aus einer etherischen HCl-Lösung gefällt wurde, zusammen mit Sulfurylchlorid 48 h in Acetonitril unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach der Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Diethylether gewaschen und das entstandene Chlorsulfamid **59** ohne Aufreinigung als weißer Feststoff weiterverarbeitet. Im zweiten Schritt wurde – ähnlich der Synthese der symmetrischen Sulfamid-Liganden – das Chlorsulfamid **59** in Dichlormethan gelöst und bei tiefer Temperatur zu *p*-Toluidin gegeben. Das gewünschte Produkt **57** wurde so ohne weitere Optimierung mit einer Ausbeute von 11 % über zwei Stufen erhalten (Schema 43).



Schema 43: Synthese von **57**.

Versuche bei denen schrittweise die jeweiligen Amine zum Sulfurylchorid gegeben wurden, lieferten indes nicht das gewünschte Produkt.

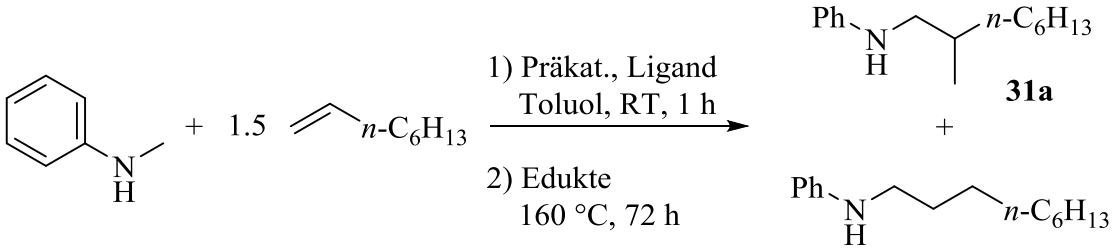
Die Synthese des chiralen Liganden *R,R*-**58** verlief nach einer literaturbekannten Vorschrift von Hawkins und Sharpless.[69] Diese Syntheseroute wurde zunächst mit dem racemischen Phenylethylamin nachvollzogen. Erst dann wurde das enantiomerenreine (*R*)-1-Phenylethylamin eingesetzt. Hierbei wurde das Amin zusammen mit Triethylamin unter Schutzgasatmosphäre in Dichlormethan vorgelegt und auf −78 °C abgekühlt. Dann wurde das Sulfurylchlorid gelöst in Dichlormethan zugetropft. Nach 30 min Rühren wurde das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt. Die entsprechende Aufarbeitung ergab das Zielprodukt *R,R*-**58** in 71 % Ausbeute (Schema 44). Der aus racemischen 1-Phenylethylamin erhaltene Ligand **58** wurde analog mit 86 % Ausbeute erhalten.



Schema 44: Synthese von *R,R*-**58**.

Mit den Liganden wurden nun erste Versuche zur Hydroaminoalkylierung durchgeführt. Dieses Projekt wurde in etwa zeitgleich mit den in Kapitel 3.3.1.2 durchgeführten Versuchen bearbeitet. Die dort gewonnene Erkenntnis, dass ein 2:1-Verhältnis von $M(NMe_2)_4$ zum Liganden einen positiven Einfluss auf die spätere katalytische Aktivität hat, floss daher hier mit ein. Versuche in *n*-Hexan konnten allerdings nicht mehr durchgeführt werden. Als Testsubstrate dienten erneut 1-Octen und *N*-Methylanilin. Der Katalysator wurde *in situ* generiert und die Reaktion für 72 h bei 160 °C durchgeführt. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16 : Ligandenscreening mit $Ti(NMe_2)_4$ und $Zr(NMe_2)_4$ als Präkatalysatoren.



Nr.	Präkat.	Mol-% Präkat.	Ligand	Mol-% Ligand	Ausbeute [%][a]	Verhältnis a:b[b]
1	$Ti(NMe_2)_4$	5	--	--	14	90:10
2		5	**57**	2.5	9	97:3
3		5	**58**	2.5	14	97:3
4		20	**58**	10	18	97:3
5		20	*R,R*-**58**	10	28[c]	97:3
6	$Zr(NMe_2)_4$	5	--	--	--	--
7		5	**57**	2.5	< 2	98:2
8		5	**58**	2.5	< 2	99:1
9		20	**58**	10	33	98:2
10		20	*R,R*-**58**	10	43	97:3

[a] Reaktionsbedingungen: 1) $M(NMe_2)_4$, Ligand, Toluol (1 mL), RT, 1 h. 2) *N*-Methylanilin (1.0 mmol), 1-Octen (1.5 mmol), 160 °C, 72 h. Die Ausbeute bezieht sich auf isoliertes Produktgemisch (**a**+**b**). [b] Das Verhältnis **a**:**b** wurde mittels Gaschromatographie vor der säulenchromatographischen Aufreinigung bestimmt. [c] Ein unter gleichen Bedingungen durchgeführter Versuch mit **38** [$O_2S(NHPh)_2$] als Ligand lieferte eine Ausbeute von 72 % (**a**:**b** = 96:4).

Zunächst ist festzustellen, dass die unsymmetrischen Sulfamid-Liganden in Kombination mit dem $Ti(NMe_2)_4$-Präkatalysator keine entscheidende Verbesserung der Ausbeute im Vergleich zu den symmetrischen Sulfamid-Liganden und dem Präkatalyssator alleine lieferte (Tabelle 16, Nr. 1 bis 5).

Hinsichtlich einer enantioselektiven Hydroaminoalkylierung wurden anschließend höhere Präkatalysatorladungen zunächst zusammen mit **58** verwendet, um gute Ausbeuten für eine *ee*-Wert-Analyse zu erhalten. Dabei zeigte sich im Falle von $Zr(NMe_2)_4$ als Präkatalysator eine deutliche Ausbeutensteigerung (Tabelle 16, Nr. 8, 9 und 10). An dieser Stelle muss nochmal erwähnt werden, dass Zirconium als katalytisch aktives Metallzentrum bisher bei einer intermolekularen Hydroaminoalkylierung nicht in Erscheinung getreten ist. Die Steigerung der Ausbeute wurde entgegen der Erwartung mit Titan nicht erreicht (vgl. Versuche Nr. 3 und 4). Dies kann mit der Bildung katalytisch inaktiven oligomeren Ti-

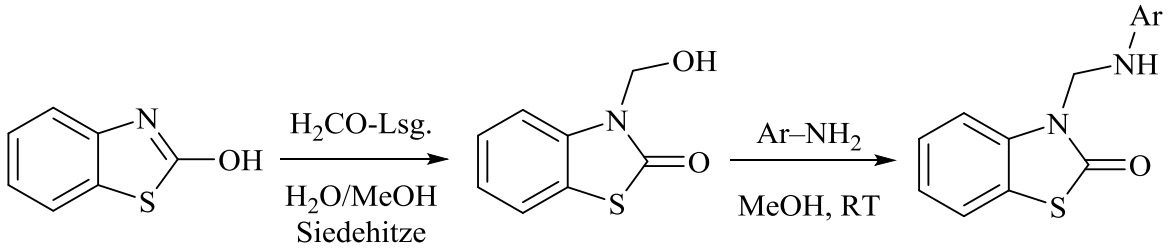
Spezies erklärt werden, die sich bei höheren Katalysatorladungen bilden können.[32] Bei Verwendung des enantiomerenreinen Sulfamid-Ligand *R*,*R*-**58** konnte erneut eine Erhöhung der Ausbeute sowohl mit Titan als auch mit Zirconium erreicht werden (vgl. Versuche Nr. 4, 5 und 9, 10). Die erzielten Mengen des Produkts **31a** waren damit ausreichend für eine *ee*-Wert-Analyse. Die Bestimmung wurde gaschromatographisch mittels einer chiralen Kapillarsäule (LIPODEX®-E von MACHERY-NAGEL) versucht, scheiterte aber letztlich an einer passenden Methode und aus Zeitgründen. Aus gleichen Gründen konnte weder mittels NMR-Spektroskopie noch Röntgenstrukturanalyse eine verlässliche Aussage über die Struktur der reaktiven Katalysatorspezies getroffen werden. Die Klärung obliegt der zukünftigen Forschung auf diesem Gebiet.

3.4 Weitere Synthesen und Versuche zum Titelthema

In diesem Kapitel sollen alle weiteren Projekte kurz dargestellt werden, die aus Mangel an Ergebnissen wieder eingestellt wurden.

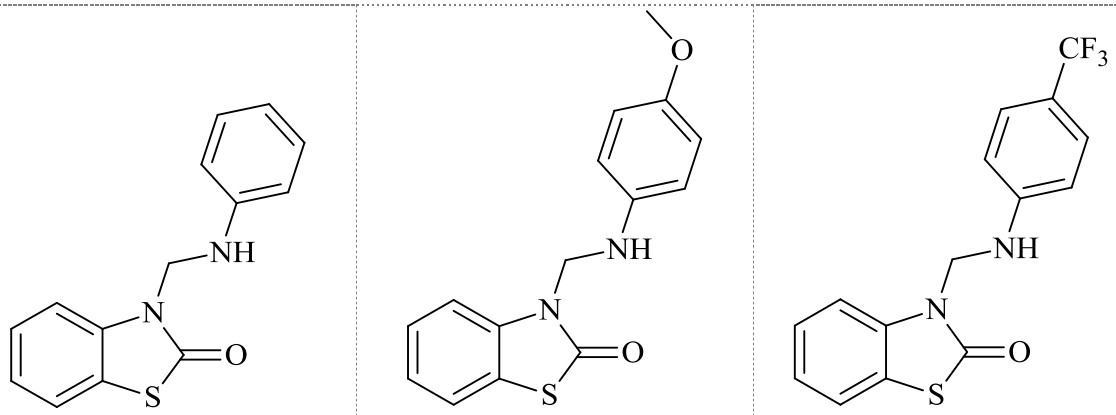
3.4.1 Benzothiazolon-Liganden

Die Synthese der Benzothiazolon-Liganden gelang ausgehend von 2-Hydroxybenzothiazol (**60**) und Formalin-Lösung über das Hydroxymethylbenzothiazolon **61** gefolgt von der Umsetzung mit einem Anilin-Derivat zu den entsprechenden Liganden **62, 63** und **64** (Schema 45).[82]



60 **61**, 85 % **62**, **63** und **64**

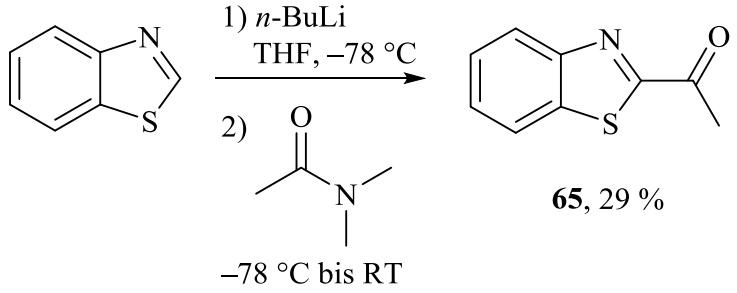
Produkte:



62, 65 % **63**, 77 % **64**, 15 %

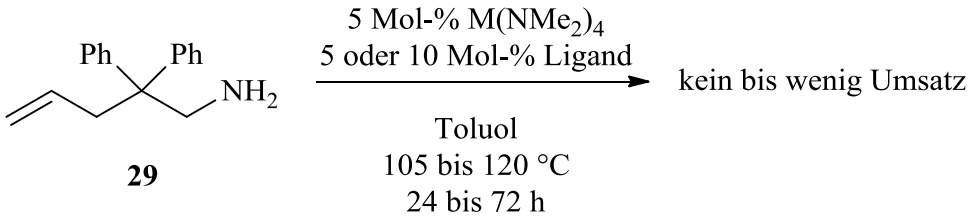
Schema 45: Synthese der Benzothiazolon Liganden **62**, **63** und **64.**

Zudem wurde das Acetyl-Benzothiazol **65** aus Benzothiazol hergestellt, das ebenfalls als Ligand dienen sollte (Schema 46).[83]



Schema 46: Synthese von 2-Acetylbenzothiazol (**65**).

Die vier synthetisierten Liganden sowie 2-Methylbenzothiazol (**66**, vgl. Schema 54, S. 92) wurden zusammen mit $M(NMe_2)_4$ (M = Ti, Zr) in einer Standard-Hydroaminierungsreaktion eingesetzt, bei denen die neue Katalysator-Species *in situ* generiert wurde.

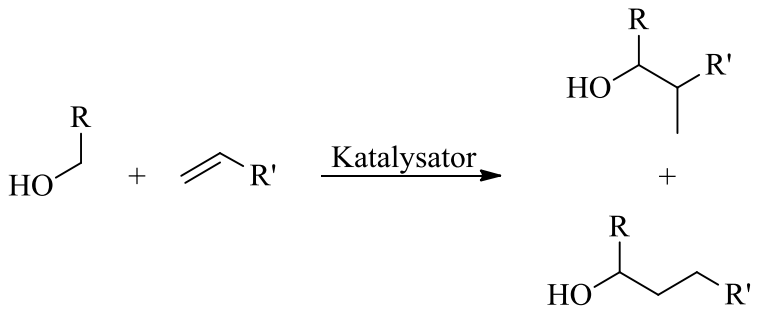


Schema 47: Hydroaminierung von **29** mit $M(NMe_2)_4$ als Präkatalysatoren (M = Ti, Zr) und **62** bis **66** als Liganden bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten. Die Präkatalysatoren alleine zeigten bereits bei 105 °C und 2 h Reaktionszeit deutlich bessere Resultate (Umsatz > 95 %).

Die Zugabe der Liganden brachte keine Verbesserung im Vergleich zu den jeweiligen Präkatalysatoren ohne Liganden. Im Gegenteil, es konnte kein bzw. nur wenig Umsatz beobachtet werden. Diese Ergebnisse waren Anlass dazu, sich neuen Projekten zu widmen.

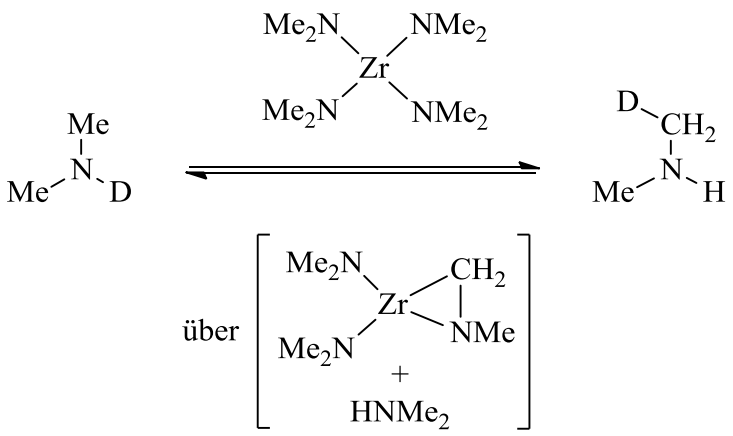
3.4.2 Versuche zur α-C–H-Aktivierung von Alkoholen

Diesem Kapitel lag die Fragestellung zugrunde, ob ein primärer Alkohol über eine α-C–H-Aktivierung an ein Alken addiert werden kann. Dies entspricht einer Übergangsmetall-katalysierten Reaktion analog zu einer Hydroaminoalkylierung bei der Alkohole statt *N*-Methylamine eingesetzt werden (Schema 48). Als Katalysatoren sollten zunächst dabei Komplexe der frühen Übergangsmetalle eingesetzt werden, die auch bei der HAA zum Einsatz kommen.



Schema 48: Katalytische Addition von Alkoholen an Olefine über C–H-Aktivierung.

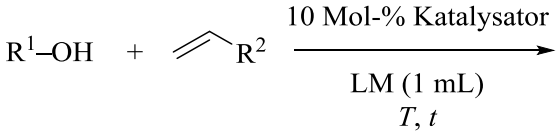
Ähnliche Reaktionen mit $FeCl_3$ als Katalysator wurden zum Beispiel von der Arbeitsgruppe um Tu erfolgreich durchgeführt. Jedoch verlief die Reaktion über einen radikalischen Mechanismus.[84] Die Übertragung auf eine Gruppe 4- bzw. Gruppe 5-katalysierte Reaktion schien aufgrund der ersten mechanistischen Studien zur HAA von Nugent *et al*. möglich. Diese Arbeitsgruppe untersuchte 1983 die C–H-Aktivierung an verschiedenen Amid- und Alkoxy-Übergangsmetallkomplexen [u.a. $M(NMe_2)_4$ bzw. $M(OEt)_4$; M = Ti, Zr]. Aufgrund von H–D-Austauschexperimenten (Schema 49) postulierten sie ein Azametallacyclopropan als Schlüsselintermediat bei der HAA, das bis heute Bestand hat.[26]



Schema 49: Einbau von Deuterium in die *α*-Methylgruppe von Dimethylamin über C–H-Aktivierung (M = Ti, Zr). Bei der Verwendung von $Zr(NMe_2)_4$ wurde nach 14 h bei 160 °C ein Einbau von 37 % D beobachtet.

Im Gegensatz dazu wurde bei Experimenten mit $Zr(OEt)_4$ in $DO–CH_2CH_3$ ein Deuteriumeinbau ausschließlich in die β-Methylgruppe des Ethanols ($HO–CH_2CH_2D$) beobachtet. Dieser Einbau zeigt, dass bei Alkoholen offenbar eine C–H-Aktivierung stattfindet und somit eine HAA-analoge Addition an Alkene theoretisch durchführbar wäre. Entsprechende Versuche sind in Tabelle 17 und Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 17: Versuche zur intermolekularen C–H-Aktivierung an Alkoholen.



Nr.	R^1	Äquiv. (R^1–OH)	R^2	Katalysator	LM	*T* [°C]	*t* [h]	Produkt
1	Bn	1.2	Bn	$Ti(NMe_2)_4$	Toluol	160	96	-
2	Bn	1.2	Bn	$Zr(NMe_2)_4$	Toluol	160	72	-
3	Bn	1.2	Bn	Ind_2TiMe_2	Toluol	160	72	-
4	Bn	1.2	Bn	$Ti(NMe_2)_4$	Allylb.	160	66	-
5	Bn	1.2	Bn	$Ti(NMe_2)_4$	BnOH	160	66	-
6	Bn	1.2	Bn	TiF_4	Toluol	160	24	-[a]
7	Bn	1.2	Bn	$ZrCl_4$	Toluol	160	24	-[a]
8	Bn	1.2	Bn	$ZrCl_4$	Dioxan	160	18	-
9	Bn	1.2	Bn	$ZrCl_4$	Mesitylen	160	18	-[a]
10	Ph-$(CH_2)_3$-	1	Bn	$Ti(NMe_2)_4$	Toluol	160	72	-

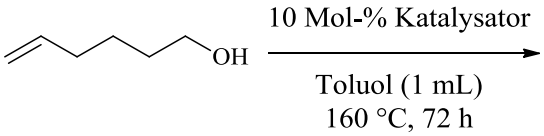
(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Fortsetzung Tabelle 17:

Nr.	R^1	Äquiv. (R^1–OH)	R^2	Katalysator	LM	*T* [°C]	*t* [h]	Prod.
11	Ph-$(CH_2)_3$-	1	Bn	$Zr(NMe_2)_4$	Toluol	160	72	-
12	Ph-$(CH_2)_3$-	1	Bn	$Ta(NMe_2)_5$	Toluol	160	72	-
13	Me	1.4	Bn	$Ti(NMe_2)_4$	Toluol	160	72	-
14	Me	1.4	Bn	$Zr(NMe_2)_4$	Toluol	160	72	-
15	Me	1.4	Bn	$Ta(NMe_2)_5$	Toluol	160	72	-
16	Me	1.4	Bn	Ind_2HfMe_2	Toluol	160	72	-
17	Me	1.4	Bn	Ind_2TiMe_2	Toluol	160	72	-
18	Me	1.4	Bn	$Ti(OEt)_4$	Toluol	160	72	-
19	Me	Überschuss	Bn	$ZrCl_4$	MeOH	80	24	-
20	Me	2	Bn	$ZrCl_4$	Diglyme	160	72	-
21	Me	2	Bn	TiF_4	Diglyme	160	72	-
22	Me	2	Bn	$ZrCl_4$	Dioxan	160	72	-
23	Me	2	Bn	$ZrCl_4$	Mesitylen	160	72	-
24	Me	Überschuss	Bn	$Ti(NMe_2)_4$	Toluol	240	72	-[b]
25	Et	4	Bn	$Ti(NMe_2)_4$	Toluol	200	72	-
26	Et	4	Bn	$Zr(NMe_2)_4$	Toluol	200	72	-
27	Et	4	Bn	$Ta(NMe_2)_5$	Toluol	200	72	-
28	Et	4	Bn	$Nb(NMe_2)_5$	Toluol	200	72	-
29	Me	2	*n*-C_6H_{13}	$ZrCl_4$	Diglyme	160	72	-
30	Me	2	*n*-C_6H_{13}	TiF_4	Diglyme	160	72	-
31	Me	4	*n*-C_6H_{13}	$Ti(NMe_2)_4$	Mesitylen	200	72	-
32	Me	4	*n*-C_6H_{13}	$Zr(NMe_2)_4$	Mesitylen	200	72	-
33	Me	4	*n*-C_6H_{13}	$Ta(NMe_2)_5$	Mesitylen	200	72	-
34	Me	4	*n*-C_6H_{13}	$Nb(NMe_2)_5$	Mesitylen	200	72	-

[a] Nebenreaktion mit dem Lösungsmittel beobachtet. [b] 1 mL MeOH, 3 mL Toluol, im Autoklaven.

Tabelle 18: Versuche zur intramolekularen C–H-Aktivierung an Alkoholen.

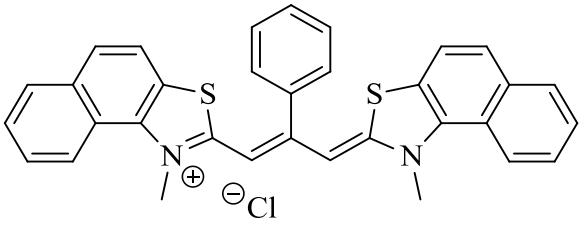


Nr.	Katalysator	Produkt
1	$Ti(NMe_2)_4$	-
2	$Zr(NMe_2)_4$	-
3	$Ta(NMe_2)_5$	-
4	Ind_2TiMe_2	-
5	Ind_2HfMe_2	-
6	$Ti(OEt)_4$	-
7	TiF_4	-
8	$ZrCl_4$	-

Keine der hier durchgeführten Reaktionen führte zum gewünschten Produkt. Dennoch bilden sie die Grundlage für zukünftige Projekte in diesem Bereich.

3.5 Synthese eines Cyanin-Farbstoffes

Dieses Kapitel behandelt die Auftragssynthese eines Cyanin-Farbstoffes (Abbildung 26) für den Arbeitskreis von Herrn Prof. C. Lienau am Institut für Physik der Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg.



67-Cl

Abbildung 26: Der von der Arbeitsgruppe Lienau benötigte Cyanin-Farbstoff.

