CARL VON OSSIETZKY universität OLDENBURG

Neue Titankatalysatoren für Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen zur Generierung pharmazeutisch relevanter Strukturmotive

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. Lars Henrik Lühning

geboren am 21. November 1983
in Buchholz i.d.N.

Gutachter: Prof. Dr. Sven Doye

Zweitgutachter: Prof. Dr. Jürgen Martens

Tag der Disputation: 18.05.2017

Kurzfassung

Neue Titankatalysatoren für Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungs-reaktionen zur Synthese pharmazeutisch relevanter Strukturmotive

Der Einsatz eines Mono(aminopyridinato)-Titankatalysators in der Hydroaminoalkylierung von Styrol mit *N*-Methylanilin lieferte das verzweigte und das lineare Produkt in einem Verhältnis von 90:10. Somit konnte gezeigt werden, dass sich die Regioselektivität hierbei grundlegend von der unterscheidet, welche in früheren Studien durch die Katalyse mit einem Bis(aminopyridinato)-Titankomplex erhalten wurde. Der Mono(aminopyridinato)-Titankatalysator konnte darüber hinaus sehr erfolgreich in der intermolekularen und intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen und Alkenen eingesetzt werden. Die Synthese entsprechender Mono(amidat)-Titankomplexe konnte ebenfalls realisiert werden, wobei sich in diesem Fall die katalytischen Eigenschaften nicht von denen der bereits bekannten Bis(amidat)-Titankomplexe unterschieden. Weiterhin wurden diverse Amidine und Guanidine synthetisiert und als Ligandenvorstufen in titankatalysierten Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen getestet, um die Eigenschaften von bereits bekannten Katalysatoren dieser Verbindungsklassen zu verbessern. Da hierbei weder eine Steigerung der Aktivität noch der Regioselektivität beobachtet werden konnte, wurde ein in der Hydroaminoalkylierung von Styrolen mit *N*-Methylanilinen bereits erfolgreich verwendeter Mono(formamidinato)-Titankatalysator für die Umsetzung von heteroatomhaltigen Alkenen eingesetzt. In diesen Studien konnten neben Allylaminen zum ersten Mal auch Allylsilane und Vinylsilane als Substrate in der titankatalysierten Hydroaminoalkylierung verwendet werden. Durch die Einführung eines *ortho*-Bromphenyl-Substituenten am jeweiligen Heteroatom konnten Produkte generiert werden, mit denen im Anschluss eine intramolekulare Buchwald-Hartwig-Aminierung möglich war. Schließlich konnte die titankatalysierte Hydroaminoalkylierung mit der Buchwald-Hartwig-Aminierung zu einem eleganten Eintopfverfahren kombiniert werden. Dadurch konnten die pharmazeutisch relevanten 1,5-Benzodiazepine und deren in der Literatur unbekannten Silicium-Analoga, die 1,5-Benzoazasilepine, generiert werden. Außerdem gelang der Zugang zu den 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-benzoazasilinen. Diese sind wiederum die Silicium-Analoga der 1,2,3,4-Tetrahydrochinoline, deren Strukturmotiv ebenfalls in Verbindungen von pharmazeutischem Interesse vorkommt.

Abstract

New titanium complexes for hydroamination and hydroaminoalkylation reactions and their application for the synthesis of pharmaceutically relevant structure motivs

The use of a mono(aminopyridinato) titanium catalyst for the hydroaminoalkylation of styrene with *N*-methylaniline provided the branched and the linear product in a ratio of 90:10. Thus, it could be shown that the regioselectivity was fundamentally different from the results obtained in former studies from a reaction catalyzed by a bis(aminopyridinato) titanium catalyst. Additionally, it was possible to use the mono(aminopyridinato) titanium catalyst in the intermolecular as well as intramolecular hydroamination of alkynes and alkenes with great success. The synthesis of corresponding mono(amidate) titanium complexes was executed as well, albeit the catalytic properties did not differ from the already known bis(amidate) titanium complexes in this case. Moreover, a variety of amidines and guanidines were synthesized and used as ligand precursors in titanium-catalyzed hydroamination and hydroaminoalkylation reactions in order to improve the characteristics of already known catalysts of these compound classes. As neither an improvement in the selectivity nor in the reactivity could be observed in this scenario, a different mono(formamidinato) titanium catalyst that had already been used successfully in the hydroaminoalkylation of styrenes with *N*-methylanilines was utilized for the implementation of heteroatom-containing alkenes in this reaction. As a result, it was possible to use allylamines as well as allylsilanes and vinylsilanes as substrates in the titanium catalyzed hydroaminoalkylation for the first time. Through the introduction of an *ortho*-bromophenyl substituent at the respective heteroatoms it was possible to generate products which were used in a subsequent intramolecular Buchwald-Hartwig amination. Finally, the titanium catalyzed hydroaminoalkylation and the Buchwald-Hartwig amination were combined to an elegant one-pot procedure. The obtained products include the pharmaceutically relevant 1,5-benzodiazepines and the silicon analogues, so-called 1,5-benzoazasilepines, unknown in current literature. Additionally, the 1,2,3,4-tetrahydro-1,4-benzoazasilines, which are the silicon analogues of the pharmaceutically interesting 1,2,3,4-tetrahydroquinolines, were generated.

Teile dieser Arbeit wurden im Vorfeld bereits veröffentlicht:

L. H. Lühning, C. Brahms, J. P. Nimoth, M. Schmidtmann, S. Doye, "A New *N*-Trityl-Substituted Aminopyridinato Titanium Catalyst for Hydroamination and Hydroaminoalkylation Reactions – Unexpected Intramolecular C–H Bond Activation", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2071-2082.

M. Weers, L. H. Lühning, V. Lührs, C. Brahms, S. Doye, "One-Pot Procedure for the Synthesis of 1,5-Benzodiazepines from *N*-Allyl-2-bromoanilines", *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1237-1240.

L. H. Lühning, J. Strehl, M. Schmidtmann, S. Doye, "Hydroaminoalkylation of Allylsilanes and a One-Pot Procedure for the Synthesis of 1,5-Benzoazasilepines", *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4197-4202.

L. H. Lühning, M. Rosien, S. Doye, "Hydroaminoalkylation of Vinylsilanes and a One-Pot Procedure for the Synthesis of 1,4-Benzoazasilines", *Synlett* **2017**, manuscript in preparation.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Sven Doye an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit von Dezember 2013 bis März 2017 angefertigt.

Ich möchte mich in erster Linie bei Herrn Prof. Dr. Sven Doye für die Motivation zur Durchführung meiner Promotion bedanken. Weiterhin danke ich ihm für die interessante Aufgabenstellung, wissenschaftliche Freiheiten, konstruktive Kritik und nicht zuletzt für die Geduld, die er mir in den letzten drei Jahren entgegengebracht hat.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Martens danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit. Außerdem bedanke ich mich bei den Professoren Beckhaus und Müller für die hilfreichen Gespräche und Anregungen.

Als nächstes möchte ich mich bei allen ehemaligen (Jaika Dörfler, Till Preuß, Jan Roß und Christian Brahms) und aktuellen (Stefan Rohjans, Jens Bielefeld, Jessica Reimer) Mitarbeitern des Arbeitskreises bedanken. Ich blicke gerne auf die vergangenen drei Jahre zurück und freue mich, dass wir gemeinsam über viel Wissenschaftliches und genauso viel Unwissenschaftliches diskutieren konnten. Ebenso danke ich allen Studenten die während dieser Zeit eine Bachelor- oder Masterarbeit angefertigt oder ein Forschungspraktikum durchgeführt haben. Besonders hervorheben möchte ich hierbei Julia Strehl und Michael Rosien, durch deren Einsatz jeweils eine wissenschaftliche Publikation entstand.

Aus der analytischen Abteilung gilt mein Dank Andrea Tschirne, Dieter Neemeyer, Rainer Schmidt, Marc Schmidtmann und Francesco Fabbretti. Ihr hattet immer ein offenes Ohr und gute Ratschläge für meine "Sonderwünsche" und analytischen Probleme.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Frau Sonja für ihre Unterstützung und Geduld in den vergangenen drei Jahren und vor allem in der Schlussphase der Promotion bedanken.

Ebenso danke ich meinen Eltern, die mich während der Jahre des Studiums immer unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

1.1 Stickstoffverbindungen in Pharmazie und Industrie 1
1.2 Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung 2
1.2.1 Intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen 2
1.2.2 Intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen 3
1.2.3 Hydroaminoalkylierung von Alkenen 6
1.3 Aminopyridinato-Titankatalysatoren 10
1.4 Mono(formamidinato)-Titankatalysator 12
1.5 Benzodiazepine 13
1.6 Silicium-Analoga von Medikamenten 14
1.7 Ionische Flüssigkeiten 15
1.8 Micellen 16

2 Zielsetzung 18

3 Aminopyridine als Ligandenvorstufen 20

3.1 Synthese der Ligandenvorstufen 20
3.2 Vergleich der Ligandenvorstufen in Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen 24
3.3 Synthese des Mono(aminopyridinato)-Titankomplexes **VI** 28
3.4 Vergleich der Komplexe **VI** und **VII** 32
3.5 Mono(aminopyridinato)-Titankomplex **VI** in der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen 35
3.5.1 Synthese der Substrate 35
3.5.2 Substratscreening 39
3.6 Mono(aminopyridinato)-Titankomplex **VI** in der intermolekularen Hydroaminoalkylierung von Alkenen 43
3.6.1 Substratscreening 43

4 *N*-Tritylamide als Ligandenvorstufen 48

4.1 Synthese der Ligandenvorstufen 49
4.2 Synthese der Mono(amidat)-Titankomplexe 61
4.3 Test der Mono(amidat)-Titankomplexe **X**-**XII** in Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen 65

4.4 Substratscreening für die Hydroaminierung von Alkinen mit primären Aminen 68

5 Imino-Aniline als Ligandenvorstufen 73

5.1 Synthese der Ligandenvorstufen 74

5.2 Test der Komplexe **XIV**, **XVI** und **XVII** in Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen 91

6 Amidine als Ligandenvorstufen 95

6.1 Synthese der Amidine 95

6.2 Test der Amidine als Ligandenvorstufen in Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen 99

7 Guanidine als Ligandenvorstufen 107

7.1 Synthese der Guanidine 108

7.2 Test der Guanidine als Ligandenvorstufen in Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen 110

8 Eintopfverfahren zur Synthese von 1,5-Benzodiazepinen 117

8.1 Synthese der Allylamine 118

8.2 Synthese der *N*-Methylaniline 119

8.3 Synthese der 1,5-Benzodiazepine 121

8.4 Entschützung der PMP-Schutzgruppe 122

8.5 Entschützung der Benzyl-Schutzgruppe 123

8.6 Versuch der Synthese eines 1,5-Diazocins 126

9 Allylsilane in der titankatalysierten intermolekularen Hydroaminoalkylierung und Synthese von 1,5-Benzoazasilepinen 129

9.1 Synthese der Allylsilane 130

9.2 Katalysatorscreening 132

9.3 Hydroaminoalkylierung von Allylsilanen 133

9.4 Eintopfverfahren zur Synthese der 1,5-Benzoazasilepine 139

10 Vinylsilane in der titankatalysierten intermolekularen Hydroaminoalkylierung und Synthese von 1,4-Benzoazasilinen 143

10.1 Synthese der Vinylsilane 144

10.2 Katalysatorscreening 146

10.3 Substratscreening 148
10.4 Eintopfverfahren zur Synthese der 1,4-Benzoazasiline 154

11 Additive für die Hydroaminoalkylierung 159
11.1 Ionische Flüssigkeiten 159
11.2 Micellen als Nanoreaktoren 161

12 Intramolekulare Hydroaminoalkylierung von Aminoalkenen 163
12.1 Katalysatorscreening zur intramolekularen Hydroamino-alkylierung 164

13 Zusammenfassung und Ausblick 171

14 Experimental section 174
14.1 General remarks 174
14.2 Substrates 175
14.2.1 Aminoalkenes 175
14.2.2 *N*-Methylanilines 186
14.2.3 Allylamines 188
14.2.4 Allylsilanes 194
14.2.5 Vinylsilanes 197
14.3 Ligand precursors 201
14.3.1 Aminopyridines 201
14.3.2 *N*-Tritylamides 206
14.3.3 Imino-anilines and diamines 219
14.3.4 Amidines 229
14.3.5 Guanidines 252
14.4 Complexes 257
14.5 Products of intramolecular hydroamination reactions of primary aminoalkenes 273
14.6 Products of intermolecular hydroamination reactions of alkynes with primary amines 282
14.7 Products of intermolecular hydroaminoalkylation reactions of alkenes with *N*-methylanilines 290

14.8 Products of intermolecular hydroaminoalkylation reactions of allylamines with *N*-methylanilines and subsequent Buchwald-Hartwig amination 303
14.9 Products of intermolecular hydroaminoalkylation reactions of allylsilanes with *N*-methylanilines 311
14.10 Products of intermolecular hydroaminoalkylation reactions of vinylsilanes with *N*-methylanilines 356
14.11 Products of intramolecular hydroaminoalkylation reactions of aminoalkenes 371

15 Literaturverzeichnis 373

Abkürzungsverzeichnis (alphabetisch)

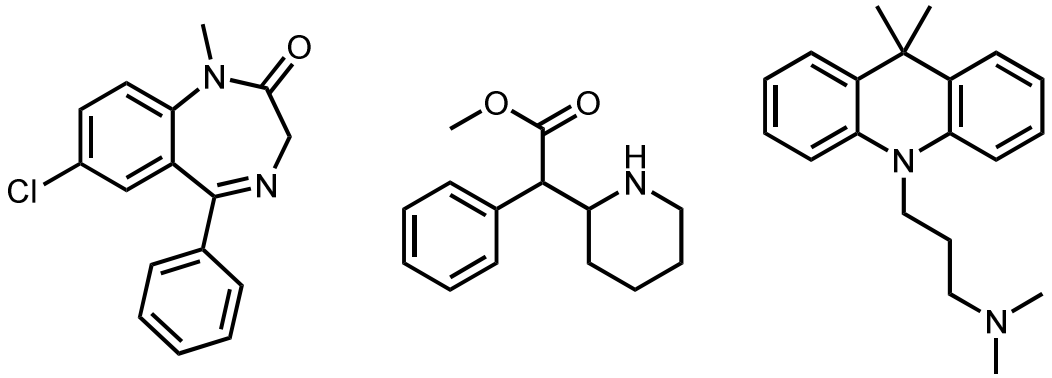
Abb.	Abbildung
Ad	Adamantyl
Aq.	Wässrige
Bn	Benzyl
Boc	*tert*-Butyloxycarbonyl
Boc_2O	Di-*tert*-Butyldicarbonat
B.p.	Siedepunkt (boiling point)
CAN	Cerammoniumnitrat
Cp	η^5-Cyclopentadienyl
Cp^*	η^5-Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer
dba	Dibenzylidenaceton
Dipp	2,6-Di-*iso*-propylphenyl
DMF	Dimethylformamid
DMP	2,6-Dimethylphenyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPEPhos	Bis(2-(diphenylphosphino)phenyl)ether
dppf	1,1′-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
EI	Electron ionization
Equiv	Äquivalente
ESI	Elektrosprayionisation
GABA	*γ*-Aminobuttersäure
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation
Ind	η^5-Indenyl

INEPT	Insensitive nuclei enhanced by polarization transfer
JohnPhos	(2-Biphenyl)di-*tert*-butylphosphin
Kat.	Katalysator
Mesityl	2,4,6-Trimethylphenyl
MTBE	*tert*-Butylmethylether
NBS	*N*-Bromsuccinimid
NCS	*N*-Chlorsuccinimid
NIS	*N*-Iodsuccinimid
NMP	*N*-Methylpyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
PE	Petrolether (b.p. 40-60 °C)
PMP	*p*-Methoxyphenyl
rac-BINAP	*rac*-2,2'–Bis(diphenylphosphino)–1,1'–binaphthyl
Red.	Reduktion
Red-Al	Natriumalluminium-bis(2-methoxyethoxy)dihydrid
RuPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2′,6′-di-*iso*-propoxybiphenyl
R_f	Retentionsfaktor
T	Temperatur
t	Zeit
Tab.	Tabelle
TCCA	Trichlorisocyanursäure
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
Tipp	2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl
TMEDA	*N*,*N*,*N*′,*N*′-Tetramethylethylendiamin
Trityl	Triphenylmethyl
Ts	*p*-Toluolsulfonyl
XPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2′,4′,6′-tri-*iso*-propylbiphenyl

1 Einleitung

1.1 Stickstoffverbindungen in Pharmazie und Industrie

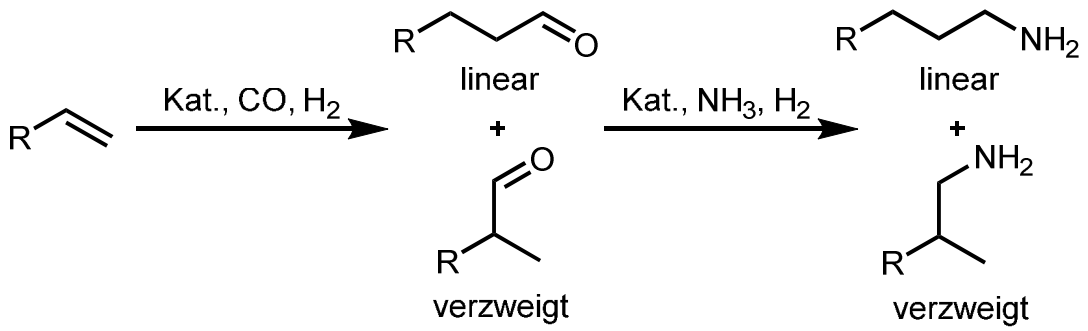
Stickstoffhaltige Verbindungen sind in so gut wie allen Zweigen der chemischen Industrie anzutreffen. Insbesondere die Bereiche der Agrochemie und Pharmazie zeigen aufgrund der oftmals auftretenden biologischen Aktivitäten von Stickstoffverbindungen ein besonderes Interesse an diesen.[1] Bei den in Abbildung 1.1 gezeigten Vertretern handelt es sich um Diazepam (**1**, Valium),[2a] welches sowohl angstlösend als auch beruhigend und einschläfernd wirkt, Methylphenidat (**2**, Ritalin),[3] welches gegen ADHS (Aufmerksamkeitsdefizit-/Hyperaktivitätsstörung) verabreicht wird, und Dimetacrin (**3**),[4] bei dem es sich um ein Antidepressivum handelt.



1 **2** **3**

Abbildung 1.1: Beispiele für pharmazeutisch interessante Verbindungen.[2a,3,4]

Aufgrund des stetig steigenden Bedarfs an gezielt wirkenden Medikamenten und der hinzukommenden Endlichkeit des Erdöls, also dem Hauptlieferanten für Grundchemikalien,[5] werden neue Herstellungsverfahren zur Synthese von stickstoffhaltigen Verbindungen wie z.B. Aminen benötigt, die einerseits vielseitig einsetzbar sind und andererseits eine gute Atomökonomie aufweisen. Das bislang am häufigsten in der Industrie anzutreffende Verfahren zur Synthese von Aminen ist ein zweistufiger Prozess, in dem zunächst ein Alken in Gegenwart eines Cobalt- oder Rhodiumkatalysators hydroformyliert wird und anschließend die daraus resultierenden Aldehyde durch reduktive Aminierung in die Amine umgewandelt werden (Schema 1.1).[6]

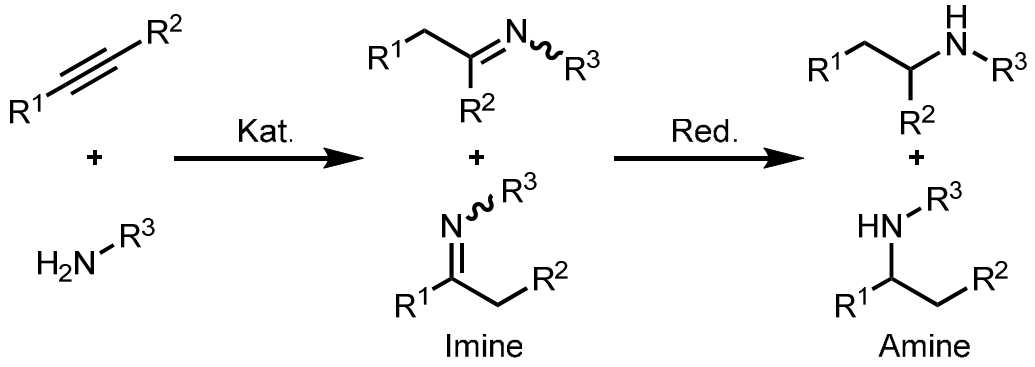


Schema 1.1: Industriell verwendete Reaktionssequenz aus Hydroformylierung und reduktiver Aminierung zur Synthese von Aminen.[6]

1.2 Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung

1.2.1 Intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen

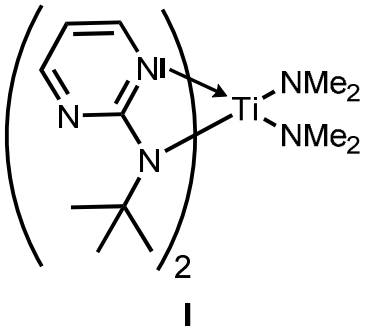
Ein ebenfalls aus zwei Reaktionsschritten bestehendes Verfahren zur Generierung von komplexen Aminen wird durch eine intermolekulare Hydroaminierung, bei der eine N-H-Bindung eines primären Amins metallkatalysiert an ein Alkin addiert wird, eingeleitet. Die dabei resultierenden Imine werden anschließend in einem zweiten Reaktionsschritt zu Aminen reduziert (Schema 1.2).



Schema 1.2: Intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen mit primären Aminen und anschließende Reduktion.

Diese zu 100 % atomökonomisch ablaufende Darstellungsmethode für sekundäre Amine konnte in der Vergangenheit bereits mit einer Vielzahl an Metallkatalysatoren, deren Aufgabe auch die wichtige Steuerung der Regioselektivität zum Markovnikov- oder anti-Markovnikov-Produkt ist, durchgeführt werden.[7,8,9] So wurde beispielsweise im Jahr 2013 von Christian

Brahms der Bis(aminopyrimidinato)-Titankatalysator **I** entwickelt, der eine Vielzahl an Alkinen und primären Anilinen hoch selektiv zu den anti-Markovnikov-Produkten umwandelt (Abb. 1.2).[9e]

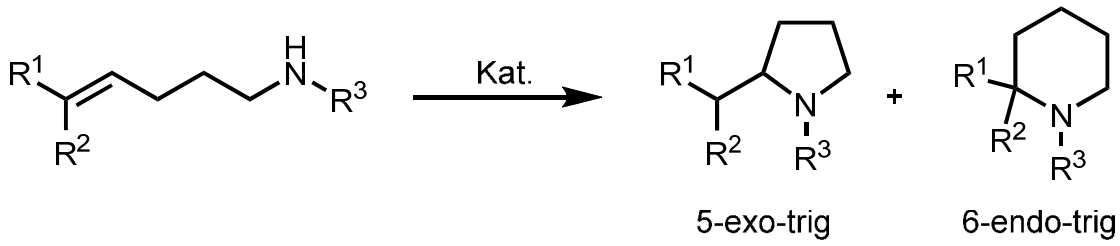


I

Abbildung 1.2: Von Christian Brahms entwickelter Bis(aminopyrimidinato)-Titankatalysator **I**.[9e]

1.2.2 Intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen

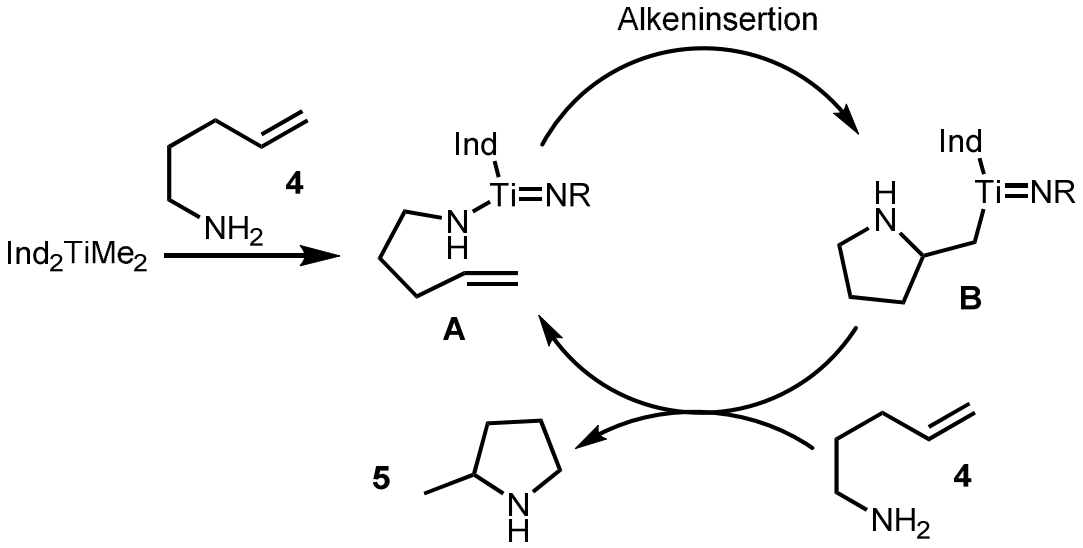
Während die intermolekulare titankatalysierte Hydroaminierung bislang nur mit Alkinen durchführbar war, können in der intramolekularen Variante ebenfalls Alkene zum Einsatz kommen. In Folge dessen ist eine sich der Hydroaminierung anschließende Reduktion nicht mehr nötig und die cyclischen Amine sind in nur einem Reaktionsschritt zugänglich (Schema 1.3).[7,8,9]



Schema 1.3: Beispiel einer intramolekularen Hydroaminierung eines Aminoalkens.

Zu dieser Reaktion wurde 2008 vom Arbeitskreis Doye ein Vorschlag zum Mechanismus gemacht, in dem sich zunächst aus einem Präkatalysator und dem Eduktamin **4** der Amin-Imin-Komplex **A** bildet. In diesem wird die Alkenfunktion in die Titan-Stickstoff-Einfachbindung insertiert und Komplex **B** gebildet. Durch weiteres Eduktamin **4** wird die Titan-Kohlenstoff-Einfachbindung in **B** gespalten

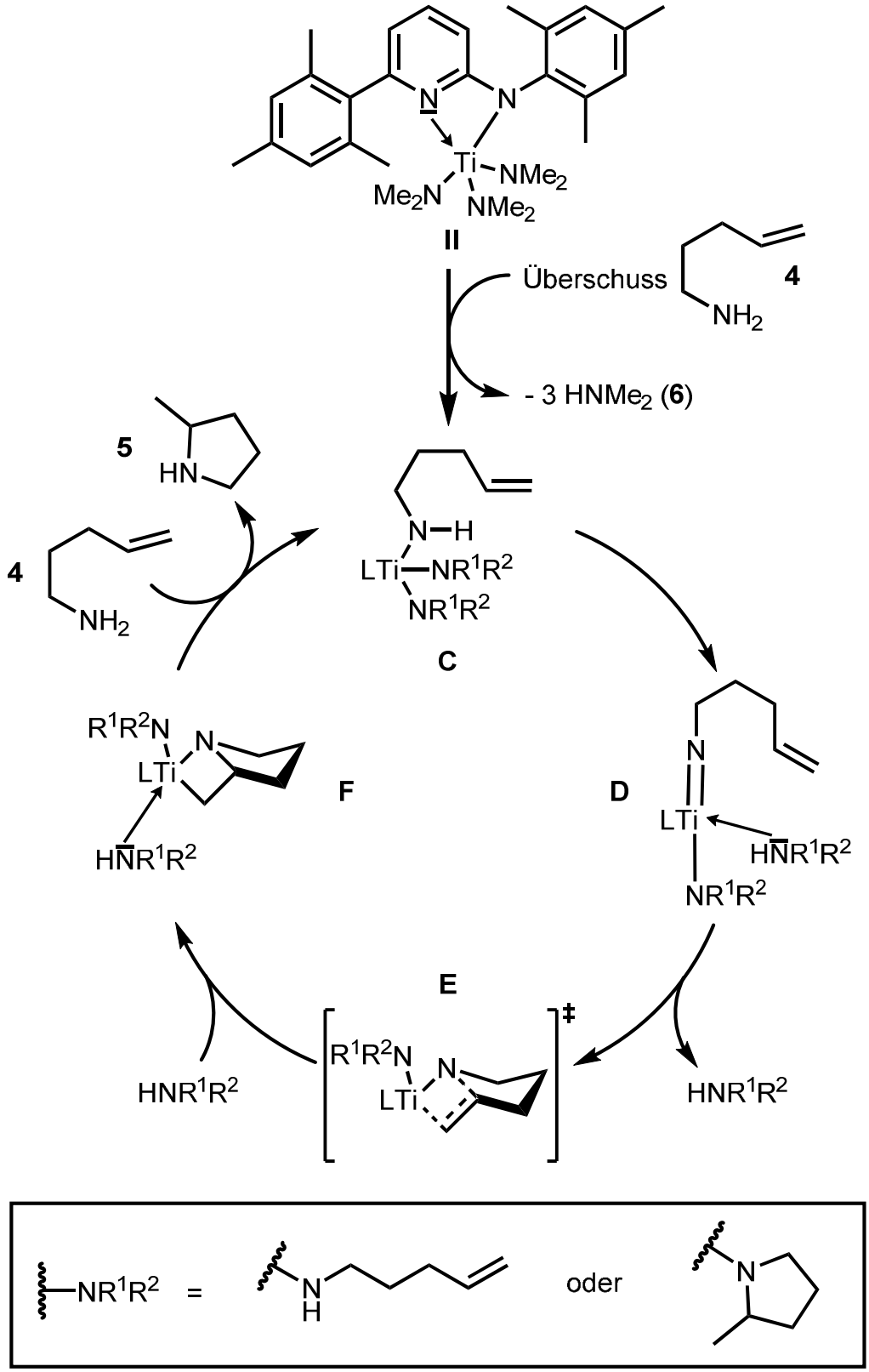
und dabei sowohl Komplex **A** zurückerhalten als auch das Produkt **5** generiert (Schema 1.4).[10]



Schema 1.4: Vereinfachte Darstellung des vom Arbeitskreis Doye vorgeschlagenen Mechanismus zur intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen.[10]

Schafer et al. postulierten 2013 einen im Ansatz ähnlichen Mechanismus bei dem zunächst ebenfalls aus dem Titankomplex **II** und dem Eduktamin **4** der Tris(amido)-Titankomplex **C** gebildet wird und aus diesem dann ebenfalls ein Amido-Imido-Komplex **D** entsteht. Grundlegender Unterschied zum Mechanismus von Doye et al. ist die Anlagerung der Doppelbindung an die Titan-Stickstoff-Doppelbindung und der daraus resultierende Übergangszustand **E**, über den dann eine [2+2]-Cycloaddition zum Azatitanacyclobutan **F** stattfindet. Durch Spaltung der Titan-Kohlenstoff-Bindung und der Titan-Stickstoff-Bindung durch Anlagerung von zwei Äquivalenten des Eduktamins **4** wird Komplex **C** zurückerhalten und das Produkt **5** abgespalten (Schema 1.5).[9f]

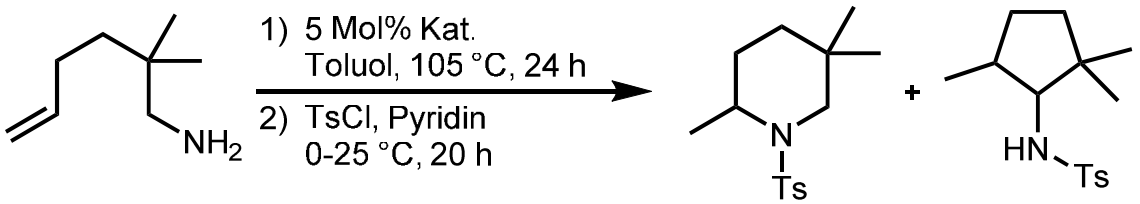
Sowohl die Alkeninsertion (Doye) als auch die [2+2]-Cycloaddition (Schafer) können nur in der Art und Weise ablaufen, dass sich das „exo-trig-Produkt“ bildet. Aus diesem Grund entfällt im Gegensatz zur intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen das Problem der Regioselektivität. Andererseits kann es, je nach Länge der Alkenylkette, zu einer Nebenreaktion kommen, der sogenannten Hydroaminoalkylierung.



Schema 1.5: Vom Arbeitskreis Schafer vorgeschlagener Mechanismus für die mit Komplex **II** katalysierte intramolekulare Hydroaminierung von **4**.[9f]

1.2.3 Hydroaminoalkylierung von Alkenen

Erstmals beobachtet wurde diese Nebenreaktion 2008 im Arbeitskreis Doye bei der Durchführung der Hydroaminierung von 2,2-Dimethylhex-5-en-1-amin (**7**) mit anschließender Tosylierung zum 2,5,5-Trimethyl-1-tosylpiperidin (**8**). Neben dem erwarteten Produkt konnte nach der Tosylierung und säulenchromatographischer Aufreinigung ebenfalls *N*-(2,2,5-Trimethylcyclopentyl)-*para*-toluolsulfonamid (**9**) als Nebenprodukt isoliert werden (Schema 1.6).[11a]

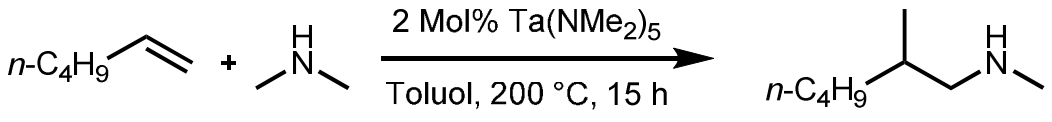


7 **8** **9**

Kat. = $Ti(NMe_2)_4$	72 %	26 %
Ind_2TiMe_2	71 %	28 %

Schema 1.6: Erste beschriebene titankatalysierte intramolekulare Hydroaminoalkylierung eines Alkens.[11a]

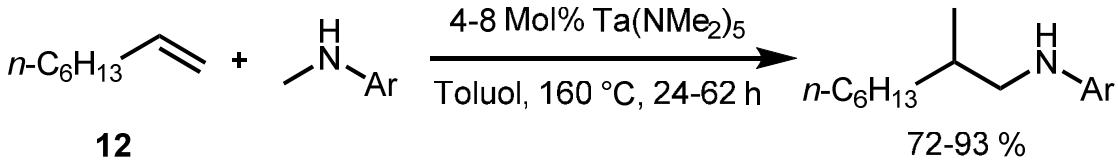
Obgleich es sich hierbei um die erste titankatalysierte Hydroaminoalkylierung eines Alkens handelt, welche die Addition einer α-C(sp^3)-H-Bindung eines Amins an eine C-C-Doppelbindung erlaubt und ebenfalls zu 100 % atomökonomisch verläuft, wurden ähnliche Reaktionen von Maspero et al. bereits 1980 mit verschiedenen Metallkatalysatoren wie beispielsweise $Ta(NMe_2)_5$ durchgeführt. Die Umsetzung von 1-Hexen (**10**) mit Dimethylamin (**6**) bei 200 °C lieferte das Produkt **11** dabei jedoch nur mit einer geringen Ausbeute von 32 % (Schema 1.7).[12a]



10 **6** **11**, 32 %

Schema 1.7: Erste beschriebene tantalkatalysierte intermolekulare Hydroaminoalkylierung eines Alkens.[12a]

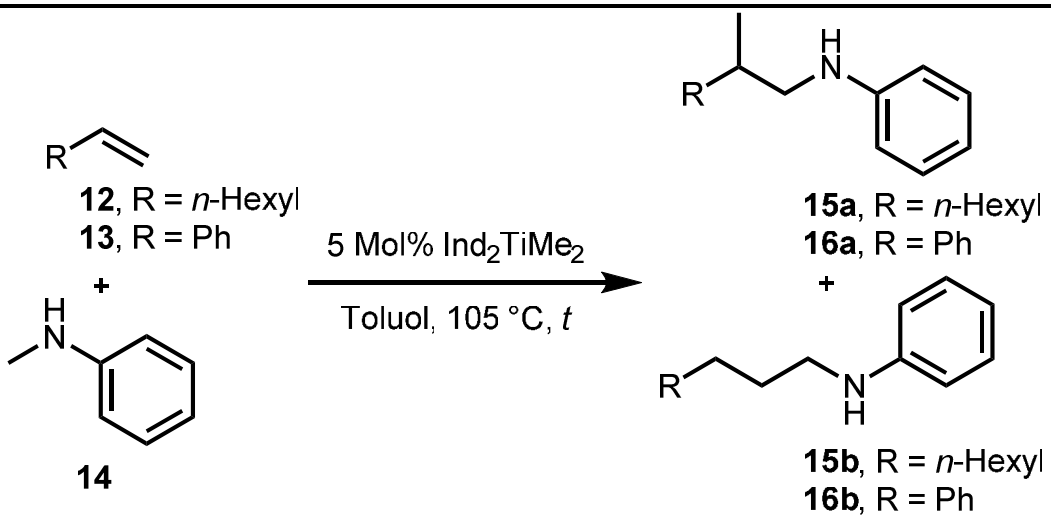
18 Jahre später verwendeten Hartwig et al. denselben Katalysator und konnten unter Verwendung von *N*-Methylanilinen anstelle von Dimethylamin (**6**) und 1-Octen (**12**) statt 1-Hexen (**10**) erheblich bessere Ausbeuten von 72-93 % für die entsprechenden Hydroaminoalkylierungsprodukte erreichen (Schema 1.8).[12c]



12 72-93 %

Schema 1.8: Von Hartwig et al. durchgeführte tantalkatalysierte intermolekulare Hydroaminoalkylierungen von Alkenen.[12c]

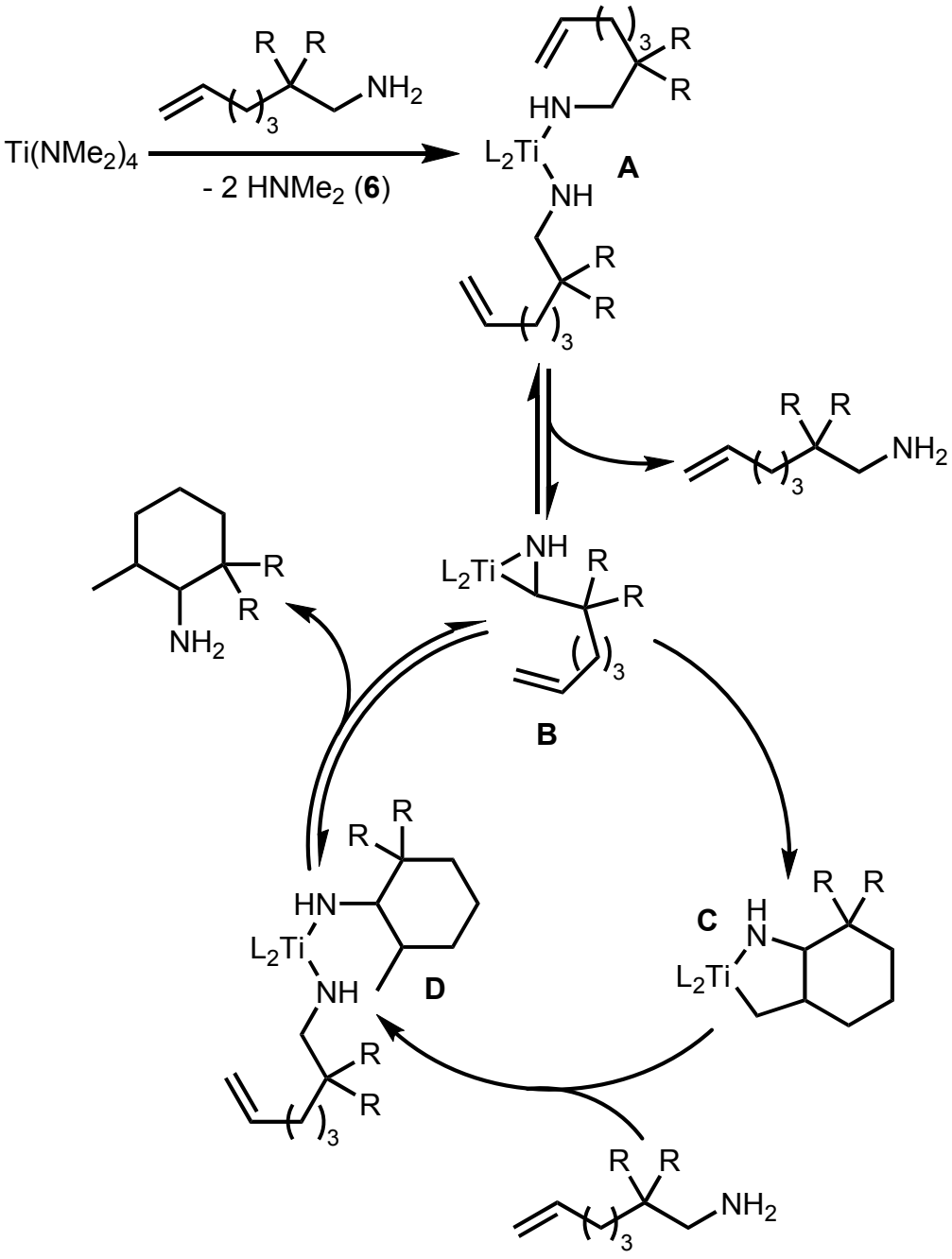
Tabelle 1.1: Beispielreaktionen für die intermolekulare Hydroaminoalkylierung mit Ind_2TiMe_2.[11d]



Nr.	R	*t* [h]	Ausbeute (**a**+**b**) [%]	Selektivität (**a**/**b**)
1	*n*-Hexyl	24	96 (**15**)	> 99:1
2	Ph	96	71 (**16**)	85:15

Unterdessen und im Folgenden wurden intensive Studien auf diesem Gebiet betrieben,[13] wodurch Reaktionen dieser Art heutzutage in Gegenwart von Ruthenium-,[14] Iridium-,[15] Gruppe-5-Metall-,[12] Zirconium-,[16] und Titankomplexen[11] durchführbar sind. Beispielsweise wurde die intermolekulare Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (**12**) oder Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**) in Gegenwart von Ind_2TiMe_2 durchgeführt. Während 1-Octen (**12**) innerhalb von 24 h hoch selektiv in einer Ausbeute von 96 % zum verzweigten Produkt **15a**

umgesetzt wurde (Tab. 1.1, Nr. 1), ergab sich bei der Reaktion mit Styrol (**13**) nach einer Reaktionszeit von 96 h eine Regioselektivität von 85:15 zugunsten des verzweigten Produkts **16a** und eine Gesamtausbeute beider Isomere von 71 % (Tab. 1.1, Nr. 2).[11d]

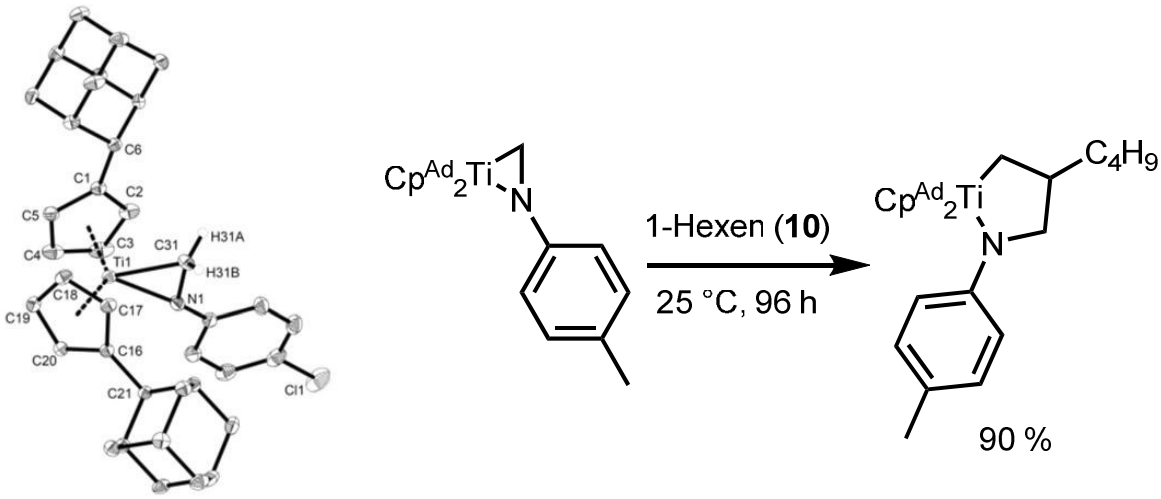


Schema 1.9: Von Doye et al. vorgeschlagener Mechanismus zur titankatalysierten intramolekularen Hydroaminoalkylierung.[11e]

2011 wurde dann als Folge kinetischer Studien im Arbeitskreis Doye ein Mechanismus zur titankatalysierten intramolekularen Hydroaminoalkylierung

vorgeschlagen (Schema 1.9),[11e] welcher dem der tantalkatalysierten intermolekularen Hydroaminoalkylierung von Hartwig et al. analog ist.[12c,12d] Hierbei werden zunächst zwei Äquivalente des Substrats ans Titanzentrum gebunden und dabei zwei Äquivalente Dimethylamin (**6**) abgespalten. In dem so gebildeten Komplex **A** findet die α-C(sp^3)-H-Aktivierung statt und durch Abspaltung eines Eduktamins wird das katalytisch aktive Titanaazaridin **B** gebildet. Im Folgenden insertiert die Doppelbindung in die Titan-Kohlenstoff-Bindung und bildet so das Titanapyrrolidin **C**. Durch weiteres Eduktamin kommt es zur Aminolyse der Titan-Kohlenstoff-Bindung und der Bis(amido)-Titankomplex **D** wird generiert. Aus diesem wird durch erneute α-C(sp^3)-H-Aktivierung zum einen die katalytisch aktive Spezies **B** zurück erhalten und zum anderen das Produkt abgespalten.

2015 war es dann durch die Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Beckhaus möglich, von einem Titanaazaridin eine Kristallstruktur zu erhalten (Schema 1.10, links). Des Weiteren konnte durch die Umsetzung eines isolierten Titanaazaridins mit 1-Hexen (**10**) das daraus resultierende Titanapyrrolidin generiert und charakterisiert werden (Schema 1.10, rechts).[17]

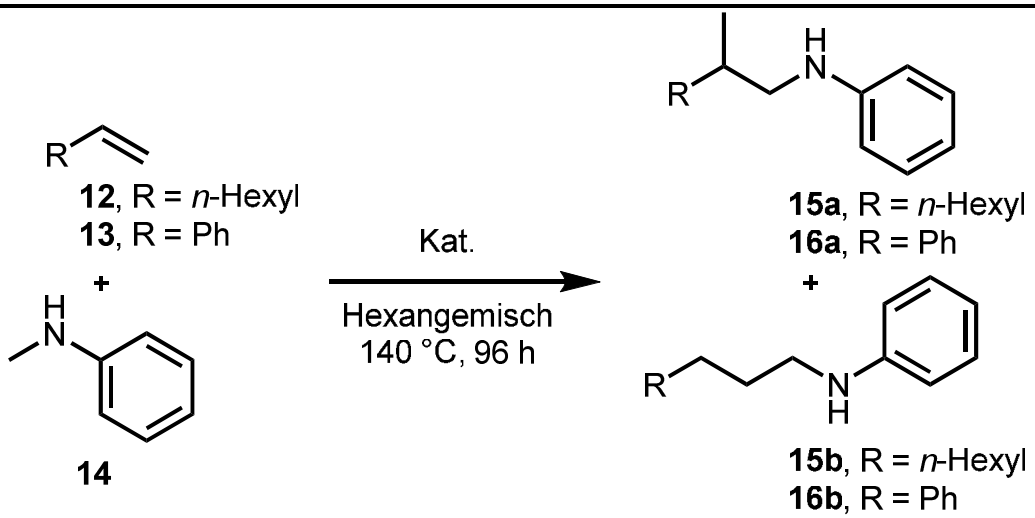


Schema 1.10: Kristallstruktur eines Titanaazaridins und Umsetzung eines Titanaazaridins mit 1-Hexen (**10**) zum entsprechenden Titanapyrrolidin.[17]

1.3 Aminopyridinato-Titankatalysatoren

Jaika Dörfler gelang es 2013 erstmalig durch den Einsatz des Bis(aminopyridinato)-Titankomplexes **III**, welcher erstmals von Kempe et al. synthetisiert wurde,[18] das lineare Hydroaminoalkylierungsprodukt **16b** aus Styrol (**13**) und *N*-Methylanilin (**14**) mit einer Regioselektivität von **16a**/**16b** = 33:67 als Hauptprodukt zu erhalten (Tab 1.2, Nr. 1, Abb. 1.3).[11g,19]

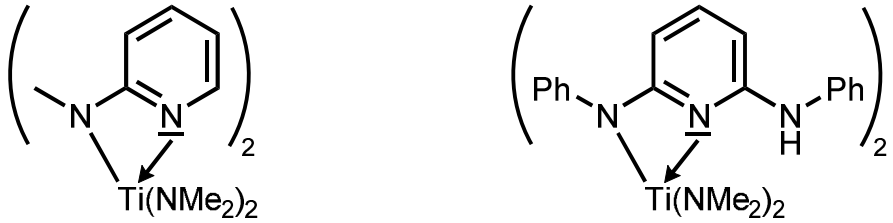
Tabelle 1.2: Beispielreaktionen für die mit **III** oder **IV** katalysierten intermolekulare Hydroaminoalkylierung.[11g,11j]



Nr.	Kat.	R	Ausbeute [%]	Selektivität (**a**/**b**)
1	**III** (10 Mol%)[a]	Ph	76 (**16a**+**16b**)	33:67
2	**IV** (5 Mol%)	Ph	81 (**16b**)	6:94
3	**III** (10 Mol%)[a]	*n*-Hexyl	90 (**15a**+**15b**)	94:6
4	**IV** (10 Mol%)	*n*-Hexyl	59 (**15a**+**15b**)	89:11

[a] Katalysator wurde in situ generiert.

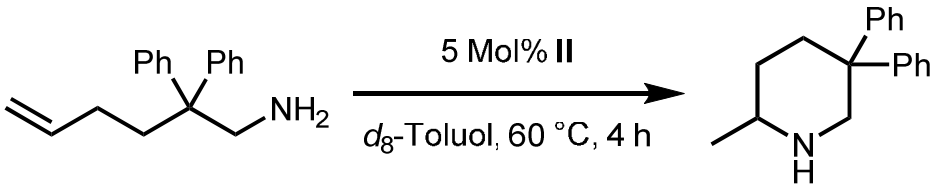
Kurz darauf konnte sie dieses Ergebnis durch die Verwendung des Bis(aminopyridinato)-Titankomplexes **IV** auf ein Regioisomerenverhältnis von 6:94 zugunsten des linearen Produkts **16b** verbessern und hierbei eine Ausbeute von 81 % erhalten (Tab. 1.2, Nr. 2, Abb. 1.3).[11j,19] Mit 1-Octen (**12**) wurde hingegen weiterhin stets das verzweigte Produkt **15a** als Hauptisomer gebildet (Tab. 1.2, Nr. 3 und 4).



III **IV**

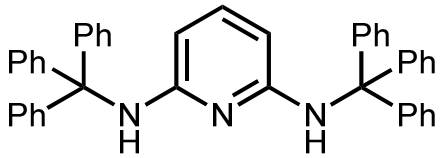
Abbildung 1.3: Bis(aminopyridinato)-Titankomplexe **III** und **IV**.

In der Zwischenzeit wurde vom Arbeitskreis Schafer ebenfalls auf diesem Gebiet geforscht und der von Kempe et al. synthetisierte Mono(aminopyridinato)-Titankomplex **II** verwendet (Schema 1.5, oben). Mit diesem kann wiederum hoch selektiv die intramolekulare Hydroaminierung von beispielsweise Aminoalken **17** hin zum Piperidin **18** ohne die Bildung von Hydroaminoalkylierungs-nebenprodukten durchgeführt werden (Schema 1.11).[9f]

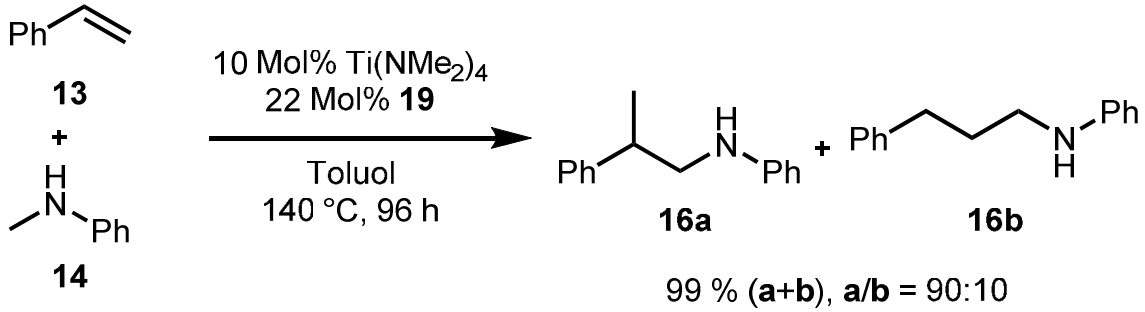


17 **18**, 94 %

Schema 1.11: Mit **II** katalysierte intramolekulare Hydroaminierung von **17** zu **18**.[9f]



19



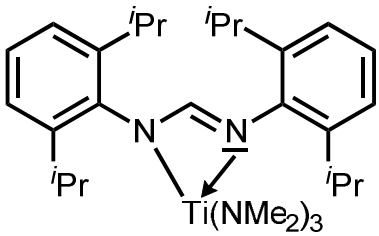
99 % (**a**+**b**), **a**/**b** = 90:10

Schema 1.12: Aminopyridin **19** und Einsatz des aus $Ti(NMe_2)_4$ und **19** in situ generierten Katalysatorsystems für die Hydroaminoalkylierung von Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**).[20]

Daraufhin wurde in weiteren Studien im Arbeitskreis Doye ein aus $Ti(NMe_2)_4$ und dem Aminopyridin **19** in situ generiertes Katalysatorsystem entwickelt (Schema 1.12, oben), welches ebenfalls sehr erfolgreich in der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen eingesetzt werden konnte.[20] Darüber hinaus konnte mit diesem Katalysatorsystem ebenfalls die intermolekulare Hydroaminierung von 1-Phenylpropin (**20**) mit *p*-Toluidin (**21**) und die intermolekulare Hydroaminoalkylierung von beispielsweise Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**) durchgeführt werden. Bei zuletzt genannter Reaktion konnte jedoch nicht die zuvor von Jaika Dörfler beobachtete Verschiebung der Regioselektivität zum linearen Produkt **16b** beobachtet werden (Schema 1.12, unten).

1.4 Mono(formamidinato)-Titankatalysator

Der Mono(formamidinato)-Titankatalysator **V**, welcher erstmals von Eisen et al. synthetisiert wurde,[21] enthält wie die Aminopyridinato-Titankatalysatoren **II**, **III** und **IV** im Liganden das N-C=N-Strukturmotiv und wurde deshalb von Jaika Dörfler erstmals für die Katalyse von Hydroaminoalkylierungsreaktionen von Alkenen in Erwägung gezogen (Abb. 1.4).[19]



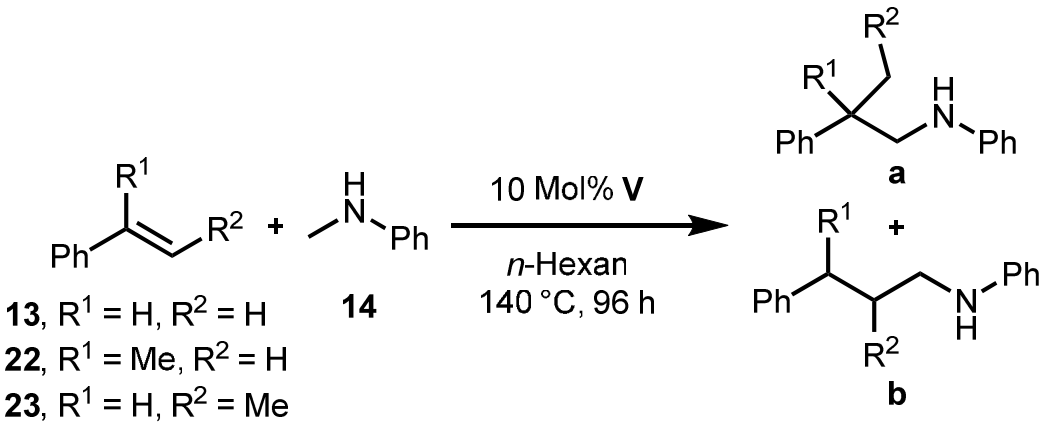
V

Abbildung 1.4: Mono(formamidinato)-Titankomplex **V**.[21]

Wie sich herausstellte, wurden hierbei zwar gute Ausbeuten aber eher schlechte Regioselektivitäten für die Umsetzung von beispielsweise *N*-Methylanilin (**14**) mit Styrol (**13**) von **16a**/**16b** = 73:27 erhalten (Tab. 1.3, Nr. 1). Dennoch überzeugte dieser Komplex durch seine außergewöhnlich hohe Aktivität durch die es erstmals möglich war, auch 1,1- und 1,2-disubstituierte Alkene und Styrole wie z.B. α-Methylstyrol (**22**) und β-Methylstyrol (**23**) in titankatalysierten Hydroamino-alkylierungen einzusetzen. So konnten die verzweigten Produkte **24a** und **25a** in

Ausbeuten von 43 % und 91 % und einer sehr guten Regioselektivität von jeweils 99:1 erhalten werden (Tab. 1.3, Nr. 2 und 3).[11k]

Tabelle 1.3: Beispielreaktionen für die Hydroaminoalkylierung mit Komplex **V**.[11k]



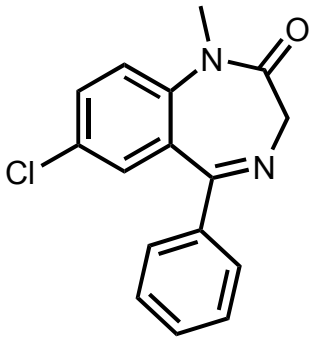
Nr.	R^1	R^2	Ausbeute [%]	Selektivität (**a**/**b**)
1	H	H	96 (**16a**+**16b**)	73:27
2	Me	H	43 (**24a**)	99:1
3	H	Me	91 (**25a**)[a]	99:1

[a] 180 °C.

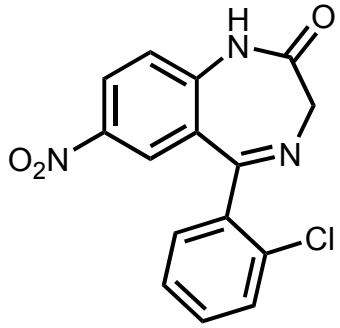
1.5 Benzodiazepine

Wie bereits erwähnt wurde, handelt es sich bei Benzodiazepinen (z.B. Diazepam **1**, Abb. 1.1) um eine pharmakologisch interessante Substanzklasse, was auf ihre vielseitige biologische Aktivität zurückzuführen ist. Die Fähigkeit an die inhibitorisch wichtigen GABA-Rezeptoren (GABA: *γ*-Aminobuttersäure) des Zentralnervensystems zu binden, verleiht ihnen unter anderem sedative, muskelrelaxierende und anxiolytische Wirkungen. Auf Grund dessen werden sie häufig als Tranquilizer eingesetzt. Des Weiteren können sie ebenso krampflösende Wirkungen haben und daher als Antiepileptikum verwendet werden.[22] Einige bereits als Medikamente verwendete Vertreter sind in Abbildung 1.5 gezeigt.[2,23a,23b] Klassischerweise werden solche Strukturen oft durch Kondensationsreaktionen zur Bildung der Imin- bzw. Amid-Bindungen aufgebaut.[23c,23d]

1,4-Benzodiazepine

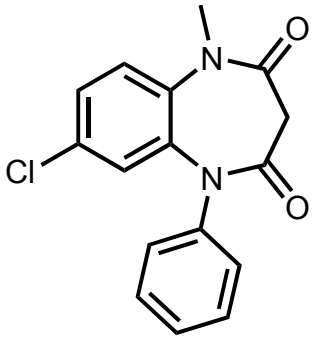


1

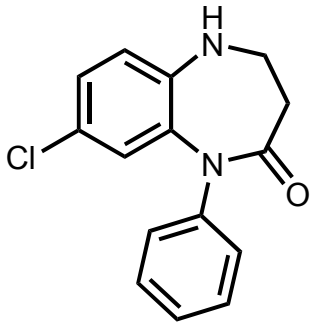


26

1,5-Benzodiazepine



27



28

Abbildung 1.5: Einige biologisch aktive 1,4- und 1,5-Benzodiazepine (Diazepam (**1**, Valium),[2a] Clonazepam (**26**),[2b] Clobazam (**27**)[23a] und Lofendazam (**28**).[23b]

1.6 Silicium-Analoga von Medikamenten

Während eine Methode neue Medikamente zu finden auf „high-throughput synthesis“ und „high-throughput screening“ beruht, wird unter anderem die Methode des Austauschs von Kohlenstoff durch Silicium in bereits bekannten und etablierten Medikamentenstrukturen als Alternative angewendet.[24] So konnte unter anderem von Tacke et al. in einer Vielzahl an Beispielen gezeigt werden, dass es signifikante Unterschiede in den Eigenschaften von Silicium-Analoga und den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen gibt (Abb. 1.6).[25] Dies kann zum einen an der unterschiedlichen Geometrie und Länge der Bindungen von Si-C- (187 ppm) und C-C-Bindungen (154 ppm) liegen oder zum anderen in dem Unterschied der pK_a-Werte von Silanolen (p$K_{a(DMSO)}$ von Ph_3SiOH = 16.6) und Alkoholen (p$K_{a(DMSO)}$ von Ph_3COH = 17.0) begründet sein. Des Weiteren bewirkt der Einbau von Silicium in organische Substanzen eine Steigerung der Lipophilie und diese beeinflusst wiederum die Fähigkeit einer Substanz die Blut-Hirn-

Schranke zu überwinden und macht sie außerdem weniger anfällig für den metabolischen Abbau in der Leber.[24]

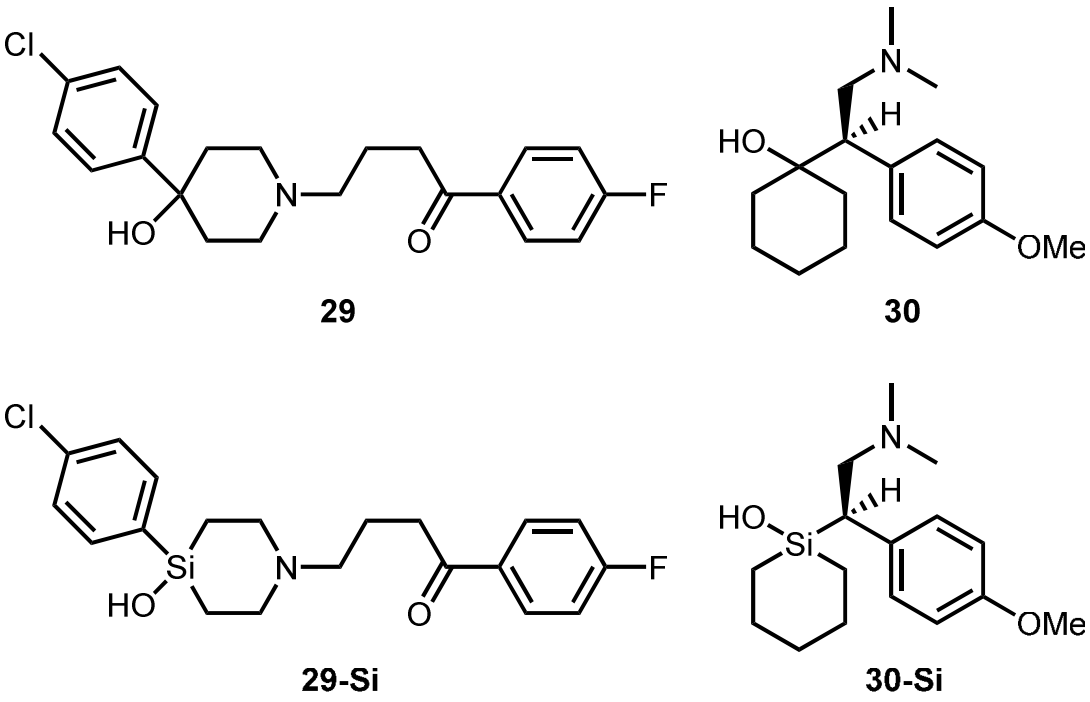


Abbildung 1.6: Ausgewählte Beispiele für Medikamente und deren Silicium-Analoga: Haloperidol (**29**) und Sila-Haloperidol (**29-Si**),[25c] (*R*)-Venlafaxin (**30**) und (*R*)-Sila-Venlafaxin (**30-Si**).[25g]

1.7 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten wurden erstmals 1914 von Sugden und Wilkins entwickelt,[26] aber erst 1990 wurden diese von Chauvin und Wilkes als Lösungsmittel für übergangsmetallkatalysierte Reaktionen verwendet.[27,28] Seither konnten eine Vielzahl an Reaktionen wie z.B. die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von Olefinen oder eine Reihe an Stille-, Heck- und Suzuki-Kupplungen erfolgreich in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt werden.[29a,29b] Entscheidende Vorteile der ionischen Flüssigkeiten gegenüber herkömmlichen organischen Lösungsmitteln sind unter anderem ihr vernachlässigbarer Dampfdruck, hohe thermische Stabilität und dass sie nicht entflammbar sind.[29c] Sie sind aus organischen Kationen (z.B. Imidazolium, Pyrrolidinium, Pyridinium, Tetraalkylammonium oder Tetraalkylphosphonium) und einem anorganischen oder organischen Anion (z.B. Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Chloroaluminate,

Halogenide, Trifluoracetat, Trifluormethylsulfonat) aufgebaut. Aufgrund der Vielzahl der sich daraus ergebenden Kombinationsmöglichkeiten spricht man auch von sogenannten „Designer-Solvents“ (Abb. 1.7).[29d]

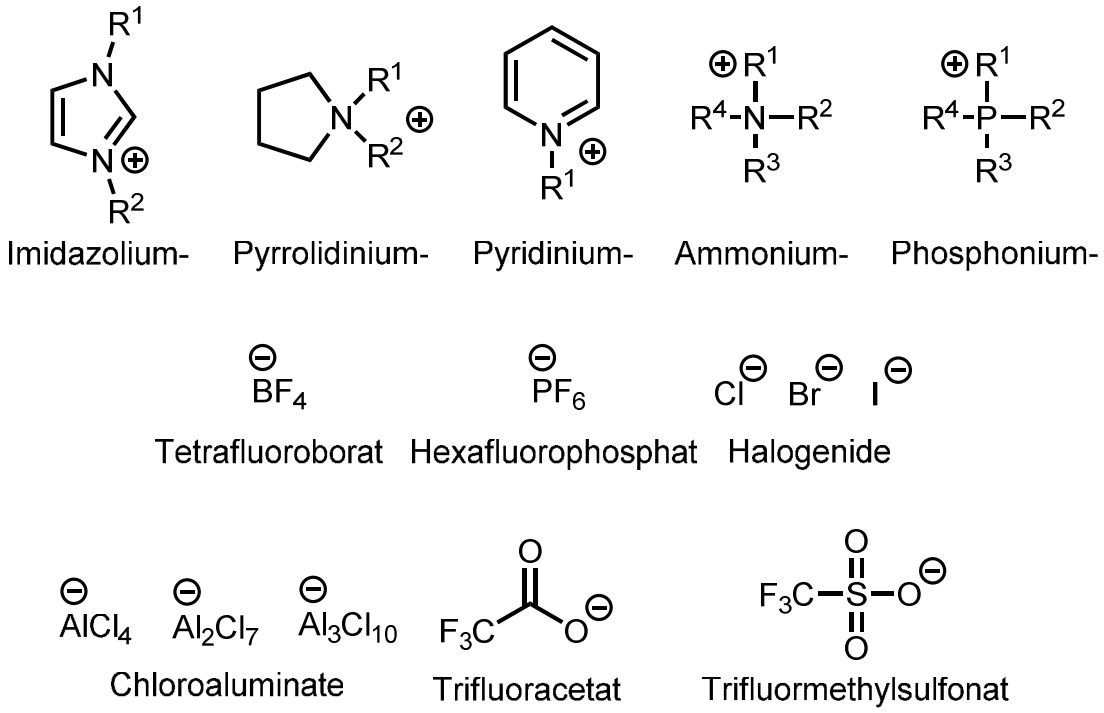


Abbildung 1.7: Auswahl an Kationen und Anionen aus denen ionische Flüssigkeiten aufgebaut sein können.

1.8 Micellen

Die meisten organisch-chemischen Reaktionen werden in organischen Lösungsmitteln durchgeführt und die Verwendung dieser führt bei vielen Reaktionen zu einem schlechten E-Faktor, welcher sich aus der Masse an Abfall einer Reaktion geteilt durch die Masse an Produkt errechnet.[30] Aus diesem Grund und in Hinblick auf die Knappheit des Erdöls auf der Erde wäre die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel wünschenswert. Dies gestaltet sich jedoch aufgrund der schlechten Löslichkeit vieler organischer Substanzen und vor allem durch die Unverträglichkeit vieler übergangsmetallkatalysierter Reaktionen gegenüber Wasser als schwierig. Lipshutz et al. haben eine Methode entwickelt, bei der trotzdem Wasser als Reaktionsmedium für eine Vielzahl solcher Reaktionen verwendet werden kann. Bei dieser kommen Reagenzien wie z.B. das

TPGS-750-M (**31**), welche eine hydrophile und eine lipophile Seite besitzen und dadurch im wässrigen Medium Micellen bilden, zum Einsatz (Abb. 1.8).

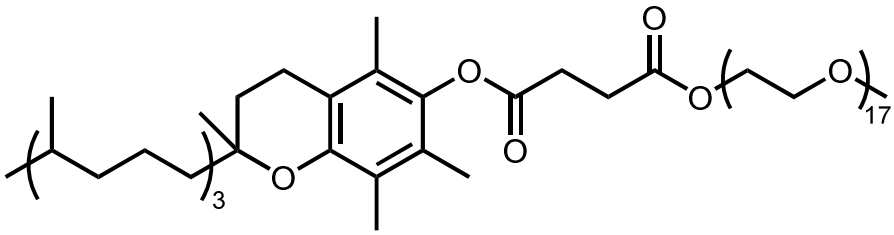
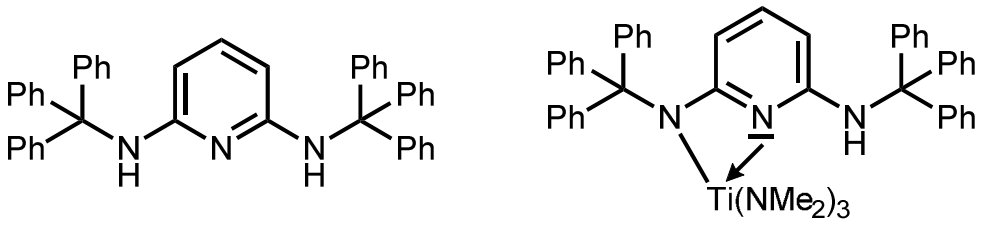


Abbildung 1.8: TPGS-750-M (**31**) als Beispiel für einen Micellenbildner.

Die Micellen stellen Nanoreaktoren dar, in denen dann die gewünschten Reaktionen ablaufen können. Dadurch war es bereits möglich Reaktionen wie die Suzuki-Miyaura-, Sonogashira-, Stille- oder Heck-Reaktion unter Verwendung von Wasser als Lösungsmittel und zusätzlich unter sehr viel milderen Reaktionsbedingungen durchzuführen.[31]

2 Zielsetzung

Wie bereits in Kapitel 1.3 beschrieben wurde, eignete sich das aus $Ti(NMe_2)_4$ und dem Aminopyridin **19** in situ generierte Katalysatorsystem hervorragend für die intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen. Darüber hinaus konnte ebenfalls die intermolekulare Hydroaminierung von 1-Phenylpropin (**20**) mit *p*-Toluidin (**21**) und die intermolekulare Hydroaminoalkylierung von Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**) durchgeführt werden.[20]



19 **VI**

Abbildung 2.1: Aminopyridin **19** und der daraus vermutlich resultierende Mono(aminopyridinato)-Titankomplex **VI**.

Zunächst sollte der bislang nur durch NMR-Versuche vermutete Mono(aminopyridinato)-Titankomplex **VI** synthetisiert werden (Abb. 2.1). Außerdem sollten weitere Aminopyridine generiert werden, um mehr Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen ihrer Struktur und der katalytischen Wirkung als Ligandenvorstufen in titankatalysierten Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen zu erhalten.

Da sowohl der vermutete Komplex **VI** als auch der Mono(formamidinato)-Titankomplex **V** außergewöhnliche Aktivitäten in Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen zeigten, sollten ferner, ausgehend von Titanprecursor $Ti(NMe_2)_4$, weitere Komplexe, in denen nur eine Dimethylamido-Gruppe durch einen Liganden ausgetauscht ist, synthetisiert werden. Diese Komplexe sollten anschließend auf ihre katalytische Aktivität in Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen getestet werden. Besonderes Augenmerk galt hierbei der allgemeinen Verbesserung der Regioselektivität in diesen Reaktionen und der bislang nicht möglichen Umsetzung von 1-Octen (**12**) mit *N*-Methylanilin (**14**) zum linearen Produkt **15b** als Hauptprodukt.

Auf dem Gebiet der Wirkstoffsynthese sollte zudem durch die geschickte Wahl der Substrate in Hydroaminoalkylierungsreaktionen versucht werden, pharmazeutisch relevante Produkten zu generieren.

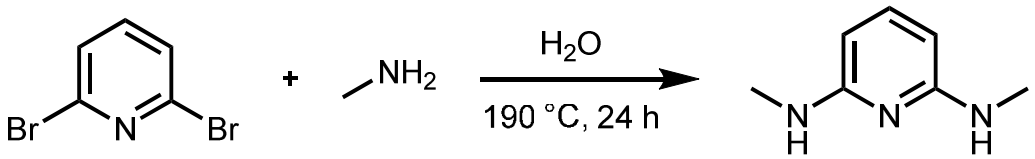
Neben neuen Ligandenvorstufen, Katalysatoren und Substraten sollten ebenfalls Verfahren, die sich in den letzten Jahren als vielversprechend auf dem Gebiet der übergangsmetallkatalysierten Reaktionen gezeigt haben wie z.B. der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel oder Cokatalysatoren und Micellen als Nanoreaktoren in wässrigen Lösungen, für die im Arbeitskreis Doye durchgeführten Reaktionen getestet werden.

3 Aminopyridine als Ligandenvorstufen

Wie in Kapitel 1.3 beschrieben wurde, wird bei der Hydroaminoalkylierung von Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**) unter Verwendung des Titankatalysators **IV** das lineare Produkt **16b** mit hoher Regioselektivität als Hauptprodukt erhalten (Tab. 1.2, Nr. 2).[11j] Durch den Einsatz des aus $Ti(NMe_2)_4$ und Aminopyridin **19** in situ generierten Katalysatorsystems wird bei derselben Reaktion ein Regioisomerenverhältnis von 90:10 zugunsten des verzweigten Produkts **16a** erhalten (Schema 1.12).[20] Um ein genaueres Bild zum Einfluss der Struktur der Aminopyridinato-Liganden auf beispielsweise die Hydroaminoalkylierung von Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**) zu erhalten, sollten weitere 2,6-Diaminopyridine mit unterschiedlichem sterischem Anspruch und veränderten elektronischen Eigenschafften synthetisiert werden.

3.1 Synthese der Ligandenvorstufen

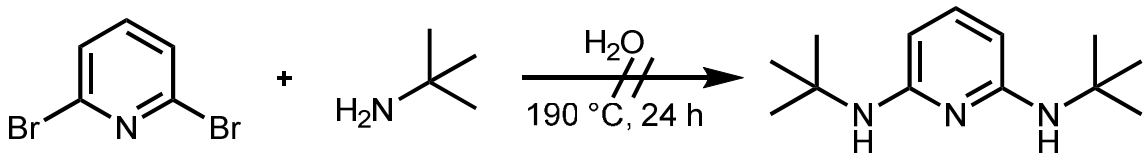
Zunächst wurde versucht, über eine nucleophile aromatische Substitution am Pyridin weitere 2,6-Di(alkylamino)pyridine zu generieren. Hierfür wurde eine Vorschrift von Okamoto verwendet, um aus 2,6-Dibrompyridin (**32**) und Methylamin (**33**, 40 % in H_2O) das 2,6-Di(methylamino)pyridin (**34**) zu synthetisieren. Hierbei konnte **34** in einer Ausbeute von 63 % isoliert werden (Schema 3.1).[32]



32 **33** **34**, 63 %

Schema 3.1: Synthese von Aminopyridin **34** durch nucleophile aromatische Substitution.

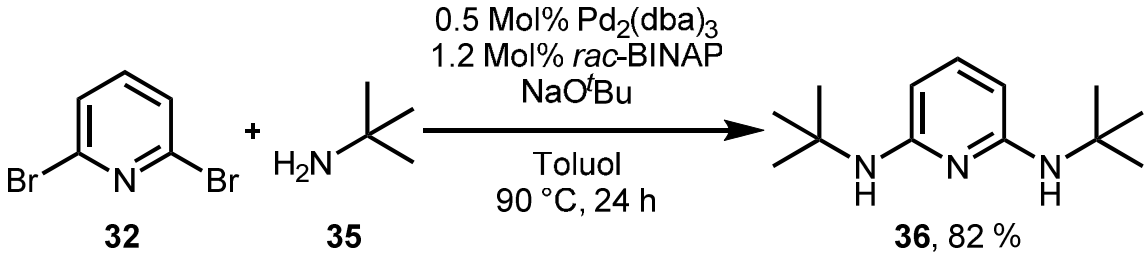
Nach derselben Vorschrift wurde versucht, *tert*-Butylamin (**35**) mit 2,6-Dibrompyridin (**32**) umzusetzen. Hierbei konnte das 2,6-Di(*tert*-butylamino)pyridin (**36**) jedoch nicht erhalten werden (Schema 3.2).



32 **35** **36**, 0 %

Schema 3.2: Versuch zur Synthese von Verbindung **36** durch nucleophile aromatische Substitution.

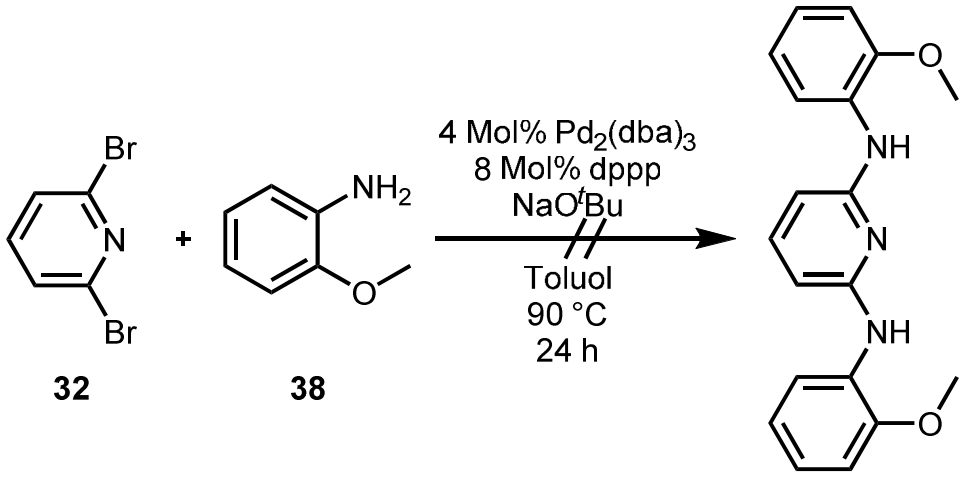
Eine weitere Möglichkeit zur Generierung von Aminopyridinen liegt in der Buchwald-Hartwig-Aminierung. Unter Verwendung von $Pd_2(dba)_3$ als Palladiumquelle, *rac*-BINAP (*rac*-2,2'–Bis(diphenylphosphino)–1,1'–binaphthyl) als Ligand und der Base Natrium-*tert*-butanolat konnten **32** und **35** zum gewünschten Produkt **36** in einer Ausbeute von 82 % umgesetzt werden (Schema 3.3).[33]



32 **35** **36**, 82 %

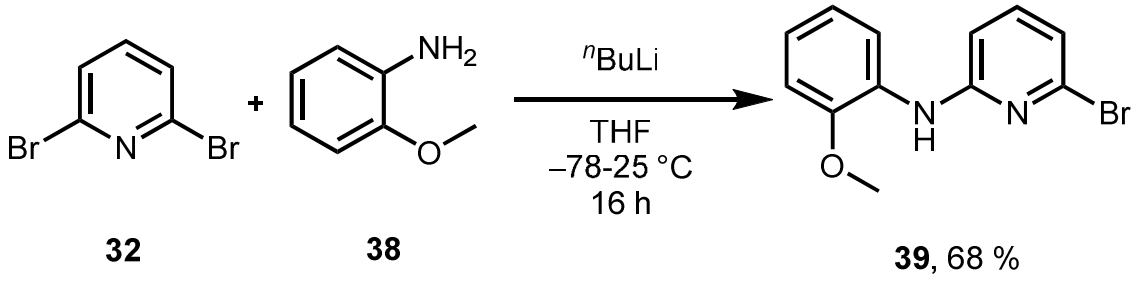
Schema 3.3: Synthese von Verbindung **36** über eine Buchwald-Hartwig Aminierung.

Unter Befolgung einer ähnlichen Vorschrift mit dem Liganden dppp (1,3-Bis(diphenylphosphino)propan) wurde die Ligandenvorstufe des Titan-komplexes **IV** synthetisiert.[19] Dieses Verfahren sollte demnach auch für die Synthese der Ligandenvorstufe **37**, welche zusätzlich *ortho*-Methoxy-Gruppen an den Phenylresten trägt, anwendbar sein. Durch die strukturelle Veränderung sollte sowohl der sterische Anspruch als auch die Elektronendichte durch die elektronenschiebenden Methoxy-Gruppen erhöht werden. Die Synthese aus 2,6-Dibrompyridin (**32**) und 2-Methoxyanilin (**38**) führte jedoch nicht zum gewünschten Ergebnis (Schema 3.4).



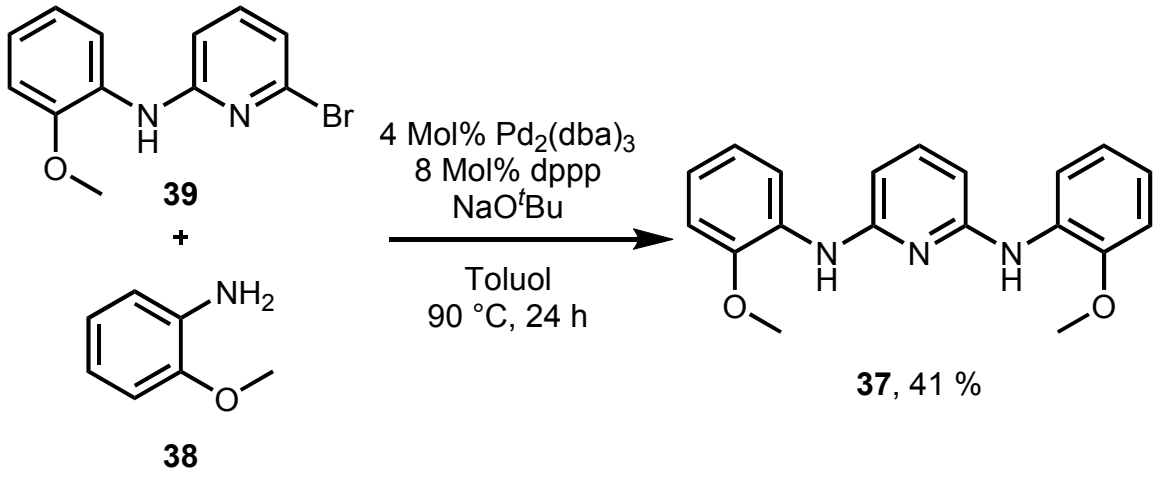
Schema 3.4: Versuch zur Synthese von Verbindung **37**.

An dieser Stelle wurde wiederum die nucleophile aromatische Substitution am 2,6-Dibrompyridin (**32**) ausprobiert, wobei das 2-Methoxyanilin (**38**) zur Erhöhung der Nucleophilie zuvor mit ^{n}BuLi deprotoniert wurde (Schema 3.5).



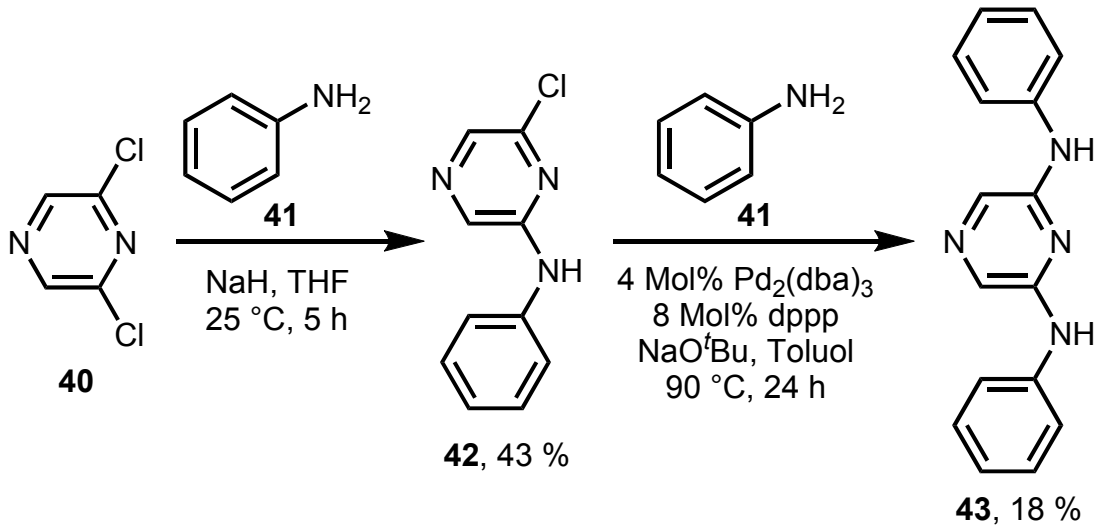
Schema 3.5: Synthese von **39** durch nucleophile aromatische Substitution.

Hierbei wurde zwar das gewünschte Produkt **37** abermals nicht gebildet, es konnte jedoch das mono-substituierte Produkt 6-Brom-2-((2-methoxy-phenyl)amino)pyridin (**39**) in einer Ausbeute von 68 % isoliert werden. Mit diesem Intermediat wurde noch einmal die zuvor angestrebte Buchwald-Hartwig-Aminierung durchgeführt und schlussendlich konnte 2,6-Di((2-methoxy-phenyl)amino)pyridin (**37**) mit einer Ausbeute von 41 % synthetisiert werden (Schema 3.6).



Schema 3.6: Synthese von Verbindung **37** aus **39** durch Buchwald-Hartwig-Aminierung.

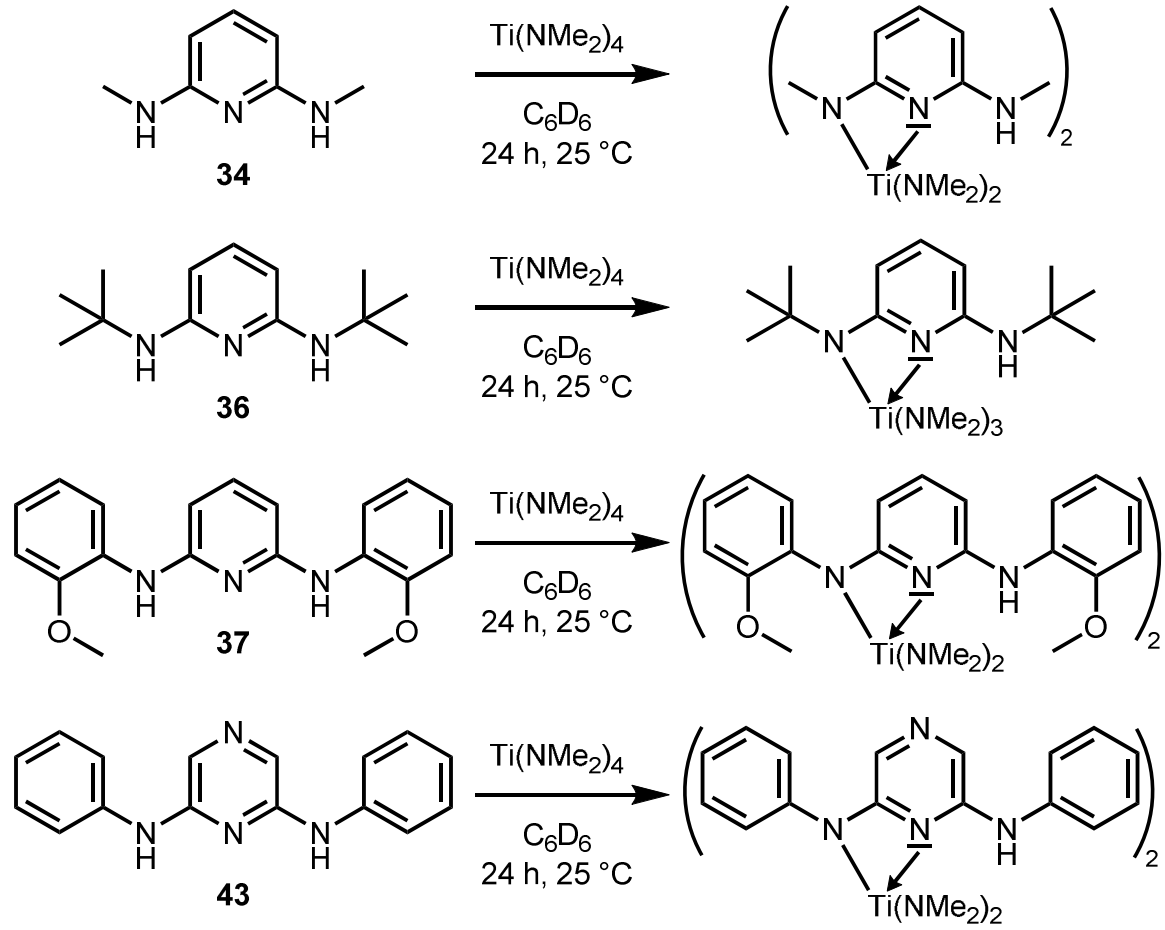
Neben der Veränderung der Phenylreste sollte ebenfalls der Einfluss einer Variation des Pyridinrings zum Pyrazin untersucht werden. Hierzu wurde wie schon zuvor das 2,6-Dichlorpyrazin (**40**) über eine nucleophile aromatische Substitution mit Anilin (**41**) in einer Ausbeute von 43 % zum 6-Chlor-2-(phenyl-amino)pyrazin (**42**) umgesetzt. Dieses konnte über eine Buchwald-Hartwig-Aminierung mit einem weiteren Äquivalent **41** in einer Ausbeute von 18 % in das 2,6-Di(phenylamino)pyrazin (**43**) überführt werden (Schema 3.7).



Schema 3.7: Synthese von Verbindung **42** und **43**.

3.2 Vergleich der Ligandenvorstufen in Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen

Die synthetisierten Ligandenvorstufen **34**, **36**, **37** und **43** wurden zunächst im Verhältnis 1:1 und 2:1 mit $Ti(NMe_2)_4$ in C_6D_6 für 24 h bei 25 °C gerührt und anschließend ^1H NMR-spektroskopisch untersucht, um festzustellen ob sich ein Mono(aminopyridinato)- oder ein Bis(aminopyridinato)-Titankomplex bildet (Schema 3.8).

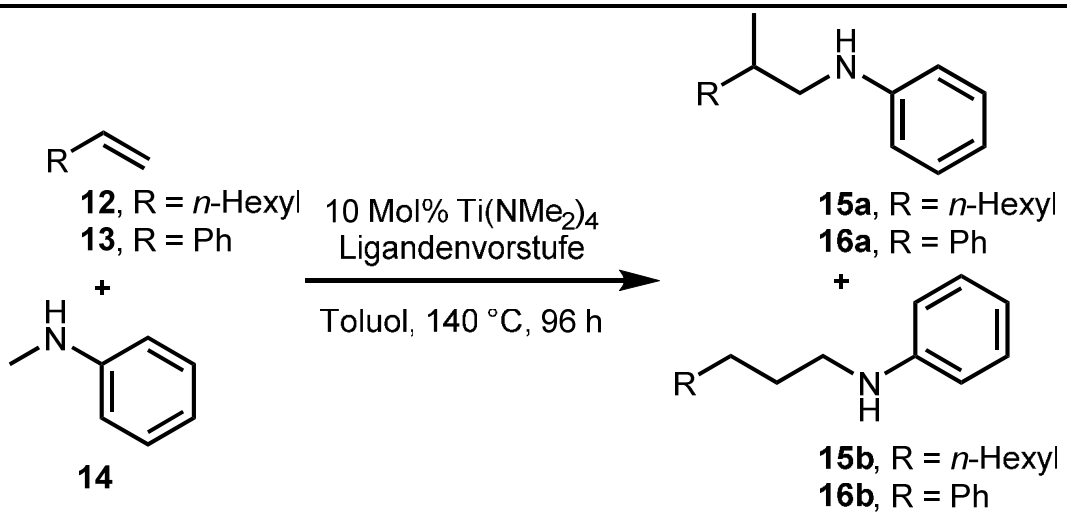


Schema 3.8: NMR-Versuche zur Bildung von Komplexen aus den Ligandenvorstufen **34**, **36**, **37** und **43** mit $Ti(NMe_2)_4$.

Das Aminopyridin **34** bildete aufgrund seiner sterisch wenig anspruchsvollen Methylamino-Gruppen einen Bis(aminopyridinato)-Titankomplex, wohingegen die *tert*-Butylreste von **36** ausreichten, um dies zu verhindern und sich ein Mono-(aminopyridinato)-Titankomplex bildete. Die beiden Ligandenvorstufen **37** und **43** bildeten wiederum einen Bis(aminopyridinato)- bzw. einen Bis(aminopyrazinato)-

Titankomplex. Für die folgenden Hydroaminierungs und Hydroaminoalkylierungs-reaktionen wurden die Ligandenvorstufen zunächst, wie in Schema 3.8 beschrieben, mit $Ti(NMe_2)_4$ vorgerührt.

Tabelle 3.1: Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (**12**) und Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**) in Gegenwart der in situ generierten Katalysatorsysteme.[a]



Nr.	Ligandenvorstufe	R	Ausbeute (**a**+**b**) [%]	Selektivität (**a**/**b**)[b]
1	**19** (20 Mol%)	Ph	99 (**16**)	90:10[20]
2	**34** (20 Mol%)	Ph	0 (**16**)	-
3	**36** (10 Mol%)	Ph	28 (**16**)	72:28
4	**37** (20 Mol%)	Ph	71 (**16**)	20:80
5	**43** (20 Mol%)	Ph	0 (**16**)	-
6	**19** (20 Mol%)	*n*-Hexyl	96 (**15**)	99:1[20]
7	**34** (20 Mol%)	*n*-Hexyl	0 (**15**)	-
8	**36** (10 Mol%)	*n*-Hexyl	67 (**15**)	99:1
9	**37** (20 Mol%)	*n*-Hexyl	99 (**15**)	99:1
10	**43** (20 Mol%)	*n*-Hexyl	0 (**15**)	-

[a] Reaktionsbedingungen: $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 10 Mol%), Ligandenvorstufe (0.1 mmol, 10 Mol% oder 0.2 mmol, 20 Mol%), Alken (1.5 mmol), *N*-Methylanilin (**14**, 107 mg, 1.0 mmol), Toluol (1 mL), 140 °C, 96 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

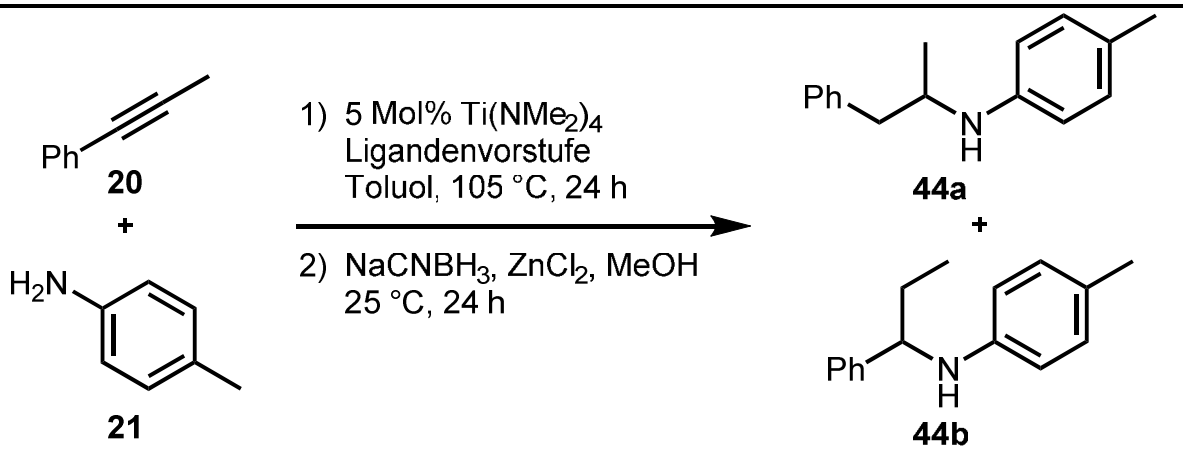
Zuerst wurde die Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (**12**) und Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**) untersucht (Tab. 3.1). Bei der Umsetzung von Styrol (**13**) konnte beim Einsatz der aus $Ti(NMe_2)_4$ und den Ligandenvorstufen **36** oder **37** in situ generierten Katalysatorsysteme die Bildung der Produkte **16a** und **16b** beobachtet werden. Hierbei betrug die Ausbeute beim Einsatz von **36** lediglich

28 % und zusätzlich war die Regioselektivität mit 72:28 zugunsten des verzweigten Produkts **16a** nicht zufriedenstellend (Tab. 3.1, Nr. 3). Zum Vergleich konnte mit dem in situ aus $Ti(NMe_2)_4$ und Aminopyridin **19** generierten Katalysatorsystem bei einer Regioselektivität von 90:10 eine sehr gute Ausbeute von 99 % erhalten werden (Tab. 3.1, Nr. 1).[20] Bei der Reaktion mit **37** konnte zumindest eine moderate Ausbeute von 71 % erreicht werden. Nichtsdestotrotz lag auch in diesem Fall eine im Vergleich zur Reaktion mit Katalysator **IV** schlechte Regioselektivität von 20:80 für das lineare Produkt **16b** vor (Tab. 3.1, Nr. 4). Die Reaktion mit 1-Octen (**12**) konnte ebenfalls mit diesen beiden Katalysatorsystemen durchgeführt werden, wobei sie in beiden Fällen mit einer hohen Regioselektivität zum verzweigten Produkt **15a** und erheblich besseren Ausbeuten von 67 % und 99 % verlief (Tab. 3.1, Nr. 8 und 9). Hierbei wäre jedoch die bislang noch nicht erreichte vermehrte Bildung des linearen Produkts **15b** wünschenswert gewesen. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen konnte durch den Einsatz der aus $Ti(NMe_2)_4$ und den Ligandenvorstufen **34** oder **43** in situ generierten Katalysatorsysteme weder die Reaktion mit Styrol (**13**) noch die Reaktion mit 1-Octen (**12**) katalysiert werden (Tab. 3.1, Nr. 2, 5, 7 und 10). Diese Ergebnisse zeigten, dass keins der hier in situ generierten Katalysatorsysteme bei der Umsetzung von Styrol (**13**) eine so starke Verschiebung der Regioselektivität hin zum linearen Produkt hervorrief, wie es mit dem Katalysator **IV** zu beobachten ist. Des Weiteren schien sich der Wechsel des Pyridinrings zum Pyrazin negativ auf die Eignung der Ligandenvorstufe für diese Reaktion auszuwirken.

Als nächstes wurde die Verwendbarkeit der aus $Ti(NMe_2)_4$ und den Ligandenvorstufen **34**, **36**, **37** oder **43** in situ generierten Katalysatorsysteme für die intermolekulare Hydroaminierung von 1-Phenylpropin (**20**) mit *p*-Toluidin (**21**) untersucht (Tab. 3.2). Hierbei konnte durch den Einsatz von Aminopyridin **36** mit 93 % eine vergleichbare Ausbeute wie mit dem aus $Ti(NMe_2)_4$ und Aminopyridin **19** in situ hergestellten Katalysatorsystem erhalten werden. Bei der Verwendung von **19** fiel die Regioselektivität mit 94:6 zugunsten des anti-Markovnikov-Produkts **44a** im Vergleich zu 90:10 beim Einsatz von **36** geringfügig besser aus (Tab. 3.2, Nr. 1 und 3). Mit dem aus $Ti(NMe_2)_4$ und Aminopyridin **37** in situ generierten Katalysatorsystem zeigte sich mit einer Ausbeute von 82 % und einer Selektivität von 89:11 ein ganz ähnliches Bild (Tab. 3.2, Nr. 4). Wohingegen bei der Verwendung des aus $Ti(NMe_2)_4$ und Aminopyridin **34** in situ hergestellten

Katalysatorsystems die Ausbeute auf 70 % einbrach, jedoch ein gutes Isomerenverhältnis von 95:5 erhalten werden konnte (Tab. 3.2, Nr. 2). Das aus $Ti(NMe_2)_4$ und Aminopyrazin **43** in situ erzeugte Katalysatorsystem zeigte in dieser Reaktion keine katalytische Aktivität (Tab. 3.2, Nr. 5).

Tabelle 3.2: Intermolekulare Hydroaminierung von 1-Phenylpropin (**20**) mit *p*-Toluidin (**21**) in Gegenwart der in situ generierten Katalysatorsysteme.[a]



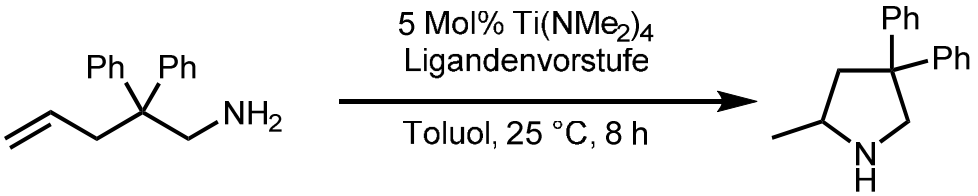
Nr.	Ligandenvorstufe	Ausbeute (**44a**+**44b**) [%]	Selektivität (**44a**/**44b**)[b]
1	**19** (10 Mol%)	91	94:6[20]
2	**34** (10 Mol%)	70	95:5
3	**36** (5 Mol%)	93	90:10
4	**37** (10 Mol%)	82	89:11
5	**43** (10 Mol%)	0	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%), Ligandenvorstufe (0.1 mmol, 5 Mol% oder 0.2 mmol, 10 Mol%), 1-Phenylpropin (**20**, 232 mg, 2.0 mmol), *p*-Toluidin (**21**, 235 mg, 2.2 mmol), Toluol (1 mL), 105 °C, 24 h; 2) $NaCNBH_3$ (251 mg, 4.0 mmol), $ZnCl_2$ (273 mg, 2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Abschließend wurde noch die intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Diphenyl-pent-4-en-1-amin (**45**, Synthese siehe Kap. 3.5.1) durchgeführt (Tab. 3.3). Für diese Reaktion wurde bereits festgestellt, dass sie in Gegenwart des aus $Ti(NMe_2)_4$ und Aminopyridin **19** in situ hergestellten Katalysatorsystems schon bei 25 °C durchführbar ist und 2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidin (**46**) nach 8 h in einer sehr guten Ausbeute von 91 % erhalten werden konnte (Tab. 3.3, Nr. 1).[20] Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte bei der Verwendung der aus $Ti(NMe_2)_4$ und den Ligandenvorstufen **34**, **37** oder **43** in situ generierten Katalysatorsysteme kein

Produkt isoliert werden (Tab. 3.3, Nr. 2, 4 und 5). Lediglich durch den Einsatz des aus $Ti(NMe_2)_4$ und Aminopyridin **36** in situ erzeugten Katalysatorsystems konnte ebenfalls die Bildung des Produkts **46** beobachtet und dieses in einer Ausbeute von 64 % isoliert werden (Tab. 3.3, Nr. 3).