Die Cyanine gehören zu den sogenannten Polymethin Farbstoffen, die aus mehreren aufeinanderfolgenden Methineinheiten (═CH—) aufgebaut sind. Polymethine sind demnach durch ein konjugiertes π-Elektronen-System charakterisiert, an dessen Enden sich jeweils eine auxochrome bzw. antiauxochrome Gruppe befindet. Die Cyanine besitzen am Ende der alternierenden Polymethinkette ein Stickstoff-Heterozyclus, von dem einer eine Iminiumgruppe aufweist (Abbildung 27). [85]

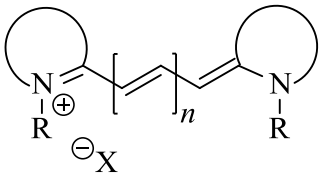
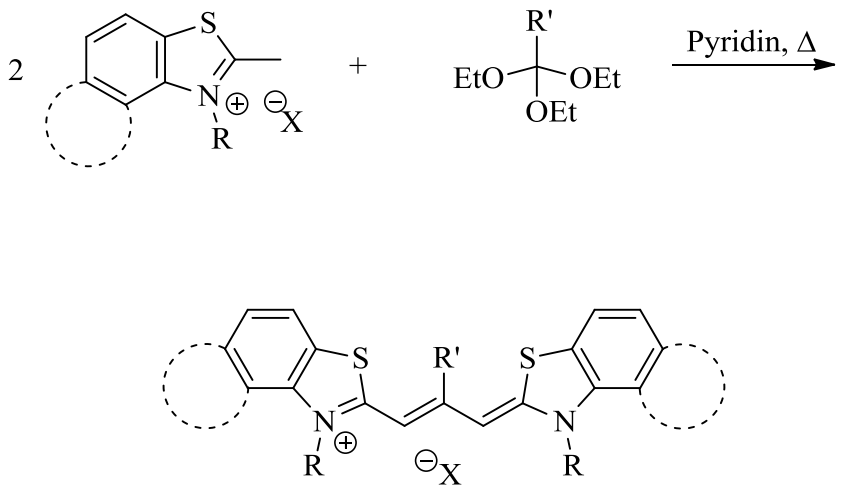


Abbildung 27: Allgemeine Struktur der Cyanin-Farbstoffe. Mit *n* = 0, 1, 2, ... R = Alkyl, X = Anion (z.B. Cl^-, TsO^-, usw.).

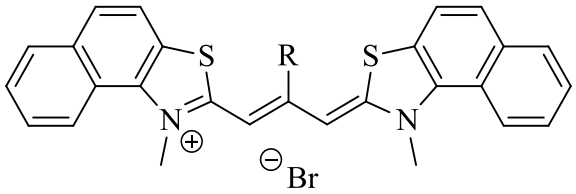
Diese Cyanin-Farbstoffe können sogenannte J-Aggregate[86] ausbilden. Vereinfacht ausgedrückt bilden die Farbstoffmoleküle mit steigender Konzentration in Lösung oder auf Oberflächen abgeschieden durch Selbstorganisation eine Art makromolekulares Netzwerk. Dies führt in Absorptionsspektren dazu, dass das Absorptionsmaximum zu größeren Wellenlängen verschoben wird (im Vergleich zu einer verdünnten Farbstofflösung => nicht organisierte Farbstoffmoleküle) bei gleichzeitiger Schmälerung der Absorptions-bande. Aufgrund dieser Eigenschaften spielen die Polymethin-Farbstoffe eine

entscheidende Rolle als Photosensibilisatoren in der Silberhalogenidphotographie. Dabei absorbiert der auf dem Silberhalogenid (AgX) aufgebrachte Farbstoff das sichtbare Licht in einem engen Spektralbereich und überträgt die Energie auf das Trägermaterial, das sich daraufhin zersetzt. Somit kann mit der richtigen Wahl der Farbstoff-Kombination der gesamte Spektralbereich des sichtbaren Lichts abgedeckt werden (dagegen kann AgX alleine nur Licht im UV- und blauem Spektralbereich absorbieren). Moderne Anwendungen der J-Aggregate finden sich zum Beispiel im Bereich der Nano-Optik, mit welcher sich auch die Arbeitsgruppe Lienau befasst.[87]

Der benötigte Cyanin-Farbstoff **67**-Cl wurde von der Arbeitsgruppe Lienau in geringen Mengen zu einem hohen Preis erworben. Eine Probe davon wurde uns zur Verfügung gestellt. Die Aufgabe bestand darin, den Farbstoff **67**-Cl zu synthetisieren und ihn in ausreichenden Mengen zur Verfügung zu stellen. Für die Synthese von symmetrischen Cyanin-Farbstoffen kam das von Walter König[85] entwickelte Orthoester-Verfahren in Frage. Bei dem Verfahren wird ein 2-Methyl-Thiazoliumsalz zusammen mit einem Orthoester in trockenem Pyridin kurz erhitzt. Dabei wird das Thiazoliumsalz durch die Base an der 2-Methylgruppe deprotoniert, woraufhin diese dann nucleophil am Orthoester angreift. Durch Abspaltung des entsprechenden Alkohols bildet sich der Farbstoff. Mithilfe dieser Methode synthetisierten bereits Brooker und White mehrere am zentralen C-Atom substituierte Benzothiazol- und Naphthothiazol-Cyanin Farbstoffe. Der hier gewünschte Farbstoff konnte so von Brooker und White ebenfalls mit einer Ausbeute von 3 % als Bromid hergestellt werden (Schema 50 und Abbildung 28).[88]



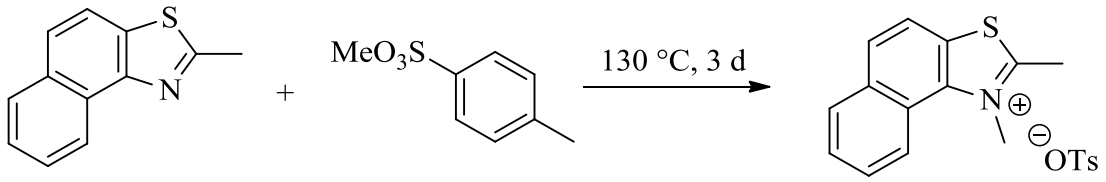
Schema 50: Allgemeines Schema zur Synthese von 2-Methyl-Benzo- und Naphthothiazol-Cyaninen über das Orthoester-Verfahren.



R=	Ausb. [%]
H	73
Me	19
Et	24
Ph	3

Abbildung 28: Beispiele für die von Brooker und White synthetisierten Cyanin-Farbstoffe auf Basis von 2-Methyl-β-naphthothiazol (R = Ph: **67**-Br).

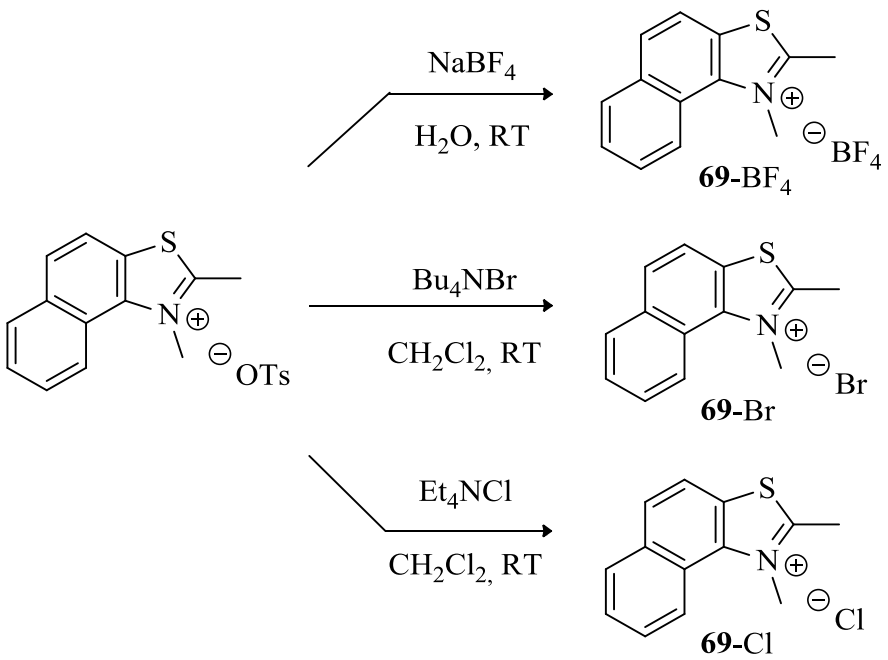
Für die Synthese musste zunächst das entsprechende Thiazoliumsalz aus 2-Methyl-β-naphthothiazol (**68**) und einem Methylierungsreagenz hergestellt werden. In Literaturvorschriften wurden dafür hauptsächlich Methyl-*p*-toluolsulfonat, Dimethylsulfat, Meerweinsalz und Methyliodid verwendet. Das gewünschte Gegenion kann dann durch einen Anionenaustausch eingefügt werden. Bei Vorarbeiten, die im Rahmen eines Forschungspraktikums durchgeführt wurden, erwies sich die Methylierung über Methyl-*p*-toluolsulfonat am effektivsten. Daher wurde auch hier das Naphthotiazolium-Tosylat **69**-OTs mit einem Überschuss an Methyl-*p*-toluolsulfonat hergestellt (Schema 51).



68 **69**-OTs, 99 %

Schema 51: Lösungsmittelfreie Synthese des Naphthothiazolium-Tosylat **69**-OTs.

Der Anionenaustausch zu drei weiteren Thiazoliumsalzen (**69**-BF_4, **69**-Br und **69**-Cl) wurde durch Rühren von **69**-OTs mit quaternären Ammoniumsalzen bzw. $NaBF_4$ erreicht (Schema 52).



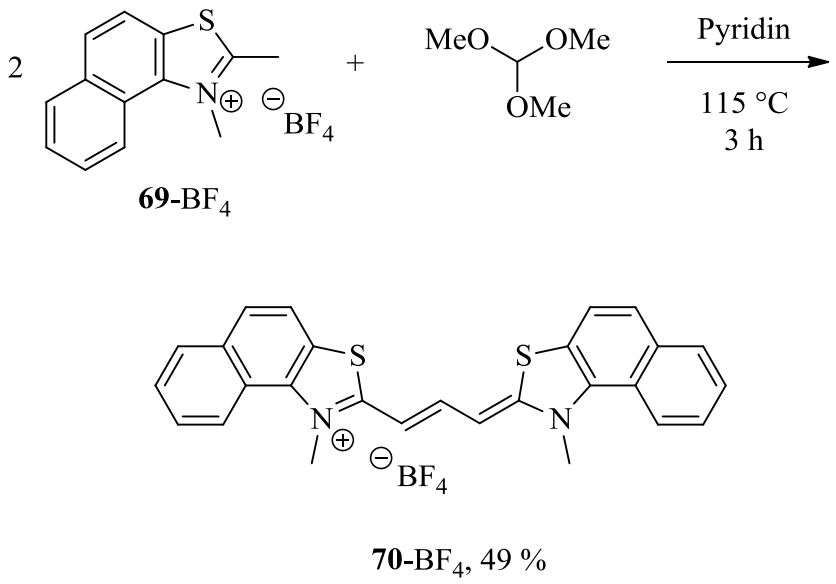
Schema 52: Anionenaustauschreaktionen zur Gewinnung weiterer Thiazoliumsalze.

Als Nächstes erfolgte die Kondensation der Thiazoliumsalze mit dem Orthoethylester der Benzoesäure, die den gewünschten Farbstoff **67**-Cl liefern sollte. Bei diesem Schritt zeigte sich allerdings, dass der hohe Preis dieses Farbstoffes durchaus gerechtfertigt ist.

In Anlehnung an Brooker und White wurden die Ausgangsmaterialien in Pyridin 15 min lang bei 115 °C erhitzt. Mit **69**-Cl bzw. **69**-Br und dem Orthobenzoesäuretriethylester als Reaktionskomponenten verlief die Synthese jedoch erfolglos. Der Misserfolg konnte bereits anhand der Farbe der Reaktionslösung erkannt werden: Anstatt einer blau-lila Farbe der gelösten authentischen Farbstoffprobe wies die Reaktionslösung eine rote Farbe auf. Bei der Reaktion von **69**-BF_4 und **69**-OTs mit dem Orthobenzoesäuretriethylester wurde die Reaktionslösung beim Aufheizen zwar tief blau, wechselte aber nach ein paar Minuten ins grünliche. Der gewünschte Farbstoff konnte daraus zunächst nicht isoliert werden. Ähnliche Probleme schienen Brooker und White bei der Synthese von **67**-Br gehabt zu haben, da bei ihnen auch nur 3 % des Farbstoffes isoliert werden konnten. Eine DC-Analyse der Reaktionslösung bestätigte, dass neben geringen Mengen des gewünschten Farbstoffs eine Vielzahl von undefinierten Nebenprodukten entstanden war. Die Grünfärbung der Reaktionslösung wurde offensichtlich durch gelbe Nebenprodukte hervorgerufen. Die daraufhin durchgeführten Versuche unter Variation von Reaktionszeit und -temperatur brachten ebenso wenig eine Erhöhung der Ausbeute wie Reaktionen mithilfe anderer Basen (Et_3N, KO-*tert*-Bu, KOH) und Lösungsmitteln (Dioxan, Methanol).

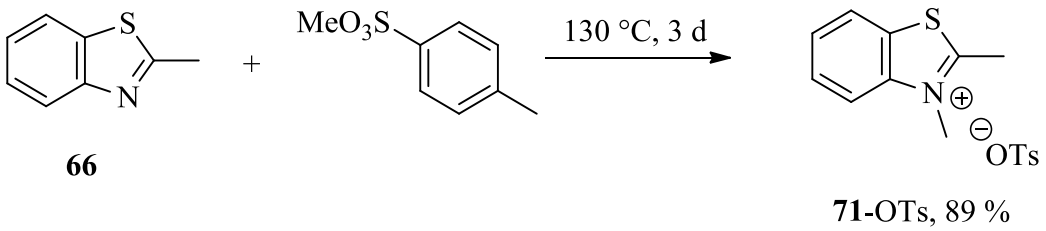
Um die Synthese der Cyanin-Farbstoffe besser zu studieren und auch um alternative Farbstoffe anbieten zu können, wurden neben dem Naphthothiazol **68** auch 2-Methylbenzothiazol bzw. deren Salze und der Orthoameisensäuretrimethylester als Reaktionskomponenten verwendet.

Zuerst wurde das Naphthothiazoliumsalz **69**-BF_4 mit dem Orthoester der Ameisensäure kondensiert. Die Ausgangsmaterialien wurden in trockenem Pyridin 3 h lang zum Sieden erhitz. Anschließend wurde eine konzentrierte $NaBF_4$-Lösung zugegeben, sodass der Farbstoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und mit Wasser und EtOAc gewaschen. Der Rückstand wurde dann in kaltem EtOH aufgenommen und nochmal filtriert. Auf diesem Weg konnte relativ problemlos der Farbstoff **70**-BF_4 mit einer Ausbeute von 49 % als Rückstand erhalten werden (Schema 53).

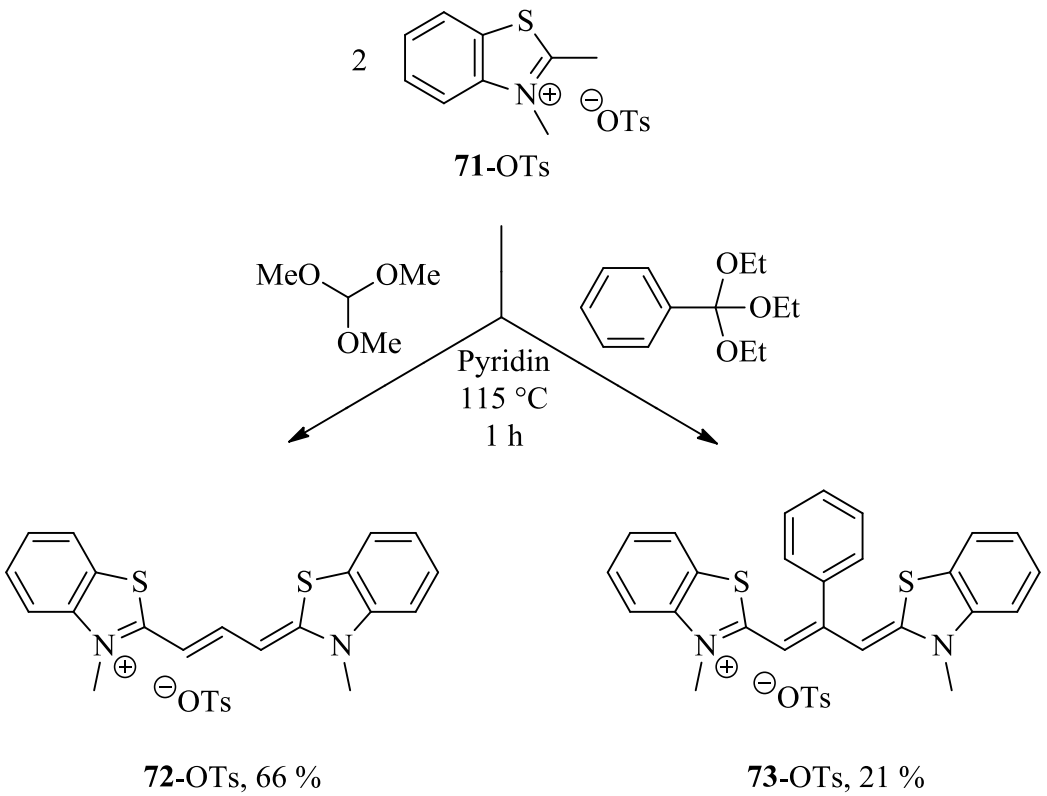


Schema 53: Synthese von Farbstoff **70**-BF_4.

Danach wurde das Benzothiazoliumsalz **71**-OTs hergestellt (Schema 54) und bei der Reaktion mit den Orthoestern der Ameisensäure bzw. der Benzoesäure eingesetzt (Schema 55).



Schema 54: Lösungsmittelfreie Synthese des Benzothiazolium-Tosylat **71**-OTs.



Schema 55: Synthese von zwei Benzothiazol-Cyanin Farbstoffen (**72**-OTs und **73**-OTs).

Auch hier konnten die gewünschten Farbstoffe gewonnen werden. Alle bisher hergestellten Farbstoffe und die Zielverbindung sind als ethanolische Lösung in Abbildung 29 zu sehen.

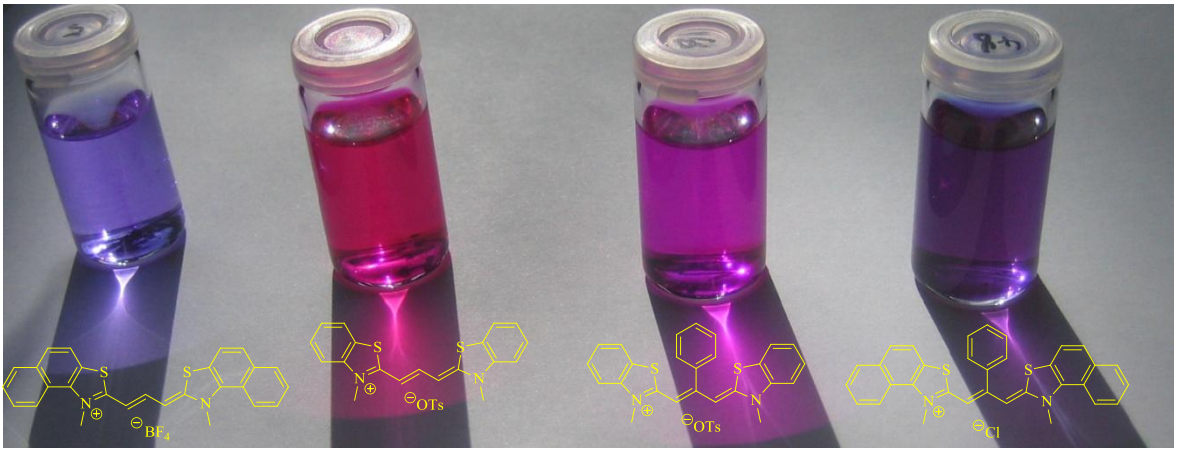


Abbildung 29: Von links nach rechts, **70**-BF_4, **72**-OTs und **73**-OTs, **67**-Cl.

Aus den bisher durchgeführten Versuchen wurde deutlich, dass der Benzoesäureorthoester ein wesentlich schlechteres Ausgangsmaterial darstellt als der Ameisensäureorthoester. Es zeigte sich aber auch, dass das Benzothiazolium-Salz ein besseres Substrat ist als das

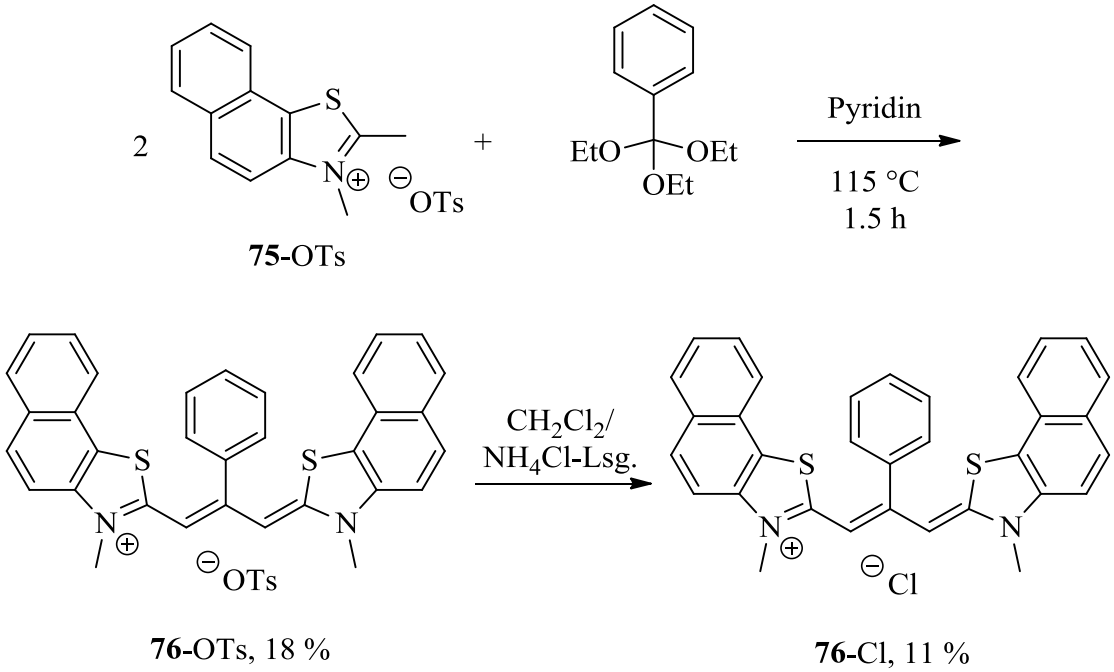
Naphthothiazolium-Salz. Dem eigentlichen Ziel – der Synthese von **67**-Cl – brachte diese Erkenntnis jedoch nicht näher.

Als Alternative zur Synthese von **67**-Cl kam die Idee, ein anderes Naphthothiazol zu verwenden, das zu einem sehr ähnlichen Farbstoff führt. Daher wurde statt des zum Stickstoff anellierten 2-Methyl-β-naphthothiazol das zum Schwefel anellierte Regioisomer 2-Methyl-α-naphthothiazol (**74**, Abbildung 30) als Ausgangsmaterial verwendet. Mit **74** als Startmaterial erhielten bereits Brooker und White eine wesentlich höhere Ausbeute des gewünschten Farbstoffes als mit 2-Methyl-β-naphthothiazol (**68**).

68 **74**

Abbildung 30: Gegenüberstellung von 2-Methyl-β-naphthothiazol (**68**, links) und 2-Methyl-α-naphthothiazol (**74**, rechts)

Das 2-Methyl-α-naphthothiazol (**74**) wurde als erstes mit Methyl-*p*-toluolsulfonat methyliert und dann als Tosylat mit dem Orthoethylester der Benzoesäure kondensiert (Schema 56).