Tabelle 3.3: Intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**) in Gegenwart der in situ generierten Katalysatorsysteme.[a]



45 **46**

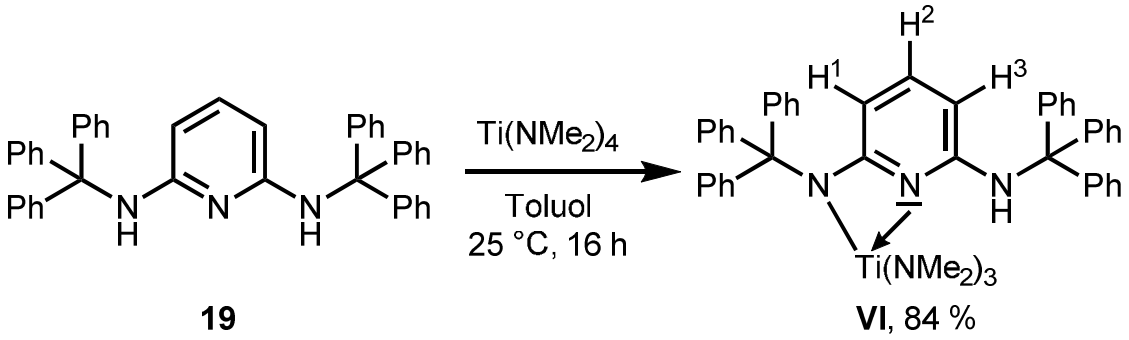
Nr.	Ligandenvorstufe	Ausbeute [%]
1	**19** (10 Mol%)	91[20]
2	**34** (10 Mol%)	0
3	**36** (5 Mol%)	64
4	**37** (10 Mol%)	0
5	**43** (10 Mol%)	0

[a] Reaktionsbedingungen: $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%), Ligandenvorstufe (0.1 mmol, 5 Mol% oder 0.2 mmol, 10 Mol%), 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**, 475 mg, 2.0 mmol), Toluol (2 mL), 25 °C, 8 h, isolierte Ausbeuten.

Diese Studien haben gezeigt, dass sich das aus $Ti(NMe_2)_4$ und Aminopyridin **19** in situ generierte Katalysatorsystem am besten für die hier untersuchten Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen eignete.

3.3 Synthese des Mono(aminopyridinato)-Titankomplexes VI

Um einen genaueren Einblick in die Struktur des bislang immer aus $Ti(NMe_2)_4$ und der Ligandenvorstufe **19** in situ generierten Komplexes zu erhalten, sollte dieser zunächst aus den besagten Edukten synthetisiert und vollständig charakterisiert werden (Schema 3.9).



19 **VI**, 84 %

Schema 3.9: Synthese des Titankomplexes **VI**.

Komplex **VI** konnte nach einer Reaktionszeit von 16 h bei 25 °C in einer guten Ausbeute von 84 % als gelber, amorpher Feststoff erhalten werden. Im ^{1}H NMR ist durch die Aufspaltung der sich in *meta*-Stellung am Pyridin befindenden Protonen H^1 und H^3 bei 4.97 ppm und 5.23 ppm deutlich die Bildung des Mono(aminopyridinato)-Titankomplexes **VI** zu erkennen. Als weiterer Beweis stimmen die Integrale dieser Signale mit jeweils 1 H gut mit dem Integral von 18 H des Signals der drei am Titanzentrum verbliebenen NMe_2-Gruppen bei 3.14 ppm überein (Abb. 3.1).

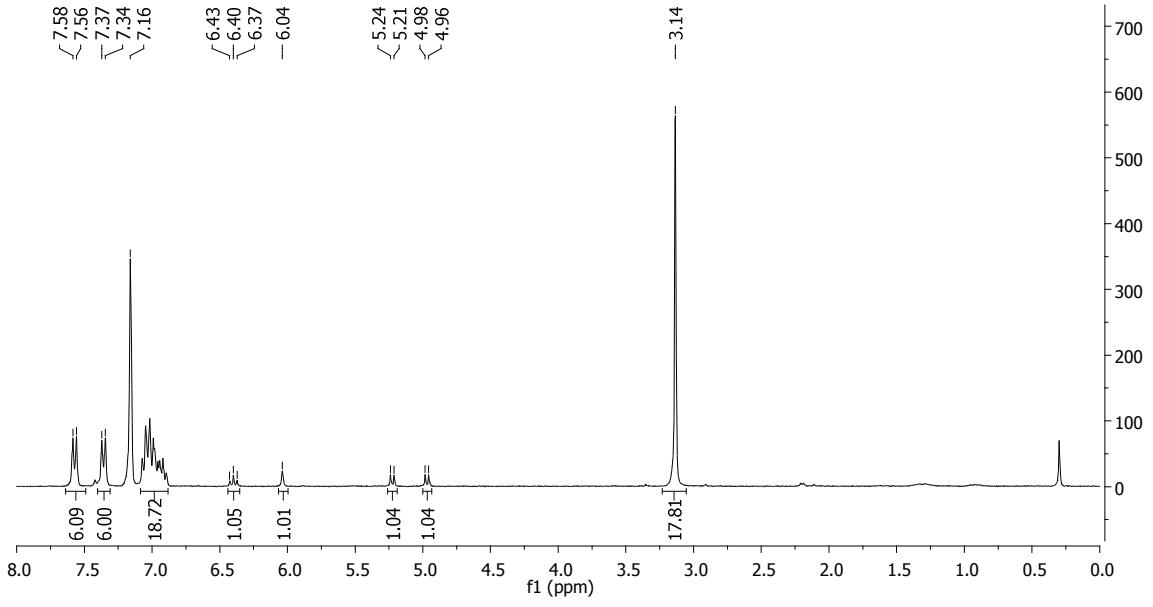


Abbildung 3.1: ^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6) des synthetisierten Komplexes **VI**.

Zur Generierung eines für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalls dieses Komplexes wurde eine kleine Menge von **VI** zusammen mit Toluol in einem verschlossenen Schlenkrohr auf 120 °C erhitzt und die entstandene klare, gelbe

Lösung langsam abgekühlt. Hierbei konnte die Bildung von gelben Kristallen beobachtet werden und die Messung eines dieser Kristalle zeigte die in Abbildung 3.2 dargestellte Röntgenstruktur. In dieser war ersichtlich, dass Komplex **VI** während der Umkristallisation eine unerwartete intramolekulare C-H-Bindungsaktivierung an einem sp^2-Zentrum eines Phenylrings der Tritylgruppe (Triphenylmethylgruppe) des Liganden eingegangen ist. Hierbei wurde ein Äquivalent Dimethylamin (**6**) abgespalten und eine neue Bindung zwischen dem Titanzentrum und dem Kohlenstoffatom C1 (Siehe Abb. 3.2) gebildet, wodurch sich eine ungewöhnliche Titanisoindolin Einheit gebildet hatte. Inspiriert durch dieses unerwartete Ergebnis wurde dann versucht, Komplex **VII** gezielt zu synthetisieren. Hierfür wurde Komplex **VI** mit gerade so viel Toluol gemischt, dass sich der Komplex in der Siedehitze komplett löste. Nach Ablauf einer Reaktionszeit von 5 h bei 110 °C konnte Komplex **VII** ebenfalls als gelber, amorpher Feststoff in einer Ausbeute von 72 % erhalten werden (Schema 3.10).

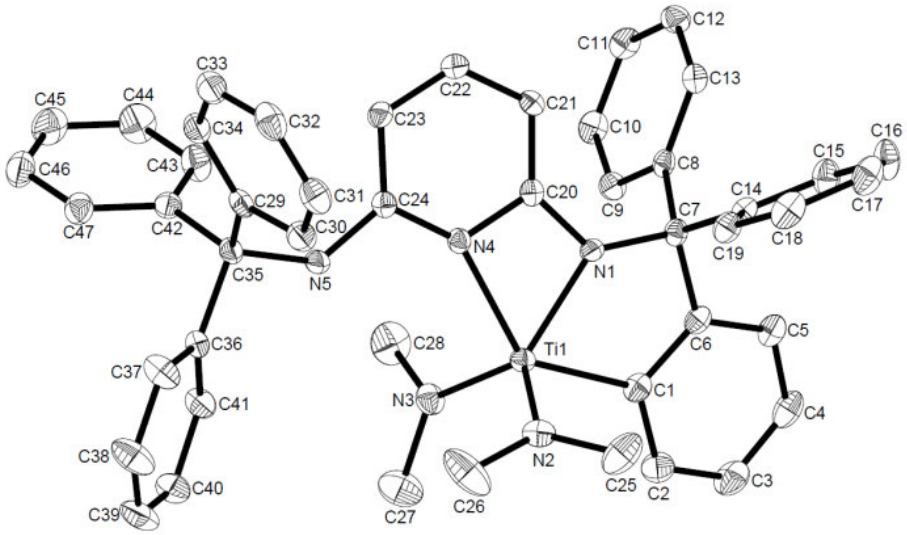
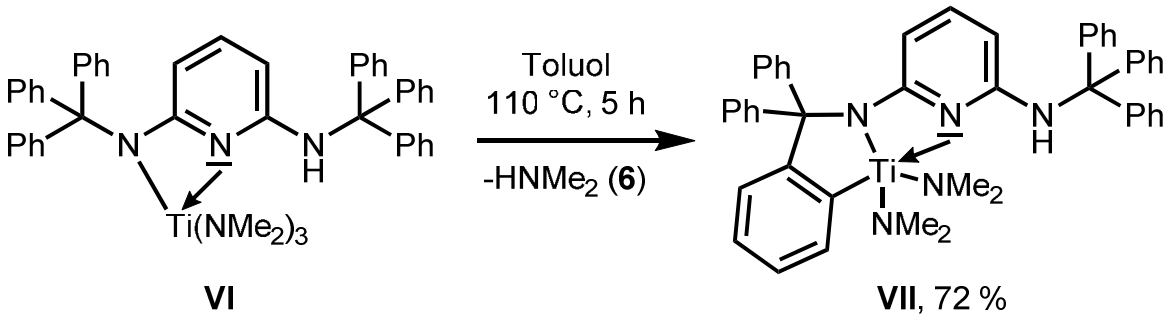


Abbildung 3.2: Röntgenstruktur von Komplex **VII** (Ellipsoide zeigen 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1-N1 2.0040 (13), Ti1-N2 1.8845 (15), Ti1-N3 1.9117 (14), Ti1-N4 2.1835 (13), Ti1-C1 2.1451 (16), Ti1-N1-C20 100.92 (10), Ti1-N4-C20 92.15 (20), Ti1-N1-C7 129.44 (10), C7-N1-C20 127.93 (13), C1-Ti1-N1 73.87 (6), C1-Ti1-N2 100.79 (6), C1-Ti1-N3 104.42 (6), C1-Ti1-N4 133.96 (6), N1-Ti1-N2 116.35 (6), N1-Ti1-N3 131.29 (6), N1-Ti1-N4 61.90 (5), N2-Ti1-N3 111.79 (6), N2-Ti1-N4 109.41 (6), N3-Ti1-N4 95.79 (6).



VI **VII**, 72 %

Schema 3.10: Synthese des Titankomplexes **VII**.

Unterdessen konnte von Christian Brahms durch das Mischen äquimolarer Mengen der Ligandenvorstufe **19** und $Ti(NMe_2)_4$ in Toluol und anschließendes erschütterungsfreies stehen lassen dieser Lösung für mehrere Tage ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall von Komplex **VI** gezüchtet werden (Abb. 3.3).

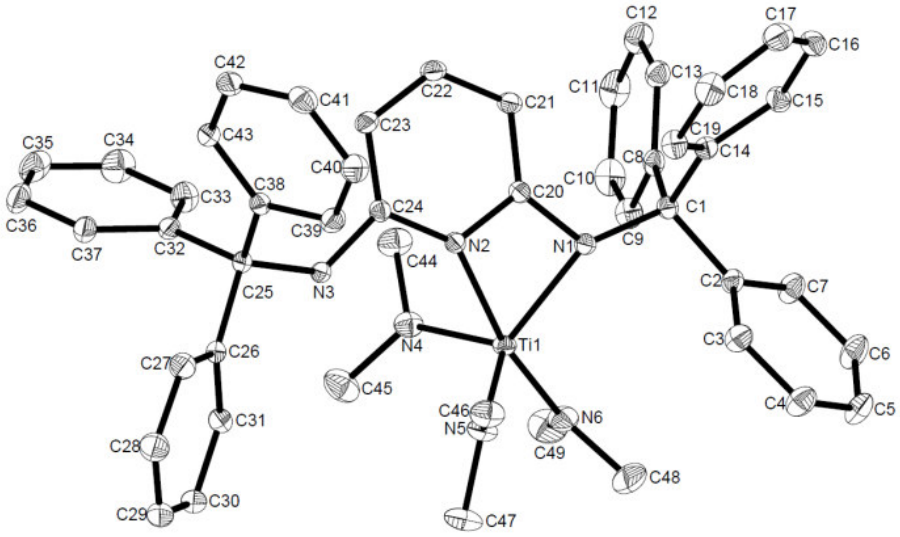


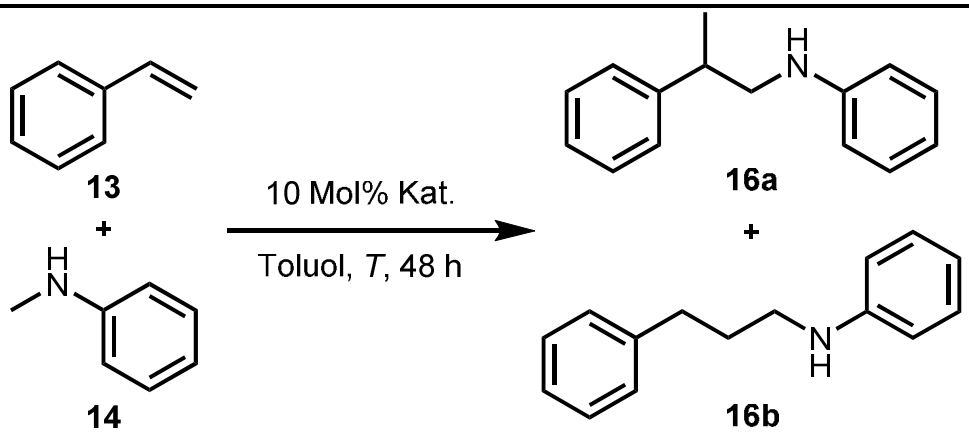
Abbildung 3.3: Röntgenstruktur von Komplex **VI** (Ellipsoide zeigen 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1-N1 2.0855 (8), Ti1-N2 2.2237 (8), Ti1-N4 1.9015 (9), Ti1-N5 1.9267 (9), Ti1-N6 1.9354 (9), Ti1-N2-C20 88.48 (6), Ti1-N1-C20 93.88 (6), C1-N1-C20 120.47 (8), C1-N1-Ti1 139.65 (6), N1-Ti1-N2 61.57 (3), N1-Ti1-N4 118.95 (4), N1-Ti1-N5 118.39 (4), N1-Ti1-N6 108.25 (4), N2-Ti1-N4 87.05 (4), N2-Ti1-N5 91.22 (5), N2-Ti1-N6 169.18 (4), N4-Ti1-N5 112.69 (4), N4-Ti1-N6 95.63 (4), N5-Ti1-N6 97.37 (4).

3.4 Vergleich der Komplexe VI und VII

Aufgrund der Tatsache, dass die Umwandlung von Komplex **VI** zu Komplex **VII** bei 110 °C ablief und die Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (**12**) oder Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**) bei 140 °C durchgeführt wurde (Tab. 3.1, Nr. 1 und 6), stellte sich die Frage, ob Komplex **VI** diese Reaktionen katalysiert hatte oder sich zunächst in situ Komplex **VII** gebildet hatte und dieser für die Umsetzung der Edukte verantwortlich war. Hierzu wurden beide Komplexe vergleichend in der Reaktion von Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**) getestet (Tab. 3.4). Durch die Verwendung einer niedrigen Reaktionstemperatur sollte hierbei zunächst verhindert werden, dass sich **VI** in der Reaktionslösung zu schnell in **VII** umwandelt. Bei 100 °C konnten die gewünschten Produkte jedoch nur in Spuren in der GC-Analyse beobachtet aber nicht isoliert werden (Tab. 3.4, Nr. 1 und 2). Ab 105 °C zeigten beide Komplexe katalytische Aktivität und nach 48 h Reaktionszeit wurden in beiden Fällen ähnliche Ausbeuten von 14 % bzw. 12 % bei einer identischen Regioselektivität von 90:10 zugunsten des verzweigten Produkts **16a** erreicht (Tab. 3.4, Nr. 3 und 4). Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 140 °C bewirkte unter Einsatz von Komplex **VI** eine Steigerung der Ausbeute auf 90 %, wohingegen der Versuch mit Komplex **VII** eine geringfügig niedrigere Ausbeute von 81 % lieferte (Tab. 3.4, Nr. 5 und 6). Da vermutet wurde, dass sich der Katalysator **VI** unter diesen Reaktionsbedingungen nach und nach in Katalysator **VII** umwandeln würde und der direkte Einsatz von Katalysator **VII** eine geringere Ausbeute lieferte, könnte daraus geschlussfolgert werden, dass Katalysator **VI** eine höhere katalytische Aktivität für diese Reaktion besitzt. Aufgrund des jedoch sehr geringen Unterschieds in der Ausbeute sollten zunächst beide Katalysatoren in weiteren Reaktionen getestet werden.

Da sowohl die intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen als auch die intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen bei erheblich niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden können, wurden die Komplexe **VI** und **VII** in diesen ebenfalls hinsichtlich ihrer Aktivität verglichen (Tab. 3.5 und Tab. 3.6).

Tabelle 3.4: Vergleich der Komplexe **VI** und **VII** in der Hydroaminoalkylierung von Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**).[a]



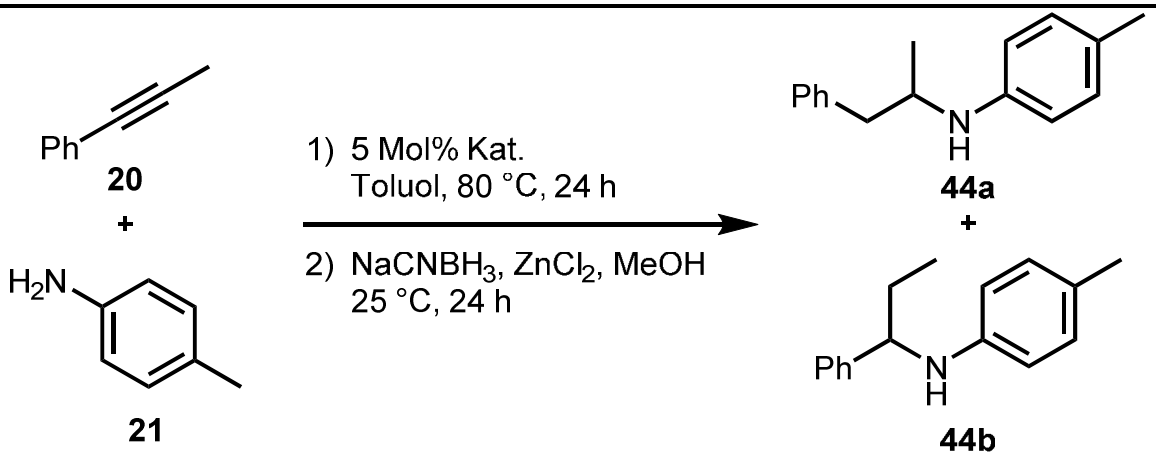
Nr.	Kat.	*T* [°C]	Ausbeute (**16a**+**16b**) [%]	Selektivität (**16a**/**16b**)[b]
1	**VI**	100	< 5	-
2	**VII**	100	< 5	-
3	**VI**	105	14	90:10
4	**VII**	105	12	90:10
5	**VI**	140	90	90:10
6	**VII**	140	81	92:8

[a] Reaktionsbedingungen: Kat. (0.1 mmol, 10 Mol%), Styrol (**13**, 156 mg, 1.5 mmol), *N*-Methylanilin (**14**, 107 mg, 1.0 mmol), Toluol (1 mL), *T*, 48 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Bei der Umsetzung von 1-Phenylpropin (**20**) mit *p*-Toluidin (**21**) wurden die Produkte **44a** und **44b** trotz einer niedrigen Reaktionstemperatur von 80 °C mit beiden Katalysatoren nach 24 h in einem Verhältnis von 95:5 in einer sehr ähnlichen Ausbeute von 94 % bzw. 92 % erhalten (Tab. 3.5, Nr. 1 und 2).

Wie schon in Tabelle 3.3 gezeigt wurde, konnte 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**) unter Verwendung des aus $Ti(NMe_2)_4$ und dem Aminopyridin **19** in situ hergestellten Katalysatorsystems bei 25 °C zum 5-Methyl-3,3-diphenyl-pyrrolidin (**46**) umgesetzt werden. Bei dieser Temperatur ist Komplex **VI** in Toluol stabil und sollte nicht zum Komplex **VII** reagieren. Nach einer Reaktionszeit von 8 h wurde mit Katalysator **VII** eine Ausbeute von 90 % erreicht und mit Katalysator **VI** konnte das Produkt **46** in einer Ausbeute von 99 % isoliert werden (Tab. 3.6, Nr. 1 und 2).

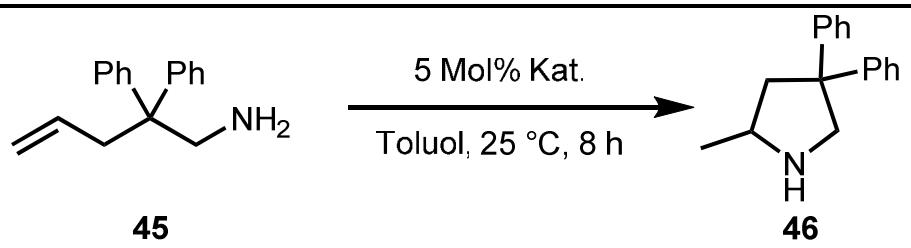
Tabelle 3.5: Vergleich der Komplexe **VI** und **VII** in der intermolekularen Hydroaminierung von 1-Phenylpropin (**20**) mit *p*-Toluidin (**21**).[a]



Nr.	Kat.	Ausbeute (**44a**+**44b**) [%]	Selektivität (**44a**/**44b**)[b]
1	**VI**	94	95:5
2	**VII**	92	95:5

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Kat. (0.1 mmol, 5 Mol%), 1-Phenylpropin (**20**, 232 mg, 2.0 mmol), *p*-Toluidin (**21**, 235 mg, 2.2 mmol), Toluol (1 mL), 105 °C, 24 h; 2) $NaCNBH_3$ (251 mg, 4.0 mmol), $ZnCl_2$ (273 mg, 2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Tabelle 3.6: Vergleich der Komplexe **VI** und **VII** in der intramolekularen Hydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**).[a]



Nr.	Kat.	Ausbeute [%]
1	**VI**	99
2	**VII**	90

[a] Reaktionsbedingungen: Kat. (0.1 mmol, 5 Mol%), 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**, 475 mg, 2.0 mmol), Toluol (2 mL), 25 °C, 8 h, isolierte Ausbeuten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass beide Komplexe alle hier getesteten Reaktionen ähnlich gut katalysieren und mit Komplex **VI** lediglich geringfügig bessere Ergebnisse erzielt werden konnten. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden jedoch alle weiteren Hydroaminierungs- und

Hydroaminoalkylierungsreaktionen dieser Versuchsreihe ausschließlich mit dem leichter zugänglichen Komplex **VI** durchgeführt.

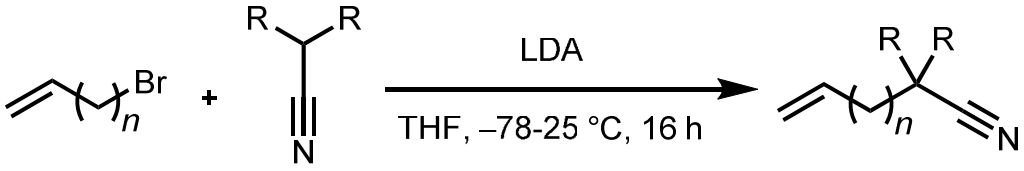
Das Substrat-Screening für die intermolekularen Hydroaminierungen von Alkinen mit primären Aminen wurde von Christian Brahms übernommen. Analoge Reaktionen zwischen Allenen und primären Aminen, welche ebenfalls zu sehr guten Ausbeuten führten, wurden von Jelte Nimoth durchgeführt.[11m]

3.5 Mono(aminopyridinato)-Titankomplex VI in der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen

3.5.1 Synthese der Substrate

Die Synthesen der 2,2-disubstituierten und unsubstituierten Aminoalkene erfolgten nach literaturbekannten Vorschriften (Tab. 3.7-3.9).[34]

Tabelle 3.7: Synthese der Nitrile **47**-**54**.



47-**54**

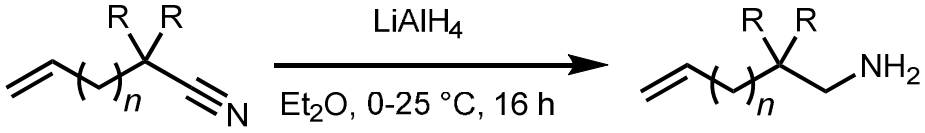
Nr.	R	*n*	Ausbeute [%]
1	Ph	1	96 (**47**)
2	Bn	1	n.s. (**48**)[a]
3	-$(CH_2)_5$-	1	n.s. (**49**)[a]
4	Me	1	85 (**50**)
5	Ph	2	n.s. (**51**)[a]
6	Me	2	n.s. (**52**)[a]
7	Ph	3	99 (**53**)
8	Me	3	81 (**54**)

[a] n.s. = Wurde nicht synthetisiert, da es in ausreichender Menge im Arbeitskreis vorhanden war.

Die Aminoalkene **55**, **56**, **17**, **7**, **63** und **64** waren in ausreichender Menge in der Glovebox des Arbeitskreises vorhanden. Der Übersicht halber wurden diese

Aminoalkene und die entsprechenden Nitrile **48**, **49**, **51**, **52**, **61** und **62** ebenfalls in die Tabellen 3.7-3.9 mit aufgenommen. Die Nitrile **47**, **50**, **53**, **54** und **60** konnten alle in guten bis sehr guten Ausbeuten von 81-99 % synthetisiert werden (Tab. 3.7, Nr. 1, 4, 7 und 8, Tab. 3.9, Nr. 1). Daraufhin wurden die Aminoalkene **45**, **57**-**59** und **4** durch die Reduktion dieser Nitrile in ebenfalls guten Ausbeuten von 82-95 % synthetisiert (Tab. 3.8, Nr. 1, 4, 7 und 8, Tab. 3.9, Nr. 1).

Tabelle 3.8: Synthese der Aminoalkene **7**, **17**, **45** und **55**-**59**.

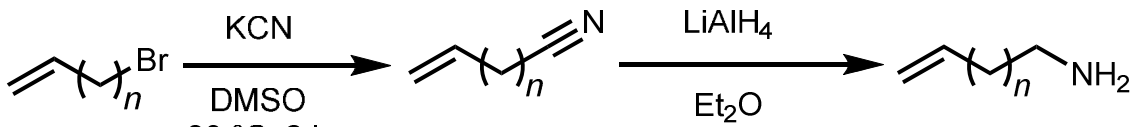


47-**54** **7**, **17**, **45**, **55**-**59**

Nr.	R	*n*	Ausbeute [%]
1	Ph	1	93 (**45**)
2	Bn	1	n.s. (**55**)[a]
3	-$(CH_2)_5$-	1	n.s. (**56**)[a]
4	Me	1	86 (**57**)
5	Ph	2	n.s. (**17**)[a]
6	Me	2	n.s. (**7**)[a]
7	Ph	3	95 (**58**)
8	Me	3	82 (**59**)

[a] n.s. = Wurde nicht synthetisiert, da es in ausreichender Menge im Arbeitskreis vorhanden war.

Tabelle 3.9: Synthese der Nitrile **60**-**62** und der Aminoalkene **4**, **63** und **64**.

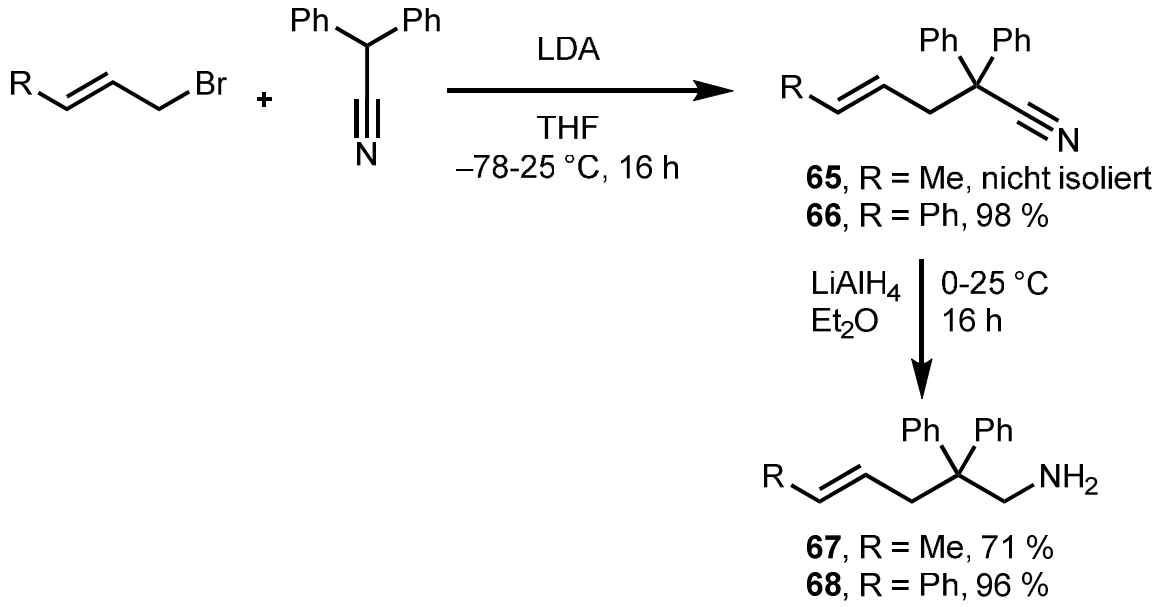


60-**62** **4**, **63**, **64**

Nr.	*n*	Ausbeute Nitril [%]	Ausbeute Aminoalken [%]
1	2	80 (**60**)	82 (**4**)
2	3	n.s. (**61**)[a]	n.s. (**63**)[a]
3	4	n.s. (**62**)[a]	n.s. (**64**)[a]

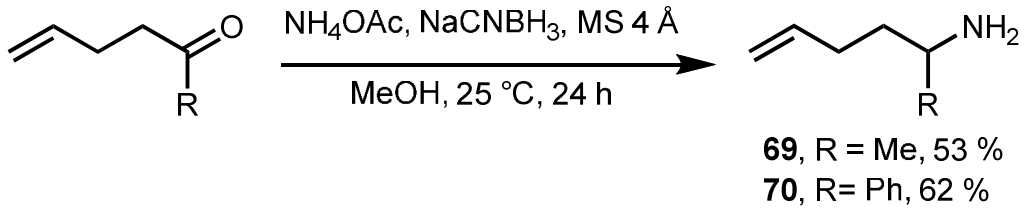
[a] n.s. = Wurde nicht synthetisiert, da es in ausreichender Menge im Arbeitskreis vorhanden war.

Zur Erweiterung der Substratpalette wurden darüber hinaus interne Aminoalkene (Schema 3.11) sowie Aminoalkene, die in der α-Position substituiert sind (Schema 3.12), synthetisiert. Nach derselben zweistufigen Synthese, die schon für die 2,2-disubstituierten Aminoalkene verwendet wurde, konnten die Nitrile **65** und **66** hergestellt werden und die Ausbeute für **66** lag bei 98 %. Das Nitril **65** wurde hingegen nicht isoliert und direkt für die Reduktion zum entsprechenden Aminoalken **67** eingesetzt. Dieses konnte daraufhin mit einer Ausbeute von 71 % isoliert werden. Die Reduktion von **66** zum Aminoalken **68** gelang mit einer sehr guten Ausbeute von 96 % (Schema 3.11).



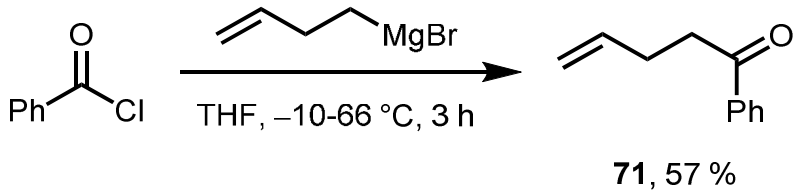
Schema 3.11: Reaktionssequenz zur Synthese der Nitrile **65** und **66** und der Aminoalkene **67** und **68**.

Die α-substituierten Aminoalkene waren hingegen durch eine reduktive Aminierung der entsprechenden Ketone leicht zugänglich und die Aminoalkene **69** und **70** wurden mit Ausbeuten von 53 % und 62 % generiert (Schema 3.12).[35]



Schema 3.12: Synthese der α-substituierten Aminoalkene **69** und **70**.

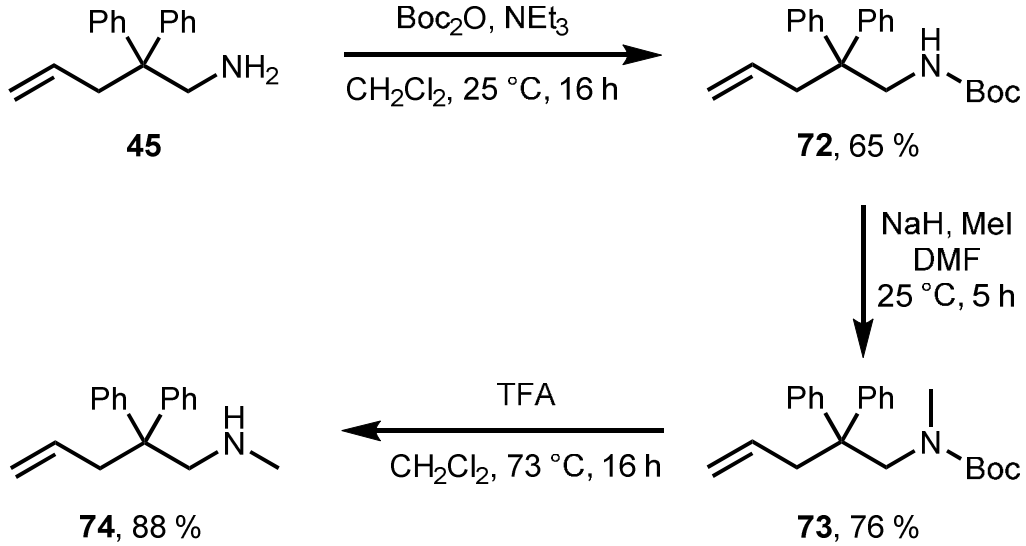
Das Keton **71** für die Synthese von **70** wurde im Vorfeld durch eine Grignardreaktion zwischen 4-Brombuten und Benzoesäurechlorid in einer Ausbeute von 57 % synthetisiert (Schema 3.13).[35]



71, 57 %

Schema 3.13: Synthese des Ketons **71**.

Außerdem wurde aus dem primären Aminoalken **45** das sekundäre Aminoalken *N*-Methyl-2,2-diphenylpent-4-en-1-amin (**74**) hergestellt (Schema 3.14).[36,37] Die Boc-Schützung des Amins **45** verlief mit einer Ausbeute von 65 % zum Carbamat **72**, die Methylierung mit Methyliodid lieferte 76 % des Carbamats **73** und durch die anschließende Entschützung mit Trifluoressigsäure (TFA) konnte das *N*-methylierte Aminoalken **74** in einer Ausbeute von 88 % erhalten werden.



45

72, 65 %

74, 88 %

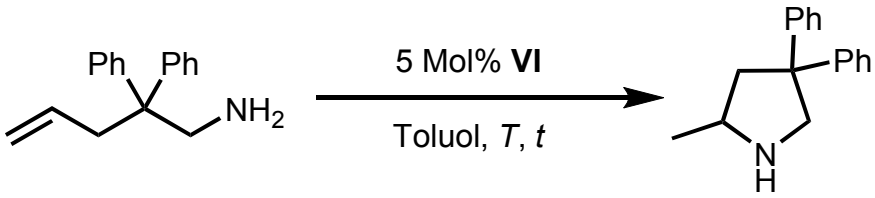
73, 76 %

Schema 3.14: Dreistufige Synthese von *N*-Methyl-2,2-diphenylpent-4-en-1-amin (**74**).

3.5.2 Substratscreening

Wie bereits in Tabelle 3.6 gezeigt wurde, eignete sich Komplex **VI** hervorragend für die intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**) und das 5-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidin (**46**) konnte nach einer Reaktionszeit von gerade einmal 8 h bei 25 °C quantitativ erhalten werden. Zur Demonstration der extrem hohen Aktivität dieses Katalysators wurde dieselbe Reaktion zunächst bei 10 °C und anschließend sogar bei 0 °C durchgeführt (Tab. 3.10). Bei 10 °C konnte der 5-Ring **47** nach ebenfalls 8 h immerhin noch in einer Ausbeute von 52 % isoliert werden und durch Verlängerung der Reaktionszeit auf 72 h wurde bei 0 °C eine hervorragende Ausbeute von 82 % erhalten.

Tabelle 3.10: Intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**) bei verschiedenen Temperaturen.[a]



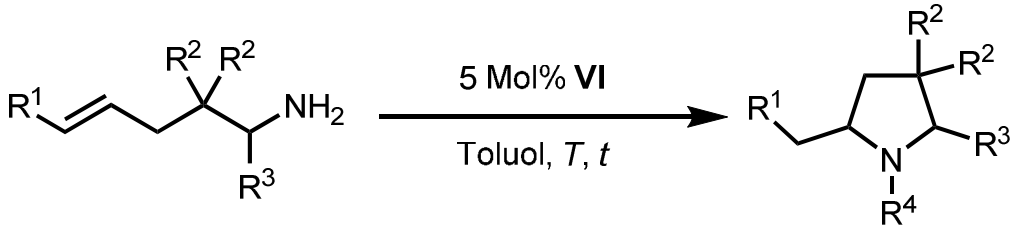
45 **46**

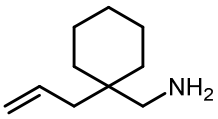
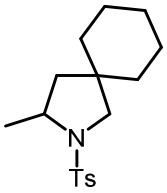
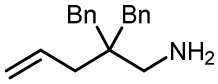
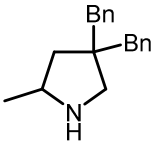
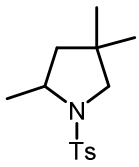
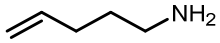
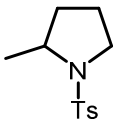
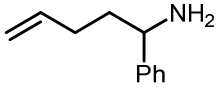
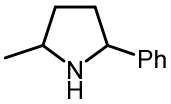
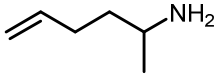
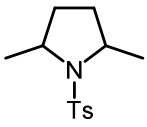
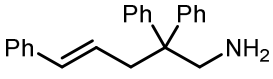
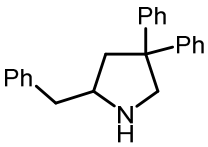
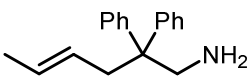
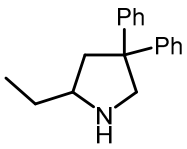
Nr.	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute [%]
1	25	8	99
2	10	8	52
3	0	72	82

[a] Reaktionsbedingungen: **IV** (77 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%), 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**, 475 mg, 2.0 mmol), Toluol (2 mL), *T*, *t*, isolierte Ausbeuten.

Im Folgenden wurde versucht, diverse Aminoalkene durch den Einsatz des Katalysators **VI** zu cyclisieren (Tab. 3.11 und Tab. 3.12). Von den getesteten Aminoalkenen war das Cyclohexylderivat **56** das einzige weitere Substrat, welches schon bei 25 °C cyclisiert werden konnte, wobei deutlich niedrigere Ausbeute von 23 % nach 8 h oder 44 % nach 24 h erhalten wurden. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 105 °C konnte die Spiroverbindung **75** dann schon nach 8 h mit einer Ausbeute von 91 % erhalten werden (Tab. 3.11, Nr. 1-3).

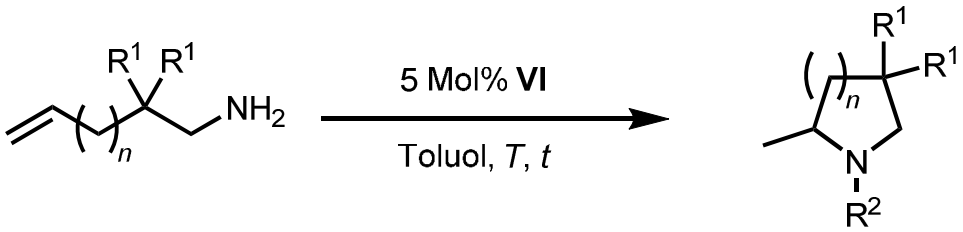
Tabelle 3.11: Substratscreening für die intramolekulare Hydroaminierung mit Katalysator **VI** zur Synthese von 5-Ringen.[a]

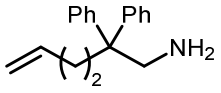
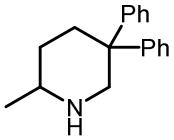
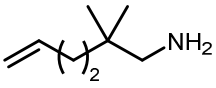
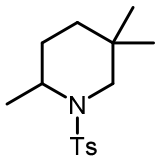
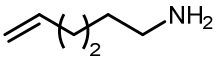
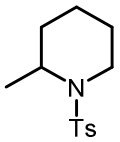
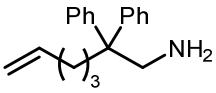
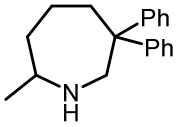
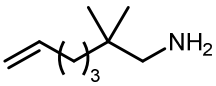
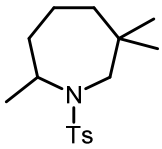
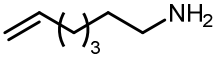
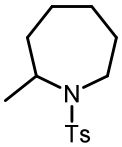


Nr.	Aminoalken		*T* [°C]	*t* [h]	Produkt		Ausbeute [%]
1		**56**	25	8		**75**	23[b]
2			25	24			44[b]
3			105	8			91[b]
4		**55**	105	8		**76**	73
5		**57**	105	8		**77**	79[b]
6		**4**	130	24		**5-Ts**	48[b,c]
7		**70**	160	24		**78**	0[c]
8		**71**	140	24		**79**	39[b]
9		**68**	130	24		**80**	96
10		**67**	130	24		**81**	84

[a] Reaktionsbedingungen: **VI** (77 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%), Aminoalken (2.0 mmol), Toluol (2 mL), *T*, *t*, isolierte Ausbeuten. [b] Produkt wurde vor der Isolierung ins Tosylamid umgewandelt: *p*-TsCl (570 mg, 3.0 mmol), NaOH (2 N, 5 mL), CH_2Cl_2 (50 mL), 25 °C, 16 h. [c] **VI** (154 mg, 0.2 mmol, 10 Mol%).

Tabelle 3.12: Substratscreening für die intramolekulare Hydroaminierung mit Katalysator **VI** zur Synthese von 6- und 7-Ringen.[a]



Nr.	Aminoalken		*T* [°C]	*t* [h]	Produkt		Ausbeute [%]
1		**17**	60	8		**18**	93
2		**7**	120	24		**8**	79[b]
3		**63**	160	24		**82**	32[b,c]
4		**58**	105	24		**83**	75
5		**59**	120	24		**84**	42[b]
6		**64**	160	24		**85**	0[b,c]

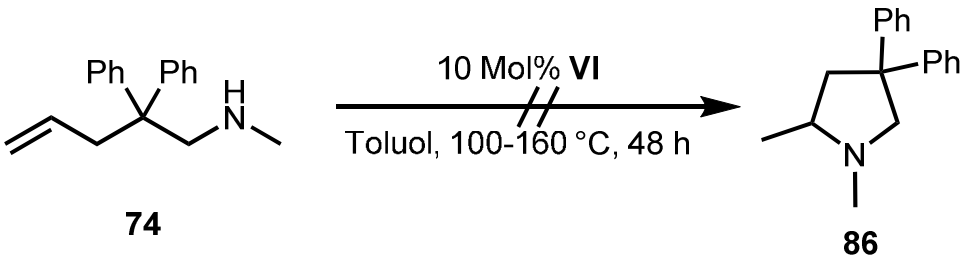
[a] Reaktionsbedingungen: **VI** (77 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%), Aminoalken (2.0 mmol), Toluol (2 mL), *T*, *t*, isolierte Ausbeuten. [b] Produkt wurde vor der Isolierung ins Tosylamid umgewandelt: *p*-TsCl (570 mg, 3.0 mmol), NaOH (2 N, 5 mL), CH_2Cl_2 (50 mL), 25 °C, 16 h. [c] **VI** (154 mg, 0.2 mmol, 10 Mol%).

Unter denselben Reaktionsbedingungen konnten die Aminoalkene **55** und **57** ebenfalls zu den entsprechenden Pyrrolidinen **76** und **77** in Ausbeuten von 73 % und 79 % umgesetzt werden (Tab. 3.11, Nr. 4 und 5). Für das unsubstituierte Aminoalken **4** sowie für die 1,2-disubstituierten Alkene **67** und **68** war bereits eine Reaktionstemperatur von 130 °C nötig, um die entsprechenden 5-Ringe in

Ausbeuten von 48-96 % zu erhalten (Tab. 3.11, Nr. 6, 9 und 10). Von den beiden α-substituierten Substraten **70** und **71** konnte nur das mit einer Methylgruppe versehene Aminoalken **71** innerhalb von 24 h bei 140 °C in einer moderaten Ausbeute von 39 % zu Verbindung **79** cyclisiert werden (Tab. 3.11, Nr. 7 und 8).

Das geminal Diphenyl-substituierte Aminoalken **17** konnte hingegen durch den stark ausgeprägten Thorpe-Ingold-Effekt wieder bei einer niedrigeren Reaktionstemperatur von 60 °C in 8 h zu 93 % ins Piperidin **18** überführt werden (Tab. 3.12, Nr. 1). Selbiger Effekt erlaubte es ebenfalls, den 7-Ring **83** schon bei 105 °C aus Aminoalken **58** mit einer Ausbeute von 75 % zu erhalten (Tab. 3.12, Nr. 4). Für die entsprechenden Dimethyl-substituierten Verbindungen **7** und **59** war wiederum eine Erhöhung der Temperatur auf 120 °C nötig, um den 6-Ring **8** in einer Ausbeute von 79 % und den 7-Ring **84** mit 42 % Ausbeute generieren zu können (Tab. 3.12, Nr. 2 und 5). Eine weitere Verringerung des Thorpe-Ingold-Effekts durch die Entfernung der Substituenten führte bei der Bildung des Piperidins **82** trotz einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 160 °C zum Einbrechen der Ausbeute auf 32 %. Beim Einsatz des Aminoalkens **64** konnte die Bildung des entsprechenden Azepans **85** nicht beobachtet werden (Tab. 3.12, Nr. 3 und 6).

Ferner wurde versucht das sekundäre Aminoalken *N*-Methyl-2,2-diphenylpent-4-en-1-amin (**74**) mit Hilfe von Katalysator **VI** zur Cyclisierung zu bringen, was zuvor nur in Gegenwart des Katalysators Ind_2TiMe_2 bewerkstelligt werden konnte.[11a] Demnach war es wenig verwunderlich, dass dieser Ringschluss nicht erfolgreich war (Schema 3.15).



74 **86**

Schema 3.15: Versuch der intramolekularen Hydroaminierung von *N*-Methyl-2,2-diphenylpent-4-en-1-amin (**74**).

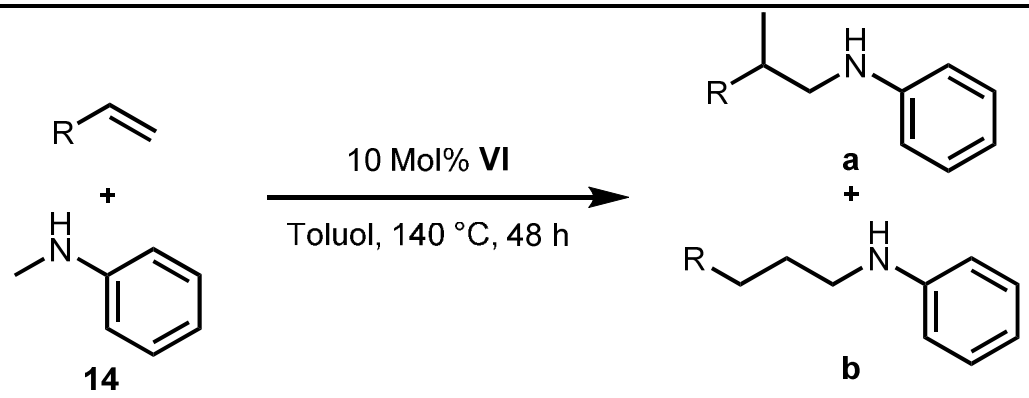
3.6 Mono(aminopyridinato)-Titankomplex VI in der intermolekularen Hydroaminoalkylierung von Alkenen

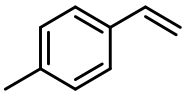
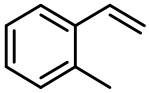
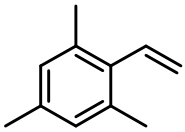
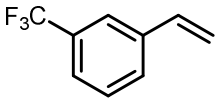
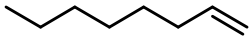
Die benötigten Alkene und Amine konnten entweder kommerziell erworben werden, wurden von einem anderen Mitarbeiter des Arbeitskreises hergestellt oder waren zu diesem Zeitpunkt in der Glovebox des Arbeitskreises in ausreichender Menge vorhanden. Die Synthese weiterer *N*-Methylaniline ist in Kapitel 8.2 beschrieben.

3.6.1 Substratscreening

Beim Substratscreening für die intermolekulare Hydroaminoalkylierung wurde zuerst versucht, verschiedene terminale Styrole sowie 1-Octen (**12**) mit *N*-Methylanilin (**14**) umzusetzen (Tab. 3.13). Während die Methylgruppe in der *para*-Position des Styrols **87** nur einen geringen Einfluss auf den Ablauf der Reaktion hatte und die Produkte **91a** und **91b** in einer immer noch guten Ausbeute von 72 % bei gleichbleibender Selektivität von 91:9 zugunsten des verzweigten Produkts **91a** isoliert werden konnten, bewirkte der Einsatz des *ortho*-Methylstyrols (**88**) einen drastischen Abfall der Ausbeute auf 31 % bei weiterhin gleichbleibender Regioselektivität (Tab. 3.13, Nr. 1 und 2). Demnach war es wenig verwunderlich, dass das sterisch sehr anspruchsvolle 2,4,6-Trimethylstyrol **89** nicht zum gewünschten Hydroaminoalkylierungsprodukt **93** umgesetzt werden konnte (Tab. 3.13, Nr. 3). Die stark elektronenziehende CF_3-Gruppe des Styrols **90** ließ die Ausbeute ebenfalls auf 36 % einbrechen und verschlechterte zudem das Verhältnis, in dem die beiden Produkte **94a** und **94b** generiert wurden auf 65:35 (Tab. 3.13, Nr. 4). Dem entgegen konnte wie schon zuvor in der Reaktion mit dem in situ aus $Ti(NMe_2)_4$ und dem Aminopyridin **19** generierten Katalysatorsystem (Siehe Tab. 3.1, Nr. 6) bei der Umsetzung von 1-Octen (**12**) eine hervorragende Ausbeute von 96 % erreicht werden, wobei sich wiederum fast ausschließlich das verzweigte Produkt **15a** bildete (Tab. 3.13, Nr. 5).