75-OTs

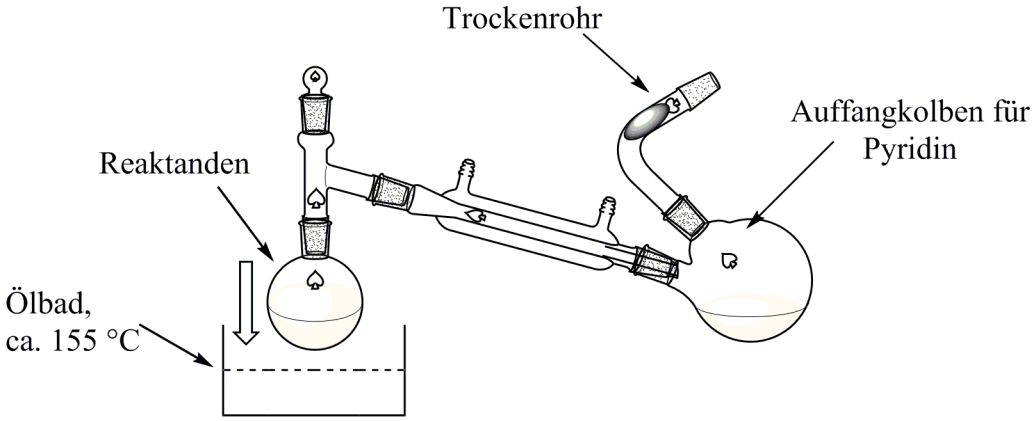
76-OTs, 18 % **76**-Cl, 11 %

Schema 56: Synthese der Cyanin-Farbstoffe **76**-OTs und **76**-Cl.

In der Tat gelang auch hier die Darstellung von **76**-OTs auf Anhieb mit einer Ausbeute von 18 %. Für den Anionenaustausch wurde **76**-OTs in ausreichend Dichlormethan gelöst und die Lösung mit einer gesättigten NH_4Cl-Lösung extrahiert.

Dieses sowie die anderen Ergebnisse zeigen, dass die gewählte Syntheseroute prinzipiell geeignet ist, um Cyanin-Farbstoffe einfach und in guten Ausbeuten herzustellen. Das Problem, das generell für Synthesen in der organischen Chemie gilt, ist die Tatsache, dass manche Ausgangsmaterialien besser geeignet sind als andere. Bei problematischen Ausgangsmaterialien muss also entweder eine andere Methode entwickelt werden oder die verwendete Methode muss so optimiert werden, dass zumindest etwas Produkt entsteht. Andere Methoden wurden zwar in Betracht gezogen und zum Teil getestet, aber die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über die Synthese und Eigenschaften der Cyanin-Farbstoffe brachten die nötigen Erfahrungen, um eine optimierte Synthese des Ziel-Farbstoffes über die Orthoester-Verfahren durchzuführen.

Die Beobachtungen der ersten Reaktionen in Pyridin legten nahe, dass sich **67**-OTs bereits nach kurzer Zeit bildet, aber dann die Nebenreaktionen überhand nehmen. Während die Ausbeute der Zielverbindung auch nach längerer Reaktionszeit gering bleibt, steigt die Anzahl an Nebenprodukten. Um diese so gering wie möglich zu halten, wurde eine maximale Reaktionszeit von 10 min festgelegt. Des Weiteren war es anscheinend vorteilhafter, viele kleine Ansätze durchzuführen als einen großen. Aufgrund dieser Überlegungen wurde eine Apparatur aufgebaut, mithilfe derer die Reaktion schnell und einfach durchgeführt werden konnte. Der Orthobenzoesäureethylester und **69**-OTs wurden zusammen mit Pyridin in einem Reaktionskolben vorgelegt, der mit einer Destillationsbrücke samt Auffangkolben und Trockenrohr versehen wurde. Anschließend wurde die Apparatur gesenkt und der Reaktionskolben in ein heißes Ölbad getaucht. Die Temperatur des Ölbades wurde so gewählt, dass das Pyridin innerhalb von 10 min abdestillierte (ca. 155 °C, siehe Schema 57).



Schema 57: Schematischer Aufbau der Apparatur für die Synthese von **67**-OTs**.**

Aufgrund der gesammelten Erfahrungen über die Löslichkeit der anderen Cyanin-Farbstoffe, wurde der Rückstand in 2-Propanol aufgeschlämmt und in ein 1:1 Gemisch aus 2-Propanol und Wasser gegeben und anschließend filtriert. Nach ca. zehn Ansätzen (im 0.25 mmol Maßstab) war ausreichend Rohmaterial zur Weiterverarbeitung vorhanden. Der hell-grüne Feststoff wurde dann in EtOAc gegeben und über Nacht bei RT gerührt. Danach wurde wieder abfiltriert und der Rückstand mit etwas heißem EtOAc gewaschen. Auf diese Weise konnte der Farbstoff **67**-OTs in zufriedenstellender Reinheit gewonnen werden. Für den Anionenaustausch wurde **67**-OTs in ausreichend Dichlormethan gelöst und die Lösung mit einer gesättigten NH_4Cl-Lösung extrahiert (**67**-Cl kann dabei bereits ausfallen). Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, nach Trennung der Phasen wurde das Lösungsmittel entfernt. Zur weiteren Reinigung wurde der Farbstoff in EtOAc suspendiert und 2 Vol-% 2-Propanol hinzugegeben. Nach längerem Rühren wurde wieder abfiltriert und mit etwas heißem EtOAc gewaschen. Mit dieser Prozedur konnte schließlich die Zielverbindung in einer Gesamtausbeute von 2 % (ca. 30 mg) erhalten werden.

Alle synthetisierten Farbstoffe wurden der Arbeitsgruppe Lienau zur Verfügung gestellt. Durch Messung der Absorptionsspektren der Farbstoff-Lösungen wurde deren Fähigkeit zur Ausbildung von J-Aggregaten überprüft. Die Absorptionskurven der J-Aggregat-bildenden Farbstoffe **67**-Cl, **67**-OTs und **76**-Cl sind in Abbildung 31 dargestellt. Die Kurve von dem hier hergestellten Farbstoff **67**-Cl zeigt eine kleine Schulter und ist daher nicht so schmal wie die Absorption des gekauften Farbstoffes. Gut zu erkennen ist auch der Unterschied der Absorptionsmaxima zwischen dem Monomer von **67**-Cl (also eine verdünnte Lösung) und einer konzentrierten Lösung.

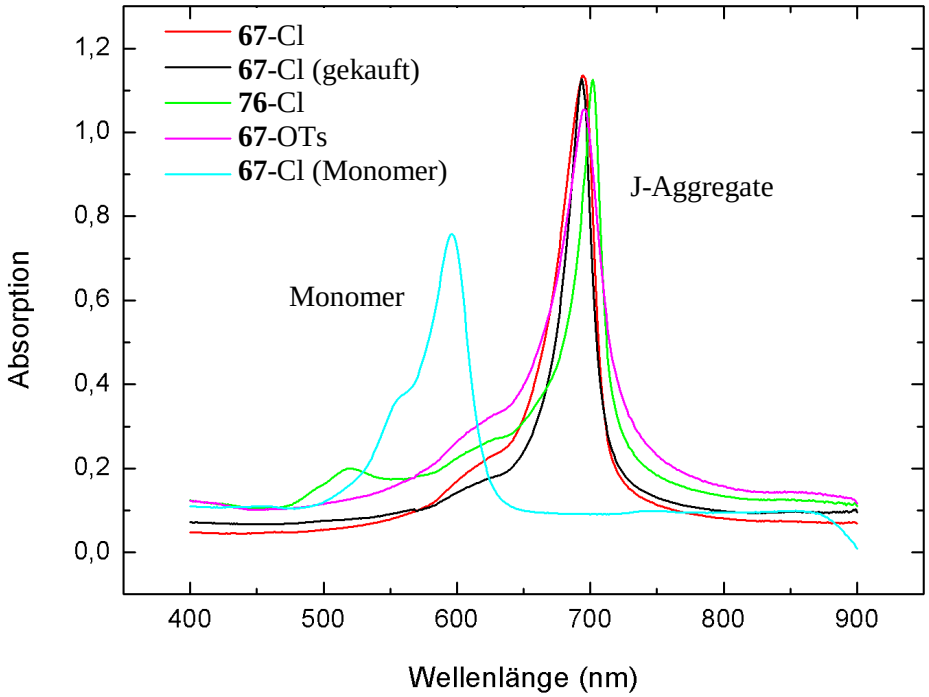


Abbildung 31: Absorptionsspektren der einzelnen Farbstoffe.

Interessant ist, dass der Farbstoff **76**-Cl ein ähnlich gutes Absorptionsspektrum mit einem leicht verschobenen Maximum aufweist. Allerdings ist noch die Absorption des Monomers zu erkennen.

Zusammengefasst konnte eine Methode erarbeitet werden, mit der der Farbstoff **67**-Cl nach Bedarf hergestellt werden kann. Zudem scheint der regioisomere Farbstoff **76**-Cl eine interessante Alternative zu sein, da dessen Herstellung präparativ weit weniger aufwendig ist.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden neue Methoden und Katalysatoren für Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen erarbeitet, die im Folgenden zusammengefasst werden.

Zunächst wurde eine Basen-katalysierte Hydroaminierung von Styrolderivaten mit primären und sekundären Arylaminen und Phenylhydrazin entwickelt. Als Produkte entstanden sowohl sekundäre als auch tertiäre β-Arylethylamine, die als pharmakologisch aktive Substanzen von Interesse sind. Es konnte gezeigt werden, dass die β-Arylethylamine mittels der preiswerten und einfach einsetzbaren Base Kaliumhydroxid unter milden Bedingungen (70 °C, 4 h) mit mäßig bis guten Ausbeuten synthetisiert werden können (17 Beispiele). Als ideales Lösungsmittel für diese Reaktion hatte sich trockenes DMSO erwiesen und die Produkte konnten abschließend durch einfache Extraktion erhalten werden. Um die Praktikabilität der Reaktion zu demonstrieren, wurde die Addition von *p*-Toluidin an Styrol unter Verwendung von 2 Mol-% KOH in handelsüblichem DMSO an einem Wasserabscheider durchgeführt. Ohne aufwendige Trocknung des Lösungsmittels konnten dadurch fast 10 g Produkt synthetisiert werden (vgl. Kapitel 3.1).

Für die Titan- und Zirconium-katalysierte Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung wurden 1,1'-Diaminoferrocen-Liganden hergestellt und getestet. Über eine aufwendige Syntheseroute gelang es, insgesamt vier solcher Liganden zu synthetisieren, wovon drei in der Literatur nicht bekannt waren. Zwei davon wurden mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Bei Reaktionstests unter Verwendung der Liganden erwiesen sich diese jedoch als ungeeignet. Aufgrund der aufwendigen Synthese der zum Teil oxidationsempfindlichen Liganden und des Misserfolgs bei den Reaktionstests wurden die Arbeiten an diesem Thema eingestellt. Dennoch konnten drei luftstabile 1,1'-Diaminoferrocen Liganden hergestellt werden, die potentiell für andere katalytische Prozesse eingesetzt werden könnten. Um diese Ligandenklasse für Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen einzusetzen, müssten weitere Derivate der Liganden hergestellt und getestet werden (vgl. Kapitel 3.2).

Eine einfach zu synthetisierende Ligandenklasse und deren Anwendung für oben genannte Reaktionen wird in Kapitel 3.3 beschrieben. Es stellte sich heraus, dass Sulfamide

hervorragende Liganden für die Herstellung von Titankomplexen darstellen. Zunächst wurden auf einfachem Weg mit Sulfurylchlorid und einem Aryl- oder Alkylamin insgesamt sechs symmetrische Sulfamid-Liganden hergestellt. Reaktionstests zeigten, dass besonders die Kombination aus Phenyl-substituiertem Sulfamid und $Ti(NMe_2)_4$ ein gutes katalytisches System für die Hydroaminoalkylierung und Hydroaminierung darstellt. Es zeigte sich, dass das Verhältnis des Liganden zum Präkatalysator einen entscheidenden Einfluss auf den sich bildenden Komplex hat. So ist ein 1:1-Komplex katalytisch inaktiv, ein 1:2-Komplex (Ligand/Präkatalysator) dagegen sehr aktiv. Die entsprechenden Metallkomplexe konnten gezielt hergestellt und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Beide enthalten zwei Titan-Zentren und sind die ersten Sulfamid-Metallkomplexe dieser Art überhaupt. Für den 1:2-Diphenylsulfamid-Titankomplex wurde die Hydroaminoalkylierung soweit optimiert, dass nach 48 h bei 120 °C in *n*-Hexan gute Ergebnisse erzielt wurden. Darüber hinaus ist der Katalysator auch bei der Hydroaminierung einsetzbar. Des Weiteren wurden zwei asymmetrische Sulfamid-Liganden mit dem Ziel hergestellt, eine selektive Hydroaminoalkylierung durchzuführen. Dabei zeigte sich ein α-Methylbenzyl-substituierter Sulfamidligand in Kombination mit $Zr(NMe_2)_4$ als besonders vielversprechend.

Die Liganden- bzw. Katalysatorklasse bietet noch viel Potential für weitere Studien, zumal diese Arbeit die bislang ersten Beispiele dafür beschreibt. Die einfache Synthese ermöglicht es, eine Vielzahl von Liganden mit Elektronen-schiebenden und -ziehenden Resten herzustellen und diese zum Beispiel bei der Ti-katalysierten Hydroaminoalkylierung zu testen. Dadurch kann ein Zusammenhang zwischen den elektronischen Eigenschaften dieser Liganden (der *p*Ka-Wert der Liganden kann dabei ein Anhaltspunkt sein) und der katalytischen Aktivität bei der Ti-katalysierten Hydroaminoalkylierung studiert werden. Des Weiteren ist mit enantiomerenreinen Sulfamid-Liganden eine enantioselektive Katalyse für die hier beschriebenen Reaktionstypen und auch für andere katalytische Prozesse naheliegend.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden Benzothiazolon-Liganden bei Hydroaminierungsreaktionen getestet und Versuche zu einer α-C–H-Aktivierung an Alkoholen durchgeführt, die aber zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis führten (vgl. Kapitel 3.4).
Eine zusätzliche Aufgabe bestand in der Auftragssynthese eines Cyanin-Farbstoffes welche nach einigen Schwierigkeiten erfolgreich durchgeführt werden konnte (vgl. Kapitel 3.5).

5 Experimental section

5.1 General remarks

Unless otherwise noted all procedures and reactions were performed under an inert atmosphere using standard Schlenk and glove-box techniques. All solid chemicals (purity > 97 %) were purchased from commercial sources and were dried in an exsiccator. Volatile chemicals were distilled via a Vigreux column at ambient pressure; less-volatile chemicals were distilled at reduced pressure and subsequently dried over molecular sieves. Dry solvents were purchased from Acros Organics (99% + grade, < 50 ppm water over molecular sieves) or dried under an inert atmosphere of argon according to literature procedures: tetrahydrofurane (THF), diethyl ether, *n*-hexane, benzene-d_6 and toluene-d_8 were distilled from sodium, DMSO and chloroform-d_3 were distilled from CaH_2. For standard laboratory purposes, dichlormethane, light petroleum ether (PE, b.p.: 40–60 °C) and ethyl acetate (EtOAc) were destilled prior to use. Hydoaminoalkylation and hydroamination reactions were performed in Schlenk tubes (Duran glassware, 100 mL, Ø 30 mm) equipped with Teflon stopcocks and magnetic stirring bars. Unless otherwise noted, yields refer to isolated yields of pure compounds. The ratio of regioisomers was determined by gas chromatography prior to purification by flash chromatography. All products were characterized by ^{1}H NMR and ^{13}C NMR, additional characterization data were obtained by mass spectrometry (MS) and infrared (IR) spectroscopy.

For thin layer chromatography (TLC), Polygram® SIL G/UV254 plates were used. The substances were detected with UV light and/or TLC stains (iodine, cerium sulfate, vanillin, *p*-Anisaldehyde). For flash chromatography mixtures of light petroleum ether (PE, b.p.: 40–60 °C) and EtOAc were used as mobil phase and silica gel 60 (230–400 mesh, particle size 0.040–0.063 mm) was used as stationary phase. NMR spectra were recorded on the following spectrometers: Bruker Avance DPX 300, Bruker Avance DRX 500, Bruker Avance III, 500 MHz. All ^{1}H NMR spectroscopic data are reported in ppm relative to the signal for TMS at δ = 0.00 ppm (in $CDCl_3$) or the residual solvent signal ($CDCl_3$: 7.26 ppm; C_6D_6: 7.16 ppm; DMSO-d_6: 2.50 ppm). All ^{13}C NMR spectroscopic data are reported in ppm relative to the residual solvent signal ($CDCl_3$: 77.0 ppm; C_6D_6: 128.06 ppm; DMSO-d_6: 39.52 ppm). The following acronyms were used to describe the multiplicity: s =

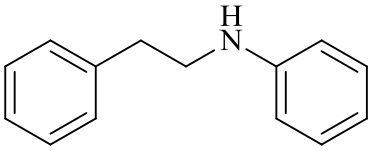
singlet, s_{br} = broad singlet, d = doublet, dd = doublet of doublet, t = triplet, tt = triplet of triplet, q = quartet, quin = quintet, m = multiplet. Infrared spectra were recorded on a Bruker Tensor 27 spectrometer using an attenuated total reflection (ATR) method or on a Bruker Vector 22. Mass spectra 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 or CI with isobutane as ionization gas). GC/MS analyses were performed on a Thermo Finnigan Focus gas chromatograph equipped with a DSQ mass detector. GC analyses were performed on a Shimadzu GC-2010Plus gas chromatograph equipped with a flame ionization detector. Elemental Analysis was performed on a HEKAtech EuroEA Elemental Analyser. Crystal structures were measured on a Bruker KAPPA APEX-II CCD.

5.2 Syntheses of chapter 3.1 (KOH-catalyzed hydroamination)

General procedure A for the addition of aryl amines to styrenes: An oven-dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred to a nitrogen-filled glove box and charged with the amine or hydrazine, the styrene, dry dimethyl sulfoxide (1.0 mL) and potassium hydroxide. The tube was sealed and the resulting mixture was heated to 70 °C for 4 h or 24 h. After the tube had been cooled down to room temperature the reaction mixture was poured in an aqueous sodium hydroxide solution (1 M, 10 mL) and extracted with dichloromethane (3 × 10 mL).The combined organic layers were dried ($MgSO_4$) and concentrated under vacuum in the presence of Celite. The product was isolated by flash chromatography.

General procedure B for the addition of aryl amines to styrenes: An oven-dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred to a nitrogen-filled glove box and charged with the amine, the styrene, dry dimethyl sulfoxide (1.0 mL) and potassium *tert*-butoxide. The tube was sealed and the resulting mixture was heated to 60 °C for 6 h. After the tube had been cooled down to room temperature the reaction mixture was poured in an aqueous sodium hydroxide solution (1 M, 10 mL) and extracted with dichloromethane (3 × 10 mL). The combined organic layers were dried ($MgSO_4$) and concentrated under vacuum in the presence of Celite. The product was isolated by flash chromatography.

***N*-Phenethylaniline (1a):**[46]



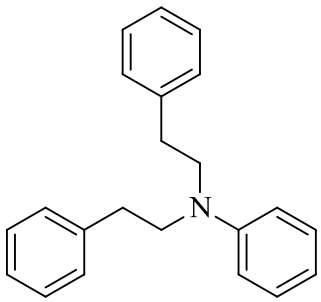
1a

$C_{14}H_{15}N$
M = 197.28 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to synthesize **1a** from aniline (298 mg, 3.2 mmol), styrene (208 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **1a** (301 mg, 1.5 mmol, 76 %) was obtained as a light yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.89 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 3.38 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 3.65 (s, 1 H, N-H), 6.57 – 6.61 (m, 2 H), 6.67 – 6.72 (m, 1 H), 7.13 – 7.24 (m, 5 H), 7.27 – 7.32 (m, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 35.6 (CH_2), 45.1 (CH_2), 113.1 (CH), 117.6 (CH), 126.5 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 139.4 (C), 148.1 (C) ppm. **IR** (neat): $\tilde{\nu}$ = 3407, 3052, 3024, 2929, 2858, 1603, 1504, 1320, 1262, 1180, 1114, 748, 694 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 197 (14) $[M]^+$, 106 (100), 77 (9). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{14}H_{15}N$) 197.1204; found 197.1200.

***N*,*N*-Diphenethylaniline (1b):**[89]



1b

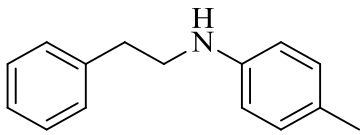
$C_{22}H_{23}N$
M = 301.42 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to obtain **1b** as a side product from aniline (298 mg, 3.2 mmol), styrene (208 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide

(6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **1b** (25 mg, 0.08 mmol, 4 %) was obtained as a light yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.78 – 2.86 (m, 4 H), 3.43 – 3.51 (m, 4 H), 6.71 (t, J = 7.2 Hz, 1 H), 6.78 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.14 – 7.35 (m, 12 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 33.6 (CH_2), 53.2 (CH_2), 111.8 (CH), 115.9 (CH), 126.2 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 129.4 (CH), 139.6 (C), 147.3 (C) ppm. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 301 (6) $[M]^+$, 210 (100), 105 (65), 77 (7). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{22}H_{23}N$) 301.1830; found 301.1839.

4-Methyl-*N*-phenethylaniline (2a):[58]



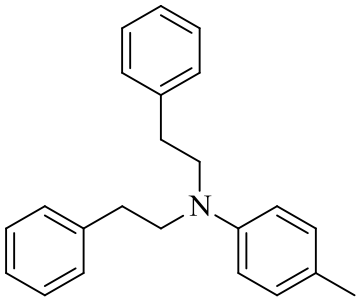
2a

$C_{15}H_{17}N$
M = 211.30 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to synthesize **2a** from *p*-toluidine (343 mg, 3.2 mmol), styrene (208 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **2a** (359 mg, 1.7 mmol, 85 %) was obtained as a light yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.22 (s, 3 H), 2.86 (t, J = 7.1 Hz, 2 H), 3.33 (t, J = 7.1 Hz, 2 H), 3.46 (s, 1 H, N-H), 6.51 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 6.97 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 7.16 – 7.23 (m, 3 H), 7.26 – 7.31 (m, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.3 (CH_3), 35.4 (CH_2), 45.3 (CH_2), 113.1 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (C), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 129.7 (CH), 139.3 (C), 145.7 (C) ppm. **IR** (neat): $\tilde{\nu}$ = 3404, 3025, 2918, 2861, 1615, 1519, 1318, 1259, 1182, 1080, 1031, 808, 699 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 211 (12) $[M]^+$, 120 (100), 91 (30), 77 (6), 65 (10). **HRMS**: calcd. ($C_{15}H_{17}N$) 211.1361; found 211.1365.

4-Methyl-*N*,*N*-diphenethylaniline (2b):[90]



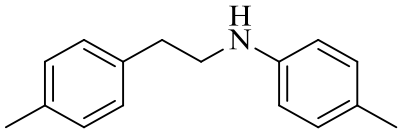
2b

$C_{23}H_{25}N$
M = 315.45 g/mol

Analogue to general procedure **A**, **2b** was obtained after 18 h at room temperature from *p*-toluidine (214 mg, 2.0 mmol), styrene (208 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (2 mg, 0.04 mmol, 2 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **2b** (144 mg, 0.46 mmol, 23 %) was obtained as a light yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.32 (s, 3 H), 2.80 – 2.89 (m, 4 H), 3.44 – 3.53 (m, 4 H), 6.76 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.13 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.19 – 7.26 (m, 6 H), 7.30 – 7.35 (m, 4 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.2 (CH_3), 33.7 (CH_2), 53.4 (CH_2), 112.5 (CH), 125.3 (C), 126.2 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 130.0 (CH), 139.9 (C), 145.3 (C) ppm. **IR** (neat): $\tilde{\nu}$ = 3084, 3062, 3026, 2920, 1830, 1618, 1519, 1453, 1358, 1273, 1184, 1030, 1004, 800, 747, 699 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 315 (6) $[M]^+$, 224 (100), 105 (45), 91 (5). **HRMS**: calcd. ($C_{23}H_{25}N$) 315.1987; found 315.1979.

4-Methyl-*N*-(4-methylphenethyl)aniline (3a):[91]



3a

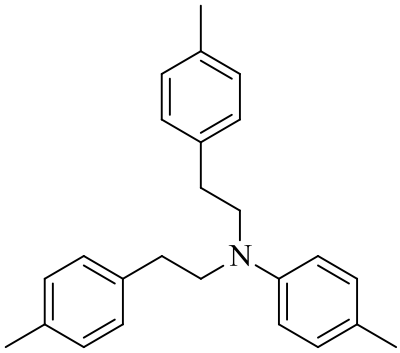
$C_{16}H_{19}N$
M = 225.33 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to synthesize **3a** from *p*-toluidine (343 mg, 3.2 mmol), 4-methylstyrene (236 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg,

0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 40:1), product **3a** (325 mg, 1.4 mmol, 72 %) was obtained as a beige solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.30 (s, 3 H), 2.38 (s, 3 H), 2.91 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 3.40 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 3.57 (s_{br}, 1 H, N-H), 6.56 – 6.61 (m, 2 H), 7.02 – 7.06 (m, 2 H), 7.14 – 7.19 (m, 4 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.3 (CH_3), 20.9 (CH_3), 35.1 (CH_2), 45.5 (CH_2), 113.2 (CH), 126.5 (C), 128.6 (CH), 129.2 (CH), 129.7 (CH), 135.8 (C), 136.3 (C), 145.8 (C) ppm. **IR** (neat): $\tilde{\nu}$ = 3376, 3019, 2920, 2858, 2831, 1613, 1520, 1480, 1317, 1243, 1126, 808 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 225 (14) $[M]^+$, 120 (100), 91 (7). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{16}H_{19}N$) 225.1517; found 225.1511.

4-Methyl-*N*,*N*-bis(4-methylphenethyl)aniline (3b):



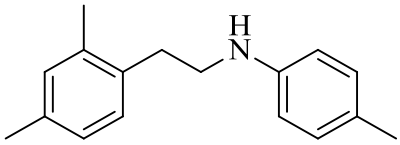
3b

$C_{25}H_{29}N$
M = 343.50 g/mol

General procedure **B** was used to obtain **3b** as a side product from *p*-toluidine (236 mg, 2.2 mmol), 4-methylstyrene (236 mg, 2.0 mmol) and potassium *tert*-butoxide (11 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 40:1), product **3b** (23 mg, 0.07 mmol, 3 %) was obtained as a beige solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.27 (s, 3 H), 2.32 (s, 6H), 2.74 – 2.80 (m, 4 H), 3.39 – 3.45 (m, 4 H), 6.71 (d, J = 8.6, 2 H), 7.05 – 7.13 (m, 10 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.2 (CH_3), 21.0 (CH_3), 33.1 (CH_2), 53.5 (CH_2), 112.2 (CH), 125.0 (C), 128.6 (CH), 129.2 (CH), 129.9 (CH), 135.6 (C), 136.7 (C), 145.3 (C) ppm.

***N*-(2,4-Dimethylphenethyl)-4-methylaniline (4a):**



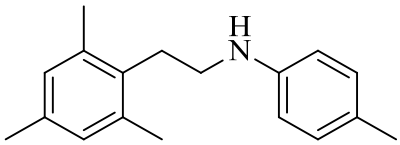
4a

$C_{17}H_{21}N$
M = 239.36 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to synthesize **4a** from *p*-toluidine (343 mg, 3.2 mmol), 2,4-dimethylstyrene (264 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **4a** (208 mg, 0.87 mmol, 43 %) was obtained as a light yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.23 (s, 3 H), 2.26 – 2.30 (m, 6 H), 2.85 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 3.30 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 3.52 (s, 1 H, N-H), 6.53 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.91 – 7.06 (m, 5 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 19.3 (CH_3), 20.3 (CH_3), 20.9 (CH_3), 32.6 (CH_2), 44.4 (CH_2), 113.1 (CH), 126.5 (C), 126.7 (CH), 129.2 (CH), 129.7 (CH), 131.2 (CH), 134.4 (C), 135.9 (C), 136.1 (C), 145.9 (C) ppm. **IR** (neat): $\tilde{\nu}$ = 3405, 3013, 2919, 2864, 1618, 1521, 1451, 1319, 1259, 1127, 1035, 808 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 239 (13) $[M]^+$, 120 (100), 91 (6). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{17}H_{21}N$) 239.1674; found 239.1677.

4-Methyl-*N*-(2,4,6-trimethylphenethyl)aniline (5a):



5a

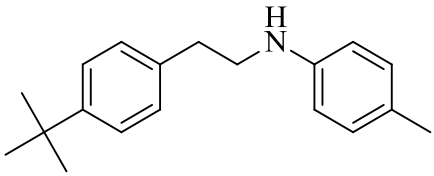
$C_{18}H_{23}N$
M = 253.38 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to synthesize **5a** from *p*-toluidine (343 mg, 3.2 mmol), 2,4,6-trimethylstyrene (292 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica

(PE/EtOAc, 20:1), product **5a** (51 mg, 0.20 mmol, 9 %) was obtained as a light yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.23 (s, 3 H), 2.25 (s, 3 H), 2.31 (s, 6 H), 2.87 – 2.94 (m, 2 H), 3.17 – 3.24 (m, 2 H), 3.55 (s, 1 H, N-H), 6.52 – 6.57 (m, 2 H), 6.85 (s, 2 H), 6.98 (d, J = 8.0 Hz, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 19.9 (CH_3), 20.4 (CH_3), 20.8 (CH_3), 29.8 (CH_2), 43.5 (CH_2), 113.0 (CH), 126.7 (C), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 132.9 (C), 135.7 (C), 136.6 (C), 146.0 (C) ppm. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 253 (20) $[M]^+$, 120 (100), 91 (9), 84 (30), 49 (33). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{18}H_{23}N$) 253.1830; found 253.1834.

***N*-(4-*tert*-Butylphenethyl)-4-methylaniline (6a):**



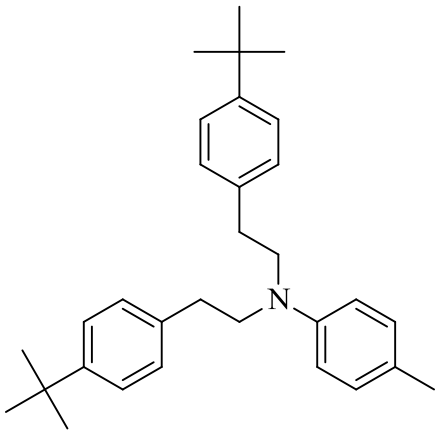
6a

$C_{19}H_{25}N$
M = 267.41 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to synthesize **6a** from *p*-toluidine (343 mg, 3.2 mmol), 4-*tert*-butylstyrene (321 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **6a** (370 mg, 1.4 mmol, 69 %) was obtained as a light yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.30 (s, 3 H), 2.38 (s, 3 H), 2.91 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 3.40 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 3.57 (s_{br}, 1 H, N-H), 6.56 – 6.61 (m, 2 H), 7.02 – 7.06 (m, 2 H), 7.14 – 7.19 (m, 4 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.3 (CH_3), 20.9 (CH_3), 35.1 (CH_2), 45.5 (CH_2), 113.2 (CH), 126.5 (C), 128.6 (CH), 129.2 (CH), 129.7 (CH), 135.8 (C), 136.3 (C), 145.8 (C) ppm. **IR** (neat): $\tilde{\nu}$ = 3404, 3020, 2961, 2866, 1618, 1521, 1477, 1318, 1266, 1182, 1126, 1019, 808 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 267 (10) $[M]^+$, 120 (100), 91 (5). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{19}H_{25}N$) 267.1987; found 267.1982.

***N,N*-Bis(4-*tert*-butylphenethyl)-4-methylaniline (6b):**



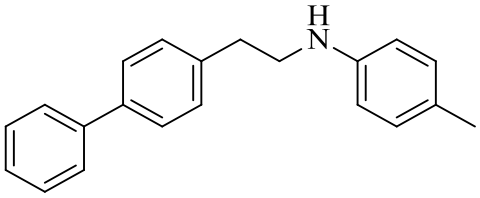
6b

$C_{31}H_{41}N$
M = 427.66 g/mol

General procedure **B** was used to obtain **6b** as a side product from *p*-toluidine (236 mg, 2.2 mmol), 4-*tert*-butylstyrene (321 mg, 2.0 mmol) and potassium *tert*-butoxide (11 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **6b** (17 mg, 0.04 mmol, 2 %) was obtained as a light yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.30 (s, 18 H), 2.26 (s, 3 H), 2.73 – 2.84 (m, 4 H), 3.40 – 3.51 (m, 4 H), 6.70 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.07 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.11 (d, *J* = 7.7 Hz, 4 H), 7.31 (d, *J* = 7.7 Hz, 4 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.2 (CH_3), 31.4 (CH_3), 33.1 (CH_2), 34.4 (C), 53.3 (CH_2), 112.4 (CH), 125.2 (C), 125.4 (CH), 128.4 (CH), 129.9 (CH), 136.8 (C), 145.5 (C), 149.0 (C) ppm.

***N*-(2-(Biphenyl-4-yl)ethyl)-4-methylaniline (7a):**



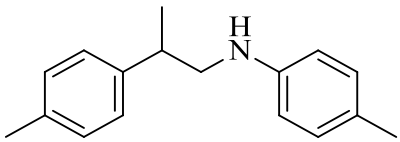
7a

$C_{21}H_{21}N$
M = 287.40 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to synthesize **7a** from *p*-toluidine (343 mg, 3.2 mmol), 4-vinylbiphenyl (361 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **7a** (38 mg, 0.13 mmol, 7 %) was obtained as a white solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.24 (s, 3 H), 2.94 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 3.41 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 6.56 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 6.99 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.24 – 7.34 (m, 3 H), 7.38 – 7.45 (m, 2 H), 7.50 – 7.61 (m, 4 H) ppm (N-H not visible). **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.4 (CH_3), 35.2 (CH_2), 45.5 (CH_2), 113.4 (CH), 126.9 (C), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 128.7 (CH), 129.2 (CH), 129.8 (CH), 138.5 (C), 139.4 (C), 140.9 (C), 145.6 (C) ppm.

4-Methyl-*N*-(2-*p*-tolylpropyl)aniline (8a):



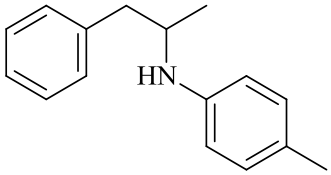
8a

$C_{17}H_{21}N$
M = 239.36 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 24 h was used to synthesize **8a** from *p*-toluidine (343 mg, 3.2 mmol), 1-methyl-4-(prop-1-en-2-yl)benzene (264 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **8a** (90 mg, 0.38 mmol, 19 %) was obtained as a colorless oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.29 (d, J = 7.0 Hz, 3 H), 2.22 (s, 3 H), 2.32 (s, 3 H), 2.94 – 3.06 (m, 1 H), 3.17 (dd, J = 12.2, 8.3 Hz, 1 H), 3.28 (dd, J = 12.3, 6.1 Hz, 1 H), 3.44 (s, 1 H, N-H), 6.49 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 6.96 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 7.07 – 7.16 (m, 4 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 19.8 (CH_3), 20.3 (CH_3), 21.0 (CH_3), 38.7 (CH), 51.3 (CH_2), 113.1 (CH), 126.4 (C), 127.1 (CH), 129.3 (CH), 129.7 (CH), 136.0 (C), 141.5 (C), 145.9 (C) ppm. **IR** (neat): $\tilde{\nu}$ = 3411, 3018, 2920, 2826, 1618, 1519, 1479, 1318, 1253, 1182, 1130, 1016, 808, 722 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 239 (14) $[M]^+$, 120 (100), 91 (9). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{17}H_{21}N$) 239.1674; found 239.1670.

4-Methyl-*N*-(1-phenylpropan-2-yl)aniline (9a):[58]



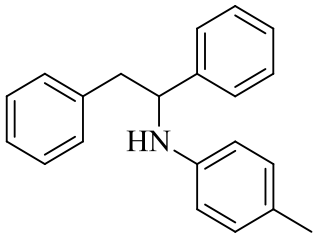
9a

$C_{16}H_{19}N$
M = 225.33 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 24 h was used to synthesize **9a** from *p*-toluidine (343 mg, 3.2 mmol), allylbenzene (236 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **9a** (93 mg, 0.41 mmol, 21 %) was obtained as a light yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.13 (d, J = 6.4 Hz, 3 H), 2.23 (s, 3 H), 2.67 (dd, J = 13.4, 7.3 Hz, 1 H), 2.92 (dd, J = 13.4, 4.8 Hz, 1 H), 3.37 (s, 1 H, N-H), 3.67 – 3.77 (m, 1 H), 6.54 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 6.99 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 7.14 – 7.24 (m, 3 H), 7.24 – 7.32 (m, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.3 (CH_3), 20.4 (CH), 42.5 (CH_2), 49.8 (CH_3), 113.7 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (C), 128.4 (CH), 129.6 (CH), 129.9 (CH), 138.8 (C), 145.1 (C) ppm. **IR** (neat): $\tilde{\nu}$ = 3402, 3025, 2965, 2921, 2866, 1618, 1518, 1453, 1317, 1251, 1152, 808, 745, 701 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 225 (6) $[M]^+$, 134 (100), 91 (8). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{16}H_{19}N$) 225.1517; 225.1511 found.

***N*-(1,2-Diphenylethyl)-4-methylaniline (10a):**[58]



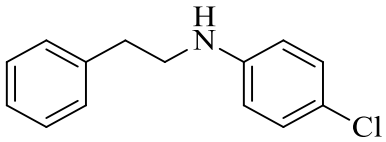
10a

$C_{21}H_{21}N$
M = 287.40 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 24 h was used to synthesize **10a** from *p*-toluidine (343 mg, 3.2 mmol), *trans*-stilbene (361 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **10a** (37 mg, 0.13 mmol, 6 %) was obtained as a colorless oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.15 (s, 3 H), 3.05 (ddd, J = 22.2, 14.0, 7.0 Hz, 2 H), 3.97 (s, 1 H, N-H), 4.54 (dd, J = 8.2, 5.7 Hz, 1 H), 6.37 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 6.85 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.07 – 7.12 (m, 2 H), 7.17 – 7.36 (m, 7 H), 7.49 – 7.53 (m, 1 H) ppm.
^{13}C NMR (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.3 (CH_3), 45.2 (CH_2), 59.5 (CH), 113.8 (CH), 126.5 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 127.0 (CH), 127.6 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 128.7 (CH), 129.2 (CH), 129.5 (CH), 137.4 (C), 137.8 (C), 143.7 (C), 145.1 (C) ppm. **MS** (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 287 (36) $[M]^+$, 196 (100), 91 (8). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{21}H_{21}N$) 287.1674; found 287.1682.

4-Chloro-*N*-phenethylaniline (11a):[92]



11a

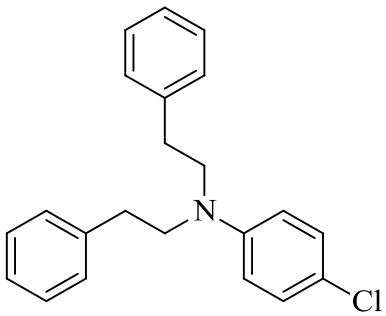
$C_{14}H_{14}ClN$
M = 231.72 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to synthesize **11a** from 4-chloroaniline (408 mg, 3.2 mmol) (586 mg, 3.2 mmol), styrene (208 mg, 2.0 mmol) and

potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **11a** (242 mg, 1.0 mmol, 52 %) was obtained as a yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.84 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 3.30 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 3.61 (s, 1 H, N-H), 6.45 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 7.04 – 7.11 (m, 2 H), 7.15 – 7.23 (m, 3 H), 7.26 – 7.32 (m, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 35.2 (CH_2), 44.9 (CH_2), 113.9 (CH), 121.7 (C), 126.4 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 138.9 (C), 146.5 (C) ppm. **IR** (neat): $\tilde{\nu}$ = 3412, 3026, 2926, 1600, 1501, 1317, 1260, 1177, 1087, 816, 749, 700 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 231 (15) $[M]^+$, 140 (100), 91 (7). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{14}H_{14}ClN$) 231.0815; found 231.0818.

4-Chloro-*N*,*N*-diphenethylaniline (11b):[90]



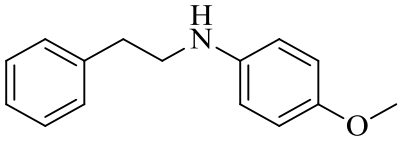
11b

$C_{22}H_{22}ClN$
M = 335.87 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to obtain **11b** as a side product from 4-chloroaniline (408 mg, 3.2 mmol), styrene (208 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), **11b** (45 mg, 0.13 mmol, 7 %) was obtained as a yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.66 – 2.75 (m, 4 H), 3.30 – 3.38 (m, 4 H), 6.55 – 6.61 (m, 2 H), 7.04 – 7.18 (m, 8 H), 7.18 – 7.25 (m, 4 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 33.4 (CH_2), 53.3 (CH_2), 113.0 (CH), 120.6 (C), 126.3 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 129.2 (CH), 139.4 (C), 145.9 (C) ppm. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 335 (6) $[M]^+$, 244 (83), 105 (100), 79 (11), 49 (5). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{22}H_{22}ClN$) 335.1441; found 335.1444.

4-Methoxy-*N*-phenethylaniline (12a):[93]



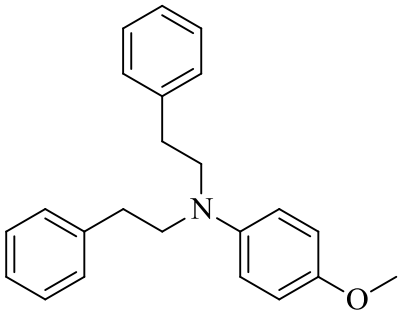
12a

$C_{15}H_{17}NO$
M = 227.30 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to synthesize **12a** from 4-methoxyaniline (394 mg, 3.2 mmol), styrene (208 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **12a** (332 mg, 1.5 mmol, 73 %) was obtained as a light yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.88 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 3.19 – 3.46 (m, 3 H), 3.73 (s, 3 H), 6.57 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 6.77 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 7.17 – 7.24 (m, 3 H), 7.26 – 7.33 (m, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 35.7 (CH_2), 46.1 (CH_2), 55.9 (CH_3), 114.4 (CH), 115.0 (CH), 126.4 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 139.5 (C), 142.3 (C), 152.3 (C) ppm. **IR** (neat): $\tilde{\nu}$ = 3389, 3026, 2933, 2831, 1602, 1513, 1236, 1179, 1037, 820, 749, 700 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 227 (17) $[M]^+$, 136 (100), 121 (5), 91 (5). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{15}H_{17}NO$) 227.1310; found 227.1306.

4-Methoxy-*N*,*N*-diphenethylaniline (12b):



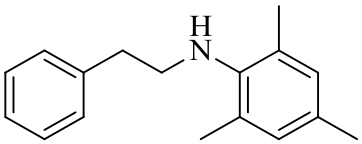
12b

$C_{23}H_{25}NO$
M = 331.45 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to obtain **12b** as a sideproduct from 4-methoxyaniline (394 mg, 3.2 mmol), styrene (208 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **12b** (6 mg, 0.02 mmol, 1 %) was obtained as a yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.64 – 2.78 (m, 4 H), 3.28 – 3.40 (m, 4 H), 3.71 (s, 3 H), 6.69 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 6.81 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 7.07 – 7.24 (m, 10 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 33.8 (CH_2), 54.1 (CH_2), 55.8 (CH_3), 114.8 (CH), 115.1 (CH), 126.1 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 140.0 (C), 142.4 (C), 151.6 (C) ppm.

2,4,6-Trimethyl-*N*-phenethylaniline (13a):[94]



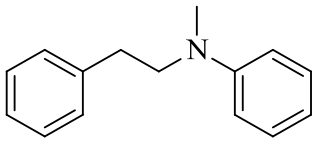
13a

$C_{17}H_{21}N$
M = 239.36 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to synthesize **13a** from 2,4,6-trimethylaniline (433 mg, 3.2 mmol), styrene (208 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **13a** (78 mg, 0.33 mmol, 16 %) was obtained as a colorless oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.10 (s, 6 H), 2.20 (s, 3 H), 2.83 – 2.92 (m, 3 H), 3.20 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 6.77 (s, 2 H), 7.16 – 7.26 (m, 3 H), 7.26 – 7.34 (m, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 18.2 (CH_3), 20.5 (CH_3), 36.9 (CH_2), 49.7 (CH_2), 126.3 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 129.4 (CH), 129.4 (C), 131.1 (C), 139.6 (C), 143.3 (C) ppm. **IR** (neat): $\tilde{\nu}$ = 3365, 3026, 2918, 2855, 2729, 1603, 1484, 1453, 1232, 1156, 1087, 1030, 854, 749, 700 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 239 (10) $[M]^+$, 148 (100), 119 (4), 91 (6). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{17}H_{21}N$) 239.1674; found 239.1673.

***N*-Methyl-*N*-phenethylaniline (14):**[90]



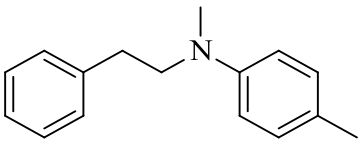
14

$C_{15}H_{17}N$
M = 211.30 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to synthesize **14** from *N*-methylaniline (343 mg, 3.2 mmol), styrene (208 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **14** (279 mg, 1.3 mmol, 66 %) was obtained as a light yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.80 – 2.88 (m, 5 H), 3.54 (t, J = 7.9 Hz, 2 H), 6.66 – 6.76 (m, 3 H), 7.16 – 7.32 (m, 7 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 32.9 (CH_2), 38.4 (CH_3), 54.7 (CH_2), 112.2 (CH), 116.2 (CH), 126.1 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 139.8 (C), 148.8 (C) ppm. **IR** (neat): $\tilde{\nu}$ = 3061, 3026, 2935, 2821, 1600, 1506, 1356, 1189, 1115, 991, 748, 694 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 211 (6) $[M]^+$, 120 (100), 105 (5), 77 (7). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{15}H_{17}N$) 211.1361; found 211.1367.