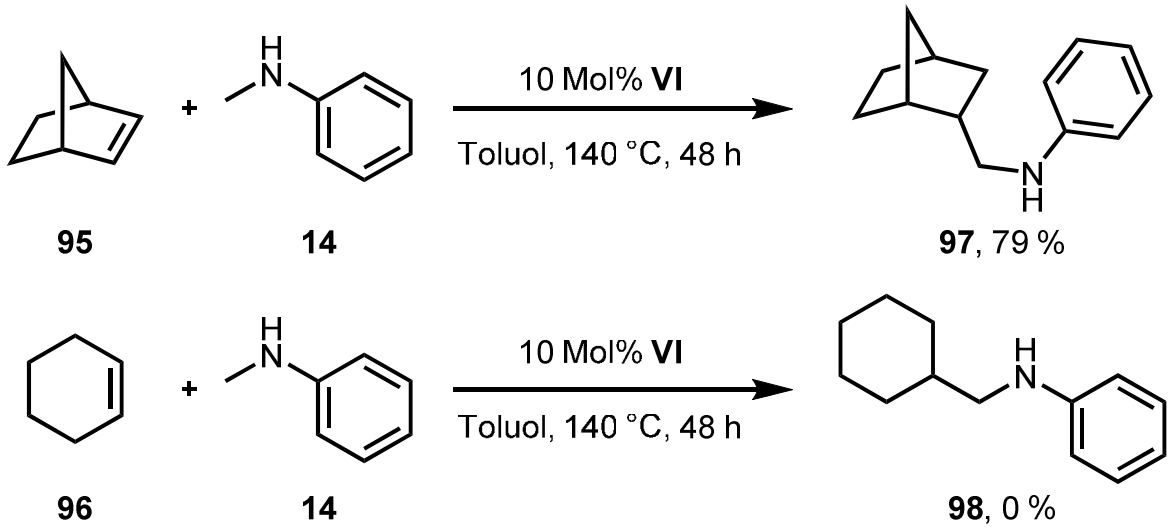
Tabelle 3.13: Substratscreening für die Hydroaminoalkylierung von verschiedenen terminalen Styrolen und 1-Octen (**12**) mit *N*-Methylanilin (**14**).[a]



Nr.	Alken		Ausbeute (**a**+**b**) [%]	Selektivität (**a**/**b**)[b]
1		**87**	72 (**91**)	91:9
2		**88**	31 (**92**)	91:9
3		**89**	- (**93**)	-
4		**90**	36 (**94**)	65:35
5		**12**	96 (**15**)	> 99:1

[a] Reaktionsbedingungen: **VI** (77 mg, 0.1 mmol, 10 Mol%), Alken (1.5 mmol), *N*-Methylanilin (**14**, 107 mg, 1.0 mmol), Toluol (1 mL), 140 °C, 48 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

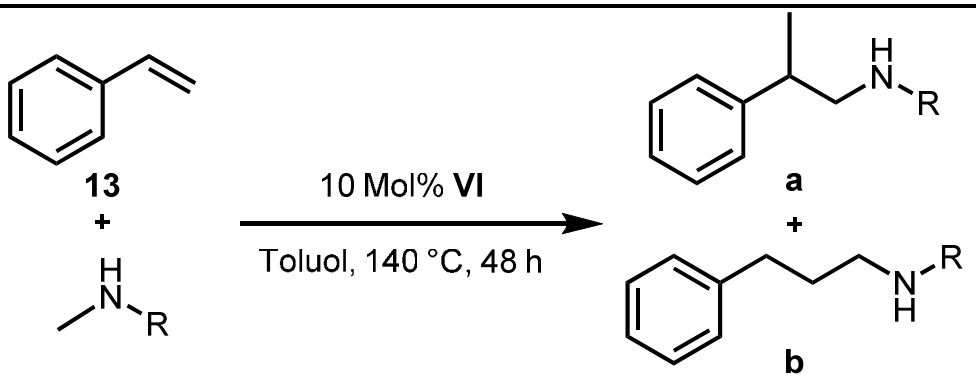
Von den beiden 1,2-disubstituierten Alkenen **95** und **96** konnte nur der gespannte 6-Ring des Norbornens (**96**) zur Reaktion mit *N*-Methylanilin (**14**) gebracht werden und das Produkt **97** mit einer Ausbeute von 79 % isoliert werden (Schema 3.16). Es war ebenfalls nicht möglich 1,1- oder 1,2-disubstituierte Styrole wie α-Methylstyrol (**19**) oder β-Methylstyrol (**20**) als Substrate einzusetzen.

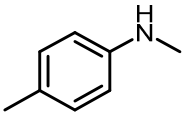
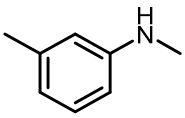
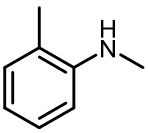
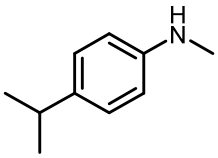
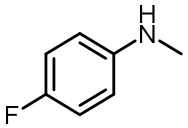
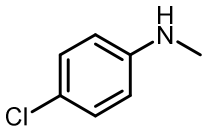
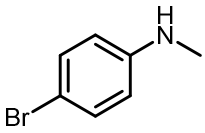
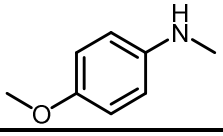


Schema 3.16: Hydroaminoalkylierung von 1,2-disubstituierten Alkenen mit *N*-Methylanilin (**14**).

Im Anschluss wurde versucht, Styrol (**13**) mit unterschiedlich substituierten *N*-Methylanilinen zur Reaktion zu bringen (Tab. 3.14). Die Versuche mit den Methyl-substituierten Anilinen **99**-**101** zeigten, dass nur eine *ortho*-Substitution eine Verringerung der Ausbeute bewirkt und die Produkte **109a** und **109b** in diesem Fall nur mit 9 % Ausbeute isoliert werden konnten, wohingegen die Produkte **107a** und **107b** sowie **108a** und **108b** in Ausbeuten von 76 % bzw. 71 % generiert wurden. Die Regioselektivität war dennoch in allen drei Reaktionen ähnlich und lag bei einem Verhältnis von ungefähr 90:10 zugunsten des jeweiligen verzweigten Isomers (Tab. 3.14, Nr. 1-3). Eine sich in der *para*-Position befindende größere *iso*-Propyl-Gruppe bewirkte eine geringe Verschlechterung der Ausbeute auf 63 % (Tab. 3.14, Nr. 4). Zufriedenstellend waren die Ergebnisse mit den halogenierten *N*-Methylanilinen **103**-**105**, da diese in früheren Studien oftmals zu drastischen Einbrüchen der Ausbeuten geführt hatten.[11d,11g,11h] In diesem Fall konnten die halogenierten Produkte **111**-**113** jedoch in guten Ausbeuten zwischen 59 % und 66 % erhalten werden. Lediglich das Regioisomerenverhältnis von 79:21 für die beiden bromierten Produkte **113a** und **113b** ist gegenüber der sonst vorherrschenden Selektivität von ungefähr 90:10 geringfügig verschlechtert. Darüber hinaus wurde eine Etherfunktion in dieser Reaktion toleriert und die entsprechenden Produkte **114a** und **114b** konnten mit einer Ausbeute von 70 % bei einem abermals guten Regioisomerenverhältnis von 88:12 zugunsten des verzweigten Isomers **114a** synthetisiert werden.

Tabelle 3.14: Substratscreening für die Hydroaminoalkylierung von Styrol (**13**) mit verschiedenen *N*-Methylanilinen.[a]



Nr.	*N*-Methylanilin		Ausbeute (**a**+**b**) [%]	Selektivität (**a**/**b**)[b]
1		**99**	76 (**107**)	90:10
2		**100**	71 (**108**)	90:10
3		**101**	9 (**109**)	87:13
4		**102**	63 (**110**)	90:10
5		**103**	66 (**111**)	87:13
6		**104**	65 (**112**)	88:12
7		**105**	59 (**113**)	79:21
8		**106**	70 (**114**)	88:12

[a] Reaktionsbedingungen: **VI** (77 mg, 0.1 mmol, 10 Mol%), Styrol (**13**, 156 mg, 1.5 mmol), Amin (1.0 mmol), Toluol (1 mL), 140 °C, 48 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

N-Alkylaniline wie zum Beispiel *N*-Ethylanilin (**115**) oder *N*-*iso*-Propylanilin (**116**) konnten ebenso wenig wie Dialkylamine wie zum Beispiel Benzylmethylamin (**117**) oder Cyclohexylmethylamin (**118**) zu den entsprechenden Hydroamino-alkylierungsprodukten umgesetzt werden.

4 *N*-Tritylamide als Ligandenvorstufen

Wie bereits in Kapitel 1.3 beschrieben wurde, beschäftigt sich der Arbeitskreis Schafer ebenfalls mit Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen. Hierbei wurden intensive Untersuchungen an Amiden als Ligandenvorstufen und den daraus resultierenden Amidat-Metallkomplexen vorgenommen. Zumeist kamen dabei Liganden zum Einsatz, die nur eine Amid-Gruppe beinhalten und immer Bis(amidat)-Titankomplexe bildeten (Abb. 4.1, links).[8d] Eine Ausnahme bilden hier die von Sun entwickelten Amidat-Halbtitanocene, welche jedoch bislang nur in der Ethenpolymerisation eingesetzt wurden (Abb. 4.1, rechts).[38]

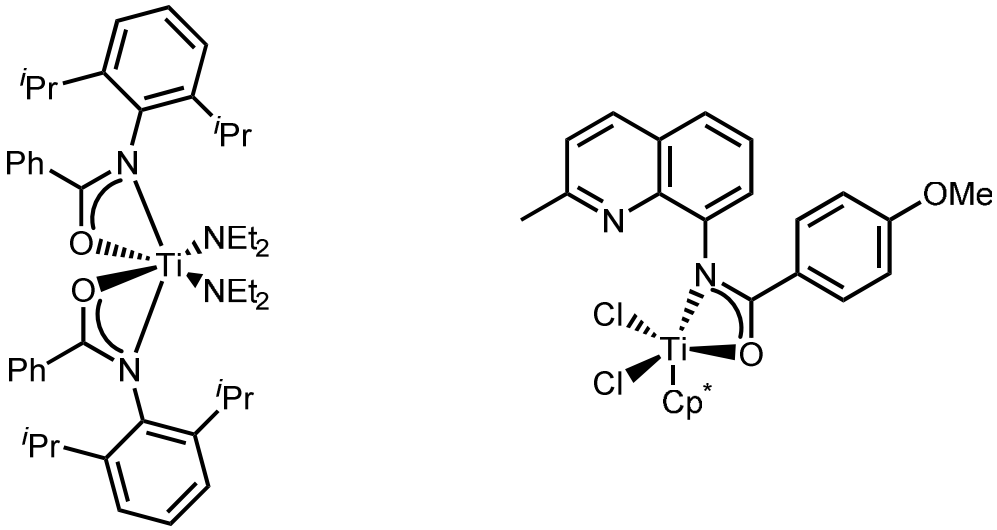
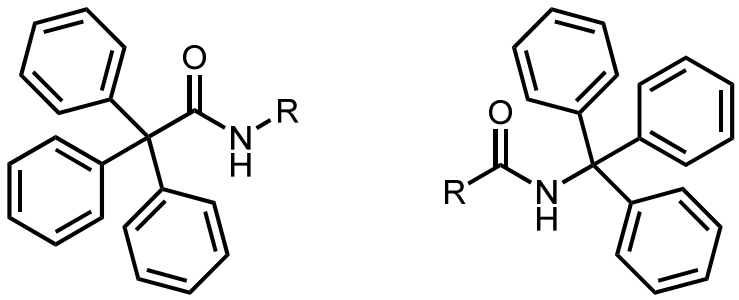


Abbildung 4.1: Beispiele für die von Schafer verwendeten Bis(amidat)-Titankatalysatoren (links) und die von Sun entwickelten Mono(amidat)-Halbtitanocene (rechts).[8d,38]

Aufgrund der hohen Aktivität des Mono(aminopyridinato)-Titankatalysators **VI** in der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen (Kapitel 3) und des Mono(formamidinato)-Titankatalysators **V** in der intermolekularen Hydroaminoalkylierung von Alkenen (Kapitel 1.4) könnten Mono(amidat)-Titankomplexe ebenfalls eine interessante Klasse von Katalysatoren für Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen darstellen. Grundlegend ist es immer dem sterischen Anspruch einer Ligandenvorstufe geschuldet, ob sich beispielsweise ein Mono(amidat)- oder ein Bis(amidat)-Titankomplex ausbildet. Die zuvor bereits erfolgreich bei den Aminopyridinen etablierte Trityl-Gruppe könnte angebracht an einer der beiden Seiten eines Amids genügend sterischen Anspruch mit sich

bringen, um die Bindung von nur einer Ligandenvorstufe an das Titanzentrum zu ermöglichen (Abb. 4.2).

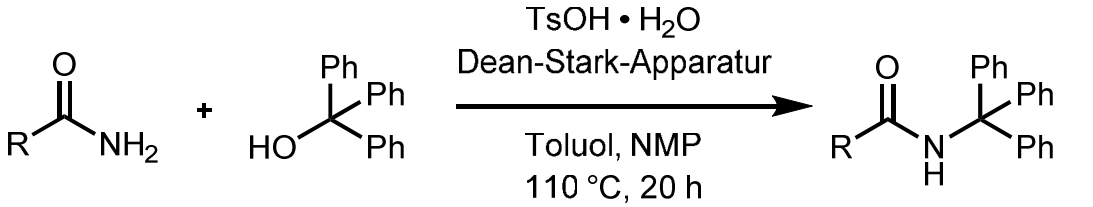


Triphenylacetamide *N*-Tritylamide

Abbildung 4.2: Potenzielle Amide für die Generierung eines Mono(amidat)-Titankomplexes.

4.1 Synthese der Ligandenvorstufen

Da davon ausgegangen wurde, dass die Anbringung der Trityl-Gruppe am Stickstoff einen größeren sterischen Einsfluss hat, wurde zunächst die Synthese von *N*-Tritylamiden angestrebt. In der Literatur wurde eine Vorschrift von Iqbal et al. für die Synthese solcher Amide gefunden, welche von den primären Amiden und günstig erwerbbarem Triphenylmethanol ausgeht und diese unter Dean-Stark-Bedingungen und Zugabe von halbstöchiometrischen Mengen *para*-Toluolsulfonsäure kondensieren läßt.[39] Zunächst wurden die ebenfalls kommerziell erhältlichen primären Amide Acetamid, Benzamid und Trimethylacetamid in dieser Synthese getestet (Schema 4.1).

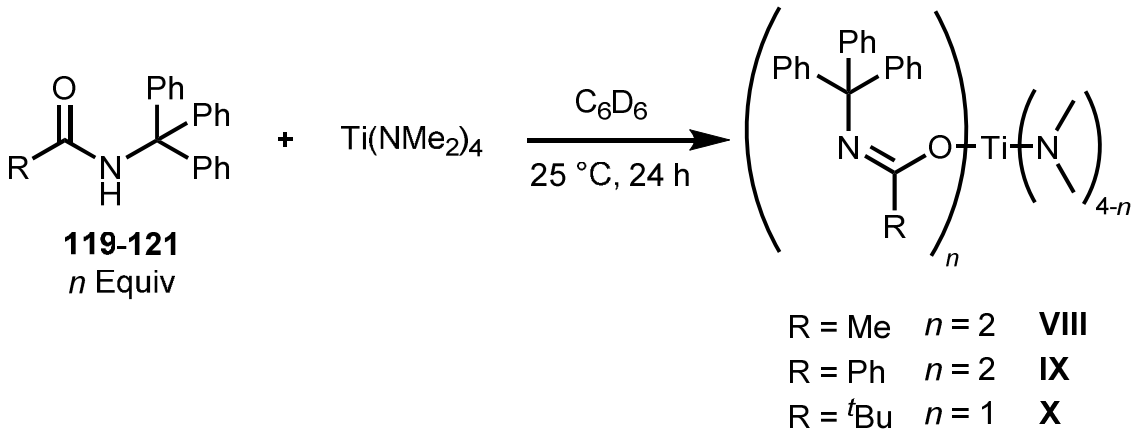


R = Me **119**, 67 %
R = Ph **120**, 67 %
R = ^{t}Bu **121**, 56 %

Schema 4.1: Synthese der *N*-Tritylamide **119**, **120** und **121**.[39]

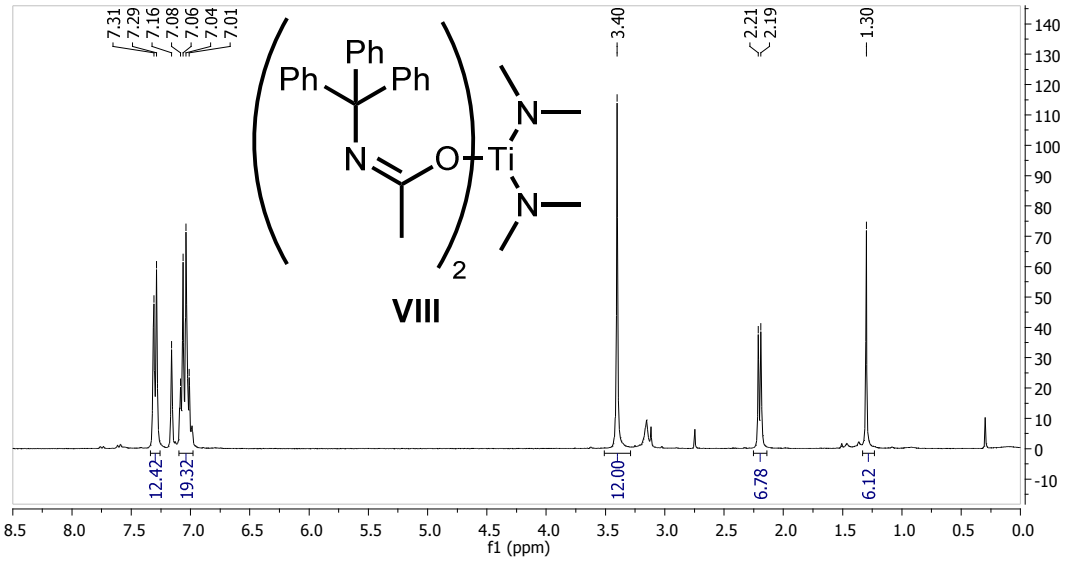
Sowohl das *N*-Tritylacetamid (**119**) als auch das *N*-Tritylbenzamid (**120**) wurden nach einer Reaktionszeit von 20 h in einer Ausbeute von 67 % erhalten. Das sterisch anspruchsvollere Trimethylacetamid lieferte das entsprechende *N*-tritylierte Produkt **121** hingegen in einer etwas geringen Ausbeute von 56 %.

Anschließend wurde in NMR-Versuchen untersucht, ob und in welchem Verhältnis diese drei *N*-Tritylamide mit dem Titanprecursor $Ti(NMe_2)_4$ reagieren. Hierzu wurden die Amide und $Ti(NMe_2)_4$ jeweils in einer 1:1- und einer 2:1-Stöchiometrie in C_6D_6 zusammen gegeben und für 24 h bei 25 °C gerührt (Schema 4.2). Wie sich im Verlauf dieser Studien durch Röntgenstrukturanalysen herausstellen wird, binden die *N*-Tritylamide nur über den Sauerstoff an das Titanzentrum und aus diesem Grund werden alle im Folgenden gezeigten *N*-Tritylamidat-Komplexe ebenfalls in dieser Art und Weise dargestellt.



Schema 4.2: NMR-Versuche zur Generierung der Komplexe **VIII**-**X**.

Beim Versuch mit zwei Äquivalenten **119** zeigte das ^{1}H NMR eindeutig, dass sich der Bis(amidat)-Titankomplex **VIII** gebildet hatte, da zum einen das Signal der NMe_2-Gruppen des $Ti(NMe_2)_4$ nicht mehr vorhanden war (3.11 ppm) und zum anderen ein neues Signal bei 3.40 ppm entstanden war, welches den zwei noch am Titanzentrum verbliebenen NMe_2-Gruppen zugeordnet werden konnte. Wurde das Integral dieses Signals auf 12 H gesetzt, ergab sich für das Signal bei 1.30 ppm ein Integral von 6 H, was den Methylgruppen der Acetamidat-Liganden zugeordnet werden konnte. Des Weiteren war bei 2.20 ppm ein Duplett zu erkennen, welches auf bei der Ligandenaustauschreaktion frei gewordenes Dimethylamin (**6**) schließen ließ (Abb. 4.3).



Abbbildung 4.3: ^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6) des NMR-Versuchs mit zwei Äquivalenten **119** und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$.

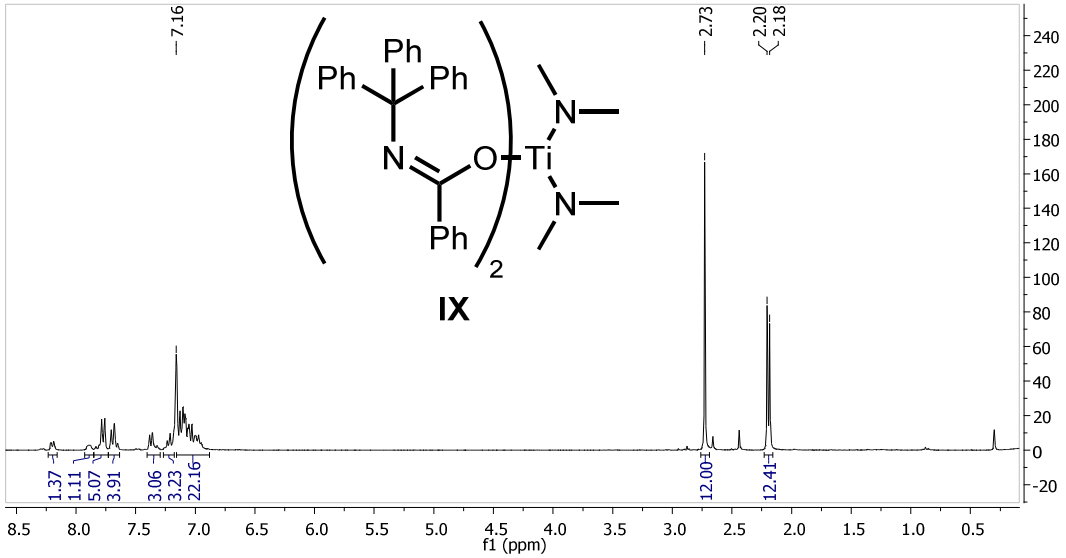


Abbildung 4.4: ^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6) des NMR-Versuchs mit zwei Äquivalenten **120** und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$.

Beim Versuch mit zwei Äquivalenten **120** zeigte sich ein ähnliches Bild (Abb. 4.4). Durch das Fehlen des Signals des $Ti(NMe_2)_4$ (3.11 ppm) und das Auftreten von frei gewordenem Dimethylamin (**6**) (2.19 ppm) konnte davon ausgegangen werden, dass eine Reaktion stattgefunden hatte. Darüber hinaus konnte das Signal bei 2.73 ppm den am Titanzentrum verbliebenen NMe_2-Gruppen zugeordnet werden. Das Verhältnis der Integrale der aromatischen Signale und dem Signal der verbliebenen NMe_2-Gruppen entsprach 39 H zu 12 H und ist somit

ebenfalls in relativ guter Übereinstimmung mit der Bildung des Bis(amidat)-Titankomplexes **IX**. Die kleine Diskrepanz von einem H zu wenig im aromatischen Bereich wurde vermutlich durch unterschiedliche Relaxationszeiten der Wasserstoffatome verursacht.

Bei den Versuchen mit **121** konnte schon bei der Verwendung von nur einem Äquivalent der Ligandenvorstufe festgestellt werden, dass das $Ti(NMe_2)_4$ fast vollständig abreagiert und nur noch ein sehr kleines Signal bei 3.11 ppm zu erkennen war. Weiterhin war bei 2.69 ppm ein Singulett entstanden, welches den am Titanzentrum verbliebenen NMe_2-Gruppen zugeordnet werden konnte. Wurde das Integral für dieses Signal auf die entsprechenden 18 H gesetzt, ergab sich für das ebenfalls neu entstandene Singulett bei 1.44 ppm ein Integral von 9 H. Somit konnte dieses Signal der *tert*-Butylgruppe des Liganden zugeordnet werden. Im Aromatenbereich befanden sich ein Duplett mit einem Integral von 6 H (7.68 ppm) und zwei Tripletts mit den Integralen 6 H (7.14 ppm) und 3 H (6.99 ppm) (Abb. 4.5). Dies alles ließ eindeutig darauf schließen, dass sich der Mono(amidat)-Titankomplex **X** gebildet hatte.

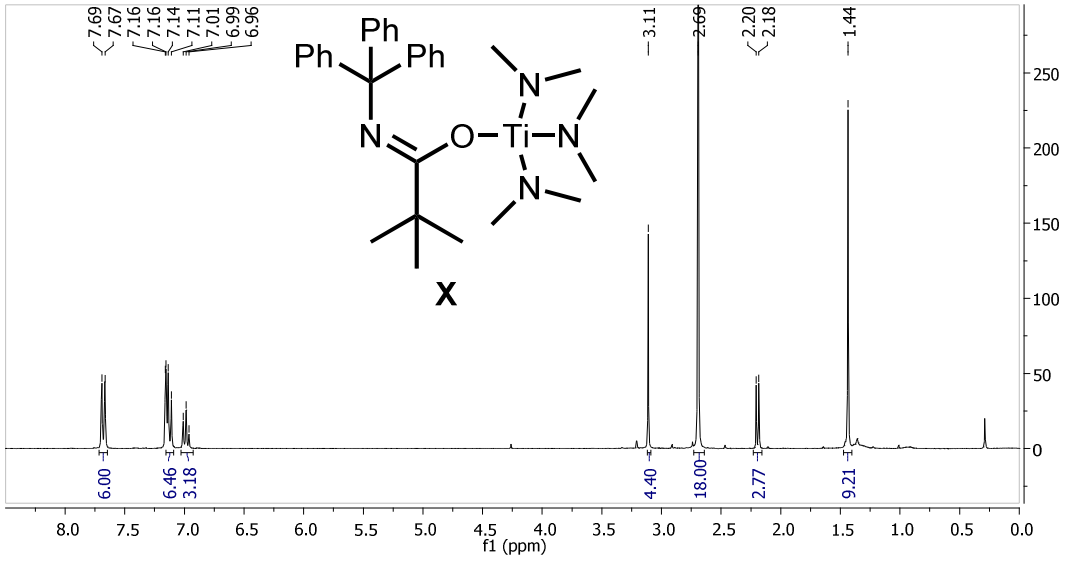
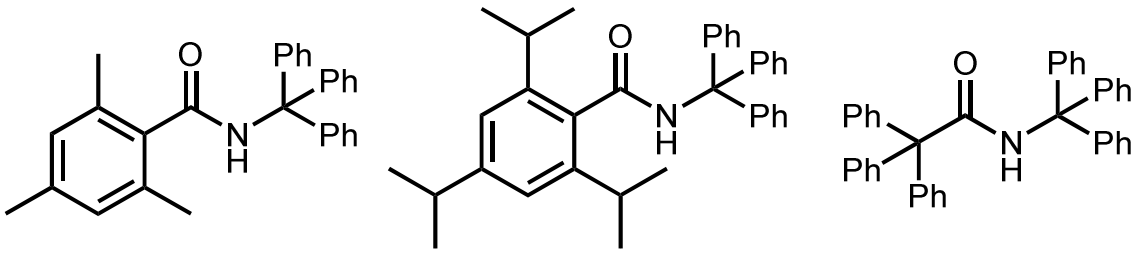


Abbildung 4.5: ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6) des NMR-Versuchs mit einem Äquivalent **121** und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$.

Aufgrund der Tatsache, dass sich nur mit *N*-Trityltrimethylacetamid (**121**) einer der angestrebten Mono(amidat)-Titankomplexe gebildet hatte, sollten im Folgenden weitere *N*-Tritylamide mit den sterisch anspruchsvolleren Resten 2,4,6-Trimethyl-

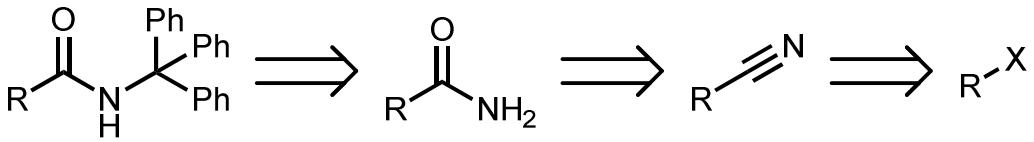
phenyl (Mesityl), 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl (Tipp) und Trityl synthetisiert werden (Abb. 4.6).



122 **123** **124**

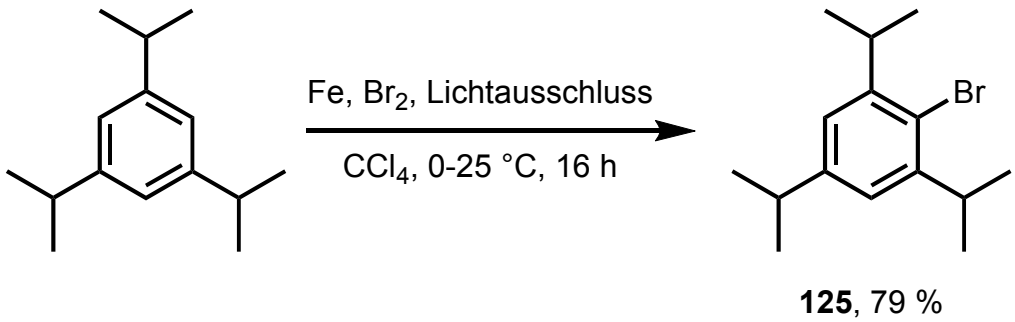
Abbildung 4.6: Weitere geplante *N*-Tritylamide **122**-**124**.

Retrosynthetisch sollten die für die Tritylierung benötigten primären Amide aus den Nitrilen durch basische oder saure Hydrolyse zugänglich sein und die Nitrile wiederum aus den entsprechenden Halogenverbindungen (Schema 4.3).



Schema 4.3: Retrosynthetischer Ansatz für die *N*-Tritylamide **122**-**124**.

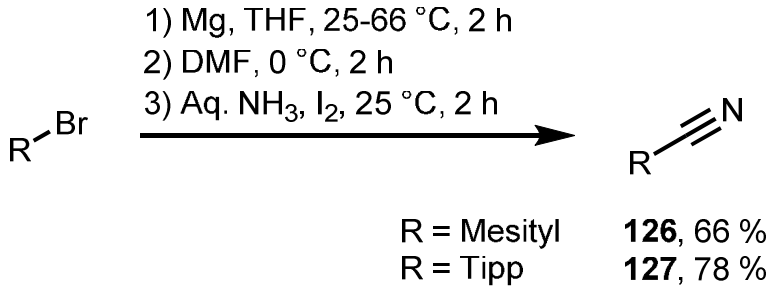
Für die Synthese der beiden aromatischen Amide sollte von den entsprechenden Bromiden gestartet werden, wobei das Mesitylbromid gekauft werden konnte und das Tipp-Bromid **125** nach einer Vorschrift von Fuson und Corse aus 1,3,5-Tri-*iso*-propylbenzol in einer Ausbeute von 79 % synthetisiert werde konnte (Schema 4.4).[40]



125, 79 %

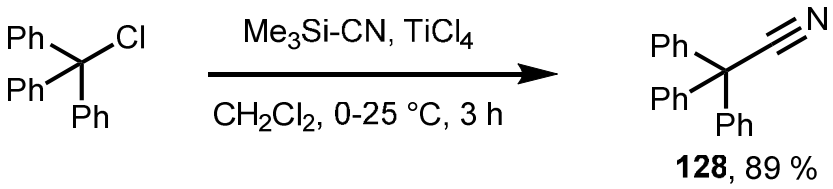
Schema 4.4: Synthese von Tipp-Bromid **125**.

Von Ishii et al. wurde eine Methode zur Synthese von aromatischen Nitrilen aus den entsprechenden Bromiden entwickelt, bei der zunächst das Bromid zum Grignardreagenz umgewandelt wird. Dieses wird daraufhin mit DMF und anschließend mit wässriger Ammoniaklösung und Iod umgesetzt.[41] Mit dieser Methode konnten die Nitrile **126** und **127** in Ausbeuten von 66 % und 78 % erhalten werden (Schema 4.5).



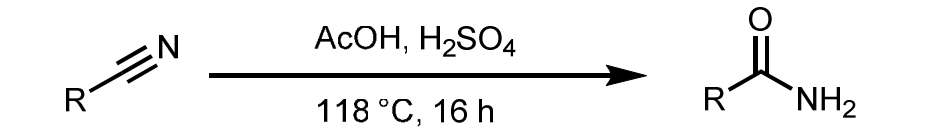
Schema 4.5: Synthese von Mesitylnitril **126** und Tipp-Nitril **127**.[41]

Das Tritylnitril **128** konnte hingegen nach einer Vorschrift von Zieger et al. aus Tritylchlorid, Trimethylsilylcyanid und $TiCl_4$ in einer sehr guten Ausbeute von 89 % synthetisiert werden (Schema 4.6).[42]



Schema 4.6: Synthese von Tritylnitril **128**.[42]

Anschließend wurde versucht, alle drei Nitrile im sauren Milieu in die primären Amide umzuwandeln. Dazu wurden diese in einer Mischung aus Essigsäure und Schwefelsäure (2:1) unter Rückfluss erhitzt.[43] Mit dieser Methode konnte sowohl das Mesitylamid **129** mit einer Ausbeute von 54 % als auch das Tritylamid **131** in einer Ausbeute von 25 % erhalten werden. Bei dem Versuch mit Tipp-Nitril **127** konnte das gewünschte Produkt **130** jedoch nicht isoliert werden (Schema 4.7).

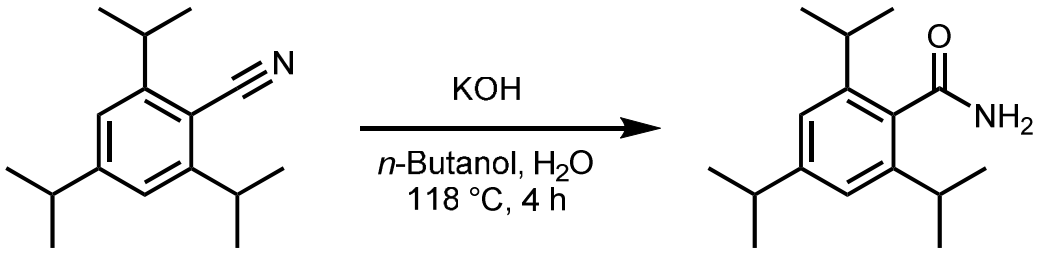


126, R = Mesityl
127, R = Tipp
128, R = Trityl

129, R = Mesityl, 54 %
130, R = Tipp, 0 %
131, R = Trityl, 25 %

Schema 4.7: Versuch der sauren Hydrolyse der Nitrile **126**-**128** zu den Amiden **129**-**131**.[43]

Wie schon zuvor erwähnt wurde, kann die Hydrolyse von Nitrilen zu Amiden sowohl im sauren als auch im basischen Milieu ablaufen. Da das Tipp-Nitril **127** unter sauren Bedingungen nicht zum Amid umgesetzt werden konnte, wurde als nächstes die basische Hydrolyse getestet. Durch das Erhitzen von **127** in *n*-Butanol in Gegenwart von KOH auf 118 °C wurde das Nitril in einer Ausbeute von 44 % zum Tipp-Amid **130** umgesetzt (Schema 4.8).[44]

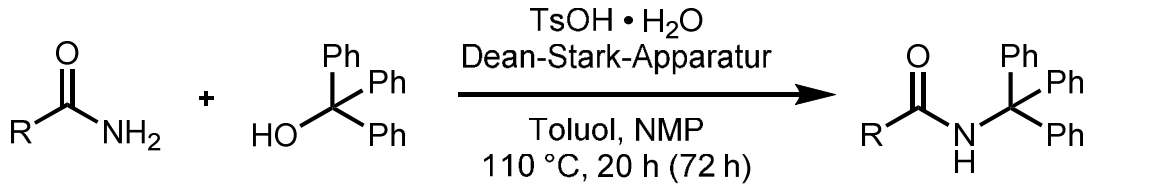


127

130, 44 %

Schema 4.8: Basische Hydrolyse von **127** zu **130**.[44]

Die drei synthetisierten primären Amide **129**-**131** wurden im Folgenden nach derselben Vorschrift, mit der auch schon die *N*-Tritylamide **119**-**121** synthetisiert wurden, am Stickstoff trityliert (Schema 4.9).[39]



122, R = Mesityl, 68 %
123, R = Tipp, 10 % (58 %)
124, R = Trityl, 39 %

Schema 4.9: Synthese der *N*-Tritylamide **122**-**124**.[39]

Unter den Standardbedingungen für diese Reaktion konnten die beiden *N*-Tritylamide **122** und **124** in moderaten Ausbeuten von 68 % und 39 % erhalten werden. Das Tipp-Amid **130** konnte indes nur zu 10 % in das entsprechende *N*-Tritylamid **123** umgewandelt werden. Diese Ausbeute lies sich auf 58 % steigern, indem die Reaktionszeit auf 72 h verlängert wurde und zusätzlich jeweils nach 24 h und 48 h ein weiteres Äquivalent Triphenylmethanol zum Reaktionsgemisch gegeben wurde.

Von den *N*-Tritylamiden **121**-**124** konnten durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 Kristalle erhalten werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten (Abb. 4.7-4.10).

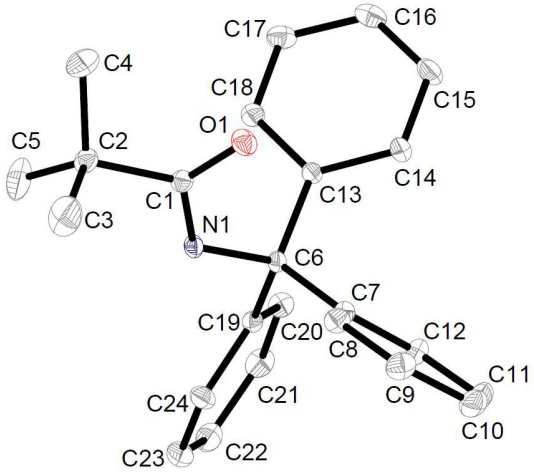


Abbildung 4.7: Röntgenstruktur von Verbindung **121** (Ellipsoide zeigen 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: O(1)-C(1) 1.2266 (7), N(1)-C(1) 1.3647 (7), N(1)-C(6) 1.4823 (7), C(1)-C(2) 1.5419 (8), C(1)-N(1)-C(6) 124.18 (5), O(1)-C(1)-N(1) 122.14 (5), O(1)-C(1)-C(2) 121.20 (5), N(1)-C(1)-C(2) 116.61 (5).

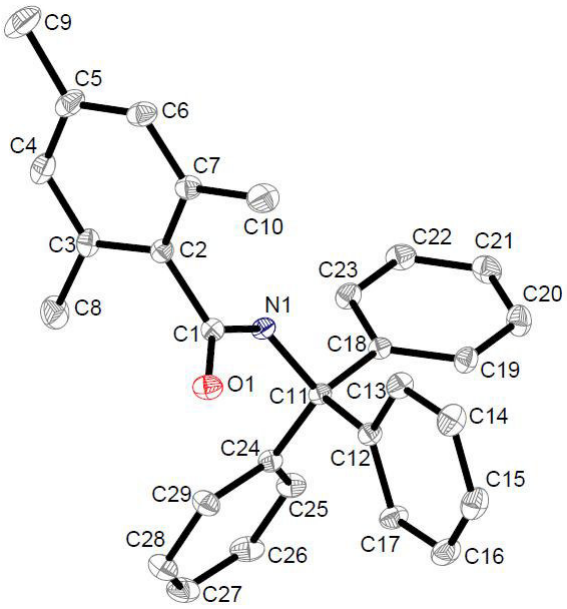


Abbildung 4.8: Röntgenstruktur von Verbindung **122** (Ellipsoide zeigen 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: O(1)-C(1) 1.2275 (7), N(1)-C(1) 1.3634 (7), N(1)-C(11) 1.4903 (7), C(1)-C(2) 1.5097 (8), O(1)-C(1)-N(1) 124.90 (6), O(1)-C(1)-C(2) 122.64 (5), N(1)-C(1)-C(2) 112.47 (5), C(1)-N(1)-C(11) 129.62 (5).

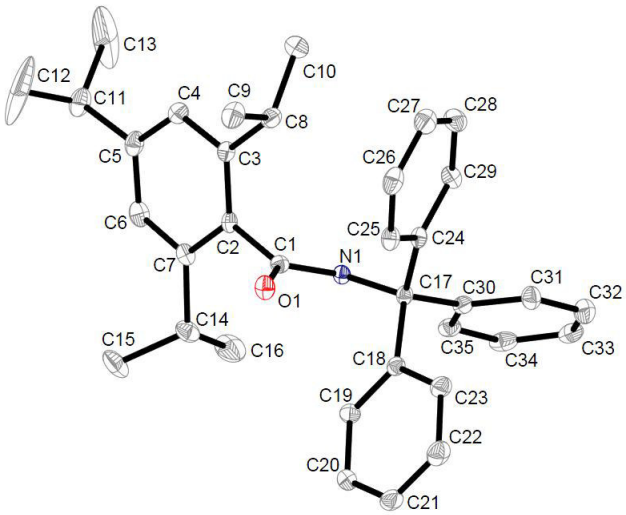


Abbildung 4.9: Röntgenstruktur von Verbindung **123** (Ellipsoide zeigen 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: O(1)-C(1) 1.224 (3), N(1)-C(1) 1.372 (3), N(1)-C(17) 1.489 (3), C(1)-C(2) 1.509 (4), O(1)-C(1)-N(1) 123.4 (2), O(1)-C(1)-C(2) 121.8 (2), N(1)-C(1)-C(2) 114.8 (2), C(1)-N(1)-C(17) 123.2 (2).

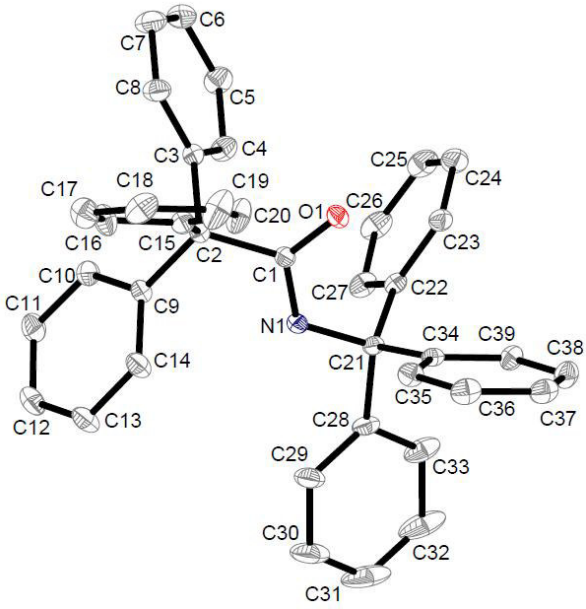
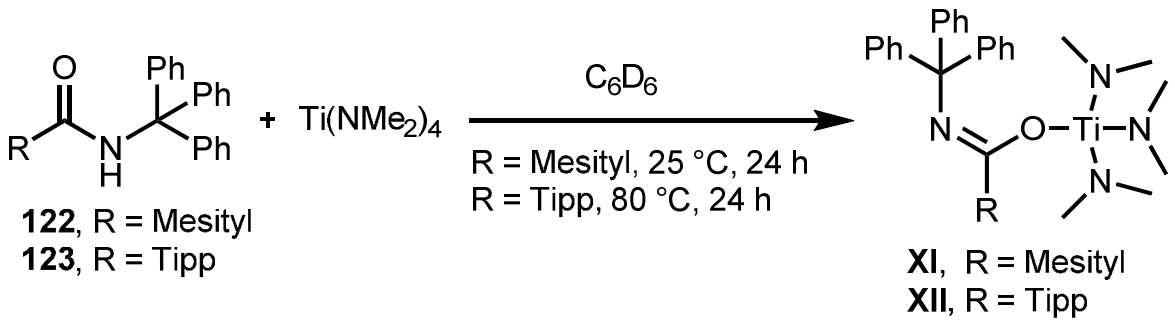


Abbildung 4.10: Röntgenstruktur von Verbindung **124** (Ellipsoide zeigen 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: O(1)-C(1) 1.2258 (13), N(1)-C(1) 1.3607 (13), N(1)-C(21) 1.4785 (14), C(1)-C(2) 1.5604 (15), O(1)-C(1)-N(1) 122.42 (10), O(1)-C(1)-C(2) 120.50 (9), N(1)-C(1)-C(2) 117.05 (9), C(1)-N(1)-C(21) 123.04 (8).



122, R = Mesityl
123, R = Tipp

XI, R = Mesityl
XII, R = Tipp

Schema 4.10: NMR-Versuche zur Generierung der Komplexe **XI** und **XII**.

Nach der erfolgreichen Synthese konnte in NMR-Versuchen abermals beobachtet werden, dass sich aus den *N*-Tritylamiden **122** und **123** mit $Ti(NMe_2)_4$ jeweils Mono(amidat)-Titankomplexe ausbildeten, wobei für die Umsetzung von **123** eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C notwendig war (Schema 4.10).

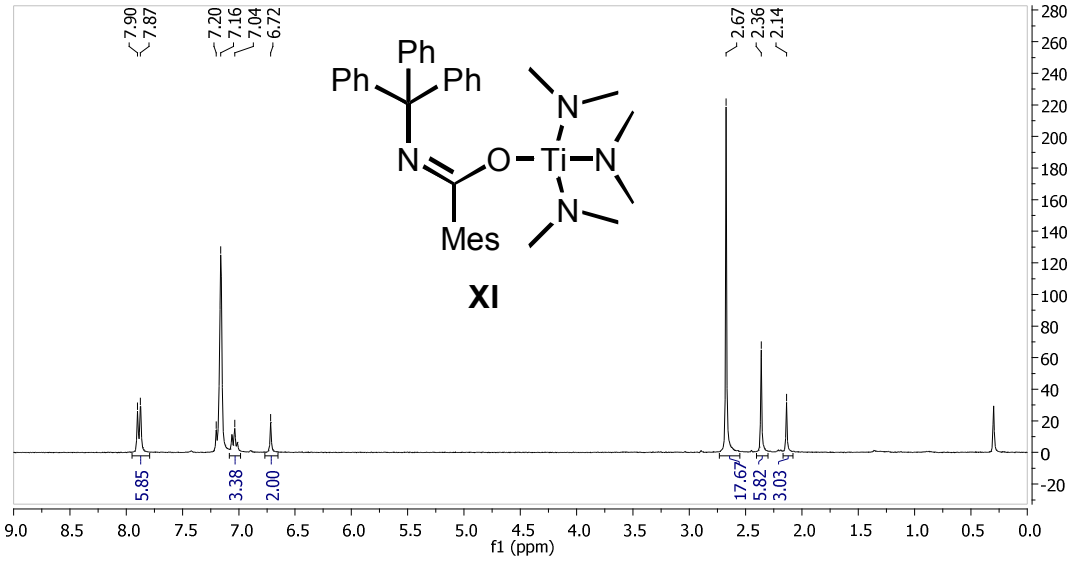


Abbildung 4.11: ^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6) des NMR-Versuchs mit einem Äquivalent **122** und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$.

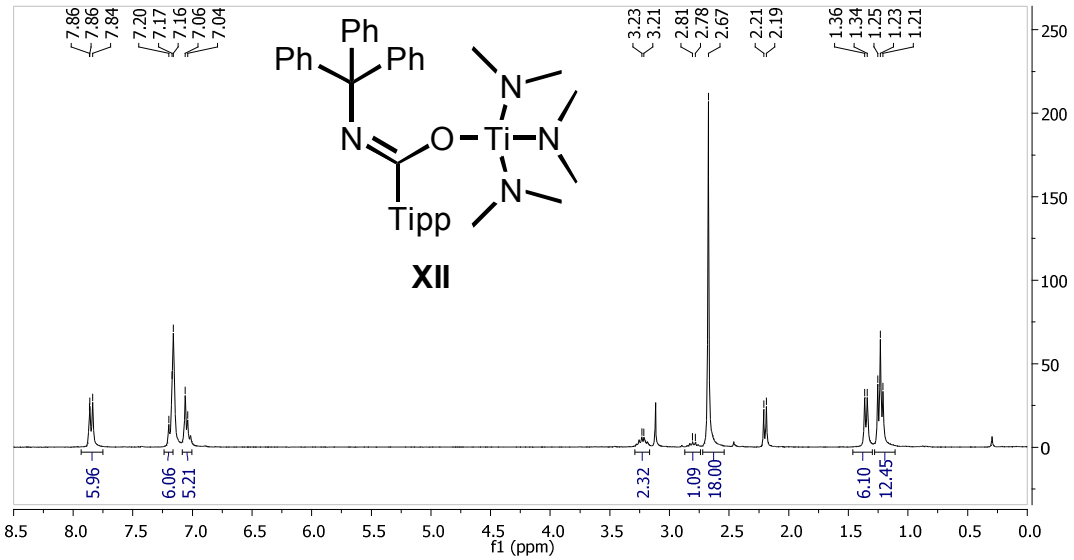
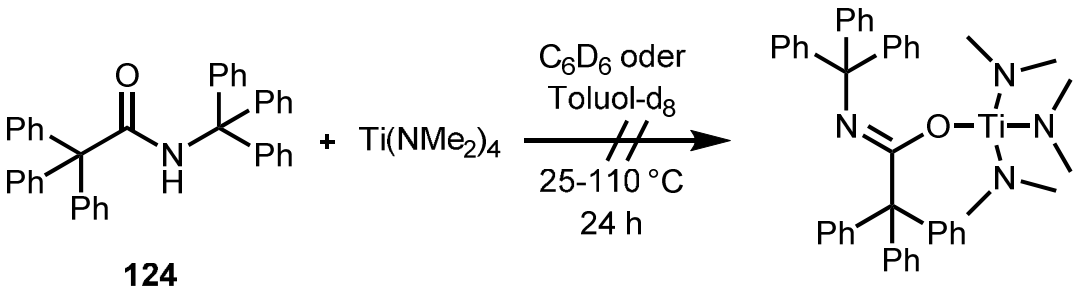


Abbildung 4.12: ^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6) des NMR-Versuchs mit einem Äquivalent **123** und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$.

Wie schon bei den vorherigen NMR-Versuchen sind wiederum das Fehlen des Signals des $Ti(NMe_2)_4$ (3.11 ppm) sowie das Auftreten von freigewordenem $HNMe_2$ (**6**) (2.20 ppm) gute Anzeichen für die Bildung eines neuen Komplexes. Außerdem stehen die Verhältnisse der Signale von den am Titanzentrum verbliebenen NMe_2-Gruppen (18 H bei 2.67 ppm bei beiden Komplexen) und den Methylgruppen des Mesitylrests des Liganden im Komplex **XI** (6 H bei 2.36 ppm und 3 H bei 2.14 ppm, Abb. 4.11) bzw. den *iso*-Propylgruppen des Tipp-Rests des

Liganden im Komplex **XII** (6 H bei 1.35 ppm, 1 H bei 2.80 ppm, 12 H bei 1.23 ppm und 2 H bei 3.22 ppm, Abb. 4.12) in gutem Einklang mit der Bildung von Mono(amidat)-Titankomplexen.



124

Schema 4.11: NMR-Versuch mit einem Äquivalent **124** und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$.

Dagegen konnte das *N*-Trityltritylamid (**124**) weder bei 25 °C, noch bei erhöhten Temperaturen von bis zu 110 °C zu einer Reaktion mit $Ti(NMe_2)_4$ gebracht werden und im ^{1}H NMR Spektrum konnten lediglich die Signale der Edukte beobachtet werden (Schema 4.11 und Abb. 4.13).

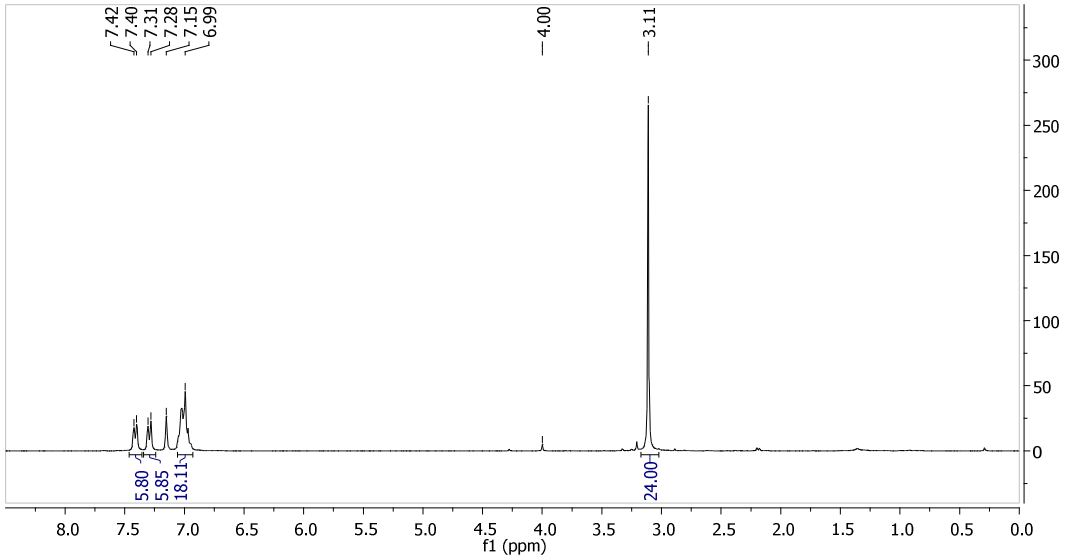
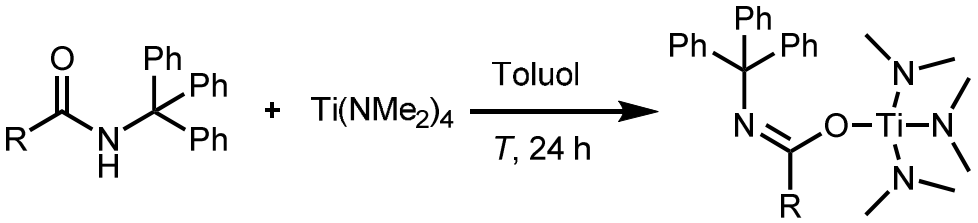


Abbildung 4.13: ^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6, Ferrocen als interner Standard bei δ = 4.0 ppm) des NMR-Versuchs mit einem Äquivalent **124** und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$.