***N*-Methyl-*p*-toluidine-*N*-phenethylaniline (15):**



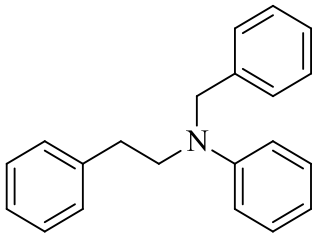
15

$C_{16}H_{19}N$
M = 225.33 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to synthesize **15** from *N*-methyl-*p*-toluidine (388 mg, 3.2 mmol), styrene (208 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **15** (267 mg, 1.2 mmol, 59 %) was obtained as a colorless oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.51 (s, 3 H), 3.00 – 3.12 (m, 5 H), 3.75 (t, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 6.91 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.30 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.40 – 7.46 (m, 3 H), 7.49 – 7.55 (m, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.2 (CH_3), 32.6 (CH_2), 38.5 (CH_3), 55.0 (CH_2), 112.5 (CH), 125.3 (C), 126.0 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 129.7 (CH), 139.9 (C), 146.7 (C) ppm. **IR** (neat): $\tilde{\nu}$ = 3062, 3026, 2919, 2862, 2817, 1618, 1521, 1355, 1183, 1115, 958, 802, 748, 701 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 225 (10) $[M]^+$, 134 (100), 119 (7), 91 (9). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{16}H_{19}N$) 225.1517; found 225.1514.

***N*-Benzyl-*N*-phenethylaniline (16):**



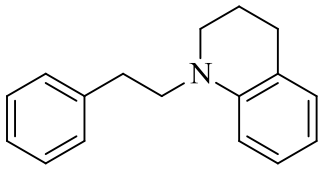
16

$C_{21}H_{21}N$
M = 287.40 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to synthesize **16** from *N*-benzylaniline (586 mg, 3.2 mmol), styrene (208 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **16** (205 mg, 0.71 mmol, 36 %) was obtained as a yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.98 (d, J = 7.6 Hz, 2 H), 3.68 (d, J = 7.9 Hz, 2 H), 4.52 (s, 2 H), 6.75 (t, J = 7.2 Hz, 1 H), 6.81 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.19 – 7.41 (m, 12 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 33.5 (CH_2), 53.0 (CH_2), 54.5 (CH_2), 112.3 (CH), 116.4 (CH), 126.2 (CH), 126.6 (CH), 126.8 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 129.3 (CH), 138.9 (C), 139.5 (C), 148.2 (C) ppm. **IR** (neat): $\tilde{\nu}$ = 3061, 3026, 2932, 2874, 1598, 1505, 1452, 1359, 1237, 1194, 1161, 1029, 991, 747, 696 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 287 (5) $[M]^+$, 196 (80), 91 (100), 77 (5). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{21}H_{21}N$) 287.1674; found 287.1680.

1-Phenethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (17):[95]



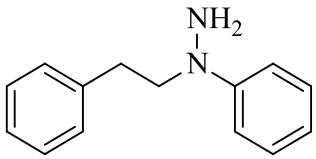
17

$C_{17}H_{19}N$
M = 237.34 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to synthesize **17** from 1,2,3,4-tetrahydroquinoline (426 mg, 3.2 mmol), styrene (208 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (6 mg, 0.10 mmol, 5 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 20:1), product **17** (340 mg, 1.4 mmol, 72 %) was obtained as a light red oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.97 – 2.09 (m, 2 H), 2.83 – 2.92 (m, 2 H), 2.97 – 3.04 (m, 2 H), 3.29 – 3.38 (m, 2 H), 3.57 – 3.68 (m, 2 H), 6.72 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.80 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 7.09 (d, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.22 (t, J = 7.7 Hz, 1 H), 7.32 – 7.39 (m, 3 H), 7.41 – 7.49 (m, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 22.1 (CH_2), 28.1 (CH_2), 32.4 (CH_2), 49.5 (CH_2), 53.3 (CH_2), 110.3 (CH), 115.5 (CH), 122.3 (C), 126.1 (CH), 127.1 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 139.9 (C), 144.7 (C) ppm. **IR** (neat): $\tilde{\nu}$ = 3062, 3025, 2931, 2841, 1601, 1505, 1455, 1347, 1202, 994, 744, 700 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 237 (6) $[M]^+$, 146 (100), 118 (9), 91 (19), 84 (8), 49 (23). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{17}H_{19}N$) 237.1517; found 237.1524.

1-Phenethyl-1-phenylhydrazine (18):[96]



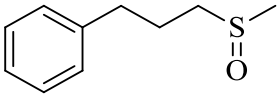
18

$C_{14}H_{16}N_2$
M = 212.29 g/mol

General procedure **A** with a reaction time of 4 h was used to synthesize **18** from phenylhydrazine (346 mg, 3.2 mmol), styrene (208 mg, 2.0 mmol) and potassium hydroxide (2 mg, 0.04 mmol, 2 mol-%). After purification by flash chromatography on silica (PE/EtOAc, 10:1), product **18** (378 mg, 1.8 mmol, 89 %) was obtained as a yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.89 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 3.52 (s, 2 H, NH_2), 3.62 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 6.76 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.92 (dd, J = 8.8, 0.8 Hz, 2 H), 7.13 – 7.32 (m, 7 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 32.1 (CH_2), 57.1 (CH_2), 112.8 (CH), 117.9 (CH), 126.2 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 129.1 (CH), 139.7 (C), 151.1 (C) ppm.
IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3337, 3060, 3025, 2935, 2860, 2602, 1946, 1599, 1495, 1352, 1190, 991, 967, 872, 749, 696 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 212 (13) $[M]^+$, 121 (100), 105 (11), 104 (8), 77 (12). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{14}H_{16}N_2$) 212.1313; found 212.1309.

3-Phenylpropyl methyl sulfoxide (19):[50]



19

$C_{10}H_{14}OS$
M = 182.28 g/mol

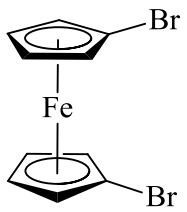
Sulfoxide **19** was formed as a side product (colorless oil) from the reaction of styrene with dimethyl sulfoxide, in presence of potassium hydroxide.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.05 – 2.16 (m, 2 H), 2.53 (s, 3 H), 2.57 – 2.83 (m, 4 H), 7.14 – 7.25 (m, 3 H), 7.29 (t, J = 7.5 Hz, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 24.0 (CH_2), 34.4 (CH_2), 38.4 (CH_3), 53.6 (CH_2), 126.2 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 140.2 (C) ppm. **IR** (neat): $\tilde{\nu}$ = 3025, 2924, 2860, 1603, 1496, 1454, 1048, 748, 701 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 182 (9) $[M]^+$, 118 (72), 91 (100), 78 (6), 65 (11), 63 (7). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{10}H_{14}OS$) 182.0765; found 182.0767.

5.3 Syntheses of chapter 3.2 (diaminoferrocene-ligands)

Unless otherwise noted standard Schlenk-line and glovebox techniques were used.

1,1'-Dibromoferrocene (22):[54]



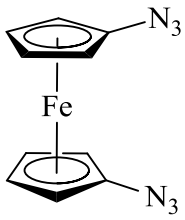
22

$C_{10}H_8Br_2Fe$
M = 343.82 g/mol

A 500 mL Schlenk flask equipped with an addition funnel and a bubble counter was charged with ferrocene (18.6 g, 100 mmol), dry *n*-hexane (250 mL) and TMEDA (23.2 g, 30.2 mL, 200 mmol). At room temperature a solution of *n*-BuLi (2.5 M in *n*-hexane, 88 mL, 220 mmol) was added via the addition funnel. After the addition was finished the suspension was heated to 60 °C for approximately 6 h (reaction was controlled by the bubble counter). Then the mixture was cooled to −78 °C and tetrabromoethane (76.0 g, 25.6 mL, 220 mmol) solved in dry Et_2O (70 mL) was added dropwise with vigorous stirring over a period of 6 h. The suspension was allowed to warm to room temperature over night and the resulting red-brown mixture was hydrolyzed with H_2O (200 mL). *From this point, the workup was done in air*. The mixture was stirred for 10 min, during which a black oily layer was formed at the bottom. The top organic layer was decanted of and another portion of Et_2O (100 mL) was added to the black oil. After a short period of stirring, the top layer was decanted of again. This was repeated twice. Then the solvent of the combined organic phases was removed first at a rotary evaporator then the residue was heated to 60 °C and pumped down at high vacuum for at least 30 min. The resulting red-brown sticky solid was taken up with Et_2O (150 mL), filtered and the solvent was again removed to yield a red oil which was dissolved in hot MeOH (150 mL). The product crystallized at −30 °C to give orange crystals (28.7 g, 83.5 mmol, 84 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.15 – 4.18 (m, 4 H), 4.41 – 4.44 (m, 4 H) ppm.
^{13}C NMR (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 69.9 (CH), 72.6 (CH), 78.2 (C) ppm.

1,1'-Diazidoferrocene (23):[54]



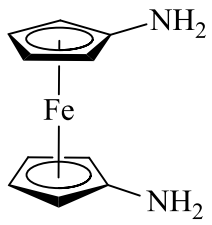
23

$C_{10}H_8FeN_6$
M = 268.06 g/mol

Caution: 1,1'-Diazidoferrocene is thermal instable and prone to explosion when heating rapidly above 60 °C. Furthermore it might be shock sensitive and should not be synthesized and isolated in large scale (more than 5 g)!
This procedure was done in air and exclusion of light if possible.
A 250 mL flask was charged with 1,1'-Dibromoferrocene (11.0 g, 32.0 mmol), CuCl (6.97 g, 70.4 mmol) and EtOH (100 mL) followed by the addition of an aqueous NaN_3 solution (14.6 g, 224 mmol in 40 mL H_2O). The flask was wrapped in aluminium foil and the mixture was stirred for 24 h at room temperature. Then the solution was poured into a mixture of an aqueous NH_4OH solution and brine (1:1, 200 mL) and stirred for 10 min. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et_2O (5 × 40 mL). The combined organic phases were washed with brine (100 mL), concentrated to 50 mL and cooled to −30 °C. The product was obtained as golden flakes (6.06 g, 22.6 mmol, 71 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.15 (s, 4 H), 4.35 (s, 4 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 61.6 (CH), 66.5 (CH), 100.5 (C) ppm.

1,1'-Diaminoferrocene (24):[54]



24

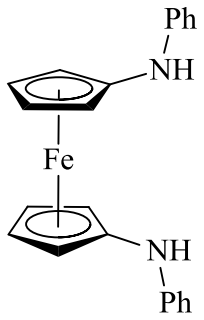
$C_{10}H_{12}FeN_2$
M = 216.06 g/mol

This procedure was done with exclusion of light if possible.

A 250 mL Schlenk flask, wrapped in foil, was charged with 1,1'-Diazidoferrocene (5.24 g, 20.0 mmol), dry MeOH (60 mL) and 424 mg Pd/C (10 % Pd, 0.02 mmol Pd). Then H_2 was bubbled through the solution at a moderate rate (one bubble per second) for 18 h at room temperature. The next day the suspension was filtered through a pad of Celite and washed with MeOH (10 mL). The dark-green solution was stored at −30 °C to give the product as yellow crystals (2.77 g, 12.8 mmol, 64 %).

^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.88 (s_{br}, 4 H, N-*H*), 3.65 (s, 4 H), 3.74 (s, 4 H) ppm.
^{13}C NMR (126 MHz, DEPT, C_6D_6): δ = 60.3 (CH), 64.2 (CH), 104.7 (C) ppm.

1,1'-Di(phenylamino)ferrocene (25):[52]



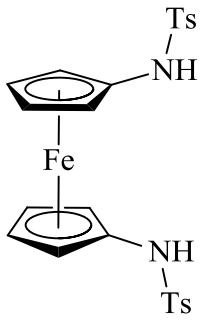
25

$C_{22}H_{20}FeN_2$
M = 368.25 g/mol

An oven-dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred to a nitrogen-filled glove box and charged with $Pd(OAc)_2$ (9 mg, 0.04 mmol, 2 mol-%), dppf (44 mg, 0.08 mmol, 4 mol-%) and toluene (4 mL). The solution was stirred for 10 min followed by the addition of THF (10 mL), NaO-*tert*-Bu (384 mg, 4.0 mmol), bromobenzene (628 mg, 4.0 mmol) and 1,1'-Diaminoferrocene (432 mg, 2.0 mmol). The tube was sealed and the resulting mixture was heated to 90 °C for 72 h. After the tube had been cooled to room temperature the volatile compounds were removed in vacuum, Et_2O (10 mL) was added and the suspension was stirred for 1 h. Then the mixture was filtered through a pad of silica gel (ca. 4 cm, bottom layer) and Celite (ca. 2 cm, upper layer) and washed with *n*-hexane (20 mL). The red solution was stored at −30 °C to give the product as light brown amorphous powder (514 mg, 1.4 mmol, 70 %) which can be recrystallize in toluene.

^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 3.85 (s, 4 H), 4.05 (s, 4 H), 4.52 (s_{br}, 2 H, N-*H*), 6.75 – 6.84 (m, 6 H), 7.10 – 7.18 (m, 6 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, C_6D_6): δ = 63.1 (CH), 65.4 (CH), 100.5 (C), 115.2 (CH), 119.2 (CH), 129.5 (CH), 146.5 (C) ppm.

1,1'-Di(*p*-toluenesulfonylamino)ferrocene (26):



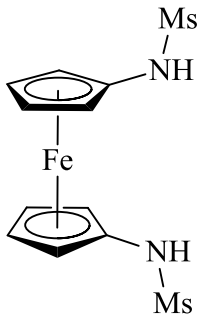
26

$C_{24}H_{24}FeN_2O_4S_2$
M = 524.43 g/mol

Under an inert atmosphere a 100 mL Schlenk flask was charged with 1,1'-Diaminoferrocene (432 mg, 2.0 mmol), dry CH_2Cl_2 (20 mL) and Et_3N (506 mg, 0.69 mL, 5.0 mmol). The solution was cooled to 0 °C and *p*-toluenesulfonyl chloride (839 mg, 4.4 mmol) solved in CH_2Cl_2 (5 mL) was given to the solution via syringe. The solution was allowed to warm up to room temperature over night. The next day the reaction mixture was extracted with 1 M HCl solution (100 mL). In this process the product precipitates as a yellow solid (734 mg, 1.4 mmol, 67 %) which was filtered of, washed with CH_2Cl_2 and dried in vacuum.

^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ = 2.32 (s, 6 H), 3.74 (s, 4 H), 3.87 (s, 4 H), 7.31 (d, J = 7.8 Hz, 4 H), 7.52 (d, J = 7.7 Hz, 4 H), 9.06 (s_{br}, 2 H, N-*H*) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DMSO-d_6): δ = 20.7 (CH_3), 63.9 (CH), 66.2 (CH), 94.2 (C), 126.6 (CH), 129.2 (CH), 136.7 (C), 142.6 (C) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3239, 1623, 1463, 1426, 1340, 1317, 1157, 1092, 1025, 938, 889, 811, 669, 550 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 524 (100) $[M]^+$, 317 (13), 290 (18), 238 (19), 226 (32), 199 (10), 147 (7), 91 (125). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{24}H_{24}FeN_2O_4S_2$) 524.0527; found 524.0517.

1,1'-Di(methanesulfonylamino)ferrocene (27):



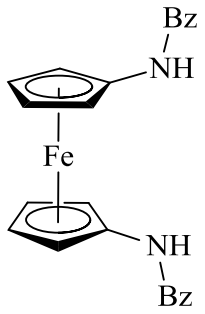
27

$CC_{12}H_{16}FeN_2O_4S_2$
M = 372.24 g/mol

Under an inert atmosphere a 100 mL Schlenk flask was charged with 1,1'-Diaminoferrocene (2.18 g, 10.1 mmol), dry CH_2Cl_2 (30 mL) and Et_3N (2.53 g, 3.47 mL, 25.0 mmol). The solution was cooled to 0 °C and methanesulfonyl chloride (2.31 g, 20.2 mmol) solved in CH_2Cl_2 (10 mL) was given to the solution via syringe. The solution was allowed to warm up to room temperature over night. The next day the reaction mixture was extracted with 1 M HCl solution (150 mL) and the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3 × 30 mL). The combined organic phases were washed with brine (100 mL), dried over $Mg(SO_4)_2$, filtered and reduced to ca. 30 mL. The solution was stored at low temperature (< 4 °C) to give the product as orange crystals (2.41 g, 6.5 mmol, 64 %).

^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ = 2.92 (s, 6 H), 4.08 (s, 4 H), 4.28 (s, 4 H), 8.74 (s_{br}, 2 H, N-*H*) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, DMSO-d_6): δ = 38.8, (CH_3) 64.3 (CH), 66.4 (CH), 95.0 (C) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3329, 3262, 3112, 3017, 2928, 2852, 1641, 1461, 1387, 1304, 1148, 1031, 976, 935, 812, 760 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 372 (77) $[M]^+$, 213 (100), 150 (48), 135 (20). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{12}H_{16}FeN_2O_4S_2$) 371.9901; found 371.9897.

1,1'-Di(benzoylamino)ferrocene (28):



28

$C_{24}H_{20}FeN_2O_2$
M = 424.27 g/mol

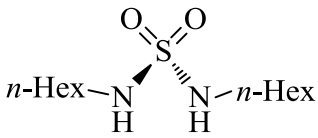
Under an inert atmosphere a 100 mL Schlenk flask was charged with 1,1'-Diaminoferrocene (432 mg, 2.0 mmol), dry CH_2Cl_2 (20 mL) and Et_3N (506 mg, 0.69 mL, 5.0 mmol). The solution was cooled to 0 °C and benzoyl chloride (619 mg, 4.4 mmol) solved in CH_2Cl_2 (5 mL) was given to the solution via syringe. The solution was allowed to warm up to room temperature over night. The next day the reaction mixture was extracted with 1 M HCl solution (100 mL) and the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3 × 20 mL). The combined organic phases were washed with brine (100 mL), dried over $Mg(SO_4)_2$, filtered and reduced to ca. 15 mL. The solution was stored at low temperature (< 4 °C) to give the product as red crystals (707 mg, 1.4 mmol, 83 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.13 (s, 4 H), 4.58 (s, 4 H), 7.41 (t, J = 7.6 Hz, 4 H), 7.49 (t, J = 7.4 Hz, 2 H), 7.89 (d, J = 7.3 Hz, 4 H), 8.09 (s_{br}, 2 H, N-*H*) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 64.6 (CH), 65.7 (CH), 127.3 (CH), 128.8 (CH), 131.8 (CH), 134.3 (C), 166.3 (C) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3321, 3108, 1645, 1578, 1529, 1446, 1385, 1355, 1276, 1158, 1115, 1023, 802, 692, 643, 611 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 424 (100) $[M]^+$, 240 (39), 185 (5), 105 (7), 71 (5). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{24}H_{20}FeN_2O_2$) 424.0874; found 424.0867.

5.4 Syntheses of chapter 3.3 (sulfamide-ligands)

General procedure C for the synthesis of sulfamid ligands: Unless otherwise noted the reactions were performed under standard laboratory conditions. A solution of sulfuryl chloride (2.70 g, 20 mmol) in dichloromethane (20 mL) was slowly added to a mixture of the amine (44 mmol), pyridine (3.22 g, 44 mmol) and dichloromethane (80 mL) at 0 °C. The solution was left to warm up to room temperature with stirring overnight. The next day the organic phase was extracted with 1 M NaOH (4 × 20 mL). The combined aqueous solutions were acidified with 2 M HCl and extracted with dichloromethane (4 × 20 mL). The combined organic phases were dried over $MgSO_4$ and the solvent removed in vacuo. The crude product was purified as stated.

***N,N'*-Bis-*n*-hexylsulfamide (36):**[97]



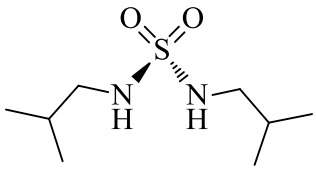
36

$C_{12}H_{28}N_2O_2S$
M = 264.43 g/mol

General procedure **C** was used to synthesize **36** from *n*-hexylamine (4.45 g, 44 mmol). After work up the product (260 mg, 1.0 mmol, 5 %) was obtained as a beige solid and used without further purification.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, J = 6.6 Hz, 6 H), 1.22 – 1.39 (m, 12 H), 1.50 – 1.60 (m, 4 H), 3.03 (t, J = 7.1 Hz, 4 H), 4.15 (s_{br}, 2 H, N-*H*) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 13.9 (CH_3), 22.5 (CH_2), 26.4 (CH_2), 29.6 (CH_2), 31.4 (CH_2), 43.3 (CH_2) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2924, 2857, 1640, 1548, 1441, 1413, 1318, 1148, 1125, 1067, 933, 681, 562 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 264 (2) $[M]^+$, 193 (100), 181 (9), 100 (14), 84 (10), 43 (12). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{12}H_{28}N_2O_2S$) 264.1871; found 264.1876. **$C_{12}H_{28}N_2O_2S$** (264.43): calcd. C 54.51, H 10.67, N 10.59, S 12.13; found C 52.71, H 10.38, N 9.18, S 10.74.

***N,N'*-Bis-*iso*-butylsulfamide (37):**[98]



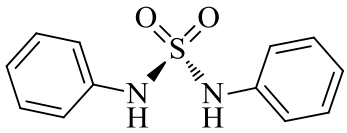
37

$C_8H_{20}N_2O_2S$
M= 208.32 g/mol

General procedure **C** was used to synthesize **37** from *iso*-butylamine (3.33 g, 44 mmol). After work up the product (770 mg, 3.7 mmol, 19 %) was obtained as a beige solid and used without further purification.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.95 (d, J = 6.7 Hz, 12 H), 1.73 – 1.88 (m, 2 H), 2.86 (d, J = 6.8 Hz, 4 H), 4.23 (s_{br}, 2 H, N-*H*) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.0 (CH_3), 28.3 (CH), 50.6 (CH_2) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2961, 2875, 1471, 1418, 1320, 1137, 1065, 879, 704, 566 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 208 (4) $[M]^+$, 165 (100), 72 (19), 57 (20), 41 (8). **HRMS** (EI): calcd. ($C_8H_{20}N_2O_2S$) 208.1246; found 208.1248. **$C_8H_{20}N_2O_2S$** (208.32): calcd. C 46.12, H 9.68, N 13.45, S 15.39; found C 45.68, H 9.91, N 12.20, S 13.22.

***N,N'*-Bisphenylsulfamide (38):**[70a,71]



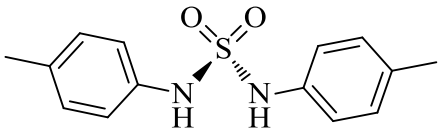
38

$C_{12}H_{12}N_2O_2S$
M = 248.30 g/mol

General procedure **C** was used to synthesize **38** from aniline (4.10 g, 44 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 6:1), followed by recrystallization in 2-propanol the product (2.21 g, 8.9 mmol, 45 %) was obtained as colorless crystals.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.86 (s, 2 H, N-*H*), 7.07 (d, *J* = 8.2 Hz, 4 H), 7.13 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.26 (t, *J* = 7.7 Hz, 4 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 121.2 (CH), 125.4 (CH), 129.4 (CH), 136.3 (C) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3279, 1600, 1497, 1482, 1421, 1344, 1296, 1213, 1159, 1150, 1033, 941, 754, 699, 688, 569 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 248 (67) [M]$^+$, 183 (7), 93 (100), 65 (42). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{12}H_{12}N_2O_2S$) 248.0620; found 248.0615. **$C_{12}H_{12}N_2O_2S$** (248.30): calcd. C 58.05, H 4.87, N 11.28, S 12.91; found C 57.59, H 4.98, N 11.21, S 12.57.