4.2 Synthese der Mono(amidat)-Titankomplexe

Im Folgenden wurden die drei in den NMR-Versuchen beobachteten Mono(amidat)-Titankomplexe **X**-**XII** synthetisiert. Hierzu wurde das jeweilige *N*-Tritylamid in Toluol gelöst, mit einem kleinen Überschuss $Ti(NMe_2)_4$ versetzt und anschließend für 24 h gerührt. Nach Abzug des Lösungsmittels durch eine Kältedestillation wurden die Komplexe **X**-**XII** in Ausbeuten von 62-84 % isoliert (Tab. 4.1).

Tabelle 4.1: Synthese der Mono(amidat)-Titankomplexe **X**-**XII**.



Nr.	R	*T* [°C]	Ausbeute [%]
1	^{t}Bu (**121**)	25	84 (**X**)
2	Mesityl (**122**)	25	62 (**XI**)
3	Tipp (**123**)	110	72 (**XII**)

Durch das Lösen der Komplexe **X**-**XII** in einem 1:1 Gemisch aus CH_2Cl_2 und *n*-Hexan, Filtration der entstandenen Lösungen und anschließendem erschütterungsfreiem Lagern der Lösungen bei −30 °C konnten jeweils Kristalle erhalten werden, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eigneten (Abb. 4.14-4.16). Diese zeigten, dass die Liganden weder über den Stickstoff noch über eine N-O-Chelatbindung an das Titanzentrum binden. Stattdessen hatte sich eine unerwartete Titan-Sauerstoff-Einfachbindung und in Folge dessen ebenfalls eine Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ausgebildet. Zuvor wurde diese Art der Bindung von Amidat-Liganden eher selten beobachtet. Ein Beispiel ist der in Abbildung 4.17 gezeigte Tantal-Komplex von Schafer et al.[12e]

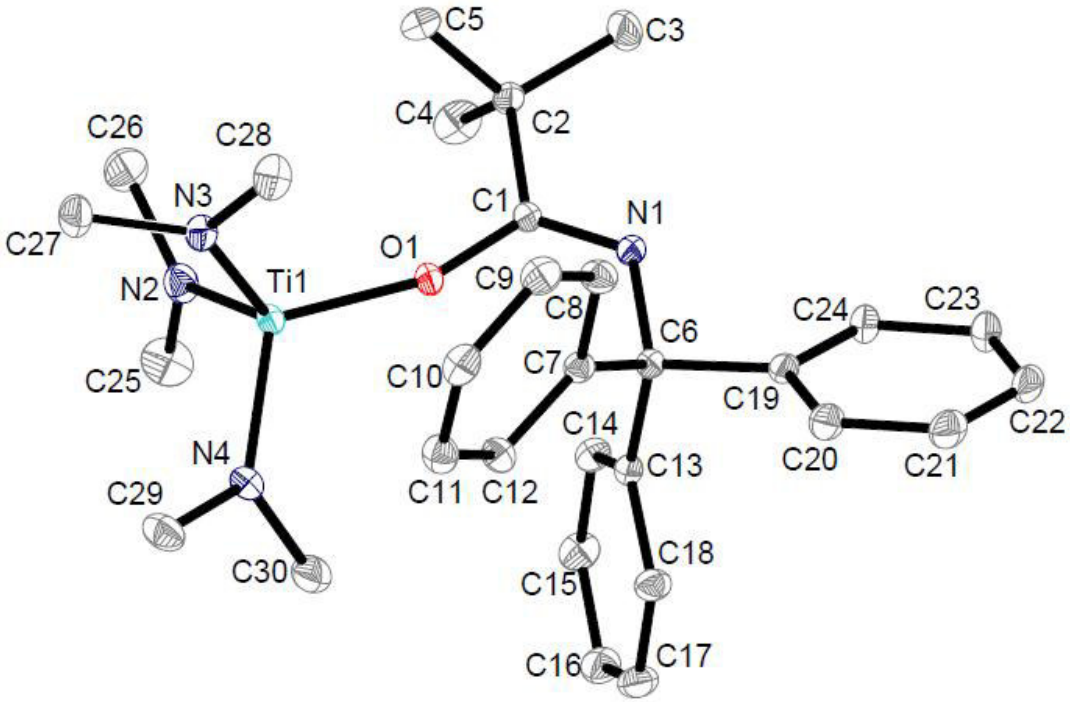


Abbildung 4.14: Röntgenstruktur von Komplex **X** (Ellipsoide zeigen 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti(1)-N(3) 1.8909 (7), Ti(1)-N(4) 1.8977 (7), Ti(1)-N(2) 1.9138 (7), Ti(1)-O(1) 1.8583 (6), O(1)-C(1) 1.3377 (9), N(1)-C(1) 1.2759 (10), N(1)-C(6) 1.4780 (10), C(1)-C(2) 1.5323 (10), O(1)-Ti(1)-N(3) 110.17 (3), O(1)-Ti(1)-N(4) 113.10 (3), O(1)-Ti(1)-N(2) 112.38 (3), C(1)-O(1)-Ti(1) 161.67 (5), O(1)-C(1)-N(1) 124.93 (7), O(1)-C(1)-C(2) 115.14 (6), C(1)-N(1)-C(6) 120.66 (6), N(1)-C(1)-C(2) 119.92 (7).

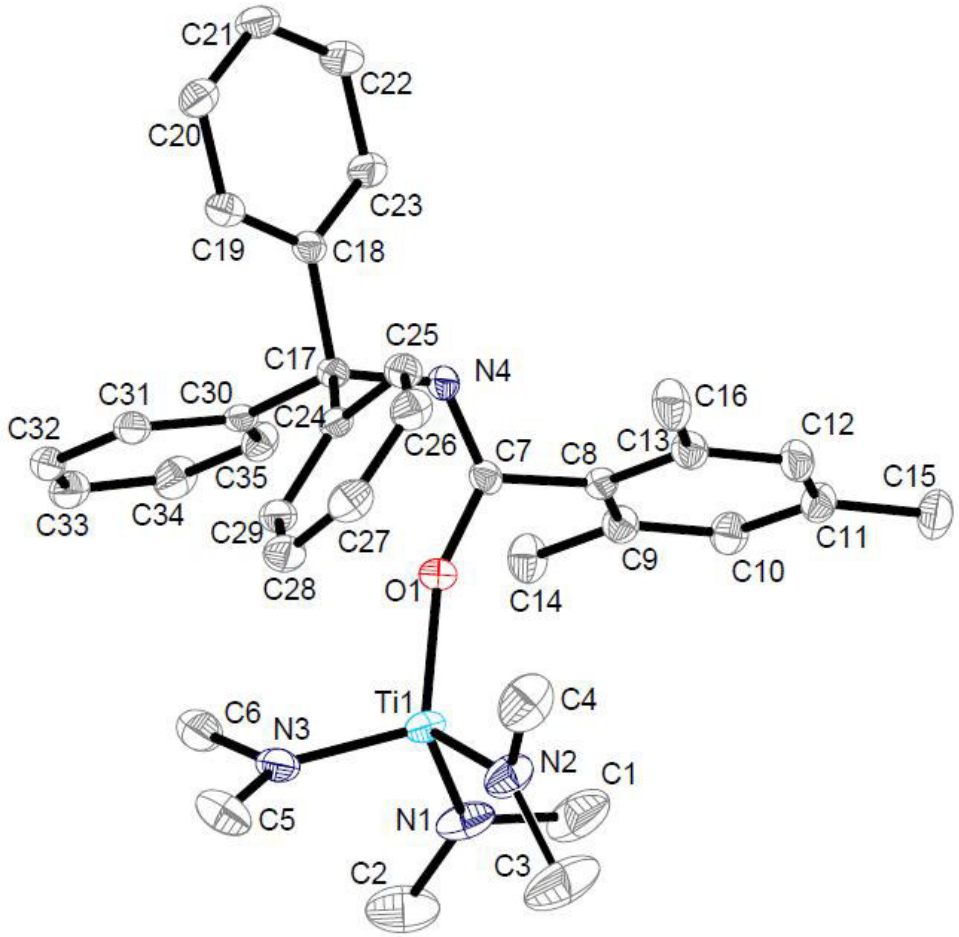


Abbildung 4.15: Röntgenstruktur von Komplex **XI** (Ellipsoide zeigen 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti(1)-O(1) 1.8822 (12), Ti(1)-N(1) 1.8896 (17), Ti(1)-N(2) 1.8809 (16), Ti(1)-N(3) 1.8781 (16), O(1)-C(7) 1.333 (2), N(4)-C(7) 1.275 (2), N(4)-C(17) 1.478 (2), C(7)-C(8) 1.505 (2), N(1)-Ti(1)-O(1) 116.01 (7), N(2)-Ti(1)-O(1) 113.53 (7), N(3)-Ti(1)-O(1) 110.85 (6), C(7)-O(1)-Ti(1) 159.20 (11), O(1)-C(7)-C(8) 114.81 (14), N(4)-C(7)-O(1) 126.15 (15), C(7)-N(4)-C(17) 121.16 (14), N(4)-C(7)-C(8) 119.03 (15).

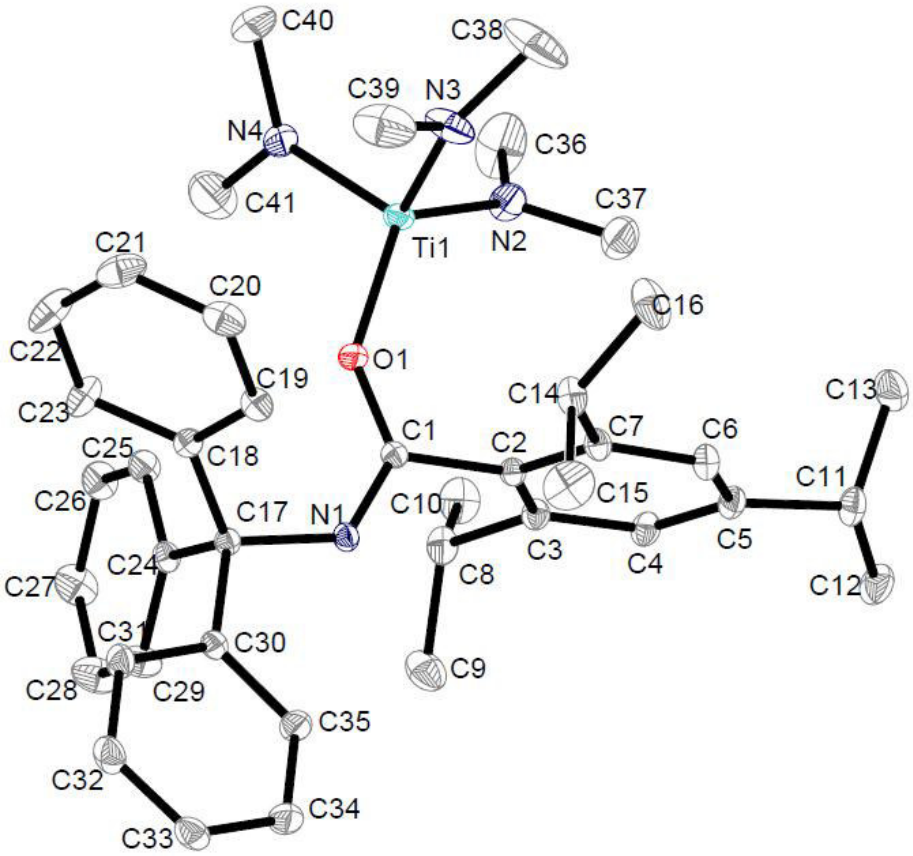


Abbildung 4.16: Röntgenstruktur von Komplex **XII** (Ellipsoide zeigen 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti(1)-N(4) 1.8711 (9), Ti(1)-N(3) 1.8801 (9), Ti(1)-N(2) 1.8924 (8), Ti(1)-O(1) 1.9203 (6), O(1)-C(1) 1.3307 (9), N(1)-C(1) 1.2775 (9), N(1)-C(17) 1.4788 (10), C(1)-C(2) 1.5022 (10), N(4)-Ti(1)-O(1) 111.06 (3), N(3)-Ti(1)-O(1) 110.64 (3), N(2)-Ti(1)-O(1) 122.69 (3), C(1)-O(1)-Ti(1) 140.15 (5), N(1)-C(1)-O(1) 128.52 (7), O(1)-C(1)-C(2) 115.24 (6), N(1)-C(1)-C(2) 116.20 (7), C(1)-N(1)-C(17) 125.03 (7).

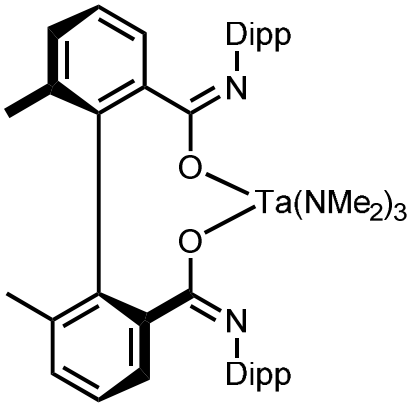
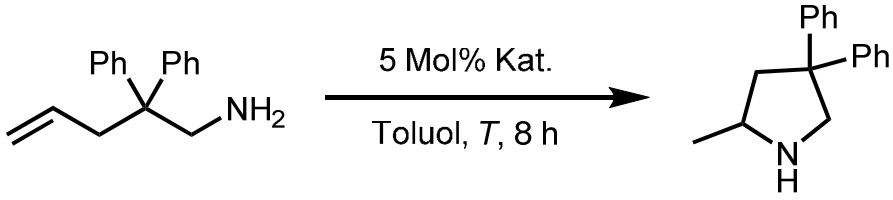


Abbildung 4.17: Amidat-Tantalkomplex von Schafer et al.[12e]

4.3 Test der Mono(amidat)-Titankomplexe X-XII in Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen

Neben den synthetisierten Mono(amidat)-Titankomplexen **X**-**XII** wurden in den folgenden Reaktionen ebenfalls die aus $Ti(NMe_2)_4$ und *N*-Tritylacetamid (**119**) oder *N*-Tritylbenzamid (**120**) in situ generierten Katalysatorsysteme getestet.

Tabelle 4.2: Katalysatorscreening für die intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**).[a]



45 **46**

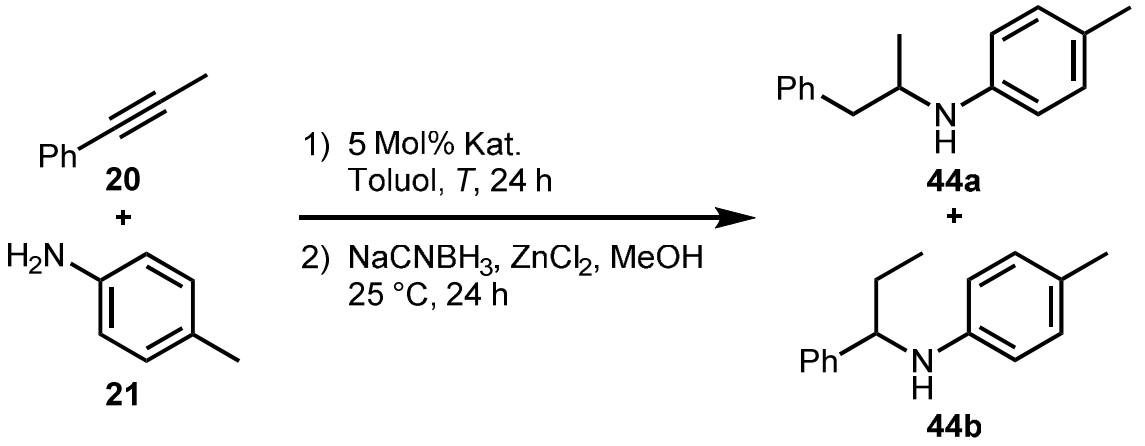
Nr.	Kat.	*T* [°C]	Ausbeute [%]
1	2 Equiv **119** + 1 Equiv $Ti(NMe_2)_4$[b]	105	91
2	2 Equiv **119** + 1 Equiv $Ti(NMe_2)_4$[b]	25	0
3	2 Equiv **120** + 1 Equiv $Ti(NMe_2)_4$[b]	105	93
4	2 Equiv **120** + 1 Equiv $Ti(NMe_2)_4$[b]	25	0
5	**X**	105	91
6	**X**	25	7
7	**XI**	105	73
8	**XII**	105	71

[a] Reaktionsbedingungen: Kat. (0.1 mmol, 5 Mol%), 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**, 475 mg, 2.0 mmol), Toluol (1 mL), *T*, 8 h, isolierte Ausbeuten. [b] Ligandenvorstufe (0.2 mmol, 10 Mol%) und $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%) wurden 16 h bei 25 °C in Toluol (0.5 mL) vorgerührt und anschließend wurden 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**, 475 mg, 2.0 mmol) und Toluol (0.5 mL) hinzugefügt.

Zuerst wurde die intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**) untersucht (Tab. 4.2). Bei einer Reaktionstemperatur von 105 °C konnten sowohl mit Komplex **X** als auch mit den beiden aus $Ti(NMe_2)_4$ und den Ligandenvorstufen **119** oder **120** in situ generierten Katalysatorsystemen Ausbeuten zwischen 91-93 % erreicht werden, wohingegen die Reaktionen mit den Komplexen **XI** und **XII** nur 73 % bzw. 71 % Ausbeute lieferten (Tab. 4.2, Nr. 1, 3, 5, 7 und 8). Da mit dem Mono(aminopyridinato)-Titankatalysator **VI** diese Reaktion bereits bei 25 °C zu einer quantitativen Ausbeute führte (Tab. 3.6, Nr. 1),

wurden die Reaktionen mit Ausbeuten von über 90 % bei dieser Reaktionstemperatur wiederholt. Hierbei konnte lediglich mit Komplex **X** eine Produktbildung beobachtet werden und das Pyrrolidin **46** mit einer Ausbeute von 7 % isoliert werden (Tab. 4.2, Nr. 2, 4, 6). Demnach sind die Mono(amidat)-Titankomplexe grundlegend für die Reaktion geeignet und unter diesen ist Komplex **X** der aktivste. Der Mono(aminopyridinato)-Titankomplex **VI** ist dennoch der bislang beste Katalysator für diese Reaktion.

Tabelle 4.3: Katalysatorscreening für die intermolekulare Hydroaminierung von 1-Phenylpropin (**20**) mit *p*-Toluidin (**21**).[a]



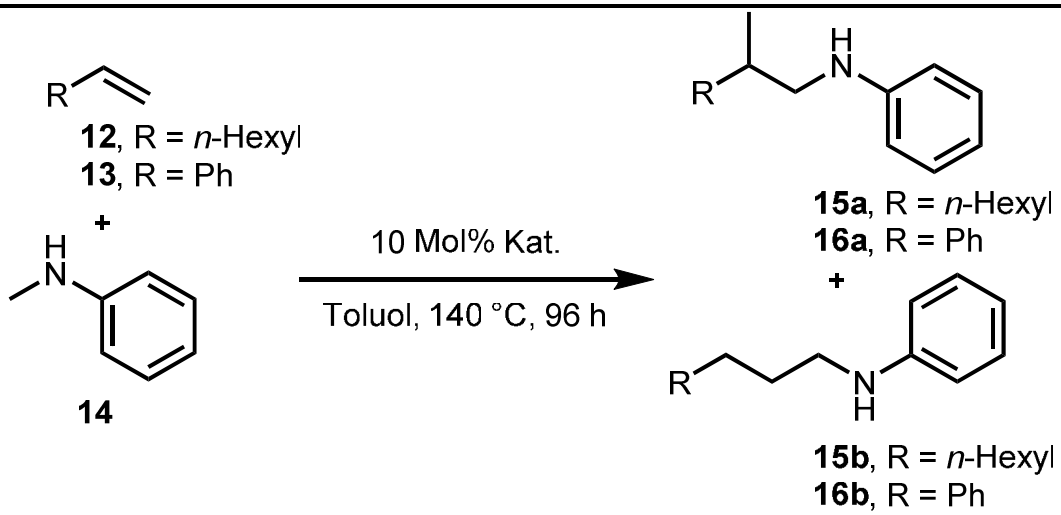
Nr.	Kat.	*T* [°C]	Ausbeute (**44a**+**44b**) [%]	Selektivität (**44a**/**44b**)[c]
1	2 Equiv **119** + 1 Equiv $Ti(NMe_2)_4$[b]	105	18	94:6
2	2 Equiv **120** + 1 Equiv $Ti(NMe_2)_4$[b]	105	91	95:5
3	2 Equiv **120** + 1 Equiv $Ti(NMe_2)_4$[b]	60	25	95:5
4	**X**	105	99	95:5
5	**X**	60	78	93:7
6	**XI**	105	97	95:5
7	**XI**	60	91	93:7
8	**XI**	25	7	96:4
9	**XII**	105	89	94:6
10	**XII**	60	84	95:5

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Kat. (0.1 mmol, 5 Mol%), 1-Phenylpropin (**20**, 232 mg, 2.0 mmol), *p*-Toluidin (**21**, 235 mg, 2.2 mmol), Toluol (1 mL), *T*, 24 h; 2) $NaCNBH_3$ (251 mg, 4.0 mmol), $ZnCl_2$ (273 mg, 2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Ligandenvorstufe (0.2 mmol, 10 Mol%) und $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%) wurden 16 h bei 25 °C in Toluol (0.5 mL) vorgerührt und anschließend wurden 1-Phenylpropin (**20**, 232 mg, 2.0 mmol), *p*-Toluidin (**21**, 235 mg, 2.2 mmol) und Toluol (0.5 mL) hinzugefügt. [c] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Anschließend wurde die Hydroaminierung von 1-Phenylpropin (**20**) mit *p*-Toluidin (**21**) untersucht (Tab. 4.3). Bei 105 °C konnte mit Ausnahme der Reaktion mit dem aus $Ti(NMe_2)_4$ und **119** in situ hergestellten Katalysatorsystem, bei der nur eine Ausbeute von 18 % erreicht wurde, in allen Versuchen eine sehr gute Ausbeute von 89-99 % erhalten werden (Tab. 4.3, Nr. 1, 2, 4, 6 und 9). Eine Senkung der Reaktionstemperatur auf 60 °C zeigte dann, dass mit dem aus $Ti(NMe_2)_4$ und **120** in situ erzeugten Katalysatorsystem nur noch eine Ausbeute von 25 % erreicht wurde und die Komplexe **X** und **XII** die Produkte **44a** und **44b** in einer verringerten Ausbeute von 78 % und 84 % lieferten (Tab. 4.3, Nr. 3, 5 und 10). Mit Komplex **XI** wurde hierbei abermals eine sehr gute Ausbeute von 91 % erhalten. In einem weiteren Versuch mit Komplex **XI** bei 25 °C konnte gezeigt werden, dass nach 24 h immer noch 7 % der Produkte **44a** und **44b** gebildet wurden (Tab. 4.3, Nr. 7 und 8). In allen Reaktionen wurden die Produkte **44a** und **44b** in einem Regioisomerenverhältnis von 93:7 bis 96:4 zugunsten des anti-Markovnikov-Produkts **44a** gebildet. Diese relativ hohe Aktivität in der intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen mit primären Aminen wurde bereits zuvor von Schafer et al. mit den Bis(amidat)-Titankomplexen beobachtet.[7m]

Abschließend wurde noch die Hydroaminoalkylierung von Styrol (**13**) und 1-Octen (**12**) mit *N*-Methylanilin (**14**) untersucht (Tab. 4.4). Die Hydroaminoalkylierung von Styrol (**13**) konnte nur in Gegenwart des Katalysators **X** erfolgreich durchgeführt werden und nach 96 h wurden die beiden Produkte **16a** und **16b** in einem Verhältnis von 90:10 und einer Ausbeute von 12 % erhalten (Tab. 4.4, Nr. 1-5). Neben diesem Komplex katalysierten bei der Reaktion mit 1-Octen (**12**) die aus $Ti(NMe_2)_4$ und den Ligandenvorstufen **119** oder **120** in situ generierten Katalysatorsysteme ebenfalls die Hydroaminoalkylierung. In allen drei Fällen wurden ähnlich niedrige Ausbeuten von 11-14 % erreicht. Hierbei wurde ausschließlich das verzweigte Produkt **12a** gebildet (Tab. 4.4, Nr. 6-10). Somit konnte gezeigt werden, dass sich die in diesen Studien getesteten Amidat-Titankomplexe kaum für die Katalyse von Hydroaminoalkylierungen eignen.

Tabelle 4.4: Katalysatorscreening für die Hydroaminoalkylierung von Styrol (**13**) und 1-Octen (**12**) mit *N*-Methylanilin (**14**).[a]



Nr.	Kat.	R	Ausbeute (**a**+**b**) [%]	Selektivität (**a**/**b**)[c]
1	2 Equiv **119** + 1 Equiv $Ti(NMe_2)_4$[b]	Ph	0 (**16**)	-
2	2 Equiv **120** + 1 Equiv $Ti(NMe_2)_4$[b]	Ph	0 (**16**)	-
3	**VIII**	Ph	12 (**16**)	90:10
4	**IX**	Ph	0 (**16**)	-
5	**X**	Ph	0 (**16**)	-
6	2 Equiv **119** + 1 Equiv $Ti(NMe_2)_4$[b]	*n*-Hexyl	12 (**15**)	> 99:1
7	2 Equiv **120** + 1 Equiv $Ti(NMe_2)_4$[b]	*n*-Hexyl	11 (**15**)	> 99:1
8	**VII**	*n*-Hexyl	14 (**15**)	> 99:1
9	**IX**	*n*-Hexyl	0 (**15**)	-
10	**X**	*n*-Hexyl	0 (**15**)	-

[a] Reaktionsbedingungen: Kat. (0.1 mmol, 10 Mol%), Alken (1.5 mmol), *N*-Methylanilin (**14**, 107 mg, 1.0 mmol), Toluol (1 mL), 140 °C 48 h, isolierte Ausbeuten. [b] Ligandenvorstufe (0.2 mmol, 10 Mol%) und $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%) wurden 16 h bei 25 °C in Toluol (0.5 mL) vorgerührt und anschließend wurden Alken (1.5 mmol), *N*-Methylanilin (**14**, 107 mg, 1.0 mmol) und Toluol (0.5 mL) hinzugefügt. [c] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

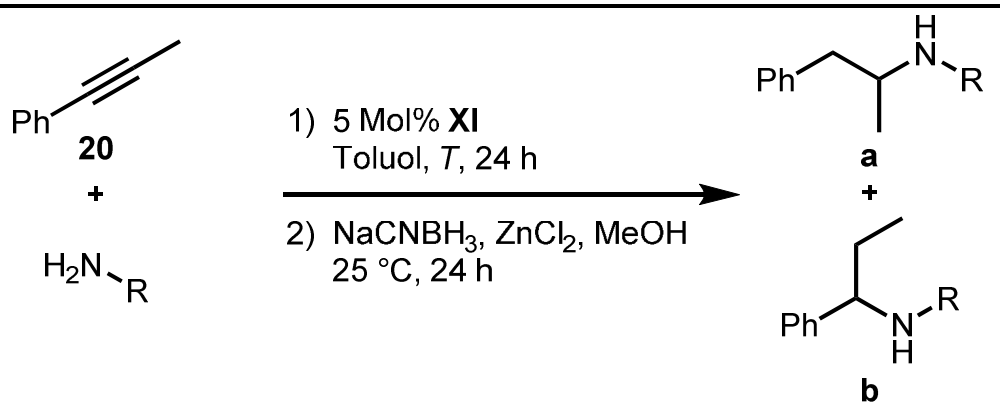
4.4 Substratscreening für die Hydroaminierung von Alkinen mit primären Aminen

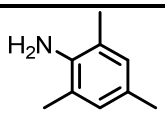
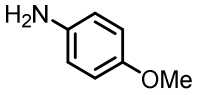
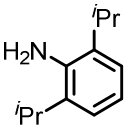
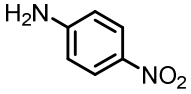
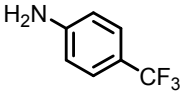
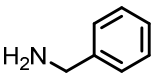
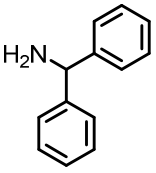
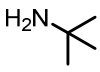
Aufgrund der hohen katalytischen Aktivität des Mono(amidat)-Titankomplexes **XI** in der Hydroaminierung von 1-Phenylpropin (**20**) mit *p*-Toluidin (**21**) wurde mit diesem Katalysator zunächst versucht 1-Phenylpropin (**20**) mit verschiedenen

primären Aminen umzusetzen (Tab. 4.5). Die Verwendung von 2,4,6-Trimethylanilin (**132**) und 2,6-Di-*iso*-propylanilin (**134**) zeigte, dass eine Steigerung des sterischen Anspruchs am Amin nur bis zu einem bestimmten Punkt toleriert wird. Die Reaktion zwischen **132** und **20** lieferte das Produkt **141a** bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C in einer sehr guten Ausbeute von 98 % als einziges Produkt (Tab. 4.5, Nr. 1). Beim Einsatz von **134** konnte hingegen trotz einer Steigerung der Reaktionstemperatur auf bis zu 140 °C keine Produktbildung beobachtet werden (Tab. 4.5, Nr. 3). Darüber hinaus führten sowohl elektronenziehende Reste wie eine Trifluormethyl- oder Nitro-Gruppe als auch die Verwendung von Benzylamin oder Benzhydrylamin ebenfalls dazu, dass keine Hydroaminierungsprodukte gebildet wurden (Tab. 4.5, Nr. 4-7). Das Anilin **133** mit einer elektronenschiebenden Methoxy-Gruppe konnte hingegen schon bei 80 °C erfolgreich mit einer Regioselektivität von 92:8 und einer Ausbeute von 82 % zu den Produkten **142a** und **142b** umgesetzt werden (Tab. 4.5, Nr. 2). Von den beiden Butylaminen **139** und **140** konnte nur letzteres bei 140 °C hoch selektiv und in einer Ausbeute von 52 % zum anti-Markovnikov-Produkt **149a** umgesetzt werden.

Anschließend wurde in selbiger Reaktion versucht, verschiedene Alkine mit *p*-Toluidin (**21**) zur Reaktion zu bringen (Tab. 4.6). Bei 60 °C konnte sowohl 1-Phenyl-2-cyclopropylethin (**150**) als auch 1-Cyclopropylethin (**151**) umgesetzt werden. Wie schon aus früheren Studien bekannt gewesen ist,[8,9c,9e] bildete sich aus **150** hoch selektiv das anti-Markovnikov-Produkt **159a** in einer Ausbeute von 78 %, wohingegen aus **151** hoch selektiv das Markovnikov-Produkt **160b** mit einer Ausbeute von 83 % gebildet wurde (Tab. 4.6, Nr. 1 und 2). Eine Vergrößerung des am Alkin gebundenen Rings auf sechs Kohlenstoffatome führte zur erheblich weniger selektiven Bildung der Hydroaminierungsprodukte **161a** und **161b** in einem Verhältnis von 82:18 und einer Ausbeute von 85 % (Tab. 4.6, Nr. 3). Einen noch stärkeren Effekt auf die Selektivität der Reaktion hatte die Methoxy-Gruppe des Alkins **155**, welche dazu führte, dass die beiden Produkte **164a** und **164b** in einem schlechten Isomerenverhältnis von nur 62:38 zugunsten des anti-Markovnikov-Produkts **164a** und einer moderaten Gesamtausbeute von 57 % erhalten wurden (Tab. 4.6, Nr. 6).

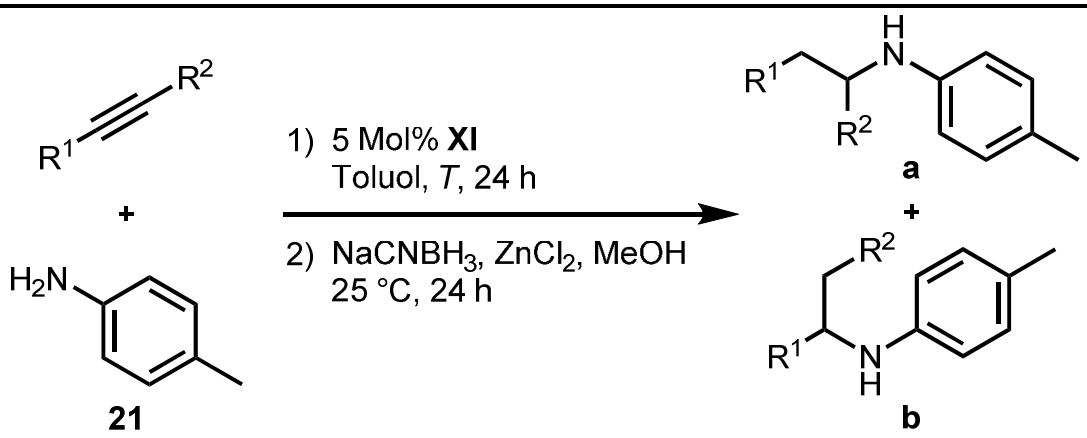
Tabelle 4.5: Substratscreening für die intermolekulare Hydroaminierung von 1-Phenylpropin (**20**) mit primären Aminen.[a]

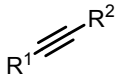
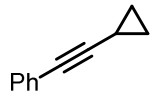
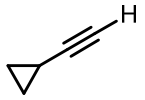
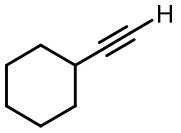
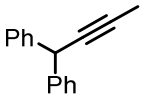
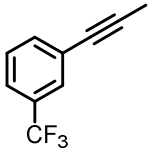
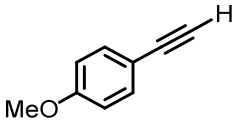
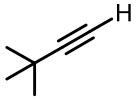
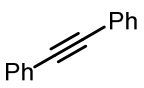
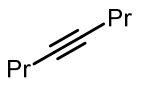


Nr.	Amin		*T* [°C]	Ausbeute (**a**+**b**) [%]	Selektivität (**a**/**b**)[b]
1		**132**	80	98 (**141**)	> 99:1
2		**133**	80	82 (**142**)	92:8
3		**134**	140	0 (**143**)	-
4		**135**	140	0 (**144**)	-
5		**136**	140	0 (**145**)	-
6		**137**	140	0 (**146**)	-
7		**138**	140	0 (**147**)	-
8		**139**	140	0 (**148**)	-
9		**140**	140	52 (**149**)	> 99:1

[a] Reaktionsbedingungen: 1) **XI** (58 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%), 1-Phenylpropin (**20**, 232 mg, 2.0 mmol), Amin (2.2 mmol), Toluol (1 mL), *T*, 24 h; 2) $NaCNBH_3$ (251 mg, 4.0 mmol), $ZnCl_2$ (273 mg, 2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Tabelle 4.6: Substratscreening für die intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen mit *p*-Toluidin (**21**).[a]



Nr.			*T* [°C]	Ausbeute (**a**+**b**) [%]	Selektivität (**a**/**b**)[b]
1		**150**	60	78 (**159**)	> 99:1
2		**151**	60	83 (**160**)	> 1:99
3		**151**	80	85 (**161**)	82:18
4		**153**	80	50 (**162**)	> 99:1
5		**154**	140	0 (**163**)	-
6		**155**	100	57 (**164**)	62:38
7		**156**	80	88 (**165**)	95:5
8		**157**	80	78 (**166**)	-
9		**158**	120	73 (**167**)	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) **XI** (58 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%), Alkin (2.0 mmol), *p*-Toluidin (**21**, 235 mg, 2.2 mmol), Toluol (1 mL), *T*, 24 h; 2) $NaCNBH_3$ (251 mg, 4.0 mmol), $ZnCl_2$ (273 mg, 2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Die stark elektronenziehende Trifluormethyl-Gruppe wurde abermals nicht toleriert und trotz erhöhter Reaktionstemperatur von bis zu 140 °C konnte ausgehend von **154** kein Produkt isoliert werden. (Tab. 4.6, Nr. 5). 1,1-Diphenylbut-2-in (**153**) konnte wieder mit einer hervorragenden Selektivität in einer Ausbeute von 50 % zum anti-Markovnikov-Produkt **162a** umgesetzt werden (Tab. 4.6, Nr. 4). Bei der Reaktion mit 3,3-Dimethylbut-1-in (**156**) konnten die Produkte **165a** und **165b** mit einer guten Ausbeute von 88 % und einer relativ guten Selektivität von 95:5 zugunsten des anti-Markovnikov-Produkts **165a** isoliert werden (Tab. 4.6, Nr. 7). Abschließend wurden die beiden symmetrisch substituierten Alkine **157** und **158** eingesetzt und während ersteres schon bei 80 °C zum gewünschten Produkt **166** mit einer Ausbeute von 78 % umgesetzt werden konnte, wurde für eine ähnliche Ausbeute von 73 % mit **158** eine erhöhte Reaktionstemperatur von 120 °C benötigt (Tab. 4.6, Nr. 8 und 9).

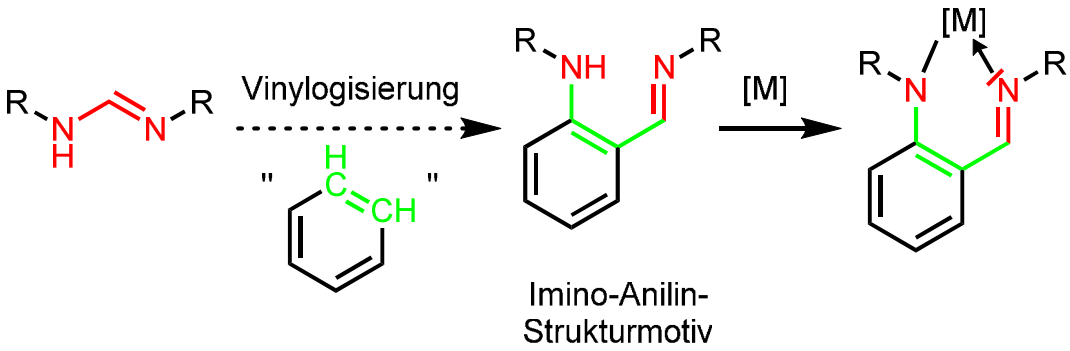
Insgesamt eignet sich Komplex **XI** für die intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen mit primären Aminen. Es muss jedoch eingesehen werden, dass auf der Seite der Amine nur eine sehr begrenzte Substratpalette umsetzbar war. Bei den Alkine wurde hingegen ein größere Anzahl an Substraten toleriert und lediglich die 4-Methoxyphenyl- und Cyclohexyl-substituierten Alkine **152** und **155** scheinen einen negativen Effekt auf die Regioselektivität der Reaktion zu haben.

5 Imino-Aniline als Ligandenvorstufen

Aminopyridine und Formamidine besitzen beide eine N-C=N-Struktureinheit, über welche diese Ligandenvorstufen an Metalle wie z.B. Titan binden können. Dadurch werden 4-Ring-Strukturen gebildet (Abb. 5.1).

Abbildung 5.1: Gemeinsame Struktureinheit der Aminopyridinato- und Formamidinato-Metallkomplexe.

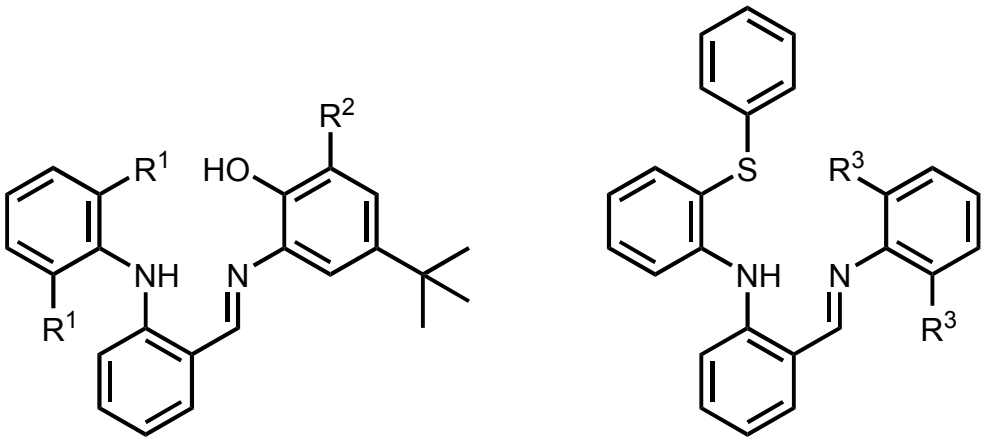
Durch Vinylogisierung des Formamidin-Strukturmotivs kann das Imino-Anilin-Strukturmotiv erhalten werden. Dieses kann mit Metallen 6-Ring-Strukturen ausbilden und es sind bereits eine Vielzahl solcher Metallkomplexe bekannt (Schema 5.1).[45]



Schema 5.1: Vinylogisierung der N-C=N-Einheit des Formamidins zum Imino-Anilin-Strukturmotiv.

So haben beispielsweise Mu et al. dreizähnige [N,N,O]-Ligandenvorstufen generiert und die daraus resultierenden Titankomplexe für die Ethenpolymerisation eingesetzt.[45c] Wu et al. hingegen synthetisierten dreizähnige [N,N,S]-Ligandenvorstufen und generierten aus diesen sowohl Palladium- als auch Nickelkomplexe, welche dann ebenfalls für die Polymerisation von Ethen und Norbornen verwendet wurden (Abb. 5.2).[45b] Da sowohl Schwefel als auch Sauerstoff vor allem in Form einer Hydroxygruppe in titankatalysierten

Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen stören könnten, sollten zunächst Imino-Anilin-Strukturen ohne weitere funktionelle Gruppen lediglich mit unterschiedlichem sterischem Anspruch synthetisiert werden.



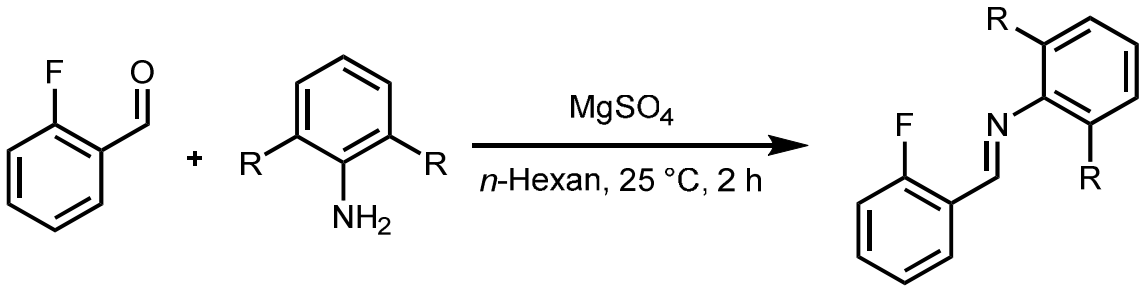
[N,N,O]-Ligandenvorstufe von Mu et al.

[N,N,S]-Ligandenvorstufe von Wu et al.

Abbildung 5.2: Ausgewählte Beispiele für bereits verwendete Imino-Anilin-Ligandenvorstufen.[45b,45c]

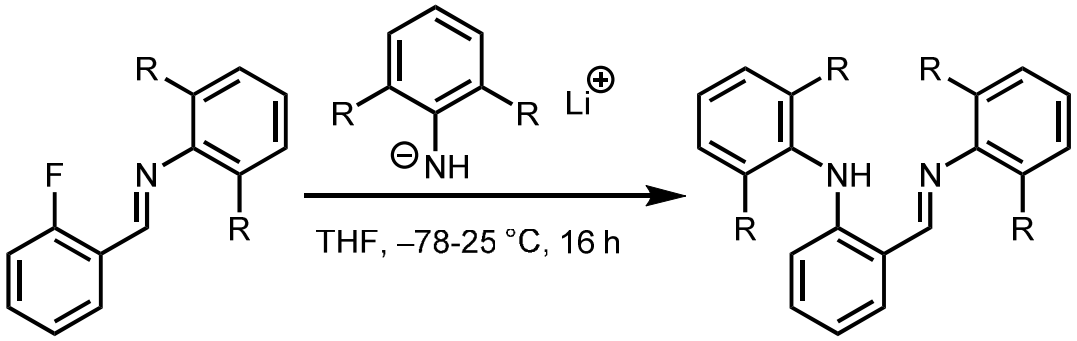
5.1 Synthese der Ligandenvorstufen

Bei den in der Literatur beschriebenen Synthesevorschriften wird zunächst 2-Fluorbenzaldehyd mit einem Anilin zum entsprechenden Imin kondensiert und im zweiten Schritt wird der Fluor-Substituent in einer nucleophilen aromatischen Substitution durch eine Amino-Gruppe ersetzt. In der ersten Stufe konnte mit Anilin das Imin **168** in einer sehr guten Ausbeute von 92 % generiert werden (Schema 5.2). Bei der zweiten Stufe konnte hingegen das gewünschte Produkt **171** nur in einer moderaten Ausbeute von 59 % isoliert werden (Schema 5.3). Bei der Verwendung von 2,6-Dimethylanilin und 2,6-Di-*iso*-propylanilin wurden in der ersten Stufe die Imine **169** und **170** mit etwas geringeren Ausbeuten von 81 % und 80 % erhalten (Schema 5.2). In der zweiten Stufe konnten die entsprechenden Imino-Aniline **172** und **173** ebenfalls in geringfügig niedrigeren Ausbeuten von jeweils 46 % erhalten werden (Schema 5.3).



168, R = H, 92 %
169, R = Me, 81 %
170, R = ^{i}Pr, 80 %

Schema 5.2: Synthese der Imine **168**-**170**.

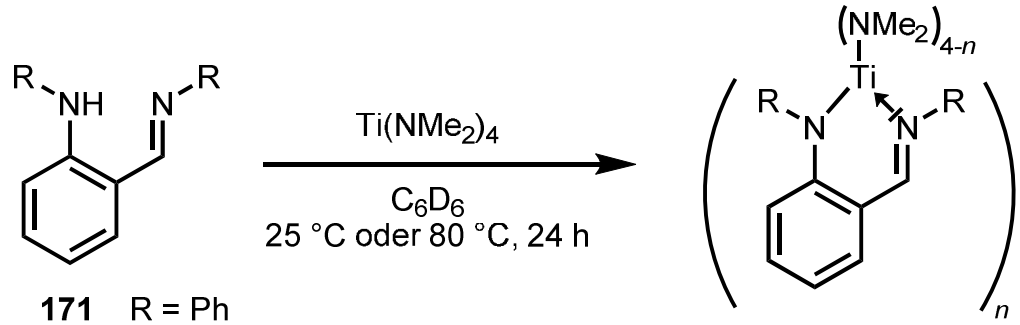


168, R = H
169, R = Me
170, R = ^{i}Pr

171, R = H, 59 %
172, R = Me, 46 %
173, R = ^{i}Pr, 46 %

Schema 5.3: Synthese der Imino-Aniline **171**-**173**.

Mit den erhaltenen Imino-Anilinen **171**-**173** wurde in NMR-Versuchen untersucht, ob und in welchem Verhältnis sie mit $Ti(NMe_2)_4$ Komplexe bilden (Schema 5.4). Die beiden mit Methyl- bzw. *iso*-Propyl-Gruppen substituierten Imino-Aniline **172** und **173** gingen weder bei 25 °C noch bei 80 °C eine Reaktion mit dem Titanprecursor $Ti(NMe_2)_4$ ein. Die ^{1}H NMR Analysen zeigten, dass sowohl die Ligandenvorstufen **172** (Signale bei z.B. 10.62 ppm und 8.02 ppm in Abb. 5.3) und **173** (Signale bei z.B. 10.87 ppm und 8.21 ppm in Abb. 5.4) als auch das $Ti(NMe_2)_4$ (Signal bei 3.12 ppm in Abb. 5.3 und 3.11 ppm in Abb. 5.4) noch unverändert in der Reaktionslösung vorlagen (Abb. 5.3 und 5.4). Es wurde vermutet, dass der sterische Anspruch der beiden Ligandenvorstufen aufgrund der 2,6-Dialkylphenyl-Substituenten und des relativ unflexiblen Grundgerüsts zu groß war, um die Bildung eines Komplexes auf diesem Wege zu ermöglichen.



171 R = Ph
172 R = 2,6-Dimethylphenyl (DMP)
173 R = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl (Dipp)

Schema 5.4: NMR-Versuche zur Bildung von Titankomplexen mit den Imino-Anilin-Ligandenvorstufen **171**-**173**.

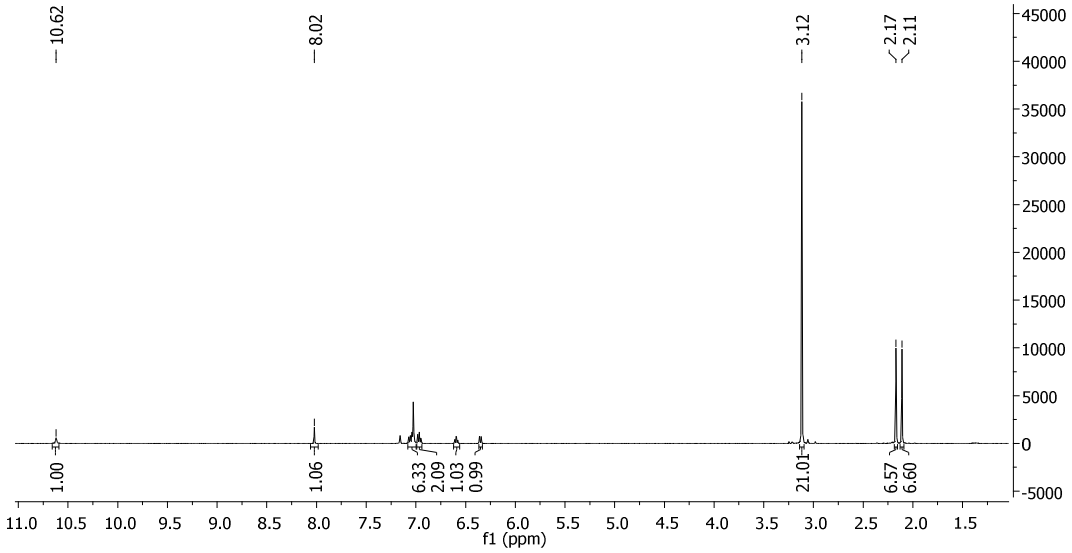


Abbildung 5.3: ^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6) des NMR-Versuchs mit einem Äquivalent **172** und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$ bei 80 °C.

Im Versuch mit dem unsubstituierten Imino-Anilin **171** war anhand der neu entstandenen Signale bei 4.80 ppm (1 H), 3.14 ppm (6 H), 2.91 ppm (6 H) und 2.05 ppm (6 H) ersichtlich, dass schon bei 25 °C eine Reaktion stattgefunden hatte. Es konnte allerdings auch erkannt werden, dass sowohl die Ligandenvorstufe **171** (Signale bei 11.52 ppm und 8.26 ppm) als auch $Ti(NMe_2)_4$ (Signal bei 3.11 ppm) noch in der Reaktionslösung vorhanden waren (Abb. 5.5). Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde die Reaktionstemperatur auf 80 °C gesteigert.