***N,N'*-Bis-*p*-tolylsulfamide (39):**[70a]



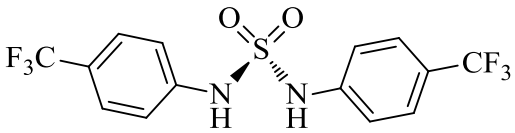
39

$C_{14}H_{16}N_2O_2S$
M = 276.35 g/mol

General procedure **C** was used to synthesize **39** from *p*-toluidine (4.71 g, 44 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 6:1) the product (2.91 g, 10.5 mmol, 53 %) was obtained as a white solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.31 (s, 6 H), 6.51 (s, 2 H, N-*H*), 6.98 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H), 7.09 (d, *J* = 8.1 Hz, 4 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.8 (CH_3), 122.0 (CH), 130.0 (CH), 133.7 (C), 135.4 (C) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3267, 3029, 2920, 2862, 1614, 1511, 1398, 1324, 1298, 1218, 1159, 956, 810, 606 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 276 (57) [M]$^+$, 106 (100), 77 (20). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{14}H_{16}N_2O_2S$) 276.0933; found 276.0938. **$C_{14}H_{16}N_2O_2S$** (276.35): calcd. C 60.85, H 5.84, N 10.14, S 11.60; found C 60.55, H 6.06, N 10.22, S 10.89.

***N,N'*-Bis-*p*-triflouromethylphenylsulfamide (40):**[70a]



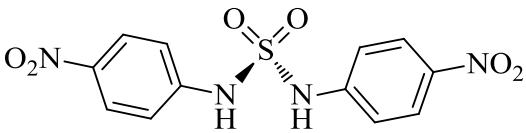
40

$C_{14}H_{10}F_6N_2O_2S$
M = 384.30 g/mol

General procedure **C** was used to synthesize **40** from *p*-trifluorometylaniline (7.09 g, 44 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 6:1) the product (1.39 g, 3.6 mmol, 18 %) was obtained as a white solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.06 (s, 2 H, N-*H*), 7.19 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H), 7.56 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 120.0 (CH), 123.7 (q, $^1J_{C,F}$ = 272 Hz, CF_3), 126.9 (d, $^3J_{C,F}$ = 4 Hz, CH), 139.0 (C) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3255, 1619, 1522, 1479, 1408, 1328, 1165, 1116, 1070, 945, 847, 675, 595 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 384 (44) $[M]^+$, 365 (6), 161 (100), 140 (18), 133 (8), 113 (7). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{14}H_{10}F_6N_2O_2S$) 384.0367; found 384.0378. **$C_{14}H_{10}F_6N_2O_2S$** (384.30): calcd. C 43.76, H 2.62, N 7.29, S 8.34; found C 43.82, H 2.58, N 7.22, S 8.22.

***N,N'*-Bis-*p*-nitrophenylsulfamide (41):**[70a]



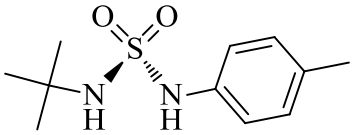
41

$C_{12}H_{10}N_4O_6S$
M = 338.30 g/mol

General procedure **C** was used to synthesize **41** from *p*-nitroaniline (6.08 g, 44 mmol). After the addition of 1 M HCl the product precipitate as a light yellow solid which was filtered of, dried and used without further purification (4.71 g, 13.9 mmol, 70 %).

^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.34 (d, J = 9.1 Hz, 4 H), 8.19 (d, J = 9.1 Hz, 4 H), 11.66 (s_{br}, 2 H, N-*H*) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, DMSO-d_6): δ = 117.0 (CH), 125.4 (CH), 142.2 (C), 143.9 (C) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3234, 1925, 1784, 1593, 1510, 1419, 1334, 1295, 1236, 1152, 1109, 932, 849, 752, 694, 583 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 338 (40) $[M]^+$, 232 (19), 200 (10), 138 (100), 108 (20), 92 (29), 65 (38). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{12}H_{10}N_4O_6S$) 338.0321; found 338.0318. $\mathbf{C_{12}H_{10}N_4O_6S}$ (338.30): calcd. C 42.60, H 2.98, N 16.56, S 9.48; found C 40.94, H 3.01, N 15.69, S 8.53.

***N*-(*tert*-Butyl)-*N'*-bis-*p*-tolylsulfamide (57):**



57

$C_{11}H_{18}N_2O_2S$
M = 242.34 g/mol

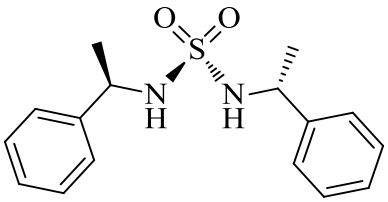
At room temperature *tert*-butylammoniumchloride (3.30 g, 30 mmol) was added to a solution of sulfuryl chloride (13.50 g, 100 mmol) in acetonitrile (20 mL). After the reaction mixture was refluxed for 24 h, an additional portion of sulfurylchloride (4.05 g, 30 mmol) was added prior refluxing another 24 h. After the solvent was evaporated the residue was extracted with diethylether and filtered of. Then the diethylether was evaporated and the *N*-*tert*-butylsulfamoylchloride (1.64 g, 9.6 mmol, 32 %) was obtained as a white solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.42 (s, 9 H), 5.37 (s_{br}, 1 H, N-*H*) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 29.2 (CH_3), 58.4 (C) ppm.

N-*tert*-butylsulfamoylchloride was dissolved in dichloromethane (85 mL) and a soloution of *p*-toluidine (1.03 g, 9.6 mmol) and pyridine (0.76 g, 9.6 mmol) in dichloromethane (35 mL) was added at −78 °C. The solution was left to warm up to room temperature with stirring overnight. The next day, the organic phase was extracted with 1 M NaOH (4 × 20 mL). The combined aqueous solutions were acidified with 2 M HCl and extracted with dichloromethane (4 × 20 mL). The combined organic phases were dried over $MgSO_4$ and the solvent removed in vacuo. The product (0.82 g, 3.4 mmol, 35 %) was obtained as a pale rose solid (11 % yield in total).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.25 (s, 9 H), 2.25 (s, 3 H), 4.25 (s_{br}, 1 H, N-*H*), 6.15 (s_{br}, 1 H, N-*H*), 6.96 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.05 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 20.8 (CH_3), 29.7 (CH_3), 54.4 (C), 119.7 (CH), 129.9 (CH), 134.0 (C), 134.8 (C) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3281, 2985, 2921, 1614, 1512, 1472, 1392, 1370, 1322, 1298, 1275, 1235, 1206, 1148, 1044, 1012, 919, 872, 812 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 242 (29) $[M]^+$, 186 (42), 106 (100), 77 (13), 57 (13). **HRMS** (EI): calcd. ($C_{11}H_{18}N_2O_2S$) 242.1089; found 242.1083.

***N,N'*-Bis(*α*-methylbenzyl)sulfamide (*R,R*-58):**[69]



***R,R*-58**

$C_{16}H_{20}N_2O_2S$
M = 304.41 g/mol

Under an inert atmosphere sulfurylchloride (2.70 g, 20 mmol) in dichloromethan (7 mL) was added to a solution of *D*-α-methylbenzylamine (4.85 g, 40 mmol) and dry triethylamine (4.05 g, 40 mmol) in dichloromethane (35 mL) at −78 °C. The mixture was stirred for 30 min and then left to warm up to room temperature. From this point, the workup was done in air. Water (11 mL) was added and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 × 5 mL). The combined organic phases were washed with water (3 × 11 mL), dried over $MgSO_4$ and the solvent was removed in vacuo. The brown residue was recrystallized in a mixture of diethylether/dichloromethane/ *n*-hexane (3:1:4) to give the product (3.22 g, 10.6 mmol, 71 %) as a white solid.

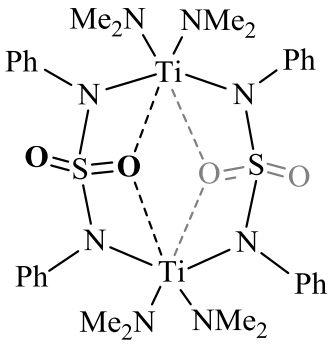
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.40 (d, *J* = 6.9 Hz, 6 H), 4.14 (s_{br}, 1 H, N-*H*), 4.35 (q, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.06 – 7.19 (m, 10 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 23.6 (CH_3), 53.9 (CH), 126.1 (CH), 126.1 (CH), 127.7 (CH), 128.7 (CH), 142.5 (C) ppm.
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3314, 3031, 2991, 2944, 1491, 1455, 1381, 1358, 1318, 1205, 1148, 1031, 976, 884, 842, 778, 750, 700, 651, 555 cm^{-1}. **MS** (CI, *iso*-butane): *m*/*z* (%) = 305 (100) [M+H]+, 289 (10), 227 (10), 195 (13), 105 (27). **HRMS** (CI, *iso*-butane): calcd. $[C_{16}H_{21}N_2O_2S]^+$ 305.1324; found 305.1299.

The product **58** (mixture of isomers ,4.81 g, 17.3 mmol, 79 %) was synthesised analogue to the procedure shown above from racemic *α*-methylbenzylamine.

58

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.22 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H), 1.41 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H), 4.19 (s_{br}, 1 H, N-*H*), 4.35 (q, *J* = 6.7 Hz, 2 H), 7.06 – 7.28 (m, 10 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 23.5 (CH_3), 23.6 (CH_3), 53.7 (CH), 53.9 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 127.7 (CH), 127,7 (CH), 128.7 (CH), 128.7 (CH), 142.5 (C), 142.9 (C) ppm.

Complex 42:



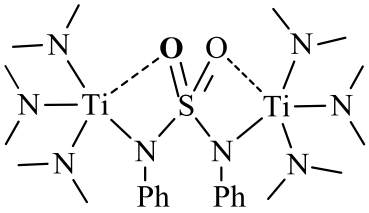
42

$C_{32}H_{44}N_8O_4S_2Ti_2$
M = 764.61g/mol

N,*N'*-Bisphenylsulfamide (**38**) (248 mg, 1.0 mmol) was slowly added to a solution of $Ti(NMe_2)_4$ (224 mg, 1.0 mmol) in toluene (5 mL) at room temperature. The reaction mixture was stirred for 3 h and then the solvent was removed in vacuum. The resulting solid was recrystallized in toluene/dichloromethane (10:3) to give red crystals (311 mg, 0.4 mmol, 81 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.31 (s, 24 H), 6.96 (d, *J* = 8.0 Hz, 8 H), 7.01 (t, *J* = 7.3 Hz, 4 H), 7.14 (t, *J* = 7.7 Hz, 8 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, C_6D_6): δ = 47.7 (CH_3), 124.5 (CH), 125.6 (CH), 128.6 (CH), 143.1 (C).

***N,N'*-Bisphenyl[tris(dimethylamino)titan]sulfamide (43):**



43

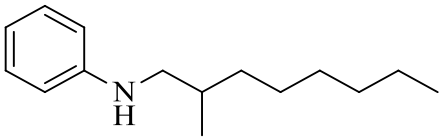
$C_{24}H_{46}N_8O_2STi_2$
M = 606.47 g/mol

N,N'-Bisphenylsulfamide (**38**) (612 mg, 2.5 mmol) was slowly added to a solution of $Ti(NMe_2)_4$ (1.14 g, 5.1 mmol) in *n*-hexane (10 mL) at room temperature. The reaction mixture was stirred for 3 h and then the dispersed precipitate was filtered off quickly. The resulting solid was dried in vacuum to give the pure product (990 mg, 1.6 mmol, 65 %) as a yellow powder. For crystallization a concentrated solution of **43** in *n*-hexane/toluene (5:3) was made at room temperature and stored at 4 °C to give light yellow crystals.

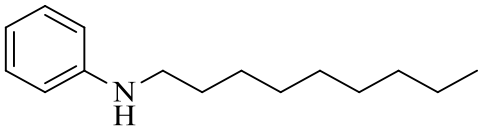
^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 3.13 (s, 36 H), 6.94 (t, J = 7.3 Hz, 2 H), 7.12 – 7.17 (m, 4 H), 7.28 (d, J = 8.1 Hz, 4 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, C_6D_6): δ = 46.4 (CH_3), 124.4 (CH), 125.2 (CH), 129.2 (CH), 144.0 (C) ppm.

General procedure D for intermolecular hydroaminoalkylation reactions with **43** as catalyst: An oven-dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred to a nitrogen-filled glove box and charged with **43** (61 mg, 0.1 mmol, 5 mol-%), *n*-hexane (1 mL), the alkene (3.0 mmol) and *N*-methylaniline (214 mg, 2.0 mmol). The tube was sealed and the resulting mixture was heated to 120 °C for 48 h. After the tube had been cooled to room temperature the reaction mixture was diluted with dichloromethane and transferred to a round-bottomed flask. The solvent was removed in vacuo in the presence of Celite and the pure product was obtained by flash chromatography.

***N*-(2-Methyloctyl)aniline (31a) and *N*-nonylaniline (31b):**[31b]



31a



31b

$C_{15}H_{25}N$
M = 219.37 g/mol

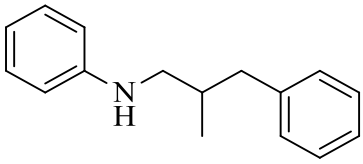
General procedure **D** was used to synthesize **31a** and **31b** from 1-octene (337 mg, 3.0 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:1) a mixture of the regioisomers **31a/31b** (316 mg, 1.4 mmol, 72 %, 97:3) was obtained as a colorless oil.

31a

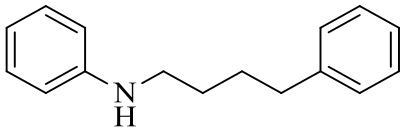
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3 H), 0.95 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.12 – 1.46 (m, 10 H), 1.66 – 1.77 (m, 1 H), 2.86 (dd, *J* = 12.2, 7.3 Hz, 1 H), 3.03 (dd, *J* = 12.2, 5.9 Hz, 1 H), 3.63 (s_{br}, 1 H, N-*H*), 6.58 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 6.66 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.15 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.1 (CH_3), 18.0 (CH_3), 22.6 (CH_2), 26.9 (CH_2), 29.6 (CH_2), 31.8 (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.

31b only visible on GC.

***N*-(2-Methyl-3-phenylpropyl)aniline (44a) and *N*-(4-phenylbutyl)aniline (44b):**[31b]



44a



44b

$C_{16}H_{19}N$
M = 225.33 g/mol

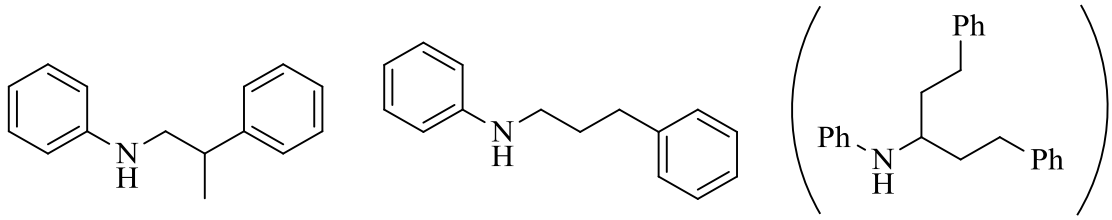
General procedure **D** was used to synthesize **44a** and **44b** from allylbenzene (355 mg, 3.0 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:1) a mixture of the regioisomers **44a/44b** (292 mg, 1.3 mmol, 65 %, 94:6) was obtained as a colorless oil.

44a

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.95 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.99 – 2.10 (m, 1 H), 2.48 (dd, *J* = 14, 7.8 Hz, 1 H), 2.73 (dd, *J* = 14, 6.4 Hz, 1 H), 2.92 (dd, *J* = 13, 7.0 Hz, 1 H), 3.06 (dd, *J* = 13, 6.0 Hz, 1 H), 3.61 (s_{br}, 1 H, N-*H*), 6.52 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 6.66 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.08 – 7.31 (m, 7 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 18.0 (CH_3), 34.9 (CH), 41.7 (CH_2), 49.7 (CH_2), 112.6 (CH), 117.0 (CH), 126.0 (CH), 128.2 (CH), 129.1 (CH), 129.1 (CH), 140.4 (C), 148.3 (C) ppm.

44b only visible on GC.

***N*-(2-Phenylpropyl)aniline (45a) and *N*-(3-phenylpropyl)aniline (45b):**[31b]



45a **45b** **45c**

$C_{15}H_{17}N$
M = 211.30 g/mol

General procedure **D** was used to synthesize **45a, 45b** and **45c** from styrene (312 mg, 3.0 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 80:1) an inseparable mixture of the branched and the dialkylated product **45a/45c** (101 mg, 23 %, 85:15) and the linear product **45b** (59 mg, 0.28 mmol, 14 %) were obtained as a slightly yellow oil (overall ratio **45a/45b/45c**, 53:38:9).

45a

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.32 (d, J = 7.0 Hz, 3 H), 3.00 – 3.09 (m, 1 H), 3.22 (dd, J = 12, 8.3 Hz, 1 H), 3.32 (dd, J = 12, 6.2 Hz, 1 H), 3.54 (s_{br}, 1 H, N-*H*), 6.55 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 6.68 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.08 – 7.27 (m, 5 H), 7.32 (t, J = 7.6 Hz, 2 H) ppm.
^{13}C NMR (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 19.7 (CH_3), 39.3 (CH), 51.0 (CH_2), 113.0 (CH), 117.4 (CH), 127.3 (CH), 128.7 (CH), 129.2 (CH), 141.6 (C), 148.1 (C) ppm.

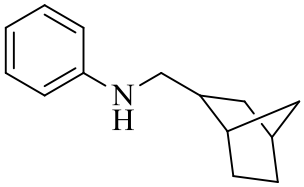
Important signals of **45c**

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.74 – 1.83 (m, 2 H), 1.83 – 1.93 (m, 2 H), 2.62 – 2.74 (m, 4 H), 3.38 (quin, J = 6.2 Hz, 1 H), 6.44 (d, J = 8.0 Hz, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 32.3 (CH_2), 36.8 (CH_2), 51.7 (CH), 142.0 (C), 147.7 (C) ppm.

45b

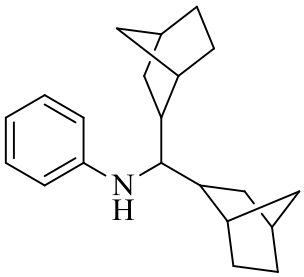
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.95 (quin, J = 7.3 Hz, 2 H), 2.73 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 3.14 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 3.59 (s_{br}, 1 H, N-*H*), 6.57 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 6.68 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.12 – 7.23 (m, 5 H), 7.26 – 7.32 (m, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 31.1 (CH_2), 33.4 (CH_2), 43.4 (CH_2), 112.8 (CH), 117.3 (CH), 126.0 (CH), 128.4 (CH), 129.2 (CH), 141.7 (C), 148.4 (C) ppm.

***N*-(Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ylmethyl)aniline (46a)**[31b] **and *N*-bis(bicyclo[2.2.1]heptan-2-ylmethyl)-aniline (46b):**



46a

$C_{14}H_{19}N$
M = 201.31 g/mol



46b

$C_{21}H_{29}N$
M = 295.46 g/mol

General procedure **D** was used to synthesize **46a** and **46b** from norbornene (282 mg, 3.0 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:1) a mixture of the mono and the dialkylated product **46a/46b** (137 mg, 31 %, 67:33) was obtained as a colorless oil. (**46b** was separated for analytics as a colorless solid)

46a (major diastereoisomer)

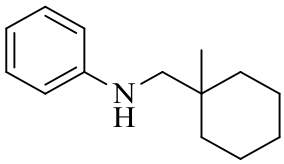
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.08 – 1.24 (m, 4 H), 1.31 – 1.38 (m, 1 H), 1.44 – 1.60 (m, 3 H), 1.68 – 1.76 (m, 1 H), 2.15 (s_{br}, 1 H), 2.26 (s_{br}, 1 H), 2.82 (dd, *J* = 11.7, 6.8 Hz, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 11.8, 8.6 Hz, 1 H), 3.64 (s_{br}, 1 H, N-*H*), 6.60 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 6.69 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.15 – 7.26 (m, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 28.9 (CH_2), 29.9 (CH_2), 35.4 (CH_2), 36.0 (CH_2), 36.4 (CH), 39.3 (CH), 42.2 (CH), 49.4 (CH_2), 112.6 (CH), 117.0 (CH), 129.2 (CH), 148.6 (C) ppm.

46b (mixture of diastereoisomers)

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.98 – 1.08 (m, 2 H), 1.08 – 1.20 (m, 4 H), 1.23 – 1.33 (m, 3 H), 1.35 – 1.50 (m, 7 H), 1.53 – 1.66 (m, 2 H), 2.06 – 2.24 (m, 4 H), 3.10 – 3.47 (m, 2 H), 6.53 – 6.61 (m, 3 H), 7.09 – 7.14 (m, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 28.4 (CH_2), 28.5 (CH_2), 28.6 (CH_2), 28.7 (CH_2), 30.8 (CH_2), 30.8 (CH_2), 31.0 (CH_2), 31.2 (CH_2), 33.5 (CH_2), 34.1 (CH_2), 36.2 (CH), 36.2 (CH_2), 36.3 (CH_2), 36.4 (CH_2), 36.5 (CH_2), 36.6 (CH_2), 36.7 (CH_2), 36.7 (CH), 36.9 (CH), 37.3 (CH), 37.6 (CH), 40.0 (CH), 40.4 (CH), 45.0 (CH), 45.9 (CH), 46.6 (CH), 47.2 (CH), 59.8 (CH), 59.9 (CH), 60.2 (CH), 111.7 (CH), 112.0 (CH), 112.1 (CH), 115.6 (CH), 115.7 (CH), 115.7 (CH),

129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.3 (CH), 149.5 (C), 149.5 (C), 149.7 (C) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2947, 2865, 1747, 1597, 1515, 1494, 1451, 1384, 1323, 1275, 1239, 1150, 1085, 1057, 809, 745, 691, 645 cm^{-1}. **MS** (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 295 (4) $[M]^+$, 200 (100), 132 (9), 106 (12), 79 (6).

***N*-((1-Methylcyclohexyl)methyl)aniline (47):**[31b]



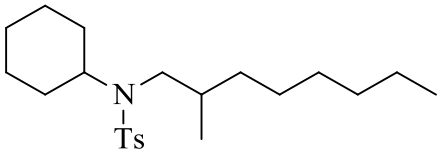
47

$C_{14}H_{21}N$
M = 203.32 g/mol

An oven-dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred to a nitrogen-filled glove box and charged with **43** (152 mg, 0.25 mmol), *n*-hexane (0.5 mL), methylenecyclohexane (72 mg, 0.75 mmol) and *N*-methylaniline (54 mg, 0.50 mmol). The tube was sealed and the resulting mixture was heated to 120 °C for 48 h. After the tube had been cooled to room temperature the reaction mixture was diluted with dichloromethane and transferred to a round-bottomed flask. The solvent was removed in vacuo in the presence of Celite and the product (9 mg, 0.04 mmol, 9 %) was obtained by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:1) as a light yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.99 (s, 3 H), 1.25 – 1.43 (m, 5 H), 1.42 – 1.58 (m, 5 H), 2.94 (s, 2 H), 3.61 (s_{br}, 1 H, N-*H*), 6.63 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 6.67 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.17 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 22.0 (CH_2), 23.5 (CH_3), 26.5 (CH_2), 34.4 (C), 36.0 (CH_2), 54.8 (CH_2), 112.7 (CH), 116.9 (CH), 129.3 (CH), 149.3 (C) ppm.