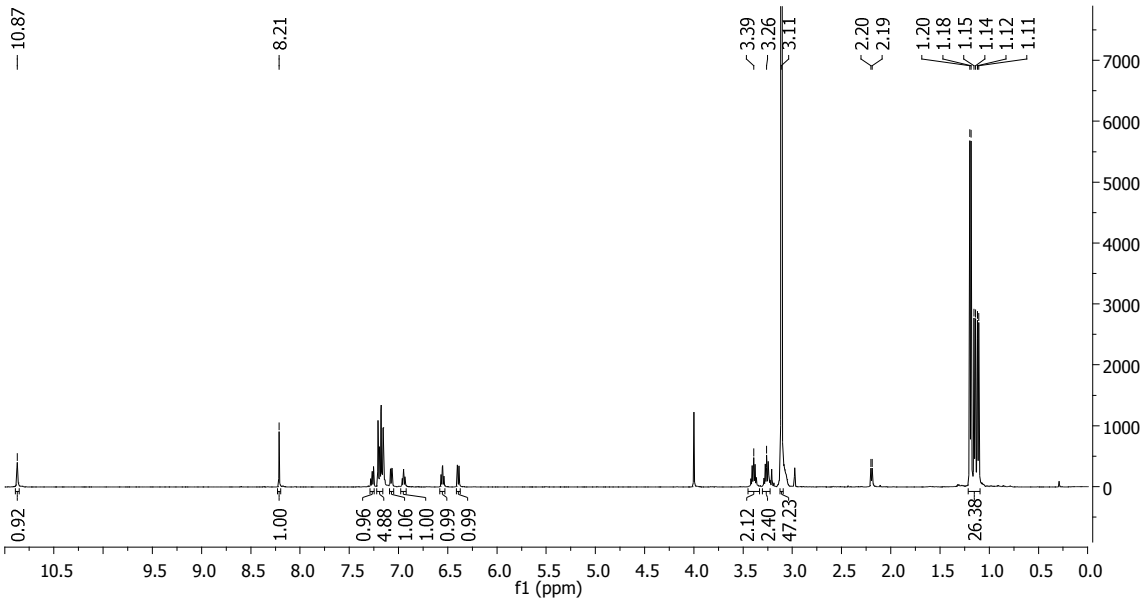


Abbildung 5.4: ^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6, Ferrocen als interner Standard bei δ = 4.0 ppm) des NMR-Versuchs mit einem Äquivalent **173** und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$ bei 80 °C.

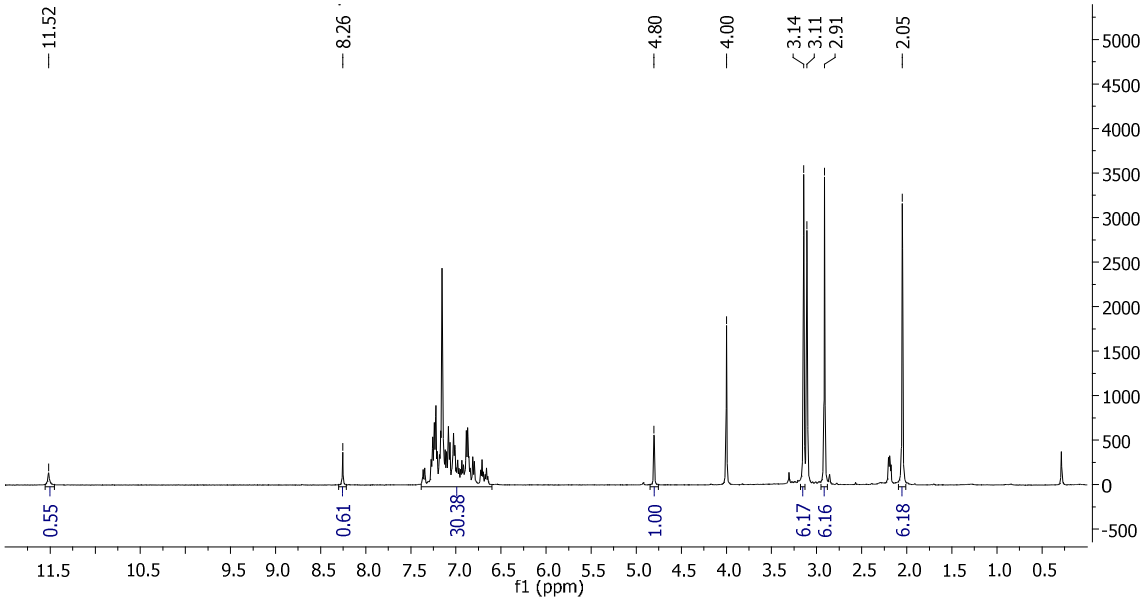


Abbildung 5.5: ^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6, Ferrocen als interner Standard bei δ = 4.0 ppm) des NMR-Versuchs mit einem Äquivalent **171** und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$ bei 25 °C.

Das hierbei erhaltene ^{1}H NMR-Spektrum belegte durch das Fehlen der Signale bei 11.52 ppm und 8.26 ppm, dass die Ligandenvorstufe **171** vollständig abreagiert war. Das Signal des $Ti(NMe_2)_4$ war jedoch noch vorhanden, was dafür sprechen

würde, dass sich durch die Erhöhung der Temperatur ein Komplex gebildet hatte in dem mehrere Ligandenvorstufen gebunden waren (Abb. 5.6). Durch das Auftreten zusätzlicher neuer Signale bei 4.79 ppm, 2.18 ppm und 2.93 ppm konnte ebenfalls erkannt werden, dass es sich hierbei um einen anderen Komplex handeln musste als demjenigen, der sich bei 25 °C gebildet hatte. Da auch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 48 h oder 96 h sowie der Einsatz von zwei Äquivalenten **171** ein Gemisch an Komplexen hervorbrachte, sollte durch erneute Senkung der Reaktionstemperatur und deutlicher Erhöhung der Reaktionszeit versucht werden einen einheitlichen Komplex zu generieren.

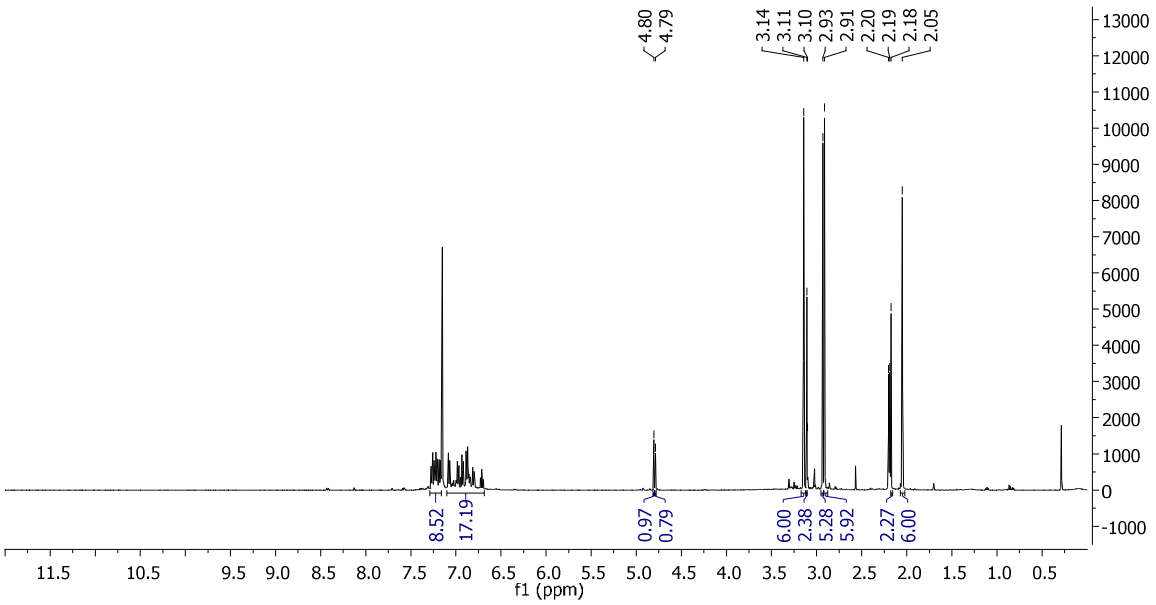
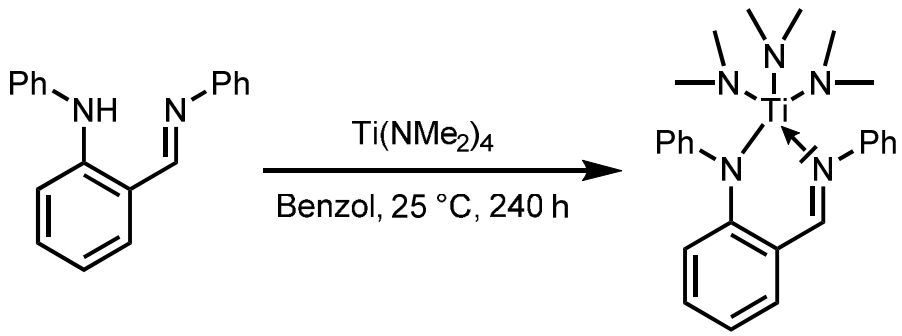


Abbildung 5.6: ^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6) des NMR-Versuchs mit einem Äquivalent **171** und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$ bei 80 °C.



171 **XIII**

Schema 5.5: Versuch zur Komplexsynthese aus **171** und $Ti(NMe_2)_4$.

Bei diesem Versuch wurde nicht in einem geschlossenen Schlenkrohr sondern in einem offenen System, das sich unter Argonatmosphäre befand, gearbeitet, damit frei werdendes $HNMe_2$ (**6**) ausgasen konnte und somit die Reaktion vorangetrieben wurde (Schema 5.5). Darüber hinaus wurde aufgrund des größeren Ansatzes aus Kostengründen normales Benzol als Ersatz für C_6D_6 verwendet, welches nach vollständigem Umsatz der Ligandenvorstufe (Kontrolle durch ^1H NMR-Analysen mit D_2O-Kappillare) nach 240 h durch eine Kältedestillation abgezogen werden konnte. Von dem somit erhaltenen roten, festen Rückstand wurde abermals ein ^1H NMR Spektrum aufgenommen (Abb. 5.7).

Wie leicht durch einen Vergleich der Signale erkannt werden kann, handelte es sich bei dem synthetisierten Komplex um jenen, der auch schon zuvor bei 25 °C in situ generiert werden konnte (Abb. 5.5). Hierbei fiel auf, dass die drei Signale bei 2.06 ppm, 2.92 ppm und 3.15 ppm alle ein Integral von 6 H aufwiesen und somit grundsätzlich jeweils einer NMe_2-Gruppe zugeordnet werden könnten. Andererseits ist das Signal bei 2.06 ppm nicht weit genug ins Tieffeld verschoben, was normalerweise bei an Titan gebundenen NMe_2-Gruppen der Fall ist. Darüber hinaus befand sich ein Signal mit einem Integral von 1 H bei 4.81 ppm anstelle des zu erwartenden Signals des Imin-H bei ~9 ppm.[45b,45c]

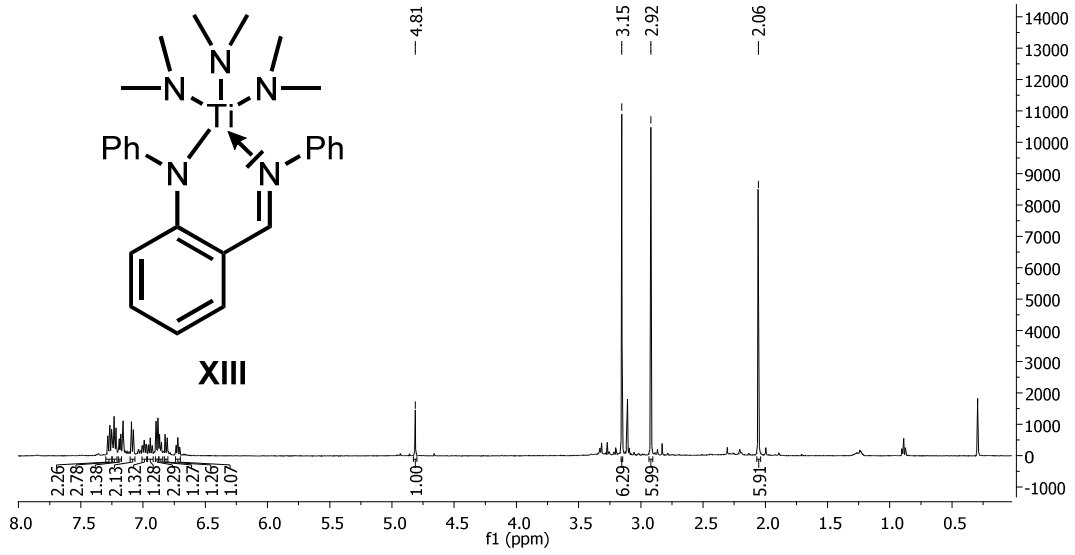
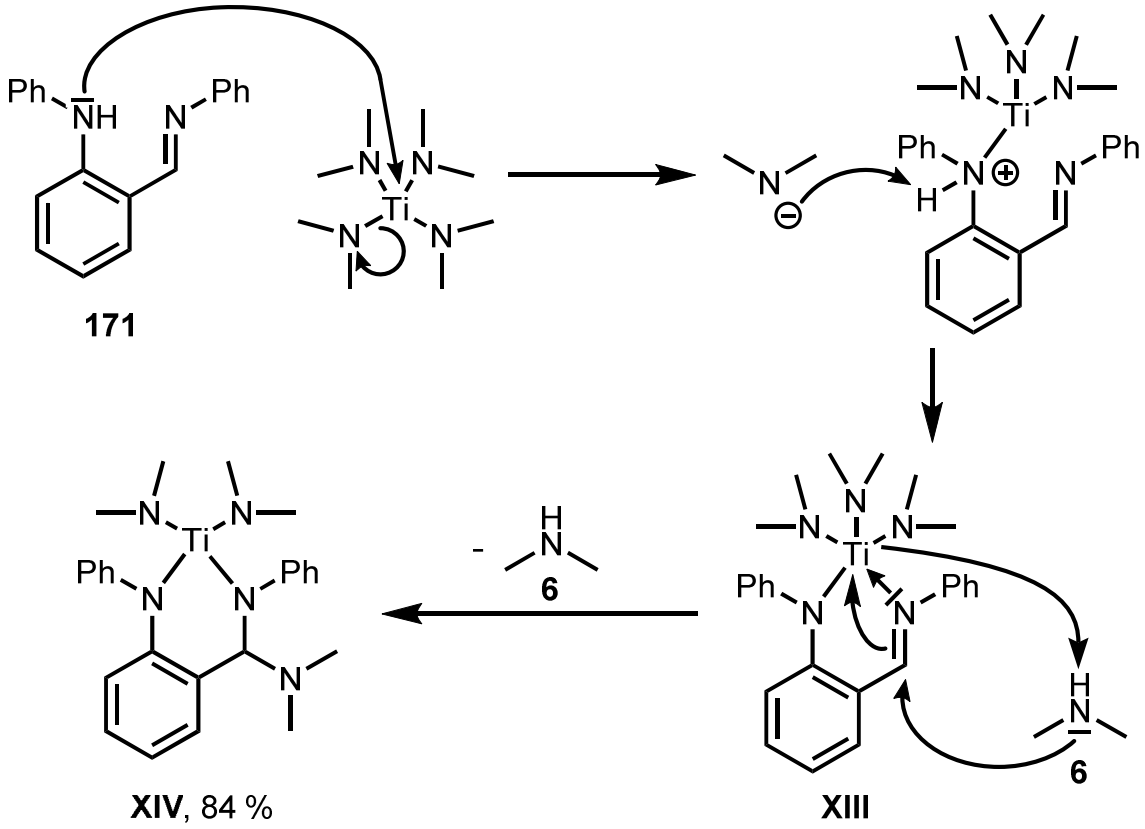


Abbildung 5.7: ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6) des Versuchs zur Komplexsynthese aus **171** und $Ti(NMe_2)_4$.

Aufgrund dieser Unstimmigkeiten zwischen dem erwarteten Komplex **XIII** und dem aufgenommenen NMR-Spektrum wurde der in Schema 5.6 gezeigte Reaktionsverlauf postuliert. Bei diesem wurde angenommen, dass während der Reaktion zunächst durch Aminolyse ein Dimethylamido-Ligand durch **171** ausgetauscht wurde und sich der zuvor angenommene Komplex **XIII** gebildet hatte. Das hierbei freigesetzte Dimethylamin (**6**) griff im Anschluss das durch das Titan aktivierte Imin des Liganden an, woraufhin eine weitere Bindung zum Titan aufgebaut wurde, ein zweites Äquivalent Dimethylamin (**6**) freigesetzt wurde und sich Komplex **XIV** gebildet hatte.



Schema 5.6: Vermuteter Ablauf der Reaktion zwischen **171** und $Ti(NMe_2)_4$.

Im Komplex **XIV** könnte das Signal bei 4.81 ppm dem Aminal-Wasserstoff zugeordnet werden. Dies würde zu der chemischen Verschiebung des in der Literatur beschriebenen Aminals (5.65 ppm) von McArthur passen (Abb. 5.8).[46]

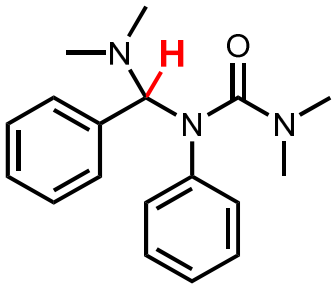


Abbildung 5.8: Aminal von McArthur.[46]

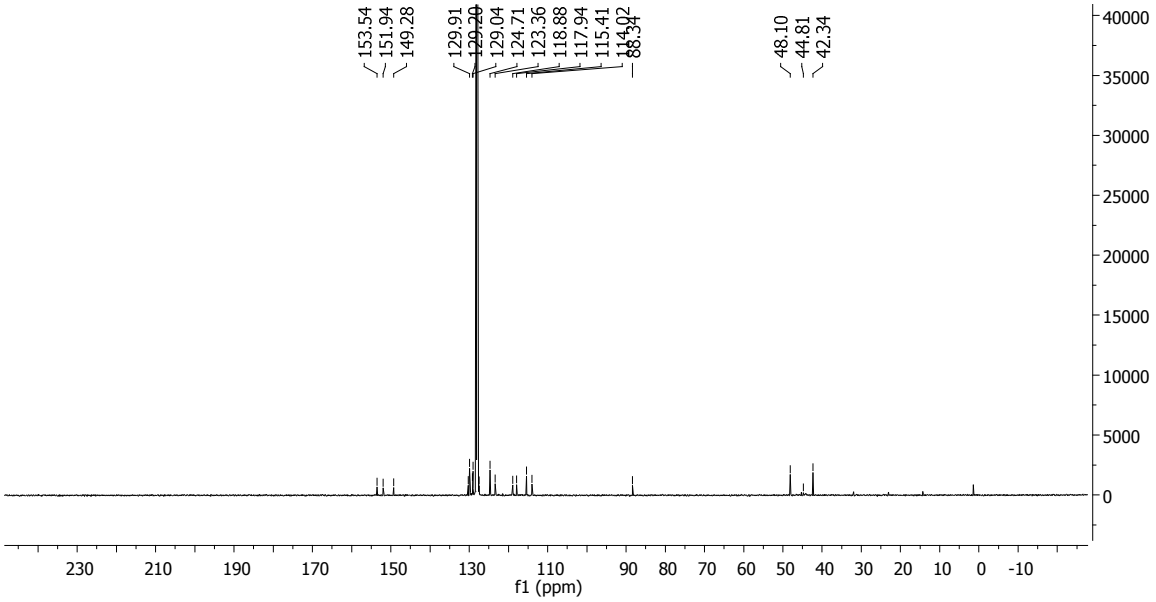


Abbildung 5.9: ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6) von Komplex **XIV**.

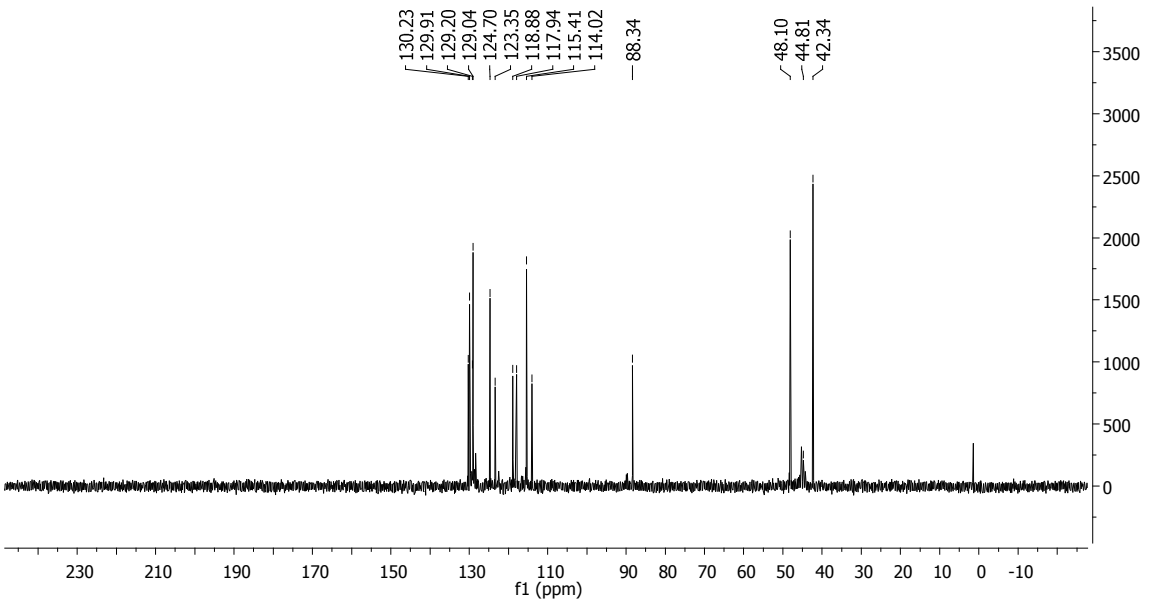
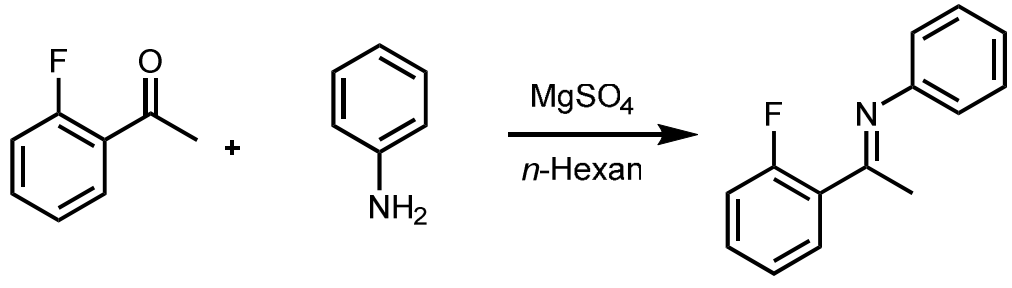


Abbildung 5.10: DEPT135 (125 MHz, C_6D_6) von Komplex **XIV**.

Außerdem zeigten das ^{13}C NMR (Abb. 5.9) und das DEPT135 (Abb. 5.10) ein Signal bei 88.4 ppm für das Aminal-Kohlenstoffatom und drei Signale bei 48.1 ppm, 44.8 ppm und 42.3 ppm für die drei NMe_2-Gruppen. Den endgültigen Beweis für die Bildung von Komplex **XIV** würde eine Röntgenstrukturanalyse liefern. Bislang sind jedoch alle Versuche zur Generierung eines geeigneten Einkristalls fehlgeschlagen.

Um den Angriff des Dimethylamins (**6**) auf die Iminfunktion des Liganden im Komplex **XIII** zu verhindern, sollte dessen Reaktivität verringert werden. Dies könnte durch den Wechsel vom Aldimin zum Ketimin erreicht werden. Hierzu sollte dieselbe Reaktionsabfolge, die für die Synthese von **171** benutzt wurde, mit dem kommerziell erhältlichen 2-Fluoracetophenon durchgeführt werden (Schema 5.7). Im ersten Schritt konnte jedoch weder unter den zuvor gewählten Reaktionsbedingungen (25 °C und 2 h) noch durch Verlängerung der Reaktionszeit auf 24 h oder Erwärmung des Reaktionsgemisches auf 68 °C das Ketimin **174** gebildet werden.

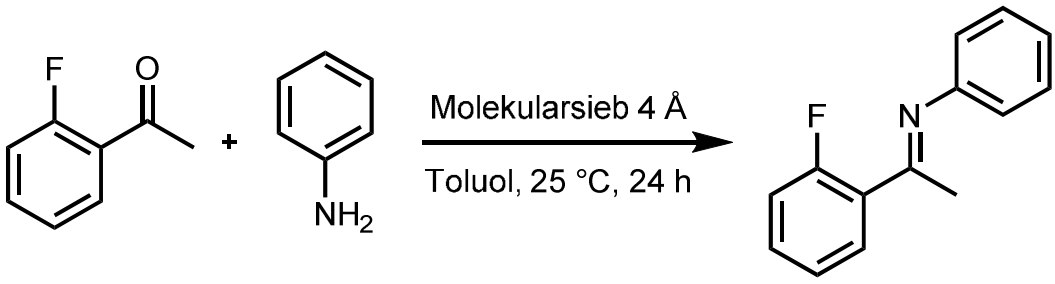


174

T = 2 h, t = 25 °C	0 %
T = 24 h, t = 25 °C	0 %
T = 24 h, t = 68 °C	0 %

Schema 5.7: Versuch der Synthese des Ketimins **174**.

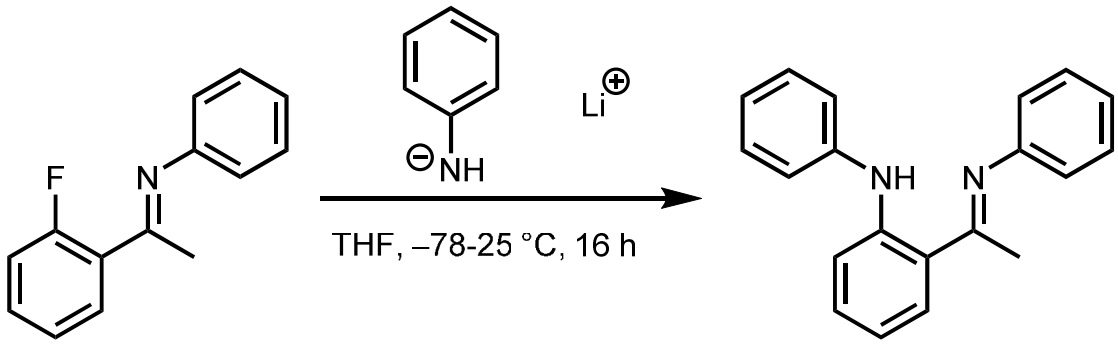
Daraufhin wurde das Trocknungsmittel von $MgSO_4$ auf Molekularsieb 4 Å und das Lösungsmittel von *n*-Hexan auf Toluol gewechselt. Nach 24 h bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C konnte das Produkt **174** in einer moderaten Ausbeute von 53 % erhalten werden (Schema 5.8).[47]



174, 53 %

Schema 5.8: Synthese des Ketimins **174**.[47]

Die zweite Stufe konnte hingegen wieder nach der gleichen Vorschrift, wie sie für das Imino-Anilin **171** verwendet wurde, durchgeführt und das Produkt **175** mit einer Ausbeute von 45 % isoliert werden (Schema 5.9).



174 **175**, 45 %

Schema 5.9: Synthese von Imino-Anilin **175**.

Beim anschließend durchgeführten NMR-Versuch mit einem Äquivalent **175** und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$ waren bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C nach 120 h immer noch beide Edukte vorhanden (Signal bei 11.91 ppm vom NH des Imino-Anilins **175** und 3.11 ppm vom $Ti(NMe_2)_4$, Abb. 5.11).

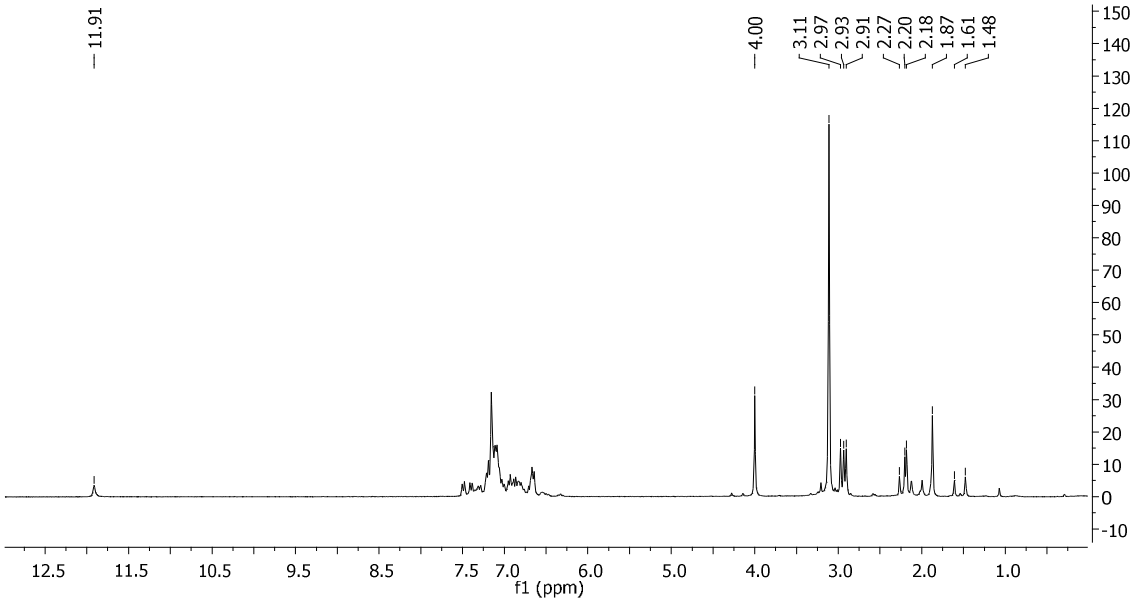


Abbildung 5.11: ^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6, Ferrocen als interner Standard bei δ = 4.0 ppm) des NMR-Versuchs mit einem Äquivalent **175** und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$ bei 25 °C.

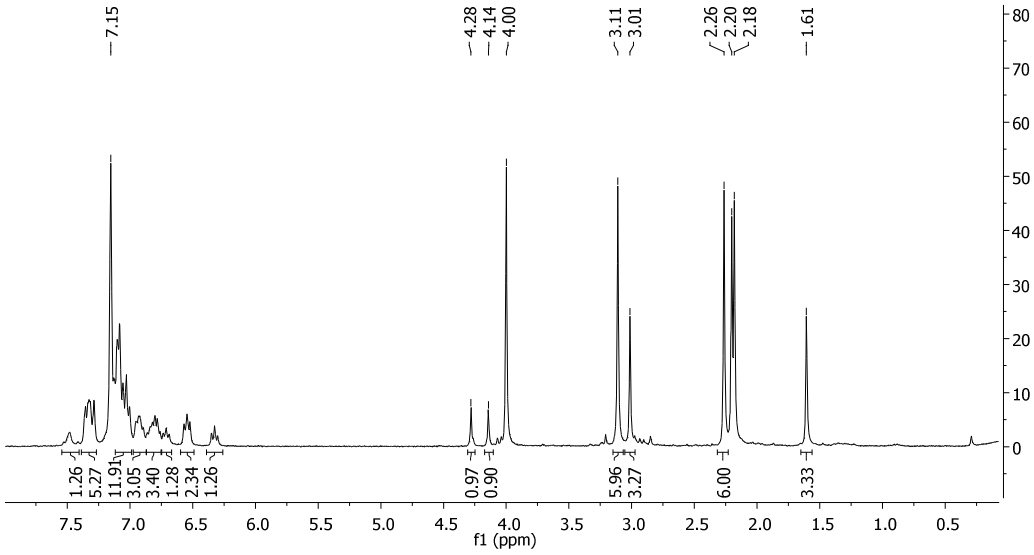


Abbildung 5.12: ^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6, Ferrocen als interner Standard bei δ = 4.0 ppm) des NMR-Versuchs mit zwei Äquivalenten **175** und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$ bei 50 °C.

Bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C war kein Signal der Ligandenvorstufe **175** mehr vorhanden. Es konnte jedoch weiterhin ein Signal vom

Titanprecursor $Ti(NMe_2)_4$ beobachtet werden. Daraufhin wurden in einem weiteren Versuch bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C zwei Äquivalente **175** und ein Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$ eingesetzt. Wiederum war kein Signal bei 11.91 ppm zu erkennen, was dafür sprach, dass sich ein 2:1 Komplex gebildet haben musste (Abb. 5.12).

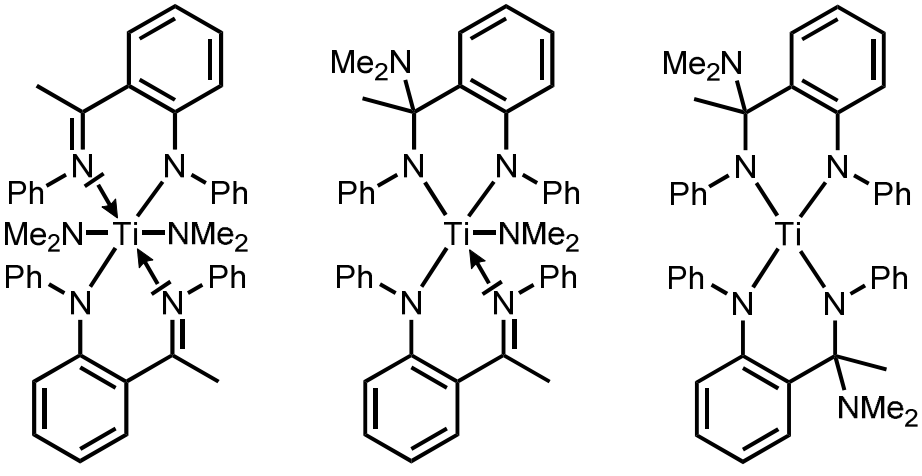
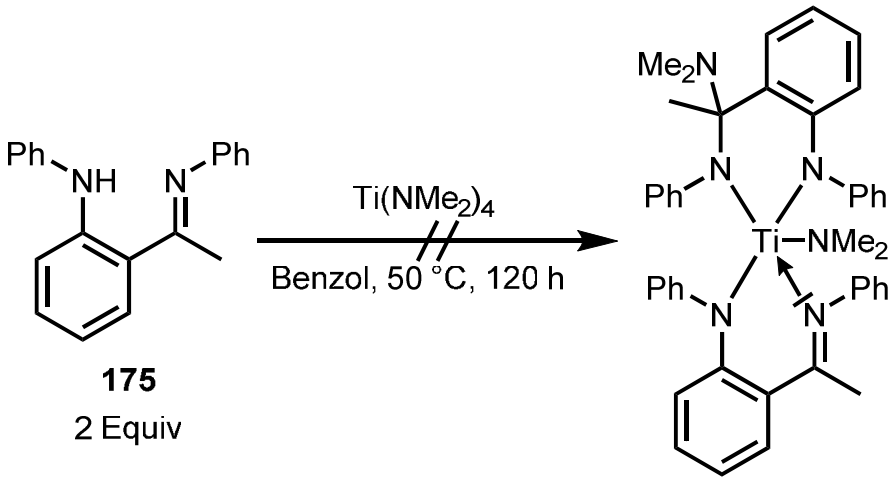


Abbildung 5.13: Mögliche 2:1 Komplexe aus **175** und $Ti(NMe_2)_4$.

2:1 Komplexe, die sich aus **175** und $Ti(NMe_2)_4$ bilden könnten, sind in Abbildung 5.13 gezeigt. Das erhaltene ^1H NMR Spektrum wies zwei Signale mit einem Integral von 3 H bei 1.61 ppm und 3.01 ppm und zwei Signale mit einem Integral von 6 H bei 2.26 ppm und 3.11 ppm auf (Abb. 5.12). Während erstere zwei unterschiedlichen Methylgruppen zugeordnet werden könnten, gehörten letztere höchstwahrscheinlich zu NMe_2-Gruppen, von denen nur eine am Titan gebunden war (3.11 ppm). Dadurch kamen sowohl Komplex **XVa** also auch **XVc** nicht in Frage und es müsste sich um Komplex **XVb** gehandelt haben. Auch die beiden unterschiedlichen Methylgruppen würden zu dieser Variante passen und der Bereich der Aromaten ergab ungefähr ein passendes Integral von 28 H. Dennoch ließen sich die beiden bislang nicht zugeordneten Signale von je 1 H bei 4.14 ppm und 4.28 ppm nicht in diesem Komplex unterbringen.

Auch in diesem Fall sollte versucht werden, den vermuteten Komplex **XVb** zu synthetisieren, um dessen Struktur durch weitere Analysen und bestenfalls durch die Messung einer Röntgenstruktur belegen zu können. Hierzu wurde die Ligandenvorstufe **175** in Benzol gelöst und mit genau einem halben Äquivalent

$Ti(NMe_2)_4$ versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 120 h bei 50 °C in einem offenen System unter Argonatmosphäre gerührt (Schema 5.10). Nach einer Kältedestillation wurde ein orange-rötliches Pulver erhalten.



175
2 Equiv

XVb

Schema 5.10: Versuch zur Komplexsynthese zwischen **175** und $Ti(NMe_2)_4$.

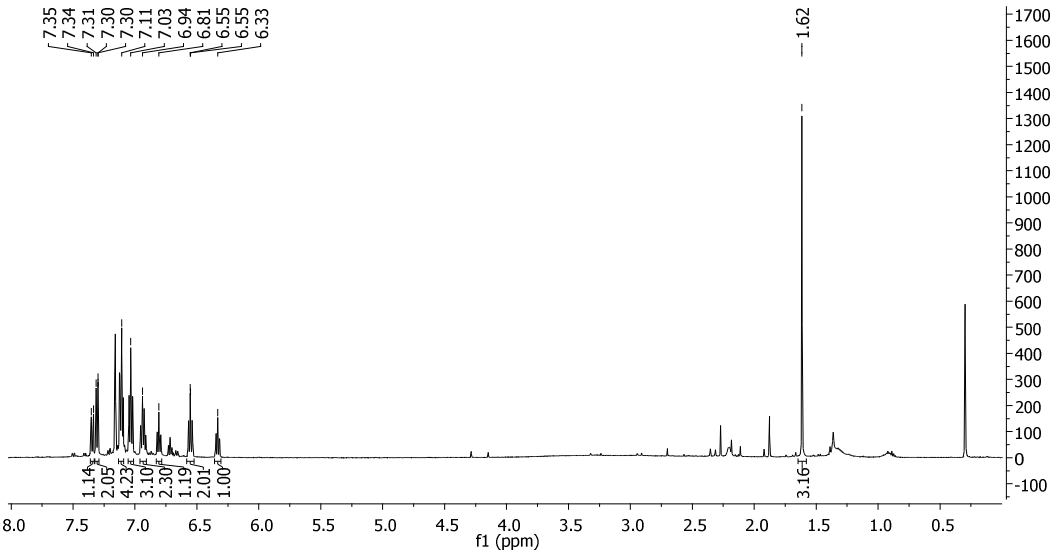


Abbildung 5.14: ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6) des Versuchs mit zwei Äquivalenten **175** und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$ zur Synthese des Komplexes **XVb**.

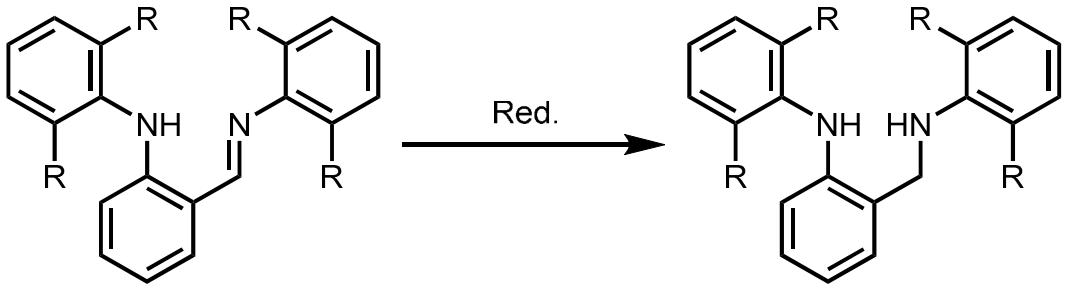
Das hiervon gemessene ^1H NMR ähnelte jedoch in keiner Weise dem des zuvor in situ generierten Komplexes aus Abbildung 5.12 (Abb. 5.14). Das komplette Fehlen von Signalen im Bereich von 2.50-3.50 ppm sprach dafür, dass keine NMe_2-

Gruppen mehr am Titan gebunden waren, was grundlegend für Komplex **XVc** gesprochen hätte. Bei diesem hätten dennoch je ein Signal mit einem Integral von 6 H für die beiden Methylgruppen und 12 H für die beiden NMe_2-Gruppen auftreten müssen. Da jedoch neben den aromatischen Signalen nur ein Signal bei 1.62 ppm auftrat, konnte auch die Bildung dieses Komplexes nicht in Betracht gezogen werden.

Zusammenfassend konnte mit dem Ketimino-Anilin **175** kein einheitlicher Titankomplex generiert werden. Der Komplexierungsversuch mit dem Aldimino-Anilin **171** lieferte nicht den gewünschten Imino-Amido-Titankomplex **XIII**, sondern vermutlich den Diamido-Titankomplex **XIV**. Die Verwendung der Imino-Aniline **172** und **173** mit 2,6-disubstituierten Phenylresten führte wiederum erst gar nicht zur Bildung eines Komplexes mit $Ti(NMe_2)_4$. Bei letzteren Versuchen wurde vermutet, dass aufgrund des relativ unflexiblen Grundgerüstes zwischen den beiden Stickstoffatomen der sterische Anspruch zu groß ist, um eine Komplexbildung zu gestatten. Durch die Reduktion des Imins zum Amin würde die Flexibilität des Grundgerüstes zunehmen und somit die Komplexbildung nicht mehr so stark behindert werden. Dadurch würden sich zwar wiederum anstelle von Imino-Amido-Komplexen Diamido-Komplexe bilden, aber diese könnten ebenfalls eine katalytische Aktivität für Hydroaminierungs- oder Hydroaminoalkylierungs-reaktionen zeigen.

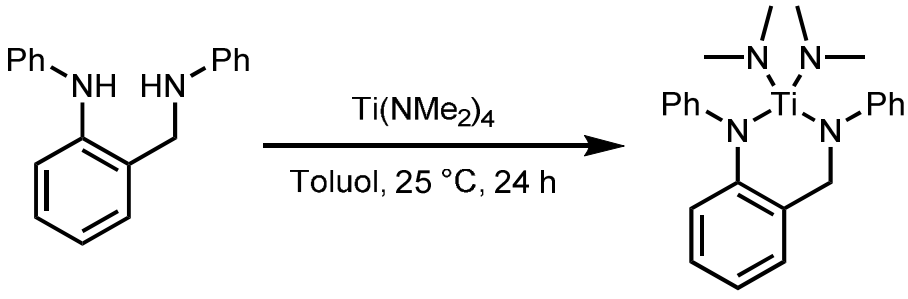
Zunächst wurde mit der Verwendung von $NaCNBH_3/ZnCl_2$ die Reduktion unter sehr milde Bedingungen durchgeführt. Das Imino-Anilin **171** konnte hierbei nahezu quantitativ in das entsprechende Diamin **176** überführt werden (Tab. 5.1, Nr. 1). Die Imino-Aniline **172** und **173** konnten hingegen weder mit diesem Reduktionsmittel noch mit $NaBH_4$ reduziert werden (Tab. 5.1, Nr. 2-5). Durch den Einsatz von $LiAlH_4$ konnte nur das Imino-Anilin **172** in einer Ausbeute von 95 % zum Diamin **177** reduziert werden (Tab. 5.1, Nr. 6). Die Reduktion von **173** gelang jedoch weder mit $LiAlH_4$ noch mit dem starken Reduktionsmittel Red-Al® (Tab. 5.1, Nr. 7 und 8).

Tabelle 5.1: Reduktion der Imino-Aniline **171**-**173** zu den Diaminen **176**-**178**.



Nr.	R	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]
1	H (**171**)	$NaCNBH_3$, $ZnCl_2$, MeOH, 25 °C, 16 h	98 (**176**)
2	Me (**172**)	$NaCNBH_3$, $ZnCl_2$, MeOH, 25 °C, 16 h	0 (**177**)
3	^{i}Pr (**173**)	$NaCNBH_3$, $ZnCl_2$, MeOH, 25 °C, 16 h	0 (**178**)
4	Me (**172**)	$NaBH_4$, THF, 25 °C, 24 h	0 (**177**)
5	^{i}Pr (**173**)	$NaBH_4$, THF, 25 °C, 24 h	0 (**178**)
6	Me (**172**)	$LiAlH_4$, THF, 25 °C, 24 h	95 (**177**)
7	^{i}Pr (**173**)	$LiAlH_4$, THF, 25 °C, 24 h	0 (**178**)
8	^{i}Pr (**173**)	Red-Al, Toluol, 110 °C, 24 h	0 (**178**)

Erneute NMR-Versuche zeigten abermals, dass lediglich das an den Phenylresten unsubstituierte Diamin **176** einen Komplex mit $Ti(NMe_2)_4$ bildete, woraufhin dieser Komplex **XVI** in einer Ausbeute von 60 % synthetisiert werden konnte (Schema 5.11). Im Anschluss konnten durch Umkristallisation aus *n*-Hexan Kristalle von Komplex **XVI** erzeugt werden, von denen eine Röntgenstrukturanalyse möglich war (Abb. 5.15).



176 **XVI**, 60 %

Schema 5.11: Synthese von Komplex **XVI**.

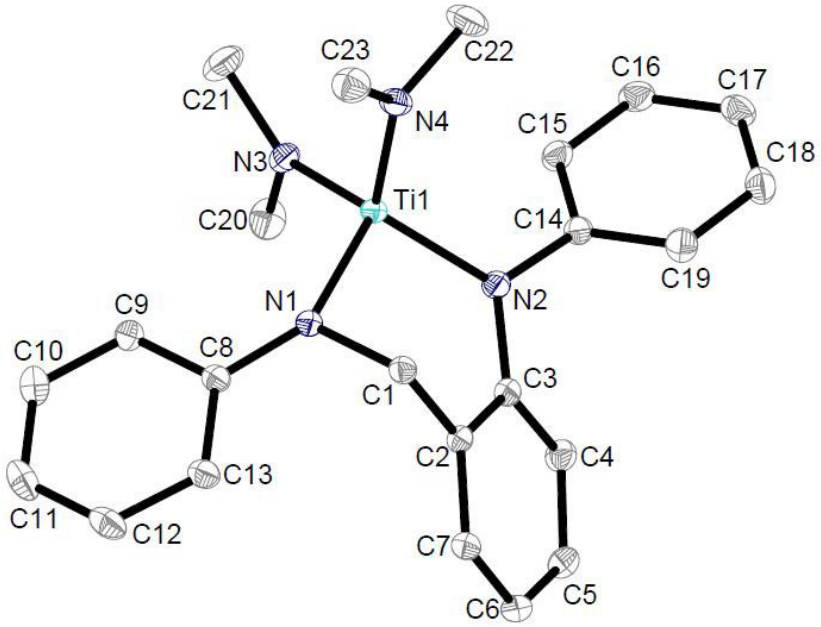
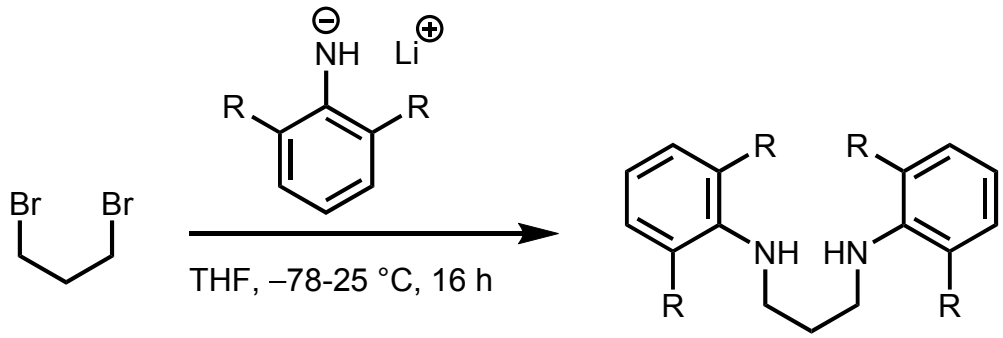


Abbildung 5.15: Röntgenstruktur von Komplex **XVI** (Ellipsoide zeigen 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti(1)-N(4) 1.8833 (11), Ti(1)-N(3) 1.8889 (11), Ti(1)-N(1) 1.9092 (10), Ti(1)-N(2) 2.0011 (11), N(1)-C(8) 1.3970 (15), N(1)-C(1) 1.4831 (15), N(2)-C(3) 1.4158 (16), N(2)-C(14) 1.4178 (15), N(4)-Ti(1)-N(3) 106.03 (5), N(4)-Ti(1)-N(1) 109.16 (5), N(3)-Ti(1)-N(1) 110.05 (5), N(4)-Ti(1)-N(2) 119.07 (5), N(3)-Ti(1)-N(2) 112.76 (5), N(1)-Ti(1)-N(2) 99.50 (4), C(8)-N(1)-C(1) 119.00 (10), C(8)-N(1)-Ti(1) 141.00 (8), C(1)-N(1)-Ti(1) 98.50 (7), C(3)-N(2)-C(14) 118.09 (10), C(3)-N(2)-Ti(1) 119.74 (8), C(14)-N(2)-Ti(1) 121.81 (8).

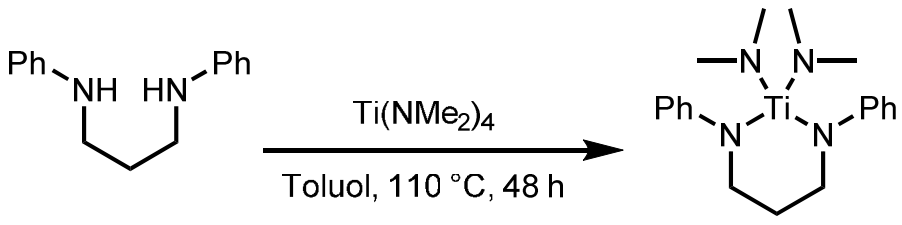
Zur weiteren Erhöhung der Flexibilität sollte der Benzolring aus dem Diamin-Strukturmotiv entfernt werden. Dadurch gelangt man zu den 1,3-Diaminopropanen, welche über eine nucleophile Substitution am 1,3-Dibrompropan mit Lithiumaniliden in Ausbeuten von 41-48 % erhalten werden konnten (Schema 5.12).



R = H **179**, 48 %
R = Me **180**, 41 %
R = ^{i}Pr **181**, 41 %

Schema 5.12: Synthese der 1,3-Diaminopropane **179**-**181**.

Trotz der größeren Flexibilität des Rückgrats der Diamine **179**-**181** konnte in NMR-Versuchen abermals nur beim Phenyl-substituierten Diamin **179** eine Komplexbildung mit $Ti(NMe_2)_4$ beobachtet werden. Hierbei war jedoch zunächst bei einer Temperatur von 25 °C mit einem Äquivalent der Ligandenvorstufe und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$ keine Bildung eines einheitlichen Komplexes erkennbar. Erst ein Wechsel des Lösungsmittels auf Toluol-d_8 und eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 110 °C führte zur Bildung eines 1:1 Komplexes. Die gezielte Synthese des Komplexes **XVII** gelang im Folgenden unter denselben Reaktionsbedingungen in einer Ausbeute von 82 % (Schema 5.13).



179 **XVII**, 82 %

Schema 5.13: Synthese von Komplex **XVII**.

Durch Umkristallisation des erhaltenen orangenen Feststoffs aus *n*-Hexan konnten abermals Kristalle erhalten werden, von denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte (Abb. 5.16).