***N*-Cyclohexyl-4-methyl-*N*-(2-methyldodecyl)benzenesulfonamide (48):**[28]



48

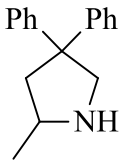
$C_{22}H_{37}NO_2S$
M = 379.60 g/mol

An oven-dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred to a nitrogen-filled glove box and charged with **43** (61 mg, 0.1 mmol, 5 mol-%), *n*-hexane (1 mL), 1-octene (337 mg, 3.0 mmol) and *N*-methylcyclohexylamine (226 mg, 2.0 mmol). The tube was sealed and the resulting mixture was heated to 130 °C for 48 h. After the tube had been cooled to room temperature the reaction mixture was diluted with dichloromethane (20 mL) and transferred to a round-bottomed flask. Then *p*-toluenesulfonyl chloride (381 mg, 2.0 mmol) and Et_3N (405 mg, 4.0 mmol) was added and the mixture was stirred over night at room temperature. The next day the solvent was removed in vacuo in the presence of Celite and the pure product (273 mg, 0.72 mmol, 36 %) was obtained by flash chromatography (PE/EtOAc, 15:1) as a light yellow oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 – 0.94 (m, 6 H), 0.98 – 1.07 (m, 2 H), 1.15 – 1.46 (m, 13 H), 1.51 – 1.64 (m, 3 H), 1.68 – 1.76 (m, 2 H), 1.78 – 1.87 (m, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 2.91 (dd, *J* = 14.2, 8.4 Hz, 1 H), 2.99 (dd, *J* = 14.2, 6.9 Hz, 1 H), 3.56 (tt, *J* = 11.9, 3.5 Hz, 1 H), 7.27 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.68 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.1 (CH_3), 17.5 (CH_3), 21.5 (CH_3), 22.7 (CH_2), 25.4 (CH_2), 26.3 (CH_2), 27.1 (CH_2), 29.6 (CH_2), 31.7 (CH_2), 31.9 (CH_2), 32.1 (CH_2), 33.5 (CH), 34.4 (CH_2), 50.8 (CH_2), 58.4 (CH), 126.9 (CH), 129.5 (CH), 138.5 (C), 142.6 (C) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2929, 2856, 1599, 1494, 1453, 1381, 1336, 1304, 1156, 1119, 1092, 1005, 895, 849, 813, 762, 660, 578, 549 cm^{-1}. **$C_{22}H_{37}NO_2S$** (379.60): calcd. C 69.61, H 9.82, N 3.69, S 8.45; found C 68.33, H 9.96, N 3.60, S 7.29.

General procedure E for intramolecular hydroamination reactions with **43** as catalyst: An oven-dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred to a nitrogen-filled glove box and charged with **43** (15 mg, 0.025 mmol, 2.5 mol-%), *n*-hexane (0.5 mL) and the aminoalkene (1.0 mmol). The tube was sealed and the resulting mixture was heated to 100 °C for 2 h. After the tube had been cooled to room temperature the reaction mixture was diluted with dichloromethane and transferred to a round-bottomed flask. The solvent was removed in vacuo in the presence of Celite and the pure product was obtained by flash chromatography.

2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidine (30):[99]



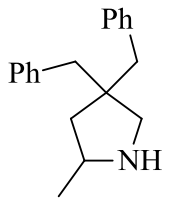
30

$C_{17}H_{19}N$
M = 237.34 g/mol

General procedure **E** was used to synthesize **30** from 1-amino-2,2-diphenyl-4-pentene (237 mg, 1.0 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 1:2 + 1 % 7 N NH_3 in methanol) the product (226 mg, 1.0 mmol, 95 %) was obtained as a colorless oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.20 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H), 2.03 (dd, *J* = 12.7, 9.0 Hz, 1 H), 2.29 (s_{br}, 1 H, N-*H*), 2.73 (dd, *J* = 12.7, 6.6 Hz, 1 H), 3.32 – 3.40 (m, 1 H), 3.46 (d, *J* = 11.4 Hz, 1 H), 3.67 (d, *J* = 12.3 Hz, 1 H), 7.13 – 7.18 (m, 2 H), 7.20 – 7.32 (m, 8 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 22.3 (CH_3), 47.0 (CH_2), 53.0 (CH), 57.2 (C), 57.9 (CH_2), 125.9 (CH), 125.9 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 147.0 (C), 147.8 (C) ppm.

2-Methyl-4,4-dibenzylpyrrolidine (51):[99]



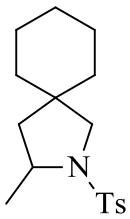
51

$C_{19}H_{23}N$
M = 265.39 g/mol

General procedure **E** was used to synthesize **51** from 1-amino-2,2-dibenzyl-4-pentene (265 mg, 1.0 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 1:2 + 1 % 7 N NH_3 in methanol) the product (256 mg, 1.0 mmol, 97 %) was obtained as a colorless oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.96 (d, *J* = 6.3 Hz, 3 H), 1.29 (dd, *J* = 12.9 , 9.0 Hz, 1 H), 1.75 (s_{br}, 1 H, N-*H*), 1.89 (dd, *J* = 12.9, 7.0 Hz, 1 H), 2.72 (d, *J* = 6.2 Hz, 4 H), 2.82 (d, *J* = 11.5 Hz, 1 H), 2.91 – 3.01 (m, 2 H), 7.13 – 7.23 (m, 6 H), 7.24 – 7.29 (m, 4 H) ppm.
^{13}C NMR (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 21.4 (CH_3), 43.9 (CH_2), 45.0 (CH_2), 45.3 (CH_2), 48.7 (C), 54.1 (CH), 56.2 (CH_2), 126.1 (CH), 126.1 (CH), 128.0 (CH), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 139.0 (C), 139.1 (C) ppm.

***N*-(*p*-Toluenesulfonyl)-3-methyl-2-azaspiro[4.5]decane (54):**[100]



54

$C_{17}H_{25}NO_2S$
M = 307.45 g/mol

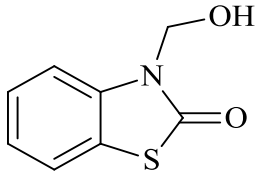
An oven-dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred to a nitrogen-filled glove box and charged with **43** (15 mg, 0.025 mmol, 2.5 mol-%), *n*-hexane (0.5 mL) and the (1-allylcyclohexyl)methanamine (153 mg, 1.0 mmol). The tube was sealed and the resulting mixture was heated to 100 °C for 2 h. After the tube had been cooled to room temperature the reaction mixture was diluted with

dichloromethane (10 mL) and transferred to a round-bottomed flask. Then *p*-toluenesulfonyl chloride (191 mg, 1.0 mmol) and Et_3N (202 mg, 2.0 mmol) was added and the mixture was stirred over night at room temperature. The next day the solvent was removed in vacuo in the presence of Celite and the pure product (265 mg, 0.86 mmol, 86 %) was obtained by flash chromatography (PE/EtOAc, 15:1) as a colorless oil.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.66 – 0.74 (m, 1 H), 0.78 – 0.86 (m, 1 H), 1.09 – 1.48 (m, 12 H), 1.80 (dd, *J* = 12.7 , 7.2 Hz, 1 H), 2.42 (s, 3 H), 3.14 (d, *J* = 10.7 Hz, 1 H), 3.24 (d, *J* = 10.7 Hz, 1 H), 3.52 – 3.60 (m, 1 H), 7.30 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.73 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 21.5 (CH_3), 22.8 (CH_3), 22.8 (CH_2), 23.7 (CH_2), 25.9 (CH_2), 34.3 (CH_2), 36.6 (CH_2), 41.0 (C), 55.1 (CH), 127.5 (CH), 129.4 (CH), 135.0 (C), 143.1 (C) ppm. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2851, 1598, 1494, 1450, 1349, 1304, 1255, 1222, 1164, 1093, 1057, 1029, 962, 816, 728, 659, 605, 588, 553 cm^{-1}.

5.5 Synthesis of benzothiazolone-ligands (chap. 3.4.1)

3-(Hydroxymethyl)-2-benzothiazolinone (61):[82a]



61

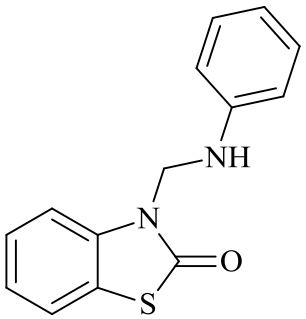
$C_8H_7NO_2S$
M = 181.21 g/mol

To a suspension of 2-hydroxybenzothiazole (6.05 g, 40 mmol) in methanol (10 mL) an aqueous formaldehyde solution (37 %, 6.5 mL, 80 mmol) was added. The mixture was refluxed for 30 min and then hot water was added until the mixture appeared cloudy. After the reaction mixture was cooled to room temperature the precipitated product was filtered off, washed with water and dried in vacuum to give a white solid (6.19 g, 34 mmol, 85 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.12 (t, *J* = 8.1 Hz, 1 H, O-*H*), 5.47 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.12 – 7.22 (m, 1 H), 7.28 (t, 1 H), 7.34 (t, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.37 – 7.44 (m, 1 H) ppm.
^{13}C NMR (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 65.9 (CH_2), 111.5 (CH), 122.4 (C), 122.6 (CH), 123.8 (CH), 126.6 (CH), 136.2 (C), 171.2 (C) ppm.

General procedure F for the synthesis of benzothiazolone mannich bases: 3-(Hydroxy-methyl)-2-benzothiazolinone (**61**) and the amine was solved in methanol and stirred for 15 min at room temperature. Then the stirring was stopped and the reaction mixture was allowed to settle down. After a short period of time the product crystallized and was then filtered off.

3-Anilinomethyl-3*H*-benzothiazol-2-one (62):[82b]



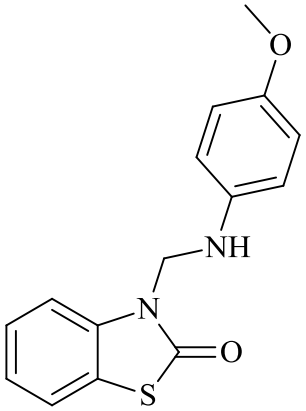
62

$C_{14}H_{12}N_2OS$
M = 256.32 g/mol

General procedure **F** was used to synthesize **62** from 3-(hydroxymethyl)-2-benzothiazolinone (**61**) (1.81 g, 10 mmol) and aniline (1.02 g, 11 mmol) in methanol (10 mL). The product (1.66 g, 6.5 mmol, 65 %) was obtained as a white solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.63 – 4.72 (m, 1 H, N-*H*), 5.42 (d, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 6.80 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.86 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.13 – 7.23 (m, 4 H), 7.32 (t, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.41 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 52.7 (CH_2), 110.7 (CH), 113.9 (CH), 119.6 (CH), 122.8 (CH), 123.3 (CH), 126.3 (CH), 129.5 (CH), 136.6 (CH), 144.6 (CH), 170.5 (CH) ppm.

3-(4-Methoxy-anilinomethyl)-3*H*-benzothiazol-2-one (63):[82b]



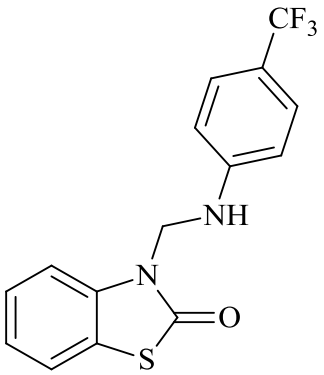
63

$C_{15}H_{14}N_2O_2S$
M = 286.35 g/mol

General procedure **F** was used to synthesize **63** from 3-(hydroxymethyl)-2-benzothiazolinone (**61**) (1.81 g, 10 mmol) and *p*-anisidine (1.36 g, 11 mmol) in methanol (10 mL). The product (2.20 g, 7.7 mmol, 77 %) was obtained as a white solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.72 (s, 3 H), 4.44 (s_{br}, 1 H, N-*H*), 5.36 (s_{br}, 2 H), 6.76 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 6.81 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.12 – 7.17 (m, 2 H), 7.30 (t, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.40 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 54.1(CH_2), 55.6 (CH_3), 110.7 (CH), 114.9 (CH), 116.1 (CH), 122.8 (CH), 123.2 (CH), 126.3 (CH), 136.7 (C), 138.3 (C), 153.7 (C), 170.6 (C) ppm.

3-(4-Trifluoromethyl-anilinomethyl)-3*H*-benzothiazol-2-one (64):



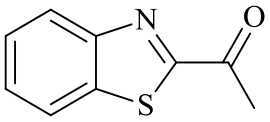
64

$C_{15}H_{11}F_3N_2OS$
M = 324.32 g/mol

General procedure **F** was used to synthesize **64** from 3-(hydroxymethyl)-2-benzothiazolinone (**61**) (1.37 g, 7.6 mmol) and 4-trifluoromethylaniline (1.45 g, 9.0 mmol) in methanol (8 mL). The product (360 mg, 1.1 mmol, 15 %) was obtained as a white solid.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.96 – 5.02 (m, 1 H, N-*H*), 5.45 (d, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.91 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.19 (t, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.35 (t, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.43 (d, *J* = 8.2 Hz, 3 H) ppm. **^{13}C NMR** (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 51.8 (CH_2), 110.5 (CH), 113.1 (CH), 121.3 (q, *J* = 32.8 Hz, C), 122.8 (C), 123.0 (CH), 123.6 (CH), 124.7 (d, *J* = 270.6 Hz, CF_3), 126.5 (CH), 126.9 (q, *J* = 3.7 Hz, CH), 136.2 (C), 147.3 (C), 170.6 (C) ppm.

1-(1,3-Benzothiazole-2-yl)-1-ethanone (65):[83]



65

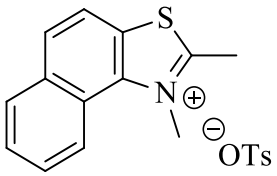
C_9H_7NOS
M = 177.22 g/mol

Under a inert atmosphere benzothiazole (6.76 g, 50 mmol) was solved in dry THF (100 mL) and cooled to −78 °C. To the solution *n*-BuLi (2.5 M in *n*-hexane, 22 mL, 55.0 mmol) was added slowly followed by the addition of as solution of *N*,*N*-dimethylacetamide (4.79 g, 55 mmol) in dry THF (100 mL). The mixture was stirred for 1 h at −78 °C and then allowed to warm up to room temperature over night. The next day water (300 mL) was added, the phases were separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (4 × 80 mL). The combined organic phases were washed with water (2 × 100 mL), dried over $MgSO_4$ and the solvent was removed in vacuum. The crude product was recrystallized in acetone to give colourless crystals (2.53 g, 14 mmol, 29 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.82 (s, 3 H), 7.52 (ddd, J = 8.3, 7.2, 1.2 Hz, 1 H), 7.57 (ddd, J = 8.3, 7.2, 1.3 Hz, 1 H), 7.95 – 7.98 (m, 1 H), 8.17 – 8.20 (m, 1 H) ppm.
^{13}C NMR (126 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 26.1 (CH_3), 122.4 (CH), 125.4 (CH), 127.0 (CH), 127.7 (CH), 137.4 (C), 153.6 (C), 166.5 (C), 193.1 (C) ppm.

5.6 Synthesis of cyanine dyes (chap. 3.5)[88]

Synthesis of thiazoliumsalts exemplified by 2-methyl-β-naphthothiazole metho-*p*-toluenesulfonate (69-OTs):



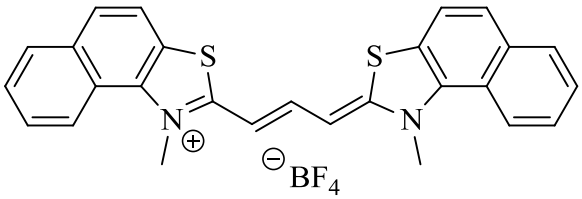
69-OTs

$C_{20}H_{19}NO_3S_2$
M = 385.50 g/mol

Under an inert atmosphere a round bottom flask was filled with 2-methyl-β-naphthothiazole (5.00 g, 25 mmol) and methyl *p*-toluenesulfonate (7.10 g, 38 mmol). The mixture was stirred for 72 h at 130 °C (oil bath temperature). The crude product was ground with acetone and filtered of. Then the solid was washed with acetone and dried in vacuum to give the sufficient pure product as a white solid (9.56 g, 25 mmol, 99 %). For further purification the salt can be solved in ethanol and precipitated with acetone.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.21 (s, 3 H), 3.47 (s, 3 H), 4.89 (s, 3 H), 6.91 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 7.54 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.74 – 8.16 (m, 5 H), 8.78 (d, J = 8.7 Hz, 1 H) ppm.

Cyanine dye 70-BF_4:



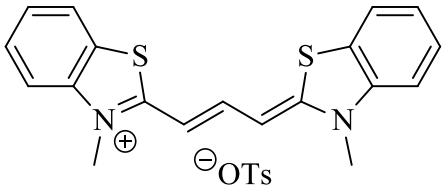
70-BF_4

$C_{27}H_{21}BF_4N_2S_2$
M = 524.40 g/mol

2-Methyl-β-naphthothiazole tetraflouroborate (**69**-BF_4) (146 mg, 0.50 mmol) (which was priviously synthesised by stirring 2-methyl-β-naphthothiazole metho-*p*-toluenesulfonate in an aqueous $NaBF_4$ solution) and trimethyl orthoformate (32 mg, 0.30 mmol) was refluxed in dry pyridine (3 mL) for 3 h. After the blue reaction mixture was cooled to room temperature an aqueous $NaBF_4$ solution (1 g $NaBF_4$ in 20 mL H_2O) was added. The dye was filtered off, washed with cold ethanol and dried in vacuum to give the product as a dark purple solid (64 mg, 0.12 mmol, 49 %).

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO): δ = 4.29 (s, 6 H), 6.66 (d, J = 12.2 Hz, 2 H), 7.55 – 8.16 (m, 11 H), 8.69 (d, J = 8.1 Hz, 2 H) ppm.

Cyanine dye 72-OTs:



72-OTs

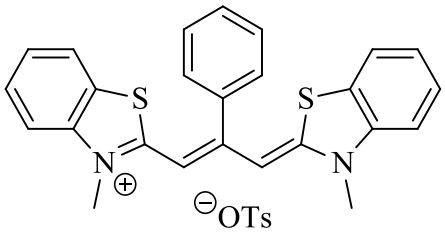
$C_{26}H_{24}N_2O_3S_3$
M = 508.68 g/mol

2-Methylbenzothiazole metho-*p*-toluenesulfonate (**71**-OTs) (670 mg, 2.0 mmol) and

trimethyl orthoformate (127 mg, 1.2 mmol) was refluxed in dry pyridine (6 mL) for 1 h. Then the reaction mixture was cooled to room temperature and water was added (40 ml). The crude dye was filtered off and dried. The dye was then stirred in EtOAc and filtered off again to give the product as a purple solid (335 mg, 0.66 mmol, 66 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.31 (s, 3 H), 3.83 (s, 6 H), 7.12 (d, J = 7.9 Hz, 2 H), 7.20 – 7.30 (m, 7 H), 7.41 (t, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.59 (d, J = 7.5 Hz, 2 H), 7.88 (d, J = 7.9 Hz, 2 H) ppm.

Cyanine dye 73-OTs:



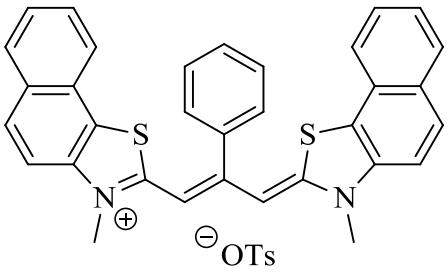
73-OTs

$C_{32}H_{28}N_2O_3S_3$
M = 584.77 g/mol

2-Methylbenzothiazole metho-*p*-toluenesulfonate (**71**-OTs) (670 mg, 2.0 mmol) and triethyl orthobenzoate (336 mg, 1.5 mmol) was refluxed in dry pyridine (6 mL) for 1 h. Then the reaction mixture was cooled to room temperature and water was added (40 ml). The crude dye was filtered off and dried. The dye was then stirred in EtOAc and filtered off again to give the product as a purple solid (124 mg, 0.21 mmol, 21 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.30 (s, 3 H), 3.99 (s, 6 H), 7.10 – 7.43 (m, 12 H), 7.60 (s, 2 H), 7.64 – 7.79 (m, 3 H), 7.92 (d, J = 8.1 Hz, 2 H).

Cyanine dye 76-OTs:



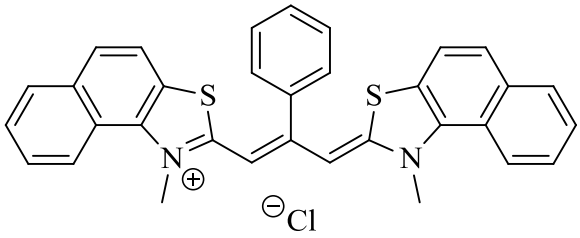
76-OTs

$C_{40}H_{32}N_2O_3S_3$
M = 684.89 g/mol

2-Methyl-α-naphthothiazole metho-*p*-toluenesulfonate (**75**-OTs) (1.54 g, 4.0 mmol) and triethyl orthobenzoate (0.54 g, 2.4 mmol) was refluxed in dry pyridine (10 mL) for 1.5 h. Then the reaction mixture was cooled to room temperature and water was added (100 ml). The crude dye was filtered off and dried. The dye was then stirred in EtOAc and filtered off again to give the product as a purple-red solid (248 mg, 0.36 mmol, 18 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.30 (s, 3 H), 4.10 (s, 6 H), 7.15 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.36 – 7.56 (m, 10 H), 7.62 (s, 2 H), 7.77 – 7.91 (m, 7 H), 7.96 (d, J = 8.1 Hz, 2 H) ppm.

Cyanine dye 67-Cl:



67-Cl

$C_{33}H_{25}ClN_2S_2$
M = 549.15 g/mol

A round bottom flask equipped with a distillation bridge was filled with 2-methyl-β-naphthothiazole metho-*p*-toluenesulfonate (**69**-OTs) (1.93 g, 5.0 mmol), triethyl ortho-benzoate (4.49 g, 20 mmol) and dry pyridine (6 mL). Then the flask was dipped into a hot oil bath (155 °C) and the pyridine was distilled of within 10 min. The residue was taken up in 2-propanol (5 mL) and given into a mixture of 2-propanol/water (1:1, 100 mL). The crude dye was filtered off and washed with hot EtOAc. Then the solid was dissolved in dichloromethane (100 mL) and extracted with a saturated NH_4Cl solution (3 × 20 mL) followed by water (3 × 20 mL). The organic phase was separated and the solvent was removed. The crude dye was given into a mixture of EtOAc and 2-propanol (98:2, 100 mL) and the mixture was stirred over night at room temperature. Then the dye was filtered of and dried in vacuum to give **67**-Cl as a dark purple solid (28 mg, 0.05 mmol, 2 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.60 (s, 6 H), 7.31 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 7.46 (d, J = 6.4 Hz, 2 H), 7.56 (t, J = 7.4 Hz, 2 H), 7.64 (t, J = 7.8 Hz, 4 H), 7.71 – 7.79 (m, 3 H), 7.91 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 8.08 (s, 2 H), 8.50 (d, J = 8.5 Hz, 2 H) ppm.

5.7 Crystallographic data

Tabelle 19 Crystal data and structure refinement for $Fc(NHMs)_2$ (**27**).