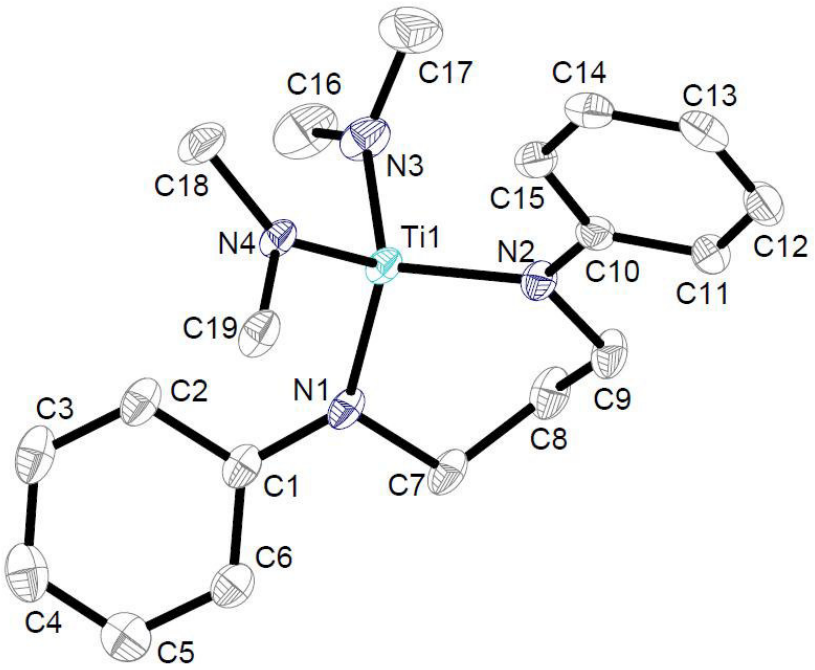


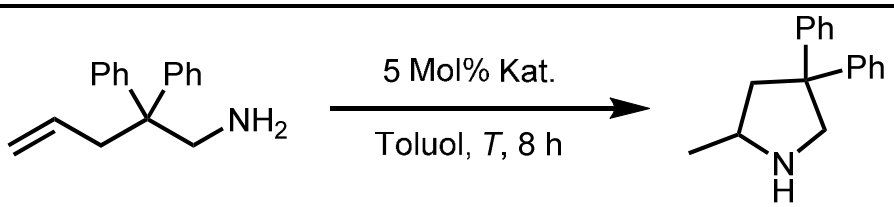
Abbildung 5.16: Röntgenstruktur von Komplex **XVII** (Ellipsoide zeigen 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti(1)-N(4) 1.8801 (12), Ti(1)-N(3) 1.8909 (14), Ti(1)-N(1) 1.9296 (13), Ti(1)-N(2) 1.9588 (13), N(1)-C(1) 1.395 (2), N(1)-C(7) 1.4758 (19), N(2)-C(10) 1.398 (2), N(2)-C(9) 1.4720 (19), N(4)-Ti(1)-N(3) 103.30 (6), N(4)-Ti(1)-N(2) 111.73 (6), N(4)-Ti(1)-N(1) 108.40 (6), N(3)-Ti(1)-N(2) 113.20 (6), N(3)-Ti(1)-N(1) 113.22 (6), N(1)-Ti(1)-N(2) 106.96 (5), C(1)-N(1)-C(7) 117.27 (13), C(1)-N(1)-Ti(1) 128.93 (10), C(7)-N(1)-Ti(1) 112.71 (10), C(10)-N(2)-C(9) 115.34 (12), C(10)-N(2)-Ti(1) 133.18 (10), C(9)-N(2)-Ti(1) 111.44 (10).

5.2 Test der Komplexe XIV, XVI und XVII in Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen

Zunächst wurden die Komplexe in der intramolekularen Hydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**) getestet (Tab. 5.2). Bei einer Reaktionstemperatur von 105 °C konnte mit allen drei Komplexen eine gute Ausbeute von 80-90 % erhalten werden (Tab. 5.2, Nr. 1, 3 und 5). Da mit dem Mono(aminopyridinato)-Titankomplex **VI** diese Reaktion bereits bei 25 °C zu einer quantitativen Ausbeute führte (Tab. 3.6, Nr. 1), wurden die Reaktionen bei dieser

Temperatur wiederholt. Hierbei zeigte sich wiederum, dass keiner der getesteten Komplexe zur Bildung des Produkts **46** bei 25 °C in der Lage war (Tab. 5.2, Nr. 2, 4 und 6).

Tabelle 5.2: Katalysatorscreening für die intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**).[a]



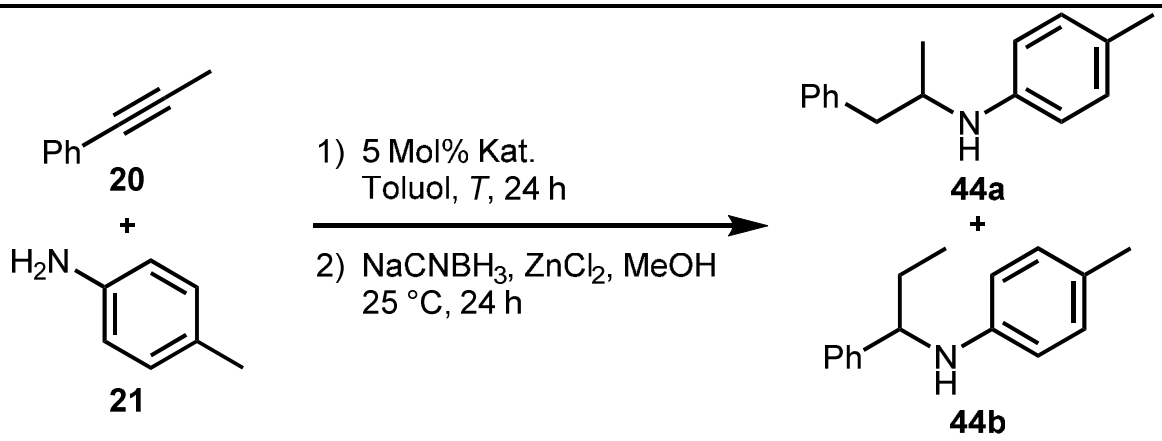
45 **46**

Nr.	Kat.	*T* [°C]	Ausbeute [%]
1	**XIV**	105	80
2	**XIV**	25	0
3	**XVI**	105	85
4	**XVI**	25	0
5	**XVII**	105	90
6	**XVII**	25	0

[a] Reaktionsbedingungen: Kat. (0.1 mmol, 5 Mol%), 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**, 475 mg, 2.0 mmol), Toluol (1 mL), *T*, 8 h, isolierte Ausbeuten.

Als nächstes wurden die Komplexe in der Hydroaminierung von 1-Phenylpropin (**20**) mit *p*-Toluidin (**21**) getestet (Tab. 5.3). Auch hier konnten bei einer Reaktionstemperatur von 105 °C die Produkte **44a** und **44b** mit allen drei Komplexen in sehr guten Ausbeuten von 93-96 % erhalten werden. Die Selektivität für das anti-Markovnikov-Produkt **44a** war beim Einsatz von Komplex **XIV** mit 90:10 etwas geringer als mit den Komplexen **XVI** und **XVII**, die jeweils zu einem Verhältnis von 95:5 führten (Tab. 5.3, Nr. 1, 3 und 5). Da mit Komplex **XI** bei dieser Reaktion bereits bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C eine Ausbeute von 91 % erreicht werden konnte (Tab. 4.3, Nr. 7), wurden die Reaktionen bei dieser Temperatur wiederholt. Hierbei konnte bei keiner Reaktion die Bildung der Produkte **44a** und **44b** beobachtet werden (Tab. 5.3, Nr. 2, 4 und 6).

Tabelle 5.3: Katalysatorscreening für die intermolekulare Hydroaminierung von 1-Phenylpropin (**20**) mit *p*-Toluidin (**21**).[a]



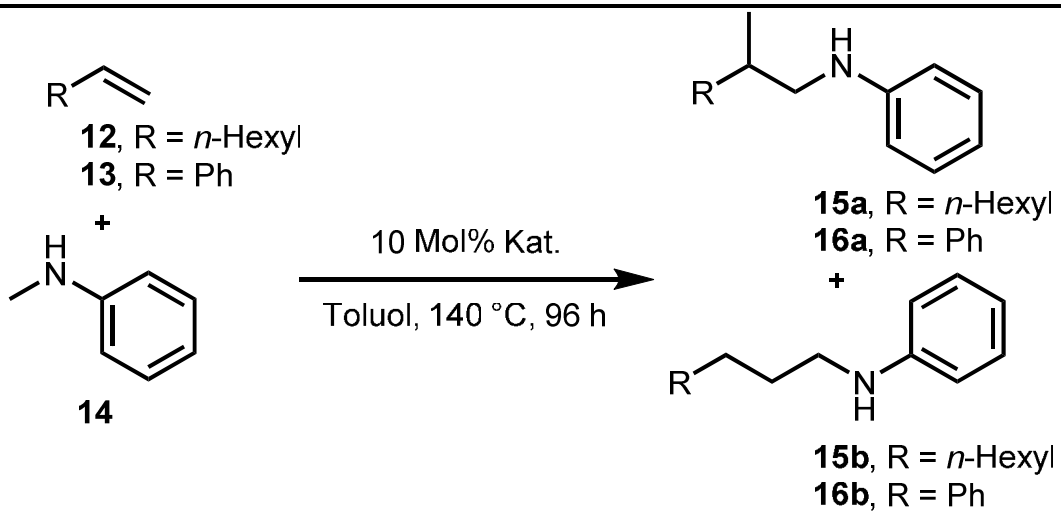
Nr.	Kat.	*T* [°C]	Ausbeute (**44a**+**44b**) [%]	Selektivität (**44a**/**44b**)[b]
1	**XIV**	105	96	90:10
2	**XIV**	60	0	-
3	**XVI**	105	93	95:5
4	**XVI**	60	0	-
5	**XVII**	105	95	95:5
6	**XVII**	60	0	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Kat. (0.1 mmol, 5 Mol%), 1-Phenylpropin (**20**, 232 mg, 2.0 mmol), *p*-Toluidin (**21**, 235 mg, 2.2 mmol), Toluol (1 mL), *T*, 24 h; 2) $NaCNBH_3$ (251 mg, 4.0 mmol), $ZnCl_2$ (273 mg, 2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Als letztes wurde die Hydroaminoalkylierung von Styrol (**13**) und 1-Octen (**12**) mit *N*-Methylanilin (**14**) untersucht (Tab. 5.4). Hierbei zeigte sich, dass keiner der Komplexe **XIV**, **XVI** und **XVII** in der Lage war, diese Reaktionen zu katalysieren und es konnten keine Produkte isoliert werden (Tab. 5.4, Nr. 1-6).

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Synthese von Imino-Amido-Titankomplexen aus Imino-Anilinen und $Ti(NMe_2)_4$ nicht erfolgreich war. Die Synthese von Diamino-Titankomplexen konnte hingegen mit sterisch eher wenig anspruchsvollen Liganden durchgeführt werden. Nichtsdestotrotz konnte mit den Komplexen **XIV**, **XVI** und **XVII** keine intermolekulare Hydroaminoalkylierung durchgeführt werden und auch bei Hydroaminierungsreaktionen gibt es bereits Katalysatoren, die eine höhere Aktivität aufweisen.

Tabelle 5.4: Katalysatorscreening für die Hydroaminoalkylierung von Styrol (**13**) und 1-Octen (**12**) mit *N*-Methylanilin (**14**).[a]



Nr.	Kat.	R	Ausbeute (**a**+**b**) [%]	Selektivität (**a**/**b**)[b]
1	**XIV**	Ph	0 (**16**)	-
2	**XVI**	Ph	0 (**16**)	-
3	**XVII**	Ph	0 (**16**)	-
4	**XIV**	*n*-Hexyl	0 (**15**)	-
5	**XVI**	*n*-Hexyl	0 (**15**)	-
6	**XVII**	*n*-Hexyl	0 (**15**)	-

[a] Reaktionsbedingungen: Kat. (0.1 mmol, 5 Mol%), Alken (1.5 mmol), *N*-Methylanilin (**14**, 107 mg, 1.0 mmol), Toluol (1 mL), 140 °C, 96 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

6 Amidine als Ligandenvorstufen

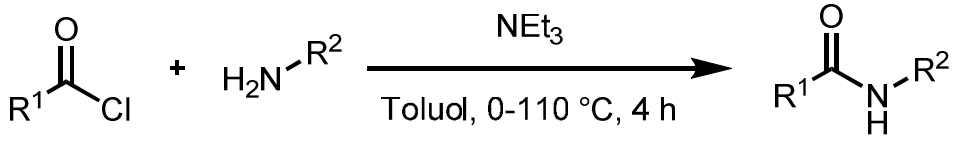
Die größte Stärke des Mono(formamidinato)-Titankatalysators **V** ist seine hohe katalytische Aktivität in der intermolekularen Hydroaminoalkylierung (siehe Kap. 1.4), welche jedoch bei vielen Substraten mit einer schlechten Regioselektivität einhergeht.[19] Wie schon durch die Verwendung der Aminopyridine als Ligandenvorstufen eindrucksvoll gezeigt werden konnte, trägt die Struktur des am Titan gebundenen Liganden maßgeblich zur Aktivität und Selektivität des Katalysators bei. Bezüglich der strukturellen Variation der Amidin-Ligandenvorstufen wurden im Arbeitskreis Doye bislang lediglich unterschiedlich substituierte Formamidine nicht aber andere Amidine wie z.B. Acetamidine oder Benzamidine verwendet. Aus diesem Grund sollten letztere, vielfach in der Literatur beschriebene Amidine synthetisiert und als Ligandenvorstufen in der titankatalysierten Hydroaminoalkylierung und Hydroaminierung getestet werden.

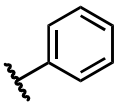
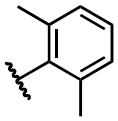
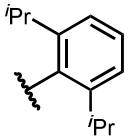
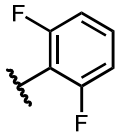
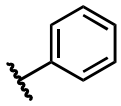
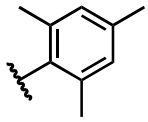
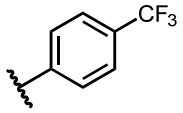
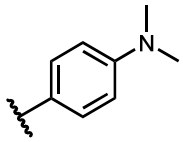
6.1 Synthese der Amidine

Bei einer Synthesevorschrift zur Generierung von Amidinen von Kempe et al., welche zunächst verwendet werden sollte, werden Amide als Substrate verwendet und diese mussten vorab größtenteils synthetisiert werden.[48] Dazu wurden Carbonsäurechloride mit Anilinen in Gegenwart von NEt_3 als Hilfsbase umgesetzt (Tab. 6.1).[49] Die Amide **184**-**203** konnten mit einer Ausnahme in moderaten bis sehr guten Ausbeuten von 54-95 % erhalten werden. Das Amid **203** benötigte mehrere Umkristallisationen, bevor es eine ausreichende Reinheit hatte, und konnte deshalb nur in einer Ausbeute von 15 % erhalten werden.

Aus den Amiden wurden mit Thionylchlorid in situ die entsprechenden Imidoylchloride generiert und diese wurden anschließend mit den zuvor für die Amidbildung verwendeten Anilinen zu den symmetrisch substituierten Amidinen umgesetzt (Tab. 6.2).[48]

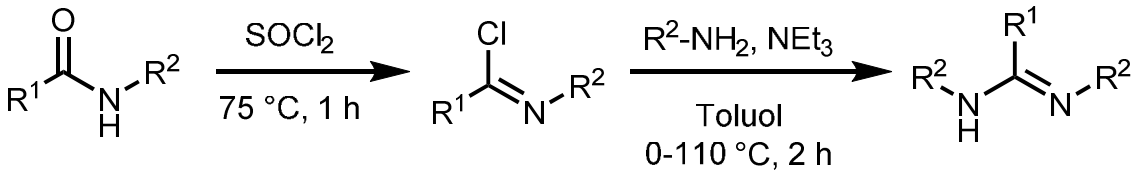
Tabelle 6.1: Synthese der Amide **184**-**203**.[49]

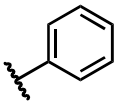
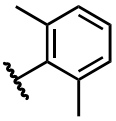
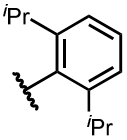
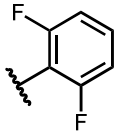
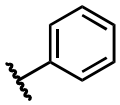
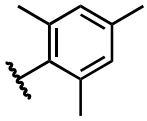
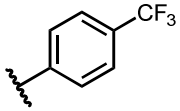
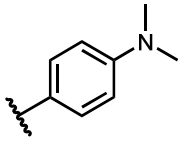


R^1 / R^2				
	gekauft (**182**)	70 % (**188**)	87 % (**194**)	82 % (**200**)
	gekauft (**183**)	81 % (**189**)	99 % (**195**)	78 % (**201**)
	73 % (**184**)	91 % (**190**)	90 % (**196**)	89 % (**202**)
	58 % (**185**)	65 % (**191**)	70 % (**197**)	15 % (**203**)
	88 % (**186**)	72 % (**192**)	57 % (**198**)	-
	75 % (**187**)	54 % (**193**)	66 % (**199**)	-

Mit dieser Methode konnten weder die Acetamidine **204**, **210**, **216** und **222** noch die *p*-Dimethylaminobenzamidine **209**, **215** und **221** erfolgreich synthetisiert werden. Ebenso blieben alle Synthesen, bei denen das 2,6-Difluoranilin verwendet wurde, ohne Erfolg (**222**-**225**). Aus der Reihe der Benzamidine konnte die Bildung des DMP-substituierten Derivats **211** nicht beobachtet werden und auch die beiden Phenyl- und Dipp-substituierten Benzamidine **205** und **217** konnten lediglich in Ausbeuten von jeweils 28 % isoliert werden. Aber die 2,4,6-Trimethylbenzamidine **207**, **213** und **219**, die *p*-Trifluormethyl-benzamidine **208**, **214** und **220** und die Pivalamidine **206**, **212** und **218** konnten mit dieser Methode in moderaten bis sehr guten Ausbeuten von 48-92 % erhalten werden.

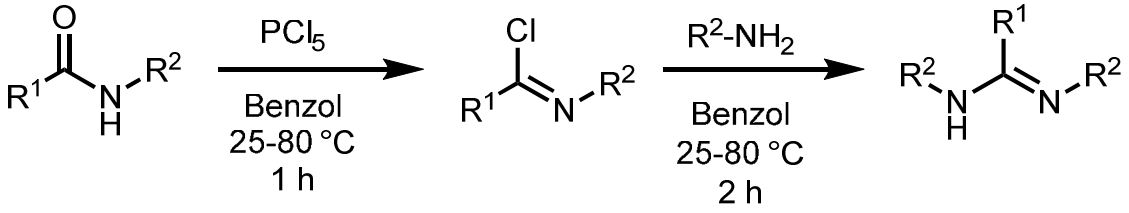
Tabelle 6.2: Synthese von Amidinen aus Amiden mit $SOCl_2$.[48]

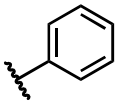
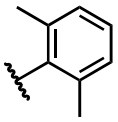
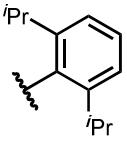
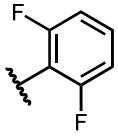
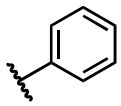
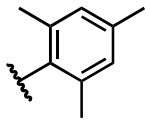
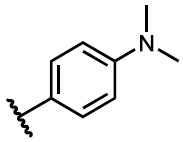


R^1 / R^2				
	0 % (**204**)	0 % (**210**)	0 % (**216**)	0 % (**222**)
	28 % (**205**)	0 % (**211**)	28 % (**217**)	0 % (**223**)
	92 % (**206**)	75 % (**212**)	59 % (**218**)	0 % (**224**)
	92 % (**207**)	50 % (**213**)	48 % (**219**)	0 % (**225**)
	76 % (**208**)	60 % (**214**)	48 % (**220**)	-
	0 % (**209**)	0 % (**215**)	0 % (**221**)	-

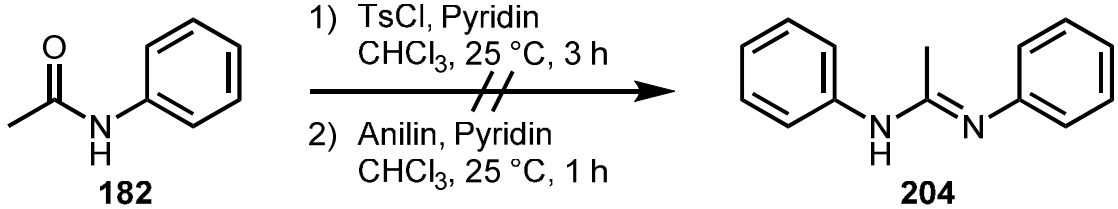
Die bislang mit dieser Methode nicht zugänglichen Amidine sollten mit einer ähnlichen Methode, bei der PCl_5 zur Generierung der Imidoylchloride Verwendung findet, synthetisiert werden (Tab. 6.3).[49] Wie schon zuvor ließen sich weder die *p*-Dimethylaminobenzamidine **209**, **215** und **221** noch Amidine mit 2,6-Difluorphenyl-Substituenten (**222**-**225**) auf diese Weise generieren. Bei den Acetamidinen konnten lediglich die beiden 2,6-Dialkylphenyl-substituierten Derivate **210** und **216** in geringen Ausbeuten von 18 % und 10 % synthetisiert werden und die Ausbeute der Synthese des bislang fehlende Benzamidins **211** lag mit 16 % in einem ähnlichen Bereich.

Tabelle 6.3: Synthese von Amidinen aus Amiden mit PCl_5.[49]



R^1 / R^2				
	0 % (**204**)	18 % (**210**)	10 % (**216**)	0 % (**222**)
	-	16 % (**211**)	-	0 % (**223**)
	-	-	-	0 % (**224**)
	-	-	-	0 % (**225**)
	0 % (**209**)	0 % (**215**)	0 % (**221**)	-

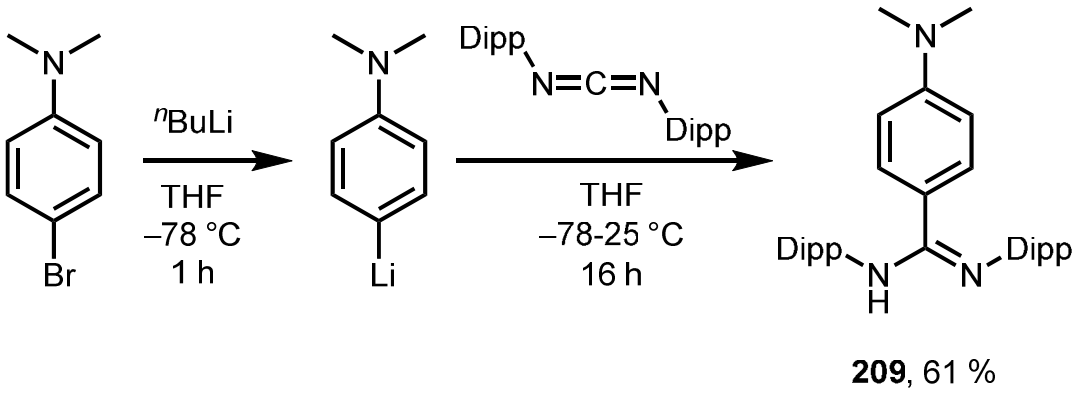
Laut einer Versuchsvorschrift von Short aus dem Jahr 1947 soll das Phenyl-substituierte Acetamidin **204** aus Acetanilid **182** durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Benzolsulfonsäurechlorid und Anilin synthetisierbar sein.[50] Hier wurde aufgrund der Verfügbarkeit anstelle von Benzolsulfonsäurechlorid *para*-Toluolsulfonsäurechlorid verwendet. Das gewünschte Produkt konnte jedoch abermals nicht erhalten werden (Schema 6.1).



182 **204**

Schema 6.1: Versuch der Synthese von Acetamidin **204**.

In derselben Veröffentlichung, in der auch die Amidinsynthese unter Verwendung von $SOCl_2$ beschrieben ist (Tab 6.1), wurde ebenfalls der Zugang zu dieser Verdindungsklasse und Amidin **209** im Speziellen durch den nucleophilen Angriff eines Phenyllithiumderivats auf ein Carbodiimid beschrieben. Auf diese Weise konnte schlussendlich das *p*-Dimethylaminobenzamidin **209** in einer Ausbeute von 61 % erhalten werden (Schema 6.2).[48]



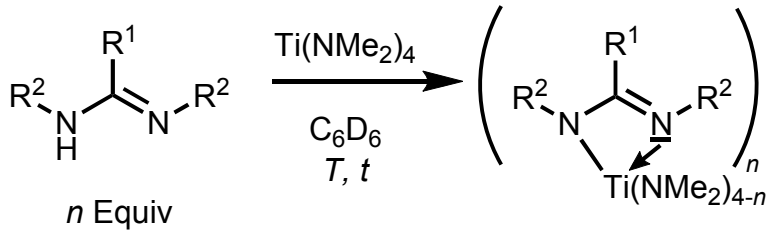
209, 61 %

Schema 6.2: Synthese des Amidins **209**.[48]

6.2 Test der Amidine als Ligandenvorstufen in Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen

Anhand von NMR-Versuchen von allen erfolgreich synthetisierten Amidinen wurde zunächst festgestellt in welchem Verhältnis diese mit $Ti(NMe_2)_4$ Komplexe bilden (Tab. 6.4). Die Bildung eines 2:1 Komplexes konnte jeweils mit den *N*,*N´*-Diphenyl-substituierten Amidinen **205**, **207** und **208** beobachtet werden (Tab. 6.4, Nr. 3, 9 und 12), wohingegen die meisten DMP- und Dipp-substituierten Amidine einen 1:1 Komplex bildeten (Tab. 6.4, Nr. 1, 2, 4-7, 10 und 13-15). Die Ausnahmen waren hierbei die beiden sterisch sehr anspruchsvollen Amidine **218** und **219**, mit denen selbst bei erhöhter Temperatur und verlängerter Reaktionszeit keine Komplexbildung zu beobachten war (Tab. 6.4, Nr. 8 und 11). In den folgenden Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen wurden zur in situ Generierung der Komplexe die Amidine mit $Ti(NMe_2)_4$ unter den Reaktionsbedingungen aus Tabelle 6.4 vorgerührt. Zusätzlich wurde in jeder Reaktion der Mono(formamidinato)-Titankatalysator **V** mit getestet, da dieser bislang nicht in Hydroaminierungsreaktionen eingesetzt wurde und um die Ergebnisse in der Hydroaminoalkylierung besser vergleichen zu können.

Tabelle 6.4: NMR-Versuche zur Komplexbildung der Amidine.[a]

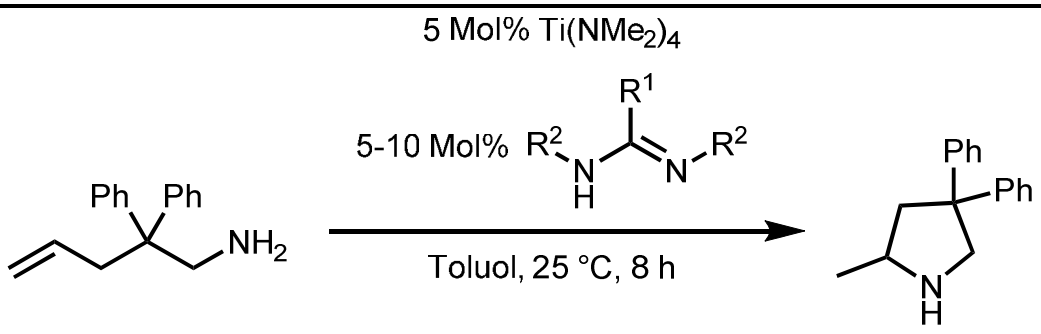


Nr.	Amidin	R^1	R^2	*T* [°C]	*t* [h]	Beobachteter Komplex
1	**210**	Me	DMP	25	24	1:1
2	**216**	Me	Dipp	25	24	1:1
3	**205**	Ph	Ph	25	48	2:1
4	**211**	Ph	DMP	25	24	1:1
5	**217**	Ph	Dipp	100	24	1:1
6	**206**	^{t}Bu	Ph	25	24	1:1
7	**212**	^{t}Bu	DMP	120	24	1:1
8	**218**	^{t}Bu	Dipp	120	48	-
9	**207**	Mesityl	Ph	100	24	2:1
10	**213**	Mesityl	DMP	120	48	1:1
11	**219**	Mesityl	Dipp	120	48	-
12	**208**	*p*-CF_3-C_6H_4	Ph	50	72	2:1
13	**214**	*p*-CF_3-C_6H_4	DMP	25	72	1:1
14	**220**	*p*-CF_3-C_6H_4	Dipp	25	72	1:1
15	**221**	*p*-NMe_2-C_6H_4	Dipp	25	72	1:1

[a] Reaktionsbedingungen: $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol), Ligandenvorstufe (0.1 mmol oder 0.2 mmol), C_6D_6 (1 mL), *T*, *t*.

Zunächst wurde die intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**) unter den Reaktionsbedingungen getestet, unter denen mit dem Mono(aminopyridinato)-Titankomplex **VI** eine Ausbeute von 99 % erreicht werden konnte (25 °C, 8 h, Tab. 3.6) (Tab. 6.5). Mit Ausnahme des aus $Ti(NMe_2)_4$ und Amidin **211** in situ hergestellten Katalysatorsystems, mit welchem das Produkt **46** in einer Ausbeute von 15 % erhalten werden konnte (Tab. 6.5, Nr. 5), wurde bei keiner anderen Reaktion die Bildung des Pyrrolidins **46** beobachtet (Tab. 6.5, Nr. 1-4 und 6-14).

Tabelle 6.5: Screening der aus $Ti(NMe_2)_4$ und Amidinen in situ generierten Katalysatorsysteme für die intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**).[a]



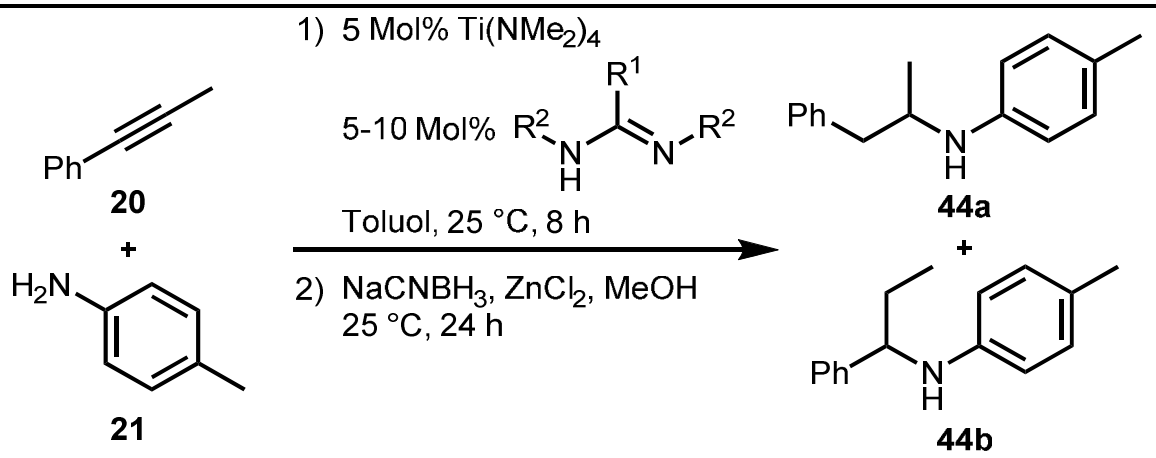
45 **46**

Nr.	Amidin (Mol%)	R^1	R^2	Ausbeute [%]
1	- (5)[b]	H	Dipp	0
2	**210** (5)	Me	DMP	0
3	**216** (5)	Me	Dipp	0
4	**205** (10)	Ph	Ph	0
5	**211** (5)	Ph	DMP	15
6	**217** (5)	Ph	Dipp	0
7	**206** (5)	^{t}Bu	Ph	0
8	**212** (5)	^{t}Bu	DMP	0
9	**218** (10)	Mesityl	Ph	0
10	**207** (5)	Mesityl	DMP	0
11	**213** (10)	*p*-CF_3-C_6H_4	Ph	0
12	**219** (5)	*p*-CF_3-C_6H_4	DMP	0
13	**208** (5)	*p*-CF_3-C_6H_4	Dipp	0
14	**214** (5)	*p*-NMe_2-C_6H_4	Dipp	0

[a] Reaktionsbedingungen: $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%), Ligandenvorstufe (0.1 mmol, 5 Mol% oder 0.2 mmol, 10 Mol%), 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**, 475 mg, 2.0 mmol), Toluol (1 mL), 25 °C, 8 h, isolierte Ausbeuten. [b] Mono(formamidinato)-Titankatalysator **V** (55 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%) wurde verwendet.

Anschließend wurden die Amidin-Ligandenvorstufen in der intermolekularen Hydroaminierung von 1-Phenylpropin (**20**) mit *p*-Toluidin (**21**) unter den Reaktionsbedingungen getestet, unter denen mit dem Mono(amidat)-Titankomplex **XI** eine Ausbeute von 91 % erreicht werden konnte (60 °C, 24 h, Tab. 4.3) (Tab. 6.6).

Tabelle 6.6: Screening der aus $Ti(NMe_2)_4$ und Amidinen in situ generierten Katalysatorsysteme für die intermolekulare Hydroaminierung von 1-Phenylpropin (**20**) mit *p*-Toluidin (**21**).[a]



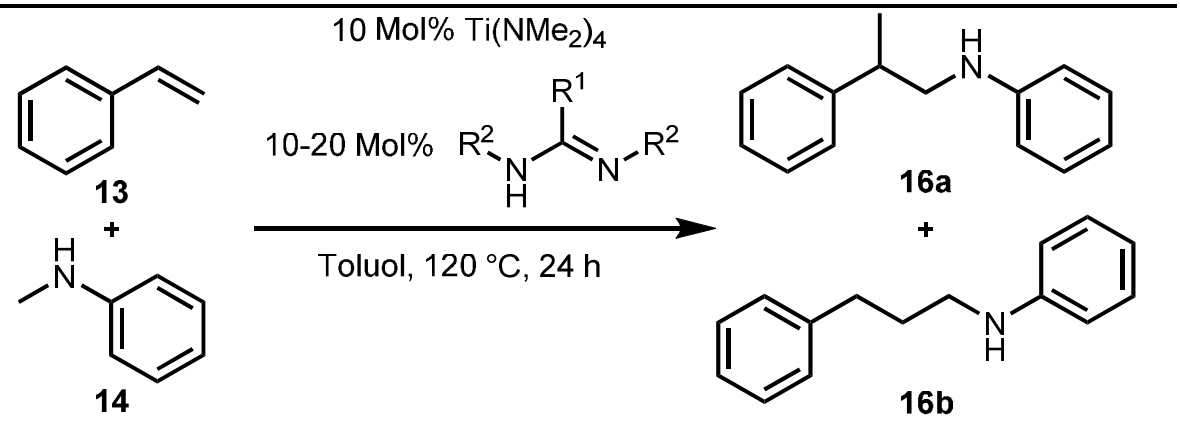
Nr.	Amidin (Mol%)	R^1	R^2	Ausbeute (**44a**+**44b**) [%]	Selektivität (**44a**/**44b**)[c]
1	- (5)[b]	H	Dipp	46 %	98:2
2	**210** (5)	Me	DMP	24 %	99:1
3	**216** (5)	Me	Dipp	85 %	98:2
4	**205** (10)	Ph	Ph	37 %	98:2
5	**211** (5)	Ph	DMP	37 %	98:2
6	**217** (5)	Ph	Dipp	76 %	95:5
7	**206** (5)	^{t}Bu	Ph	20 %	95:5
8	**212** (5)	^{t}Bu	DMP	77 %	94:6
9	**218** (10)	Mesityl	Ph	35 %	96:4
10	**207** (5)	Mesityl	DMP	67%	94:6
11	**213** (10)	*p*-CF_3-C_6H_4	Ph	31 %	96:4
12	**219** (5)	*p*-CF_3-C_6H_4	DMP	42 %	97:3
13	**208** (5)	*p*-CF_3-C_6H_4	Dipp	75 %	91:9
14	**214** (5)	*p*-NMe_2-C_6H_4	Dipp	71 %	96:4

[a] Reaktionsbedingungen: 1) $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%), Ligandenvorstufe (0.1 mmol, 5 Mol% oder 0.2 mmol, 10 Mol%), 1-Phenylpropin (**20**, 232 mg, 2.0 mmol), *p*-Toluidin (**21**, 235 mg, 2.2 mmol), Toluol (1 mL), 60 °C, 24 h; 2) $NaCNBH_3$ (251 mg, 4.0 mmol), $ZnCl_2$ (273 mg, 2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Mono(formamidinato)-Titankatalysator **V** (55 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%) wurde verwendet. [c] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Ganz allgemein konnte gezeigt werden, dass die in situ generierten Bis(amidinato)-Titankomplexe (Tab. 6.6, Nr. 4, 9 und 11) ebenso wie Mono(amidinato)-Titankomplexe, die sterisch weniger anspruchsvolle Liganden tragen (Tab. 6.6, Nr. 2, 5, 7, und 12), diese Reaktion mit Ausbeuten von 20-42 % deutlich schlechter katalysierten als Mono(amidinato)-Titankomplexe, welche sterisch anspruchsvollere Liganden besitzen (Tab. 6.6, Nr. 3, 6, 8, 10, 13 und 14). Mit letzteren konnten Ausbeuten von 67-85 % erreicht werden und die höchste Ausbeute wurde durch Verwendung des aus $Ti(NMe_2)_4$ und Acetamidin **216** in situ generierten Katalysatorsystems erhalten. Die Regioselektivität lag bei diesem Versuch bei 98:2 zugunsten des anti-Markovnikov-Produkts **44a**. Beim Vergleichsversuch mit Komplex **V** wurden die Produkte **44a** und **44b** mit der selben Regioselektivität erhalten, wobei die Produkte trotz des großen sterischen Anspruchs des Liganden nur in einer moderaten Ausbeute von 46 % isoliert werden konnten (Tab. 6.6, Nr. 1).

Bei der intermolekularen Hydroaminoalkylierung von Alkenen wurde zunächst die Reaktion von Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**) untersucht (Tab. 6.7). Mit dem Mono(formamidinato)-Titankatalysator **V** konnten in dieser Reaktion bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C nach 24 h die Produkte **16a** und **16b** in einem Verhältnis von 67:33 und einer Gesamtausbeute von 75 % erhalten werden. Bei identischen Reaktionsbedingungen wurde unter Verwendung der aus $Ti(NMe_2)_4$ und den Ligandenvorstufen **210**, **216**, **205**, **212** oder **213** in situ erzeugten Katalysatorsysteme keine Produktbildung in der GC-Analyse festgestellt (Tab. 6.7, Nr. 2-4, 8 und 11). Niedrige Ausbeuten im Bereich von 23-38 % wurden durch den Einsatz der aus $Ti(NMe_2)_4$ und den Ligandenvorstufen **211**, **217**, **206**, **219** oder **214** in situ generierten Katalysatorsysteme erhalten (Tab. 6.7, Nr. 5-7, 12 und 14). Lediglich mit den drei aus $Ti(NMe_2)_4$ und den Amidinen **218**, **207** und **208** in situ hergestellten Katalysatorsystemen konnten die Produkte **16a** und **16b** in moderaten Ausbeuten von 45-52 % generiert werden (Tab. 6.7, Nr. 9, 10 und 13). Die Regioselektivitäten lagen zwischen 45:55 zugunsten des linearen Produkts **16b** und 84:16 zugunsten des verzweigten Produkts **16a**. Insgesamt war hierbei jedoch weder bei der Ausbeute noch bei der Selektivität der Reaktion ein Trend zu erkennen, welcher auf die Struktur der eingesetzten Amidine zurückzuführen war. Die höchste Aktivität für diese Reaktion besaß der Mono(formamidinato)-Titankatalysator **V**.

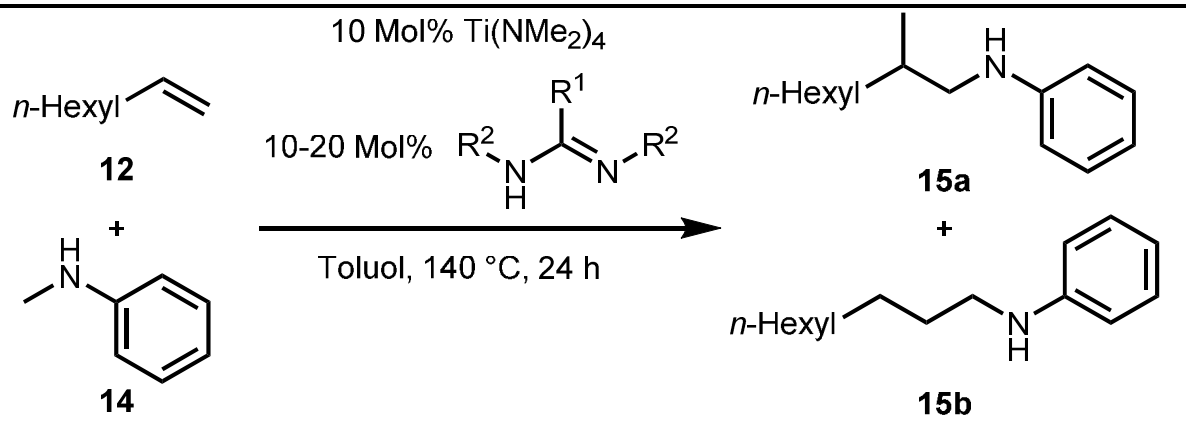
Tabelle 6.7: Screening der aus $Ti(NMe_2)_4$ und Amidinen in situ generierten Katalysatorsysteme für die Hydroaminoalkylierung von Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**).[a]



Nr.	Amidin (Mol%)	R^1	R^2	Ausbeute (**16a**+**16b**) [%]	Selektivität (**16a**/**16b**)[b]
1	- (10)[b]	H	Dipp	75 %	67:33
2	**210** (10)	Me	DMP	0 %	-
3	**216** (10)	Me	Dipp	0 %	-
4	**205** (20)	Ph	Ph	0 %	-
5	**211** (10)	Ph	DMP	28 %	65:35
6	**217** (10)	Ph	Dipp	26 %	83:17
7	**206** (10)	^{t}Bu	Ph	26 %	45:55
8	**212** (10)	^{t}Bu	DMP	0 %	-
9	**218** (20)	Mesityl	Ph	50 %	45:55
10	**207** (10)	Mesityl	DMP	45 %	81:19
11	**213** (20)	*p*-CF_3-C_6H_4	Ph	0 %	-
12	**219** (10)	*p*-CF_3-C_6H_4	DMP	38 %	66:34
13	**208** (10)	*p*-CF_3-C_6H_4	Dipp	52 %	47:53
14	**214** (10)	*p*-NMe_2-C_6H_4	Dipp	23 %	84:16

[a] Reaktionsbedingungen: $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 10 Mol%), Ligandenvorstufe (0.1 mmol, 10 Mol% oder 0.2 mmol, 20 Mol%), Styrol (**13**, 156 mg, 1.5 mmol), *N*-Methylanilin (**14**, 107 mg, 1.0 mmol), Toluol (1 mL), 120 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Mono(formamidinato)-Titankatalysator **V** (55 mg, 0.1 mmol, 10 Mol%) wurde verwendet. [c] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Tabelle 6.8: Screening der aus $Ti(NMe_2)_4$ und Amidinen in situ generierten Katalysatorsysteme für die Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (**12**) mit *N*-Methylanilin (**14**).[a]



Nr.	Amidin (Mol%)	R^1	R^2	Ausbeute (**15a**+**15b**) [%]	Selektivität (**15a**/**15b**)[b]
1	- (10)[b]	H	Dipp	95 %	99:1
2	**210** (10)	Me	DMP	87 %	97:3
3	**216** (10)	Me	Dipp	87 %	97:3
4	**205** (20)	Ph	Ph	77 %	99:1
5	**211** (10)	Ph	DMP	82 %	99:1
6	**217** (10)	Ph	Dipp	57 %	98:2
7	**206** (10)	^{t}Bu	Ph	0 %	-
8	**212** (10)	^{t}Bu	DMP	0 %	-
9	**218** (20)	Mesityl	Ph	65 %	98:2
10	**207** (10)	Mesityl	DMP	91 %	99:1
11	**213** (20)	*p*-CF_3-C_6H_4	Ph	84 %	97:3
12	**219** (10)	*p*-CF_3-C_6H_4	DMP	84 %	99:1
13	**208** (10)	*p*-CF_3-C_6H_4	Dipp	45 %	99:1
14	**214** (10)	*p*-NMe_2-C_6H_4	Dipp	47 %	99:1

[a] Reaktionsbedingungen: $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 10 Mol%), Ligandenvorstufe (0.1 mmol, 10 Mol% oder 0.2 mmol, 20 Mol%), 1-Octen (**12**, 156 mg, 1.5 mmol), *N*-Methylanilin (**14**, 107 mg, 1.0 mmol), Toluol (1 mL), 120 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Mono(formamidinato)-Titankatalysator **V** (55 mg, 0.1 mmol, 10 Mol%) wurde verwendet. [c] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Dann wurde ebenfalls die Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (**12**) mit *N*-Methylanilin (**14**) untersucht (Tab. 6.8). Bei dieser Reaktion sollte primär darauf geachtet werden, ob sich vermehrt das lineare Produkt **15b** bildet. Um zu

verhindern, dass eins der getesteten Katalysatorsysteme aufgrund einer zu niedrig gewählten Reaktionstemperatur kein Prudukt liefert, wurde die Umsetzung von 1-Octen (**12**) bei 140 °C durchgeführt. Mit Katalysator **V** wurde bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C nach 24 h ausschließlich das Produkt **15a** in einer Ausbeute von 95 % erhalten (Tab. 6.8, Nr. 1). Bei Verwendung der aus $Ti(NMe_2)_4$ und den Pivalamidinen **206** oder **212** in situ erzeugten Katalysatorsysteme konnte keine Produktbildung beobachtet werden (Tab. 6.8, Nr. 7 und 8). In allen anderen Reaktionen wurden Produkte isoliert, wobei in allen Fällen das verzweigte Isomer **15a** als eindeutiges Hauptprodukt gebildet wurde. Die elektronenschiebende NMe_2-Gruppe von **214** ebenso wie die elektronenziehende CF_3-Gruppe von **208** schienen in Kombination mit den sterisch anspruchsvollen Dipp-Resten einen negativen Effekt auf die Reaktion zu haben und beim Einsatz der entsprechenden aus $Ti(NMe_2)_4$ und den Amidinen **214** oder **208** in situ hergestellten Katalysatorsysteme wurde das Produkt **15a** nur in Ausbeuten von 47 % bzw. 45 % generiert (Tab. 6.8, Nr. 13 und 14). Wohingegen bei der Verwendung der aus $Ti(NMe_2)_4$ und den beiden ebenfalls CF_3-substituierten Amidine **213** oder **219**, welche jedoch kleinere Ph- und DMP-Reste besitzen, in situ generierten Katalysatorsysteme gute Ausbeute von jeweils 84 % erreicht werden konnten (Tab. 6.8, Nr. 11 und 12). Ähnlich gute Ausbeuten im Bereich von 77-91 % konnten durch den Einsatz der aus $Ti(NMe_2)_4$ und **210**, **216**, **205**, **211** oder **207** in situ erzeugten Katalysatorsysteme erhalten werden (Tab. 6.8, Nr. 2-5 und 10).

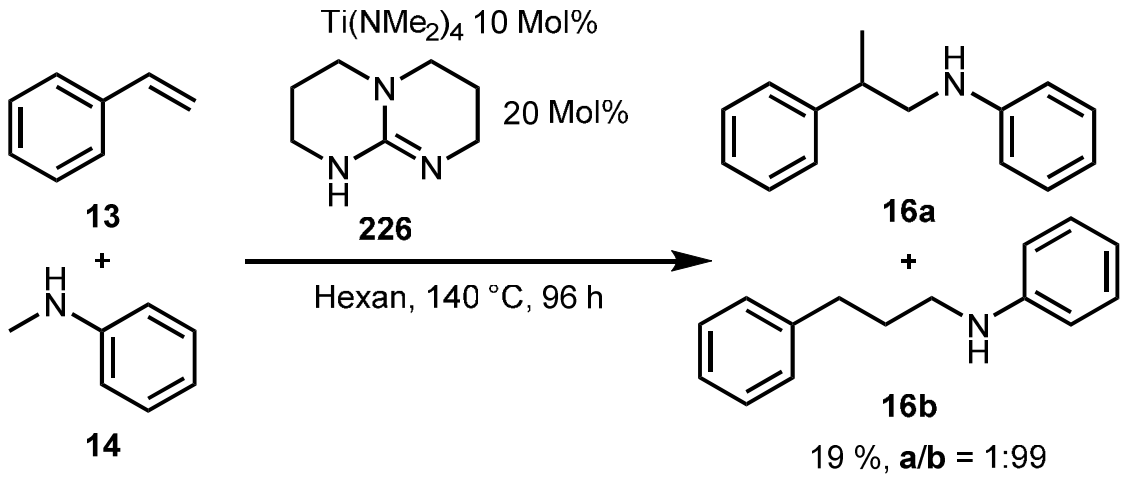
Allgemein lassen sich Amidine als Ligandenvorstufen für Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen einsetzen. Es gibt jedoch für jede hier getestete Reaktion bereits Katalysatoren, die entweder durch eine höhere Aktivität oder Selektivität überzeugen.

7 Guanidine als Ligandenvorstufen

Die an den Amidinen vorgenommenen strukturellen Veränderungen konnten bislang nicht zum gewünschten Ergebnis, einer höheren Regioselektivität in der Hydroaminoalkylierung, führen. Durch den Austausch des Kohlenstoff-Substituenten R^2 am zentralen Kohlenstoffatom der Amidine durch einen weiteren Stickstoff-Substituenten $N(R^2)_2$ gelangt man zu den Guanidinen, welche den Amidinen strukturell sehr ähnlichen sind (Abb. 7.1).

Abbildung 7.1: Strukturelle Ähnlichkeit der Amidine und Guanidine.

Dieses Strukturmotiv wurde im Arbeitskreis Doye erstmals von Jaika Dörfler in Form des bicyclischen Guanidins **226** als Ligandenvorstufe für die Hydroaminoalkylierung von Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**) verwendet.[19]



Schema 7.1: Durch das aus $Ti(NMe_2)_4$ und **226** in situ erzeugte Katalysatorsystem katalysierte intermolekulare Hydroaminoalkylierung von Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**).[19]

Hierbei konnte zwar von dem aus $Ti(NMe_2)_4$ und **226** in situ erzeugten Katalysatorsystem keine so hohe Aktivität, wie sie beim Mono(formamidinato)-

Titankatalysator **V** zu beobachten war, festgestellt werden, dafür wurde jedoch hoch regioselektiv das lineare Hydroaminoalkylierungsprodukt **16b** gebildet (Schema 7.1). Auf der Basis dieser Beobachtung sollten weitere Guanidine synthetisiert werden und auf ihre Eigenschaften bezüglich Aktivität und Selektivität als Ligandenvorstufen in der titankatalysierten Hydroaminoalkylierung untersucht werden. Hierbei ist zu erwähnen, dass in diesen Studien lediglich Guanidine mit Alkylresten für R^1 verwendet wurden. Guanidine, welche in dieser Position (R^1) einen aromatischen Rest tragen, wurden von Michael Warsitz im Zuge seines Forschungspraktikums im Arbeitskreis Doye synthetisiert und verwendet.[51]

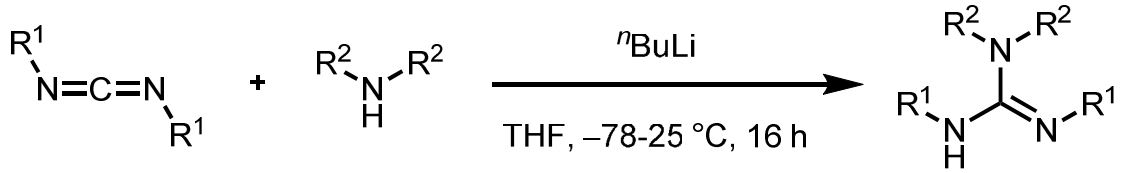
7.1 Synthese der Guanidine

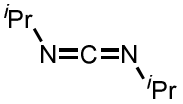
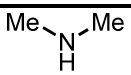
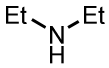
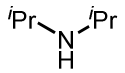
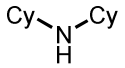
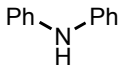
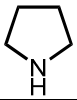
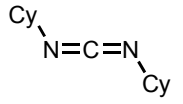
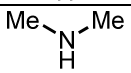
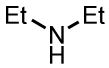
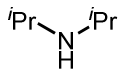
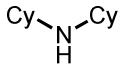
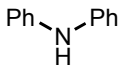
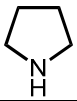
Guanidine sind leicht durch die Addition eines Lithiumamids an ein Carbodiimid mit anschließender wässriger Aufarbeitung zugänglich. Zur Untersuchung des Einflusses des sterischen Anspruchs auf die Eignung der Guanidine als Ligandenvorstufen wurden Dicyclohexylcarbodiimid und Di-*iso*-propylcarbodiimid mit unterschiedlichen sekundären, symmetrisch substituierten Aminen kombiniert (Tab. 7.1).[52]

Mit dieser Methode konnte das Di-*iso*-propylcarbodiimid mit Dimethylamin, Diethylamin, Di-*iso*-propylamin und Diphenylamin zu den entsprechenden Guanidinen **227**-**229** und **231** in Ausbeuten von 37-70 % umgesetzt werden (Tab. 7.1, Nr. 1-3 und 5). Die Reaktionen mit Dicyclohexylamin und Pyrrolidin blieben hingegen ohne Erfolg (Tab. 7.1, Nr. 4 und 6). Das Dicyclohexylcarbodiimid reagierte neben diesen beiden Aminen ebenfalls nicht mit Di-*iso*-propylamin (Tab. 7.1, Nr. 9, 10 und 12) und es konnten nur die drei Guanidine **233**, **234** und **237** in guten Ausbeuten von 63-75 % isoliert werden (Tab. 7.1, Nr. 7, 8 und 11).