Empirical formula	$C_{12}H_{16}FeN_2O_4S_2$	
Formula weight	372.24 g/mol	
Crystal size	0.72 x 0.21 x 0.13 mm^3	
Crystal system	triclinic	
Space group	*P*-1	
Unit cell dimensions	a = 5.87520(10) Å	α = 107.9980(10)°
	b = 9.4165(2) Å	β = 97.8950(10)°
	c = 13.8881(4) Å	γ = 99.7870(10)°
Volume	705.18(3) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.753 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.382 mm^{-1}	
F(000)	384	
Theta range for data collection	3.15 to 44.14°	
Index ranges	-7<=h<=11, -17<=k<=17, -27<=l<=26	
Reflections collected	36794	
Independent reflections	9823 [R(int) = 0.0358]	
Observed reflections	8028 [I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 32.50°	99.8 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.8430 and 0.4354	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9823 / 0 / 192	
Goodness-of-fit on F^2	1.066	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0309, wR2 = 0.0707	
R indices (all data)	R1 = 0.0462, wR2 = 0.0782	
Largest diff. peak and hole	0.756 and -0.834 $e.Å^{-3}$	

Tabelle 20 Crystal data and structure refinement for $Fc(NHBn)_2$ (**28**):

Empirical formula	$C_{24}H_{20}FeN_2O_2$	
Formula weight	424.27 g/mol	
Crystal size	0.50 x 0.03 x 0.01 mm^3	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	*Pbcn*	
Unit cell dimensions	a = 20.174(9) Å	α= 90°
	b = 9.738(4) Å	β= 90°
	c = 9.849(4) Å	γ = 90°
Volume	1935.0(13) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.456 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.803 mm^{-1}	
F(000)	880	
Theta range for data collection	3.11 to 29.07°	
Index ranges	-24<=h<=24, -13<=k<=12, -8<=l<=12	
Reflections collected	11208	
Independent reflections	2278 [R(int) = 0.0883]	
Observed reflections	1336 [I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 25.00°	96.4 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9920 and 0.6897	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2278 / 0 / 135	
Goodness-of-fit on F^2	1.001	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0490, wR2 = 0.0837	
R indices (all data)	R1 = 0.1150, wR2 = 0.1029	
Largest diff. peak and hole	0.593 and -0.441 e.$Å^{-3}$	

Tabelle 21 Crystal data and structure refinement for **42**.

Empirical formula	$C_{32}H_{43.92}Cl_{0.08}N_8O_4S_2Ti_2$	
Formula weight	767.43 g/mol	
Crystal size	0.50 x 0.21 x 0.15 mm^3	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 9.0358(2) Å	α= 90°
	b = 16.0367(3) Å	β = 96.6210(10)°
	c = 12.5598(2) Å	γ = 90°
Volume	1807.83(6) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.410 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.611 mm^{-1}	
F(000)	803	
Theta range for data collection	2.93 to 34.99°	
Index ranges	-14<=h<=14, -21<=k<=25, -20<=l<=20	
Reflections collected	32381	
Independent reflections	7876 [R(int) = 0.0470]	
Observed reflections	6067 [I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 34.99°	99.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9150 and 0.7516	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	7876 / 0 / 230	
Goodness-of-fit on F^2	1.026	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0901	
R indices (all data)	R1 = 0.0524, wR2 = 0.1022	
Largest diff. peak and hole	0.456 and -0.327 e.$Å^{-3}$	

Tabelle 22 Crystal data and structure refinement for **43**

Empirical formula	$C_{24}H_{46}N_8O_2STi_2$	
Formula weight	606.55 g/mol	
Crystal size	0.60 x 0.48 x 0.33 mm^3	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 8.9022(2) Å	α = 90°
	b = 24.2017(7) Å	β = 94.0400(10)°
	c = 14.9008(4) Å	γ = 90°
Volume	3202.38(15) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.258 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.597 mm^{-1}	
F(000)	1288	
Theta range for data collection	2.72 to 35.07°	
Index ranges	-14<=h<=14, -38<=k<=39, -24<=l<=24	
Reflections collected	71359	
Independent reflections	13938 [R(int) = 0.0694]	
Observed reflections	10557 [I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 35.07°	98.3 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.8297 and 0.7155	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	13938 / 0 / 346	
Goodness-of-fit on F^2	1.045	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0419, wR2 = 0.1073	
R indices (all data)	R1 = 0.0639, wR2 = 0.1245	
Largest diff. peak and hole	0.778 and -0.382 e.$Å^{-3}$	

Tabelle 23 Crystal data and structure refinement for **55**.

Empirical formula	$C_{28}H_{56}N_{10}O_2STi_2$	
Formula weight	692.69 g/mol	
Crystal size	0.52 x 0.27 x 0.15 mm^3	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	a = 14.1338(4) Å	α = 90°
	b = 16.2990(4) Å	β = 113.2330(10)°
	c = 17.1804(4) Å	γ = 90°
Volume	3636.85(16) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.265 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.536 mm^{-1}	
F(000)	1480	
Theta range for data collection	2.70 to 31.08°	
Index ranges	-20<=h<=19, -23<=k<=23, -24<=l<=20	
Reflections collected	99706	
Independent reflections	11662 [R(int) = 0.0772]	
Observed reflections	8716 [I>2sigma(I)]	
Completeness to theta = 31.08°	99.7 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9225 and 0.7692	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	11662 / 0 / 403	
Goodness-of-fit on F^2	1.056	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0402, wR2 = 0.0933	
R indices (all data)	R1 = 0.0668, wR2 = 0.1064	
Largest diff. peak and hole	0.493 and -0.350 e.$Å^{-3}$	

6 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Allylb.	Allylbenzol
Äquiv.	Äquivalente
Ar	Aryl
atm	Atmosphäre (Einheit für Druck)
Ausb.	Ausbeute
b.p.	*engl.*: boiling point = Siedepunkt
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
Bz	Benzoyl
Celite	Kieselgur
CI	Chemische Ionisation
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
D	Deuterium
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Triethylendiamin)
Diglyme	Diglykoldimethylether
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
ee	*engl.*: enantiomeric excess = Enantiomerenüberschuss
EI	Elektronische Ionisation
EPA	Environmental Protection Agency
Et	Ethyl
et al.	*lat:* et alii = und andere
Et_2O	Diethylether
EtOAc	Essigsäureethylester
Florisil	Magnesiumsilicat
GC	Gaschromatographie, gaschromatographische
GC/MS	Masse [EI] gekoppelte Gaschromatgraphie
HA	Hydroaminierung
HAA	Hydroaminoalkylierung
Hex	Hexyl
HRMS	*engl.*: High Resolution Mass Spectrometry = hochauflösende Massenspektrometrie
i	iso
Ind	η^5-Indenyl
IR	Inftarot
Kat.	Katalysator
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung

M	Metall
m/*z*	Masse zu Ladung Verhältnis
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
Ms	Mesyl
Na_2K-SG	Natrium/Kalium Legierung auf Silicagel
NMR	*engl.*: Nuclear Magnetic Resonance = magnetische Kernresonanz
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program
para oder *p*	para
Pd/C	Palladium auf Aktivkohle
PE	Petrolether (Siedepunkt 40–60 °C)
Ph	Phenyl
ppm	*engl.*: parts per million
Pr	Propyl
Präkat.	Präkatalysator
p-Tol	*para*-Tolyl
R	Alkyl-, Arylrest
reflux	refluxieren, kochen
Ret.Time	Retentionszeit
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
T	Temperatur
t	Zeit
tert oder *t*	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
	engl.: Thin Layer Chromatography = Dünnschichtchromatographie
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan oder Trimethylsilyl-
Ts	Tosyl = *p*-Toluolsulfonyl
V	Volumen
vgl.	vergleiche

7 Literaturverzeichnis

[1] a) http://www.organische-chemie.ch/OC/themen/gruene-chemie.htm (zuletzt aufgerufen 05.09.2012). b) R. A. Sheldon, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1437–1451.

[2] a) R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1407–1420. b) F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079–3160.

[3] A. Reznichenko, K. Hultzsch in *Topics in Organometallic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2012**.

[4] a) S. Doye in, *Science of Synthesis*, Thieme, Stuttgart, **2009,** 241–304. b) T. E. Müller, K. C. Hultzsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795–3892.

[5] N. Nishina, Y. Yamamoto in *Topics in Organometallic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2012**.

[6] D. Jaspers, R. Kubiak, S. Doye, *Synlett* **2010**, 1268–1272.

[7] a) L. L. Anderson, J. Arnold, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14542–14543. b) K. Marcseková, S. Doye, *Synthesis* **2007**, 145–154.

[8] J. Seayad, A. Tillack, C. G. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 795–813.

[9] B. W. Howk, E. L. Little, S. L. Scott, G. M. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1899–1902.

[10] F. Funke, U. Steinbrenner, R. Boehling (BASF AG), WO 2003/042155, **2003**.

[11] R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108–2123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008–2022.

[12] a) W. F. Hoelderich, *Catalysis Today* **2000**, *62*, 115–130. b) T. Heidemann, J. Kehrer (BASF SE), US 2012/0041236, **2012**.

[13] a) M. R. Gagne, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4108–4109. b) S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673–686.

[14] Y. K. Kim, T. Livinghouse, J. E. Bercaw, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2933–2935.

[15] a) J. A. Bexrud, J. D. Beard, D. C. Leitch, L. L. Schafer, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1959–1962. b) C. Müller, C. Loos, N. Schulenberg, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2499–2503.

[16] S. Majumder, A. L. Odom, *Organometallics* **2008**, *27*, 1174–1177.

[17] R. K. Thomson, J. A. Bexrud, L. L. Schafer, *Organometallics* **2006**, *25*, 4069–4071.

[18] K. Manna, A. Ellern, A. D. Sadow, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 339–341.

[19] D. V. Gribkov, K. C. Hultzsch, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5659–5663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5542–5546.

[20] D. C. Leitch, P. R. Payne, C. R. Dunbar, L. L. Schafer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18246–18247.

[21] Y. Shi, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001**, *20*, 3967–3969.

[22] M. C. Wood, D. C. Leitch, C. S. Yeung, J. A. Kozak, L. L. Schafer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 358–362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 354–358.

[23] C. Müller, R. Koch, S. Doye, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10430–10436.

[24] M. G. Clerici, F. Maspero (Anic S.p.A), DE 2748293 A1, **1978**.

[25] M. G. Clerici, F. Maspero, *Synthesis* **1980**, 305–306.

[26] W. A. Nugent, D. W. Ovenall, S. J. Holmes, *Organometallics* **1983**, *2*, 161–162.

[27] S. B. Herzon, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6690–6691.

[28] S. B. Herzon, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14940–14941.

[29] C. Müller, W. Saak, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2731–2739.

[30] R. Kubiak, I. Prochnow, S. Doye, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2683–2686; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2626–2629.

[31] a) R. Kubiak, I. Prochnow, S. Doye, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1173–1176; R. Kubiak, I. Prochnow, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1153–1156. b) I. Prochnow, R. Kubiak, O. N. Frey, R. Beckhaus, S. Doye, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 162–172.

[32] I. Prochnow, *Dissertation* **2011**, Universität Oldenburg.

[33] a) 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. b) L. L. Schafer, J. M. P. Lauzon, R. O. Ayinla, P. Eisenberger (The University of British Columbia), WO2012040853, **2012**.

[34] A. L. Reznichenko, T. J. Emge, S. Audörsch, E. G. Klauber, K. C. Hultzsch, B. Schmidt, *Organometallics* **2011**, *30*, 921–924.

[35] J. A. Bexrud, P. Eisenberger, D. C. Leitch, P. R. Payne, L. L. Schafer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2116–2118.

[36] I. Prochnow, P. Zark, T. Müller, S. Doye, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6525–6529; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6401–6405.

[37] A. L. Reznichenko, K. C. Hultzsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3300–3311.

[38] P. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4988–4991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4892–4894.

[39] J. L. Dye, K. D. Cram, S. A. Urbin, M. Y. Redko, J. E. Jackson, M. Lefenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9338–9339.

[40] P. Nandi, M. Y. Redko, K. Petersen, J. L. Dye, M. Lefenfeld, P. F. Vogt, J. E. Jackson, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5441–5444.

[41] D. Jaspers, *Masterarbeit* **2009**, Universität Oldenburg.

[42] R. Wegler, G. Pieper, *Chem. Ber.* **1950**, *83*, 1–6.

[43] a) P. Horrillo-Martínez, K. C. Hultzsch, A. Gil, V. Branchadell, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3311–3325. b) J. A. Seijas, M. P. Vázquez-Tato, M. M. Martínez, *Synlett* **2001**, 875–877. c) C. G. Hartung, C. Breindl, A. Tillack, M. Beller, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5157–5162. d) D. Tzalis, C. Koradin, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6193–6195. e) M. Beller, C. Breindl, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6359–6368. f) H. Lehmkuhl, D. Reinehr, *J. Org. Chem.* **1973**, *55*, 215–220.

[44] K. Kumar, D. Michalik, I. Garcia Castro, A. Tillack, A. Zapf, M. Arlt, T. Heinrich, H. Böttcher, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 746–757.

[45] M. Beller, C. Breindl, *Chemosphere* **2001**, *43*, 21–26.

[46] M. Beller, C. Breindl, T. H. Riermeier, M. Eichberger, H. Trauthwein, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3571–3573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3389–3391.

[47] a) C. Quinet, P. Jourdain, C. Hermans, A. Ates, I. Lucas, I. E. Markó, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1077–1087. b) T. Ogata, A. Ujihara, S. Tsuchida, T. Shimizu, A. Kaneshige, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6648–6650. c) P. H. Martínez, K. C. Hultzsch, F. Hampel, *Chem. Commun.* **2006**, 2221–2223. d) A. Ates, C. Quinet, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1623–1626.

[48] J. Seayad, A. Tillack, C. G. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 795–813.

[49] G. A. Molander, F. Vargas, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 203–206.

[50] C. Walling, L. Bollyky, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2699–2701.

[51] U. Siemeling, O. Kuhnert, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, B. Bildstein, M. Malaun, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 913–916.

[52] U. Siemeling, T.-C. Auch, O. Kuhnert, M. Malaun, H. Kopacka, B. Bildstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1334–1336.

[53] U. Siemeling, T.-C. Auch, S. Tomm, H. Fink, C. Bruhn, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2007**, *26*, 1112–1115.

[54] A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics* **2000**, *19*, 3978–3982.

[55] L. Ackermann, R. G. Bergman, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1475–1478.

[56] L. Ackermann, R. G. Bergman, R. N. Loy, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11956–11963.

[57] S. Pritchett, P. Gantzel, P. J. Walsh, *Organometallics* **1999**, *18*, 823–831.

[58] A. Heutling, F. Pohlki, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3011–3013; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2951–2954.

[59] a) C. Müller, C. Loos, N. Schulenberg, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2499–2503. b) D. A. Watson, M. Chiu, R. G. Bergman, *Organometallics* **2006**, *25*, 4731–4733. c) G. Zi, F. Zhang, X. Liu, L. Ai, H. Song, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 730–739.

[60] G. Zi, F. Zhang, L. Xiang, Y. Chen, W. Fang, H. Song, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4048–4061.

[61] L. Xiang, F. Zhang, J. Zhang, H. Song, G. Zi, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 666–670.

[62] K. Born, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 764–771.

[63] a) K. E. Near, B. M. Chapin, D. C. McAnnally-Linz, A. R. Johnson, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 81–86. b) J. M. Hoover, J. R. Petersen, J. H. Pikul, A. R. Johnson, *Organometallics* **2004**, *23*, 4614–4620. c) J. R. Petersen, J. M. Hoover, W. S. Kassel, A. L. Rheingold, A. R. Johnson, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 687–694.

[64] A. D. Schwarz, K. R. Herbert, C. Paniagua, P. Mountford, *Organometallics* **2010**, *29*, 4171–4188.

[65] F. Zhang, H. Song, G. Zi, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1547–1566.

[66] R. C. Mills, P. Doufou, K. A. Abboud, J. M. Boncella, *Polyhedron* **2002**, *21*, 1051–1055.

[67] a) R. D. W. Kemmitt, S. Mason, M. R. Moore, J. Fawcett, D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1535–1537. b) R. D. W. Kemmitt, S. Mason, M. R. Moore, D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 409–415.

[68] a) E. W. Parnell, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4366–4368. b) M. Bermann, J. R. van Wazer, *Synthesis* **1972**, 576–577.

[69] J. M. Hawkins, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3861–3862.

[70] a) A. V. Leontiev, H. V. Rasika Dias, D. M. Rudkevich, *Chem. Commun.* **2006**, 2887–2889. b) H. Woolven, C. González-Rodríguez, I. Marco, A. L. Thompson, M. C. Willis, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4876–4878.

[71] K. Muñiz, M. Nieger, *Synlett* **2005**, 149–151.

[72] W. L. Matier, W. T. Comer, D. Deitchman, *J. Med. Chem.* **1972**, *15*, 538–541.

[73] J. D. Catt, W. L. Matier, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 566–568.

[74] R. Kubiak, *Dissertation* **2011**, Universität Oldenburg.

[75] L. T. Armistead, P. S. White, M. R. Gagné, *Organometallics* **1998**, *17*, 216–220.

[76] E. Royo, J. M. Betancort, T. J. Davis, P. Carroll, P. J. Walsh, *Organometallics* **2000**, *19*, 4840–4851.

[77] W. Scherer, D. J. Wolstenholme, V. Herz, G. Eickerling, A. Brück, P. Benndorf, P. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2291–2295; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2242–2246

[78] a) Z. Dai, J. Lee, W. Zhang, *Molecules* **2012**, *17*, 1247–1277. b) B. L. Feringa, *Molecular switches*, Wiley-VCH, Weinheim, Chichester, **2001**.

[79] M. Enders, J. Fink, V. Maillant, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2281–2288.

[80] a) S.-J. Chen, X.-H. Zhang, X. Yu, H. Qiu, G. P. A. Yap, I. A. Guzei, Z. Lin, Y.-D. Wu, Z.-L. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14408–14421. b) X.-H. Zhang, S.-J. Chen, H. Cai, H.-J. Im, T. Chen, X. Yu, X. Chen, Z. Lin, Y.-D. Wu, Z.-L. Xue, *Organometallics* **2008**, *27*, 1338–1341.

[81] S. Chen, X. Zhang, Z. Lin, Y. Wu, Z. Xue, *Sci. China Ser. B-Chem.* **2009**, *52*, 1723–1733.

[82] a) J. J. D'Amico (Monsanto Company), US 4578477 A1, **1986**. b) H. Zinner, W. Nimmich, *J. Prakt. Chem.* **1961**, *14*, 150–157.

[83] H. Chikashita, M. Ishibaba, K. Ori, K. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3637–3648.

[84] S.-Y. Zhang, Y.-Q. Tu, C.-A. Fan, F.-M. Zhang, L. Shi, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8917–8921; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8761–8765.

[85] W. König, *J. Prakt. Chem.* **1926**, *112*, 1–36.

[86] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3436–3473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3376–3410.

[87] a) P. Vasa, R. Pomraenke, G. Cirmi, E. de Re, W. Wang, S. Schwieger, D. Leipold, E. Runge, G. Cerullo, C. Lienau, *ACS Nano* **2010**, *4*, 7559–7565. b) P. Vasa, C. Lienau, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2527–2529; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2476–2477.

[88] L. G. S. Brooker, F. L. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2480–2488.

[89] C.-H. Tang, L. He, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7172–7177.

[90] A. R. Katritzky, S. Rachwal, J. Wu, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 456–463.

[91] L. Naya, M. Larrosa, R. Rodríguez, J. Cruces, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 769–772.

[92] C.-Z. Tao, W.-W. Liu, J.-Y. Sun, Z.-L. Cao, H. Li, Y.-F. Zhang, *Synthesis* **2010**, 1280–1284.

[93] Y. Niwa, K. Takayama, M. Shimizu, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5473–5476.

[94] R. A. Singer, S. Caron, R. E. McDermott, P. Arpin, N. M. Do, *Synthesis* **2003**, 1727–1731.

[95] J. L. Mokrosz, A. J. Bojarski, S. Charakchieva-Minol, B. Duszynska, M. J. Mokrosz, M. H. Paluchowska, *Arch. Pharm.* **1995**, *328*, 604–608.

[96] T. Ohta, S. Miyake, K. Shudo, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5811–5814.

[97] S. D. McDermott, W. J. Spillane, *Synthesis* **1983**, *1983*, 192–195.

[98] R. Ohme, H. Preuschhof, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *713*, 74–86.

[99] T. Janssen, R. Severin, M. Diekmann, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, S. Doye, R. Beckhaus, *Organometallics* **2010**, *29*, 1806–1817.

[100] J. Zhang, C.-G. Yang, C. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1798–1799.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel benutz habe. Die Dissertation hat weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Oldenburg, den

Daniel Jaspers

Lebenslauf

Daniel Jaspers

geboren am 10.08.1980 in Lennestadt

Ausbildung

10/2009 – 12/2012: Universität Oldenburg

Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. S. Doye

Thema: „Entwicklung neuer Methoden und Katalysatoren für die Hydroaminierung und die Hydroaminoalkylierung von Alkenen“

10/2007 – 10/2009: Universität Oldenburg

Studium mit Abschluss als Master of Science in Chemie

Abschlussarbeit zum Thema: „Versuche zur Gallium-katalysierten Hydroaminierung von Alkenen“

07/2006 – 11/2006: University of Auckland (Auckland, Neuseeland)

Auslandssemester

09/2004 – 09/2007: Fachhochschule Bonn-Rhein-Sieg (Rheinbach)

Studium mit Abschluss als Bachelor of Science in Chemie mit Materialwissenschaften

Abschlussarbeit zum Thema: „Untersuchungen zur Reaktivität von Hydroxylamin-Derivaten in organischen Synthesen“

08/1997 – 06/2000: Berufskolleg des Hochsauerlandkreises (Olsberg)

Abschluss als Chemisch-technischer Assistent

Berufserfahrung

12/2009 – 04/2012: Universität Oldenburg

Wissenschaftlicher Angestellter im Arbeitskreis von Prof. Dr. S. Doye

05/2007 – 09/2007: BASF SE (Ludwigshafen)

Bachelorabschlussarbeit

07/2005 – 07/2006: DynITEC GmbH (Troisdorf)

Freie Mitarbeit, Praktikum

08/2000 – 09/2004: Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn

Angestellter im Arbeitskreis von Prof. Dr. E. Niecke

Weitere Erfahrungen:

- 05/09 – 08/09: Studentische Hilfskraft an der Uni Oldenburg
- 10/04 – 01/05: Studentische Hilfskraft an der FH Bonn-Rhein-Sieg
- 03/00: Praktikum bei der Krombacher Brauerei (Bereich Qualitätssicherung)

Publikationen

- D. Jaspers, R. Kubiak, S. Doye, *Synlett* **2010**, 1268–1272.
  "Recyclable Gallium as Catalyst Precursor for a Convenient and Solvent-Free Method for the Intermolecular Addition of Sulfonamides to Alkenes"
- D. Jaspers, S. Doye, *Synlett* **2011**, 1444–1448.
  "Potassium Hydroxide Catalyzed Addition of Arylamines to Styrenes"
- D. Jaspers, W. Saak, S. Doye, *Synlett* **2012**, *23*, 2098–2102.
  "Dinuclear Titanium Complexes with Sulfamide Ligands as Precatalysts for Hydroaminoalkylation and Hydroamination Reactions"

Posterbeiträge

- D. Jaspers, S. Doye, GDCH-Wissenschaftsforum Chemie (04. – 07.09.2011), Bremen. "Ferrocene-Based Diamido Ligands for the Group-IV-Metal-Catalyzed Hydroamination- and Hydroaminoalkylation-Reaction"
- D. Jaspers, S. Doye, EuCheMS (26. – 30.08.2012), Prag. "Dinuclear Titanium Complexes with Sulfamide Ligands as Precatalysts for Hydroaminoalkylation and Hydroamination Reactions"