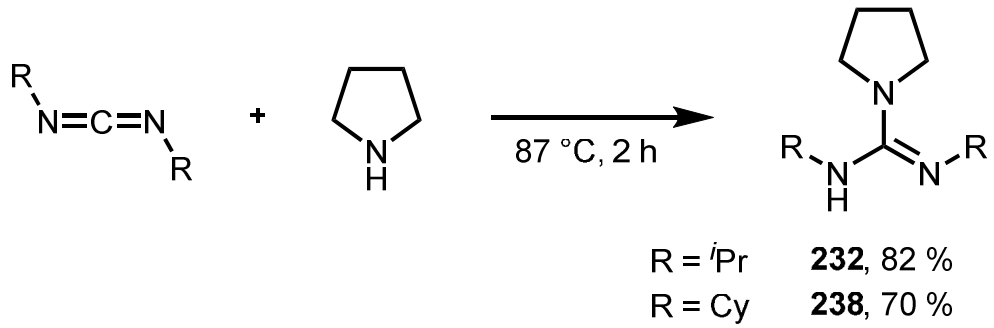
Eine weitere Vorschrift von Thomas et al. beschreibt die Synthese des Guanidins **238** durch das Erhitzen der beiden Edukte Dicyclohexylcarbodiimid und Pyrrolidin unter Rückfluss.[53] Die beiden Guanidine **232** und **238** konnten unter diesen Bedingungen in guten Ausbeuten von 82 % und 70 % synthetisiert werden (Schema 7.2).

Tabelle 7.1: Synthese von Guanidinen aus Carbodiimiden.[52]



Nr.	Carbodiimid	Amin	Ausbeute [%]
1			37 (**227**)
2			50 (**228**)
3			70 (**229**)
4			0 (**230**)
5			42 (**231**)
6			0 (**232**)
7			64 (**233**)
8			63 (**234**)
9			0 (**235**)
10			0 (**236**)
11			75 (**237**)
12			0 (**238**)

Reaktionsbedingungen: Amin (20.0 mmol), ^{n}BuLi (8.0 mL, 20.0 mol, 2.5 M in Hexan), Carbodiimid (20.0 mmol), THF (50 mL), –78-25 °C, 16 h.



R = ^{i}Pr **232**, 82 %
R = Cy **238**, 70 %

Schema 7.2: Synthese der Guanidine **232** und **238**.[53]

7.2 Test der Guanidine als Ligandenvorstufen in Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen

Anhand von NMR-Studien sollte festgestellt werden, in welchem Verhältnis die Guanidine mit $Ti(NMe_2)_4$ Komplexe bilden. Hierfür wurde zunächst ein Äquivalent des Guanidins **227**, welches den geringsten sterischen Anspruch besitzt, mit einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$ für 24 h bei 25 °C in C_6D_6 gerührt. Die anschließende NMR-Analyse lieferte das in Abbildung 7.2 gezeigte NMR-Spektrum. In diesem kann das Dublett bei 1.09 ppm (12 H) und das Signal bei 3.53 ppm (2 H) den *iso*-Propyl-Gruppen des Liganden zugeordnet werden. Zudem kann das Singulett bei 2.42 ppm (6 H) der Dimethylamino-Gruppe des Liganden und das Singulett bei 3.34 ppm (18 H) drei am Titanzentrum verbliebenen Dimethylamido-Gruppen zugeordnet werden. Somit konnte davon ausgegangen werden, dass sich der in Abbildung 7.2 gezeigte 1:1 Komplex gebildet hatte.

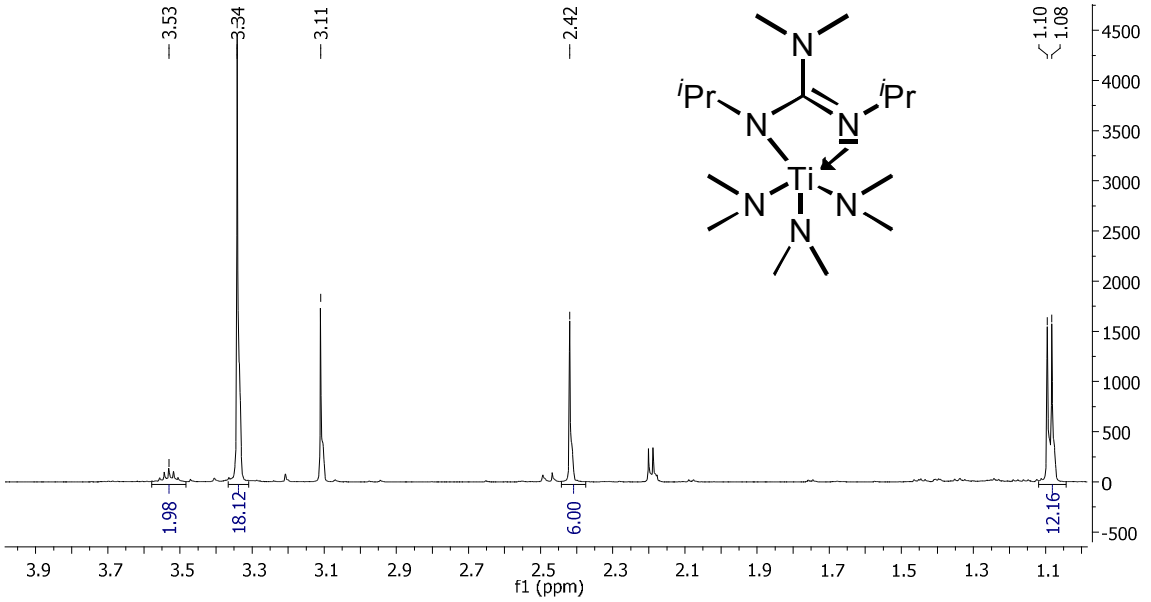


Abbildung 7.2: ^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6) des NMR-Versuchs mit einem Äquivalent **227** und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$.

In einem zweiten NMR-Versuch wurde ein Äquivalent des Guanidins **229**, welches den wohl höchsten sterischen Anspruch unter den hier synthetisierten Guanidinen besitzt, mit einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$ für 24 h bei 25 °C in C_6D_6 gerührt. Die anschließende NMR-Analyse lieferte das in Abbildung 7.3 gezeigte NMR-Spektrum. In diesem können die beiden überlagerten Dubletts bei 1.14 ppm (24 H) und die beiden Signale bei 3.37 ppm und 3.74 ppm (jeweils 2 H) den *iso*-Propyl-Gruppen des Liganden zugeordnet werden. Zudem kann das Singulett bei 3.32 ppm (18 H) drei am Titanzentrum verbliebenen Dimethylamido-Gruppen zugeordnet werden. Somit konnte auch in diesem Fall davon ausgegangen werden, dass sich der in Abbildung 7.3 gezeigte 1:1 Komplex gebildet hatte.

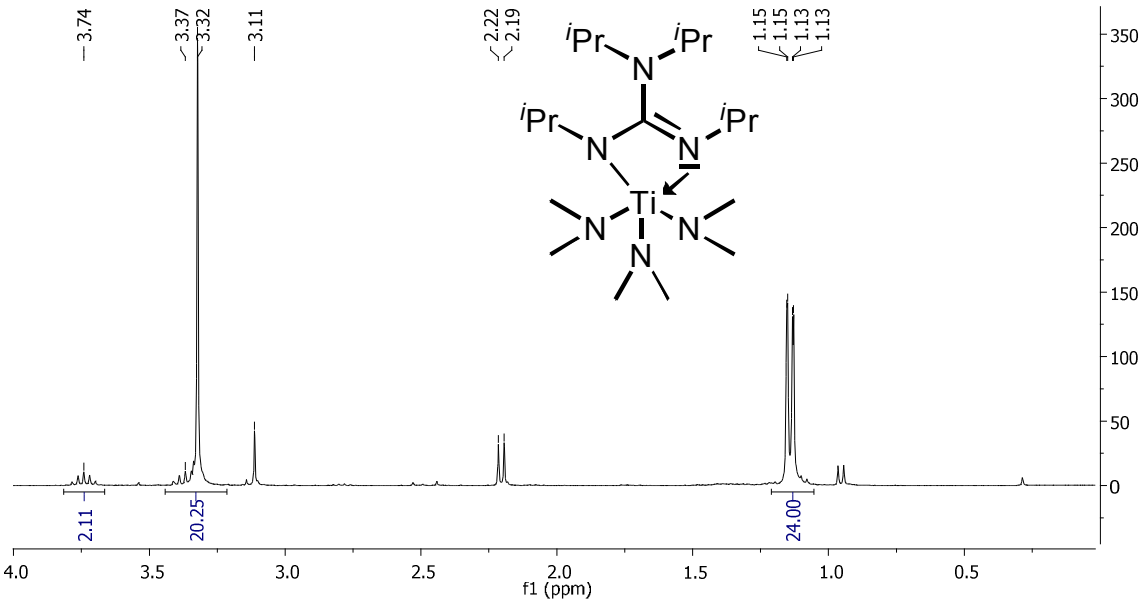


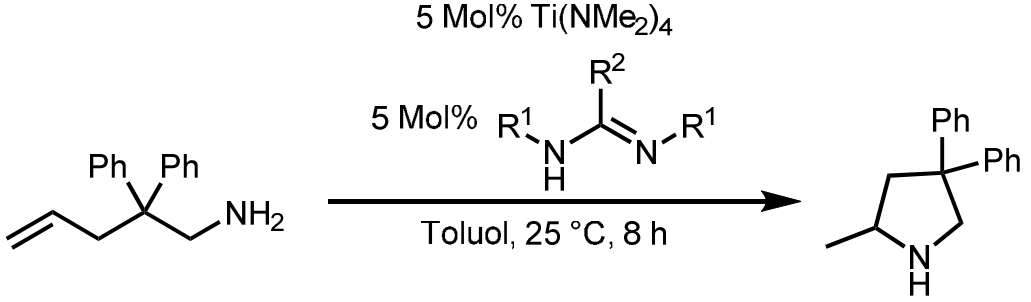
Abbildung 7.3: ^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6) des NMR-Versuchs mit einem Äquivalent **229** und einem Äquivalent $Ti(NMe_2)_4$.

Daraufhin wurden für die im Folgenden durchgeführten Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen jeweils das Guanidin mit $Ti(NMe_2)_4$ in einem Verhältnis von 1:1 bei 25 °C über Nacht vorgerührt.

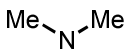
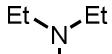
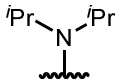
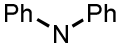
Zunächst wurde die intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**) unter den Reaktionsbedingungen getestet, unter denen mit dem Mono(aminopyridinato)-Titankatalysator **VI** eine Ausbeute von 99 % erreicht

werden konnte (25 °C, 8 h, Tab. 3.6) (Tab. 7.2). Bei keinem der in diesen Studien getesteten aus $Ti(NMe_2)_4$ und einem Guanidin in situ hergestellten Katalysatorsysteme konnte unter dieses Reaktionsbedingungen die Bildung des Produkts **46** beobachtet werden (Tab. 7.2, Nr. 1-10).

Tabelle 7.2: Screening der aus $Ti(NMe_2)_4$ und Guanidinen in situ generierten Katalysatorsysteme für die intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**).[a]



45 **46**

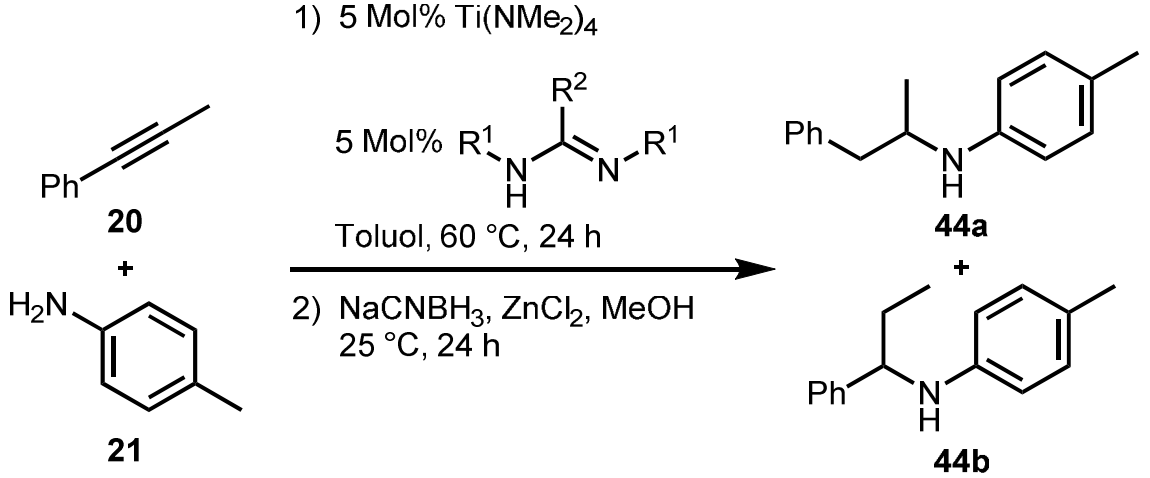
Nr.	Guanidin	R^1	R^2	Ausbeute [%]
1	**227**	^{i}Pr		0
2	**233**	Cy		0
3	**228**	^{i}Pr		0
4	**234**	Cy		0
5	**229**	^{i}Pr		0
6	**231**	^{i}Pr		0
7	**237**	Cy		0
8	**232**	^{i}Pr		0
9	**238**	Cy		0

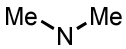
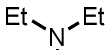
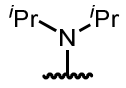
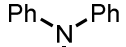
[a] Reaktionsbedingungen: $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%), Ligandenvorstufe (0.1 mmol, 5 Mol%), 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**45**, 475 mg, 2.0 mmol), Toluol (1 mL), 25 °C, 8 h, isolierte Ausbeuten.

Anschließend wurde die Hydroaminierung von 1-Phenylpropin (**20**) mit *p*-Toluidin (**21**) unter den Reaktionsbedingungen untersucht, unter denen mit dem Mono(amidat)-Titankatalystor **XI** eine Ausbeute von 91 % erreicht werden konnte (60 °C, 24 h, Tab. 4.3) (Tab. 7.3). Bei diesen Versuchen konnte eine klare

Tendenz der Eignung der Guanidine als Ligandenvorstufen für diese Reaktion erkannt werden. Mit den aus $Ti(NMe_2)_4$ und den sterisch eher wenig anspruchsvollen Guanidinen **227**, **233**, **231** oder **237** in situ generierten Katalysatorsystemen konnten die Produkte **44a** und **44b** mit den geringsten Ausbeuten von 22-29 % erhalten werden (Tab. 7.3, Nr. 1, 2, 6 und 7).

Tabelle 7.3: Screening der aus $Ti(NMe_2)_4$ und Guanidinen in situ generierten Katalysatorsysteme für die intermolekulare Hydroaminierung von 1-Phenylpropin (**20**) mit *p*-Toluidin (**21**).[a]

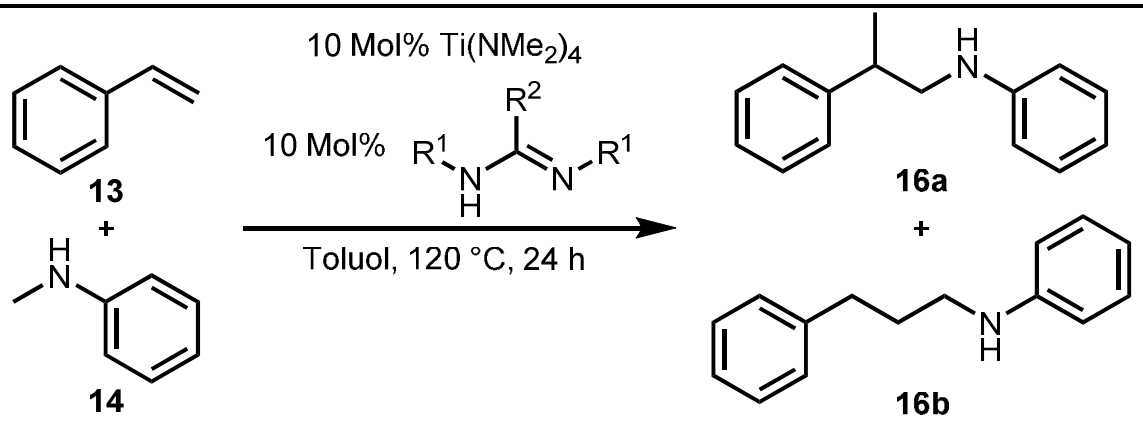


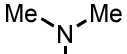
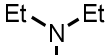
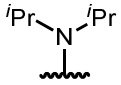
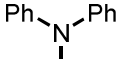
Nr.	Guanidin	R^1	R^2	Ausbeute (**44a**+**44b**) [%]	Selektivität (**44a**/**44b**)[b]
1	**227**	^{i}Pr		27	96:4
2	**233**	Cy		22	99:1
3	**228**	^{i}Pr		49	94:6
4	**234**	Cy		36	94:6
5	**229**	^{i}Pr		65	96:4
6	**231**	^{i}Pr		27	97:3
7	**237**	Cy		29	97:3
8	**232**	^{i}Pr		32	96:4
9	**238**	Cy		29	96:4

[a] Reaktionsbedingungen: 1) $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%), Ligandenvorstufe (0.1 mmol, 5 Mol%), 1-Phenylpropin (**20**, 232 mg, 2.0 mmol), *p*-Toluidin (**21**, 235 mg, 2.2 mmol), Toluol (1 mL), 60 °C, 24 h; 2) $NaCNBH_3$ (251 mg, 4.0 mmol), $ZnCl_2$ (273 mg, 2.0 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Durch den Einsatz der aus $Ti(NMe_2)_4$ und den sterisch etwas anspruchsvolleren Guanidine **228**, **234**, **232** oder **238** in situ hergestellten Katalysatorsysteme konnten leicht erhöhte Ausbeuten im Bereich von 29-49 % isoliert werden (Tab. 7.3, Nr. 3, 4, 8 und 9). Mit Hilfe des aus $Ti(NMe_2)_4$ und dem sterisch anspruchsvollsten Guanidin **229** in situ erzeugten Katalysatorsystems konnten **44a** und **44b** mit einer Ausbeute von insgesamt 65 % in einem Verhältnis von 96:4 zugunsten des anti-Markovnikov-Produkts **44a** synthetisiert werden (Tab. 7.3, Nr. 5). Die Selektivitäten der anderen Reaktionen lagen alle ebenfalls in diesem Bereich.

Tabelle 7.4: Screening der aus $Ti(NMe_2)_4$ und Guanidinen in situ generierten Katalysatorsysteme für die Hydroaminoalkylierung von Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**).[a]



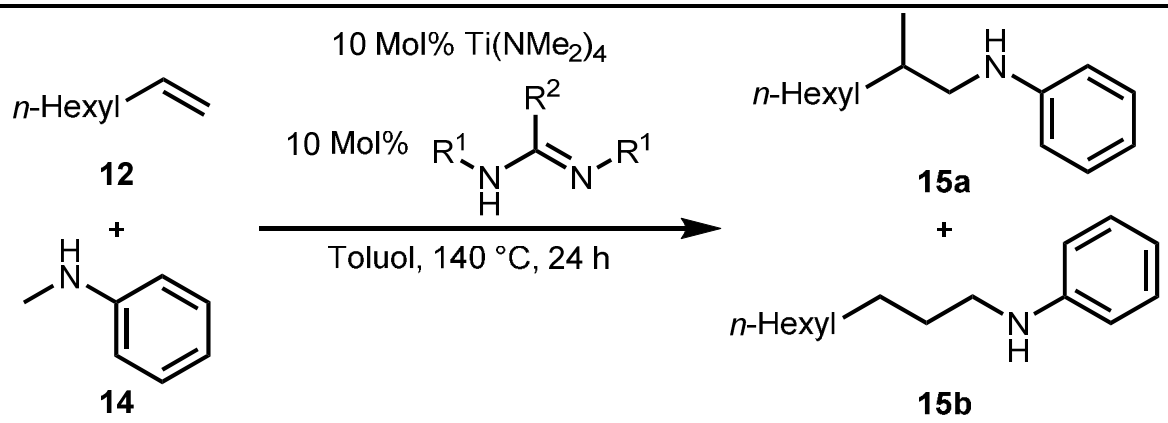
Nr.	Guanidin	R^1	R^2	Ausbeute (**16a**+**16b**) [%]	Selektivität (**16a**/**16b**)[b]
1	**227**	^{i}Pr		< 5	-
2	**233**	Cy		< 5	-
3	**228**	^{i}Pr		15	66:33
4	**234**	Cy		< 5	-
5	**229**	^{i}Pr		20	93:7
6	**231**	^{i}Pr		< 5	-
7	**237**	Cy		< 5	-
8	**232**	^{i}Pr		< 5	-
9	**238**	Cy		< 5	-

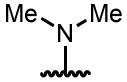
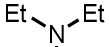
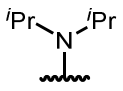
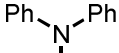
[a] Reaktionsbedingungen: $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 10 Mol%), Ligandenvorstufe (0.1 mmol, 10 Mol%),

Styrol (**13**, 156 mg, 1.5 mmol), *N*-Methylanilin (**14**, 107 mg, 1.0 mmol), Toluol (1 mL), 120 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Bei der Hydroaminoalkylierung wurde zunächst die Reaktion von Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**) unter den Reaktionsbedingungen untersucht, unter denen schon das Screening der Amidine durchgeführt wurde (120 °C, 24 h, Tab. 6.7) (Tab. 7.4). Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte nur durch die Verwendung der aus $Ti(NMe_2)_4$ und den Guanidinen **228** oder **229** in situ hergestellten Katalysatorsysteme die Bildung der Produkte **16a** und **16b** beobachtet werden. Die Ausbeuten betrugen hierbei 15 % bzw. 20 % und die Regioselektivitäten lagen bei 66:33 bzw. 93:7 zugunsten des verzweigten Produkts **16a** (Tab. 7.4, Nr. 3 und 5).

Tabelle 7.5: Screening der aus $Ti(NMe_2)_4$ und Guanidinen in situ generierten Katalysatorsysteme für die Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (**12**) mit *N*-Methylanilin (**14**).[a]



Nr.	Guanidin	R^1	R^2	Ausbeute (**15a**+**15b**) [%]	Selektivität (**15a**/**15b**)[b]
1	**227**	^{i}Pr		< 5 % (GC)	-
2	**233**	Cy		< 5 % (GC)	-
3	**228**	^{i}Pr		< 5 % (GC)	-
4	**234**	Cy		< 5 % (GC)	-
5	**229**	^{i}Pr		< 5 % (GC)	-
6	**231**	^{i}Pr		< 5 % (GC)	-
7	**237**	Cy		< 5 % (GC)	-
8	**232**	^{i}Pr		< 5 % (GC)	-

9	**238**	Cy	< 5 % (GC)	-

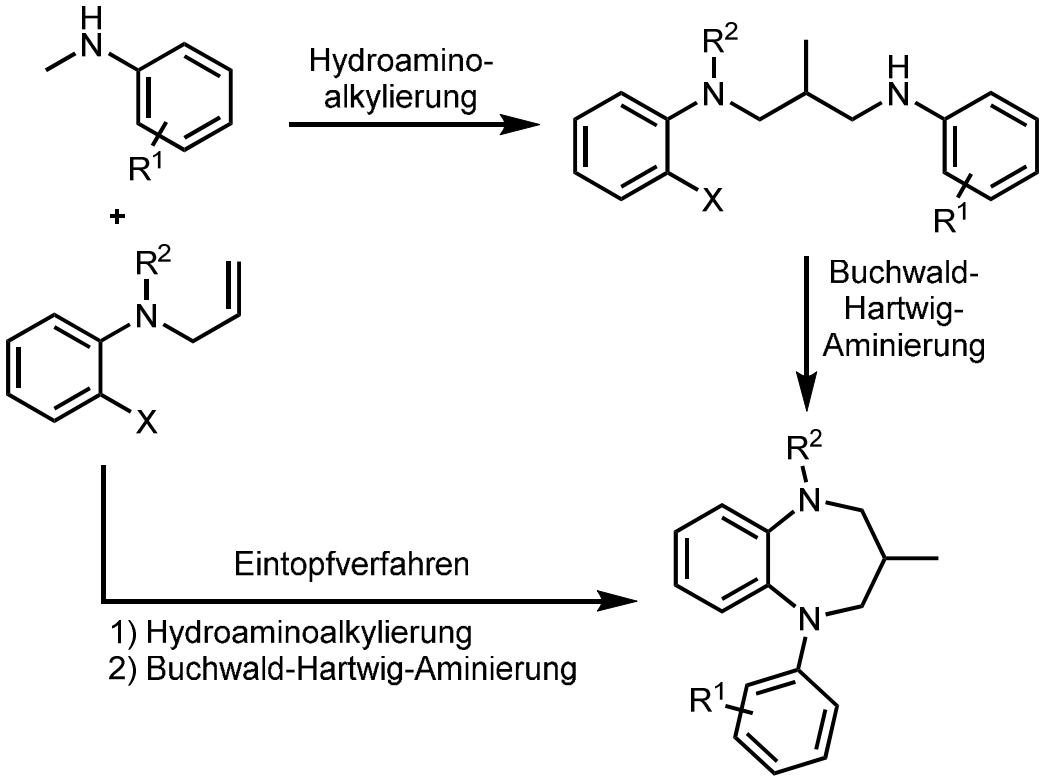
[a] Reaktionsbedingungen: $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 10 Mol%), Ligandenvorstufe (0.1 mmol, 10 Mol%), 1-Octen (**12**, 168 mg, 1.5 mmol), *N*-Methylanilin (**14**, 107 mg, 1.0 mmol), Toluol (1 mL), 140 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Dann wurde ebenfalls die Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (**12**) mit *N*-Methylanilin (**14**) unter den Reaktionsbedingungen untersucht, unter denen schon das Screening der Amidine durchgeführt wurde (140 °C, 24 h, Tab. 6.8) (Tab. 7.5). Bei diesen Versuchen konnte mit keinem der aus $Ti(NMe_2)_4$ und den Guanidinen in situ generierten Katalysatorsysteme die Bildung der Produkte **15a** und **15b** beobachtet werden. Verwunderlich war hierbei, dass es mit den aus $Ti(NMe_2)_4$ und den Guanidinen **228** oder **229** in situ generierten Katalysatorsystemen bei der Reaktion mit Styrol (**13**) zur Bildung der Produkte **16a** und **16b** kam (Siehe Tab. 7.4, Nr. 3 und 5) und in diesem Fall mit dem sonst in der Hydroaminoalkylierung leichter umsetzbaren 1-Octen (**12**) keine Reaktion stattgefunden hatte.

Zusammenfassend konnte mit den hier getesteten aus $Ti(NMe_2)_4$ und den Guanidinen in situ erzeugten Katalysatorsystemen in der Hydroaminoalkylierung nicht die hervorragende Regioselektivität, welche von Jaika Dörfler durch den Einsatz des aus $Ti(NMe_2)_4$ und dem bicyclischen Guanidin **226** in situ generierten Katalysatorsystems beobachtet wurde,[19] erhalten werden. Ebenso wenig eigneten sich diese Katalysatorsysteme für die intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen. Lediglich in der intermolekularen Hydroaminierung von 1-Phenylpropin (**20**) mit *p*-Toluidin (**21**) konnte mit dem aus $Ti(NMe_2)_4$ und Guanidin **229** in situ generierten Katalysatorsystem eine relativ gute Ausbeute von 61 % erhalten werden.

8 Eintopfverfahren zur Synthese von 1,5-Benzodiazepinen

Zur Erweiterung des Substratspektrums für die Hydroaminoalkylierung hat sich Christian Brahms während seiner Doktorarbeit mit dem Einsatz von Alkenen, die ein Heteroatom in der Nähe der Doppelbindung enthalten, beschäftigt. Im Zuge seiner Studien stellten sich Allylaniline als vielversprechende Substrate heraus. Diese ließen sich in Gegenwart des Mono(formamidinato)-Titankatalysators **V** mit *N*-Methylanilinen hoch regioselektiv zu den verzweigten Hydroaminoalkylierungsprodukten umsetzen (Schema 8.1, oben).[54]



Schema 8.1: Hydroaminoalkylierung von *N*-Allylanilinen mit *N*-Methylanilinen und die Kombination mit der Buchwald-Hartwig-Aminierung zu einem Eintopfverfahren zur Synthese von 1,5-Benzodiazepinen.[54]

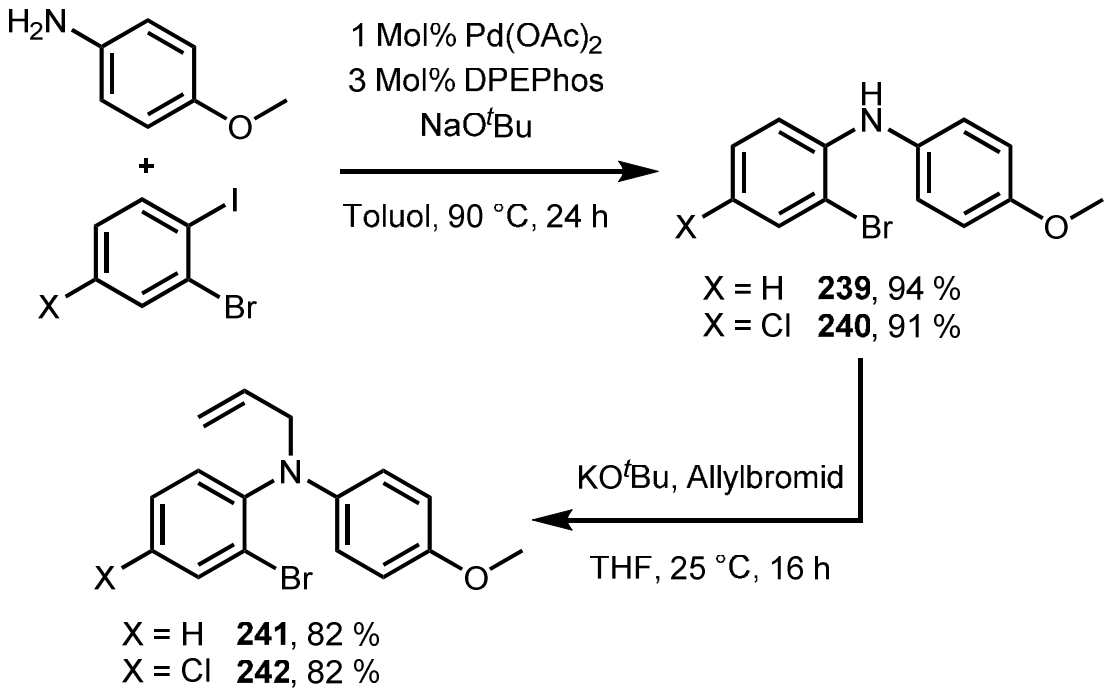
Durch die zusätzliche Einführung eines *ortho*-Brom-Substituenten im Allylanilin wurden 1,3-Diamine generiert, mit denen eine intramolekulare Buchwald-Hartwig-Aminierung durchgeführt werden konnte, was wiederum zu den pharmakologisch relevanten 1,5-Benzodiazepinen führte. Wie schon in früheren Studien gezeigt werden konnte, ist die Buchwald-Hartwig-Aminierung mit den für die Hydroaminierung oder Hydroaminoalkylierung benötigten Reagenzien kompatibel.

Dies konnte damals wie auch in diesem Fall ausgenutzt werden, um die beiden Reaktionen zu einem eleganten Eintopfverfahren zu kombinieren (Schema 8.1, unten).[12k,55]

Im Laufe seiner Studien stellte Christian Brahms fest, dass die durchweg guten Ergebnisse bei den Synthesen der 1,5-Benzodiazepine in Wiederholungsansätzen nicht reproduzierbar waren und die Ausbeuten drastischen Schwankungen unterlagen. Marco Weers führte daraufhin im Zuge seines Forschungspraktikums eine Fehleranalyse durch und fand heraus, dass sich die *N*-Allylaniline bei Raumtemperatur relativ schnell zersetzen, was letztendlich zu den starken Einbußen in den Ausbeuten geführt haben muss.

Um publizierbare Ergebnisse zu erhalten, sollten alle relevanten Reaktionen wiederholt werden. Ein Teil der zu reproduzierenden Reaktionen wurde im Zuge dieser Doktorarbeit durchgeführt. Des Weiteren waren Marco Weers und Vanessa Lührs an der Erhebung der Ergebnisse beteiligt.[56,57]

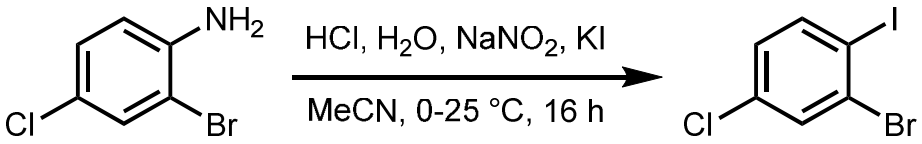
8.1 Synthese der Allylamine



Schema 8.2: Synthese der PMP-geschützten *N*-Allylaniline **241** und **242**.

Die beiden PMP-geschützten *N*-Allylaniline **241** und **242** wurden in zwei Stufen aus den entsprechenden Phenyliodiden hergestellt (Schema 8.2).[58] Der erste Schritt bestand aus einer Buchwald-Hartwig-Aminierung und lieferte die PMP-geschützten Aniline **239** und **240** in sehr guten Ausbeuten von 94 % und 91 %. Im zweiten Schritt wurden die Aniline zur Erhöhung der Nucloephilie durch Kalium-*tert*-butanolat deprotoniert und anschließend mit Allylbromid zu den entsprechenden PMP-geschützten *N*-Allylanilinen **241** und **242** in Ausbeuten von jeweils 82 % umgesetzt.

Aufgrund des hohen Preisunterschieds zwischen 4-Chlor-2-bromanilin und 4-Chlor-2-brom-1-iodbenzol **243** wurde letzteres aus ersterem durch eine Sandmeyer-Reaktion in einer Ausbeute von 72 % hergestellt (Schema 8.3).[59]



243, 72 %

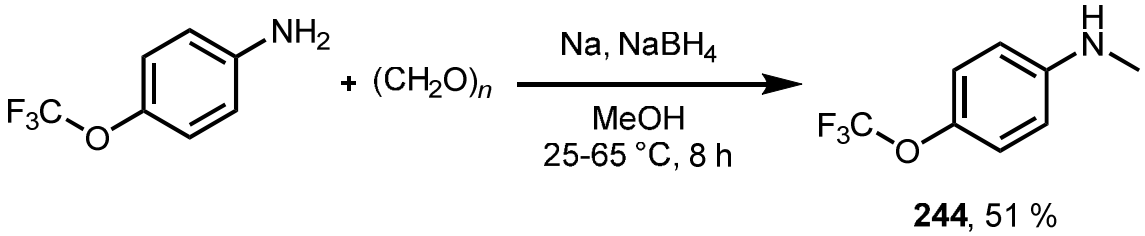
Schema 8.3: Sandmeyer-Reaktion zur Synthese von 4-Chlor-2-brom-1-iodbenzol **243**.

8.2 Synthese der *N*-Methylaniline

Wie bereits erwähnt wurde, handelt es sich bei 1,5-Benzodiazepinen um eine Verbindungsklasse, die aufgrund ihrer biologischen Aktivität in der Pharmaindustrie von Interesse ist. Aus diesem Grund sollten neben den bislang im Arbeitskreis Doye eingesetzten *N*-Methylanilinen ebenfalls solche eingesetzt werden, die pharmakologisch relevante funktionelle Gruppen tragen. Hierzu zählen unter anderem die OCF_3- und die SCF_3-Gruppe.[60]

Die *N*-Methylaniline wurden bislang über eine dreistufige Synthese, die aus einer Boc-Schützung der entsprechenden Aniline mit anschließender Methylierung und Entschützung bestand, hergestellt. Aufgrund des großen Zeitaufwands und den teilweise schlechten Gesamtausbeuten über alle drei Stufen wurde als Alternative eine Vorschrift von Barluenga et al. exemplarisch für die Synthese von *N*-Methyl-4-trifluormethoxyanilin (**244**) getestet (Schema 8.4).[61] Bei dieser Synthese

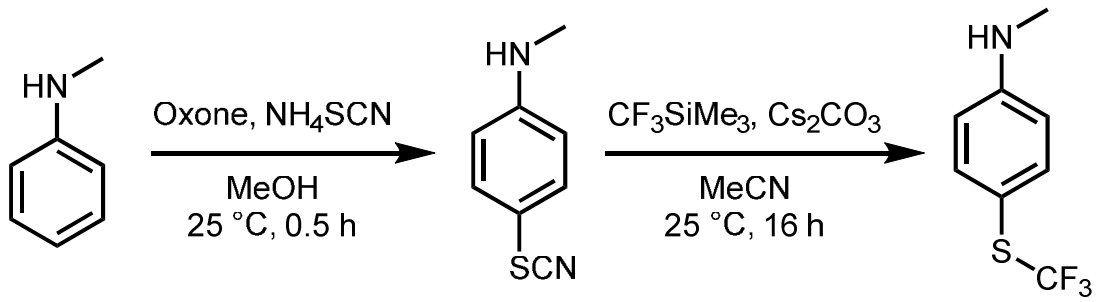
handelt es sich um eine reduktive Aminierung mit Paraformaldehyd, in der das entstehende Wasser durch zuvor in situ generiertes Natriummethanolat abgefangen wird. Die Reduktion erfolgt mit Natriumborhydrid und im Falle des *N*-Methyl-4-trifluormethoxyanilins (**244**) konnte eine Ausbeute von 51 % erzielt werden.



244, 51 %

Schema 8.4: Synthese von *N*-Methylanilin **244**.

Das SCF_3-substituierte *N*-Methylanilin **245** konnte über diesen Syntheseweg aufgrund der Nichtverfügbarkeit des entsprechenden Anilins nicht hergestellt werden. Stattdessen wurde eine alternative Synthese, bei der vom *N*-Methylanilin (**14**) ausgegangen wurde, verwendet. Dieses wurde zunächst in einer Ausbeute von 52 % in der *para*-Position thiocyaniert und das Zwischenprodukt **246** im Anschluss mit Trifluormethyltrimethylsilan umgesetzt, wodurch das *N*-Methyl-4-(trifluormethylthio)anilin (**245**) in einer Ausbeute von 46 % isoliert werden konnte (Schema 8.5).[62,63]



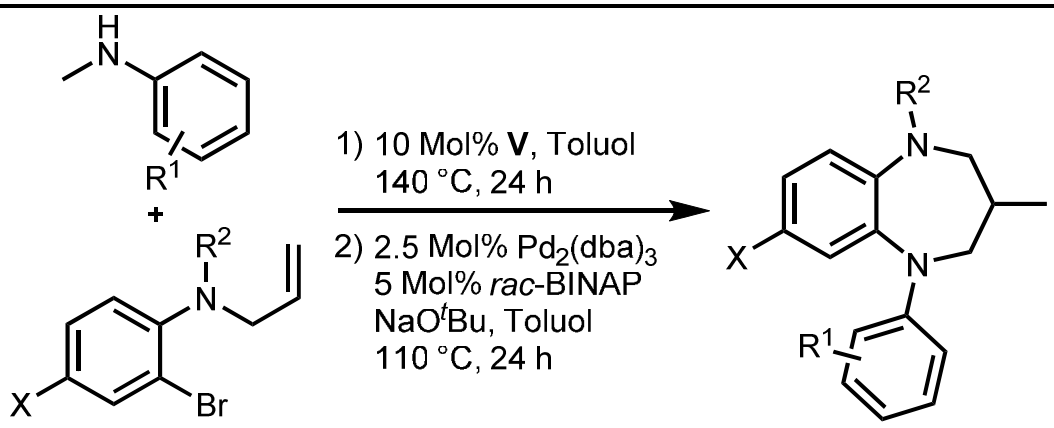
14 **246**, 52 % **245**, 46 %

Schema 8.5: Zweistufige Synthese von *N*-Methyl-4-(trifluormethylthio)anilin (**245**).

8.3 Synthese der 1,5-Benzodiazepine

Nach der erfolgreichen Synthese der Substrate wurden diese im Eintopfverfahren aus Hydroaminierung und Buchwald-Hartwig-Aminierung eingesetzt. Hierbei konnten die beiden alkylierten Aniline 3,*N*-Dimethylanilin (**100**) und *N*-Methyl-4-*iso*-propylanilin (**102**) mit dem PMP-geschützten Allylanilin **241** selektiv zu den 1,5-Benzodiazepinen **249** und **250** in Ausbeuten von 73 % und 60 % umgesetzt werden (Tab. 8.1, Nr. 1 und 2). Ebenso verliefen die Reaktionen mit den Ether-funktionalisierten *N*-Methylanilinen **106** und **248** erfolgreich zu den entsprechenden 7-Ringen **251** und **252** in ähnlich guten Ausbeuten von 70 % und 63 % (Tab. 8.1, Nr. 3 und 4). Des Weiteren konnte aus dem *para*-Chlor-substituierten Allylanilin **242** und *N*-Methylanilin (**14**) das 1,5-Benzodiazepin **253** in einer etwas geringeren Ausbeute von 55 % generiert werden (Tab. 8.1, Nr. 5).

Tabelle 8.1: Eintopfverfahren zu Synthese von 1,5-Benzodiazepinen.[a]



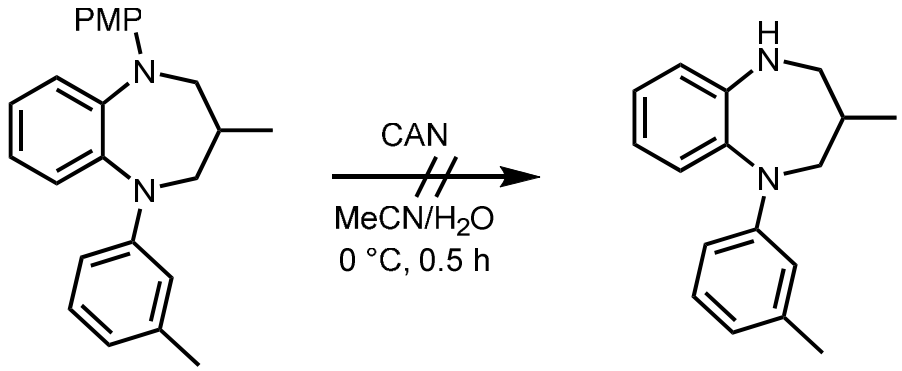
Nr.	R^1	R^2	X	Ausbeute [%]
1	*m*-Me (**100**)	PMP (**241**)	H	73 (**249**)
2	*p*-^{i}Pr (**102**)	PMP (**241**)	H	60 (**250**)
3	*p*-OMe (**106**)	PMP (**241**)	H	70 (**251**)
4	*p*-OPh (**248**)	PMP (**241**)	H	63 (**252**)
5	H (**14**)	PMP (**242**)	Cl	55 (**253**)
6	*p*-SCF_3 (**246**)	Bn (**247**)	H	53 (**254**)

[a] Reaktionsbedingungen: 1) **V** (109 mg, 0.2 mmol, 10 Mol%), *N*-Methylanilin (2.0 mmol), *N*-Allylanilin (2.2 mmol), Toluol (1 mL), 140 °C, 24 h; 2) $Pd_2(dba)_3$ (46 mg, 0.05 mmol, 2.5 Mol%), *rac*-BINAP (62 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%), NaO^{t}Bu (288 mg, 3.0 mmol), Toluol (5 mL), 110 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten.

Abschließend konnte das *N*-Methylanilin **246** mit der pharmakologisch interessanten Trifluormethylthio-Gruppe mit dem Benzyl-geschützten Allylanilin **247**, welches von Vanessa Lührs hergestellt wurde,[57] umgesetzt werden. Das entsprechende Benzyl-geschützte 1,5-Benzodiazepin **254** wurde dabei mit einer Ausbeute von 53 % erhalten (Tab. 8.1, Nr. 6).

8.4 Entschützung der PMP-Schutzgruppe

Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese der PMP-geschützten 1,5-Benzodiazepine sollte die Entschützung der PMP-Schutzgruppe exemplarisch an Verbindung **249** durchgeführt werden, um zu demonstrieren, dass eine nachfolgende Derivatisierung möglich ist. Hierfür wurde zunächst das in der Literatur am häufigsten anzutreffende Reagenz Cerammoniumnitrat (CAN) verwendet (Schema 8.6).[64]

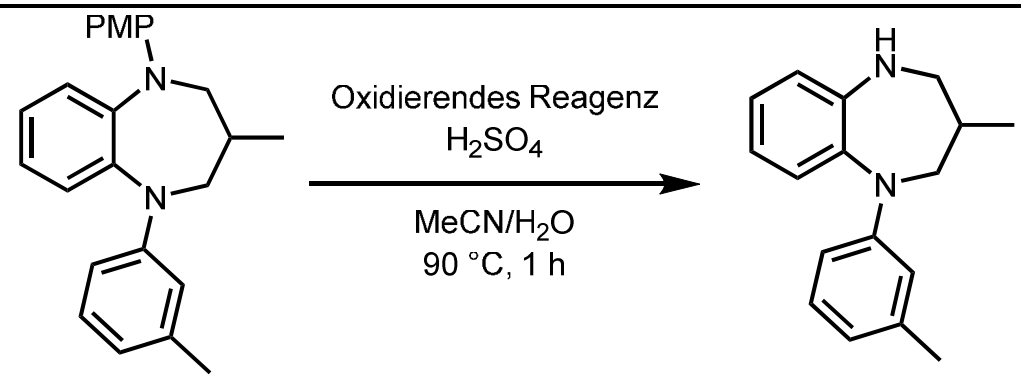


249 **255**, 0 %

Schema 8.6: Versuch der Entschützung von 1,5-Benzodiazepin **249** mit CAN.

Im Fall des 1,5-Benzodiazepins **249** gelang die Entschützung mit diesem Reagenz jedoch nicht. Des Weiteren konnte das Edukt trotz der sehr milden Reaktionsbedingungen (0 °C und 0.5 h) nicht reisoliert werden, da es sich allem Anschein nach zersetzt hatte. In Folge dessen wurden weitere potenzielle Reagenzien für diese Entschützung untersucht (Tab. 8.2).[65] Wie schon zuvor gelang mit keinem der eingesetzten Reagenzien (NCS, NBS, NIS, TCCA und H_5IO_6) die geplante oxidative Spaltung und auch der Versuch der Reisolierung des Edukts **249** blieb weiterhin ohne Erfolg.

Tabelle 8.2: Versuch der Entschützung von 1,5-Benzodiazepin **249** mit oxidierenden Reagenzien.



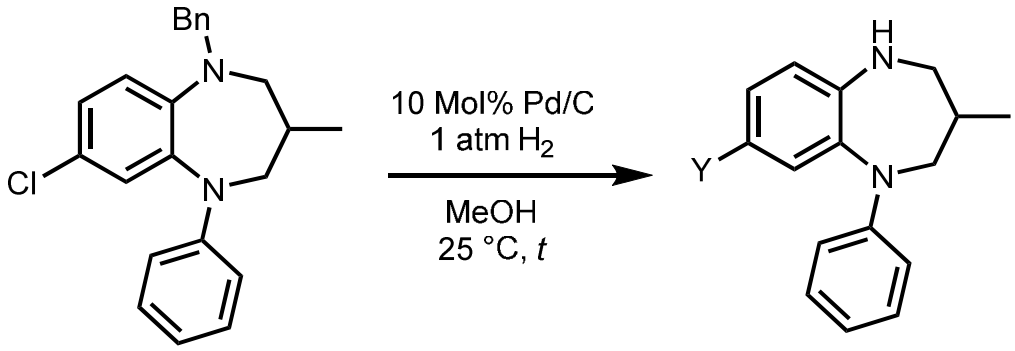
249 **255**

Nr.	Oxidierendes Reagenz[a]	Ausbeute [%]
1	NCS	0
2	NBS	0
3	NIS	0
4	TCCA	0
5	H_5IO_6	0

[a] NCS = *N*-Chlorsuccinimid, NBS = *N*-Bromsuccinimid, NIS = *N*-Iodsuccinimid, TCCA = Trichlorisocyanursäure.

8.5 Entschützung der Benzyl-Schutzgruppe

Da sich das 1,5-Benzodiazepin **249** unter oxidativen Bedingungen höchstwahrscheinlich zersetzt und sich somit die Abspaltung der PMP-Gruppe als schwierig erwies, sollte im Folgenden Vanessa Lührs, welche für die Synthese und Entschützung der Benzyl-geschützten 1,5-Benzodiazepine zuständig war, bei der Entschützung des Benzodiazepins **256** unterstützt werden. Das dabei entstehende Benzodiazepin **257** hat eine sehr starke Ähnlichkeit mit Lofendazam (**28**, Abb. 1.5). Grundlegend konnte die reduktive Spaltung der Benzylgruppe mit Pd/C unter H_2-Atmosphäre durchgeführt werden. Als problematisch stellte sich lediglich der Chlor-Substituent heraus, da neben der Debenzylierung am Stickstoff ebenfalls die Dechlorierung am Aromaten katalysiert wurde und nach 72 h das Benzodiazepin **258** als einziges Produkt mit einer Ausbeute von 57 % isoliert werden konnte (Schema 8.7).[57]



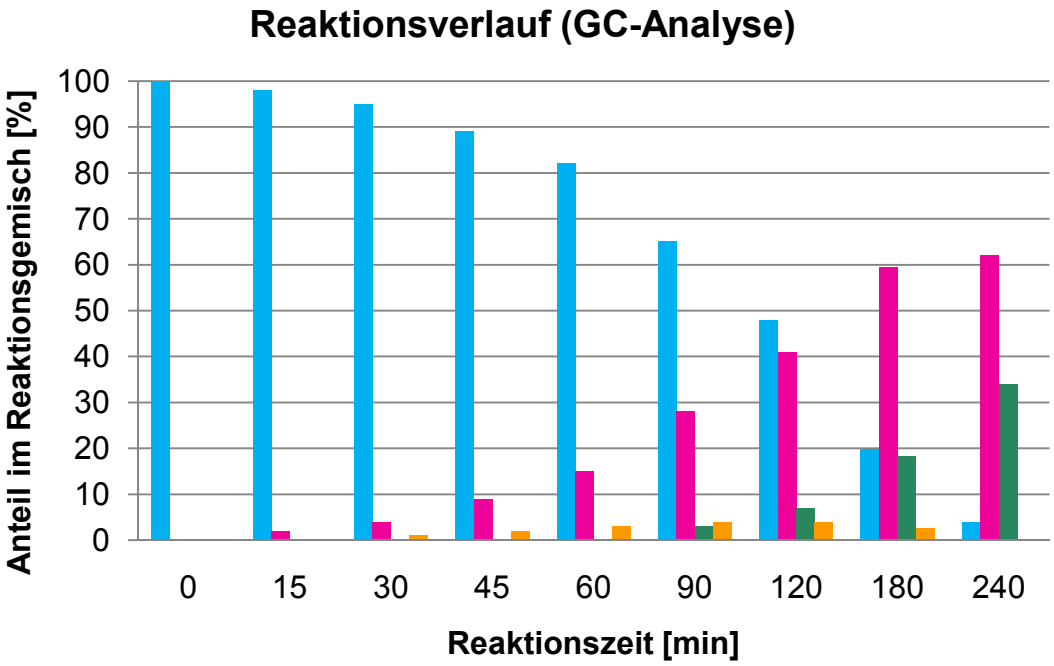
256

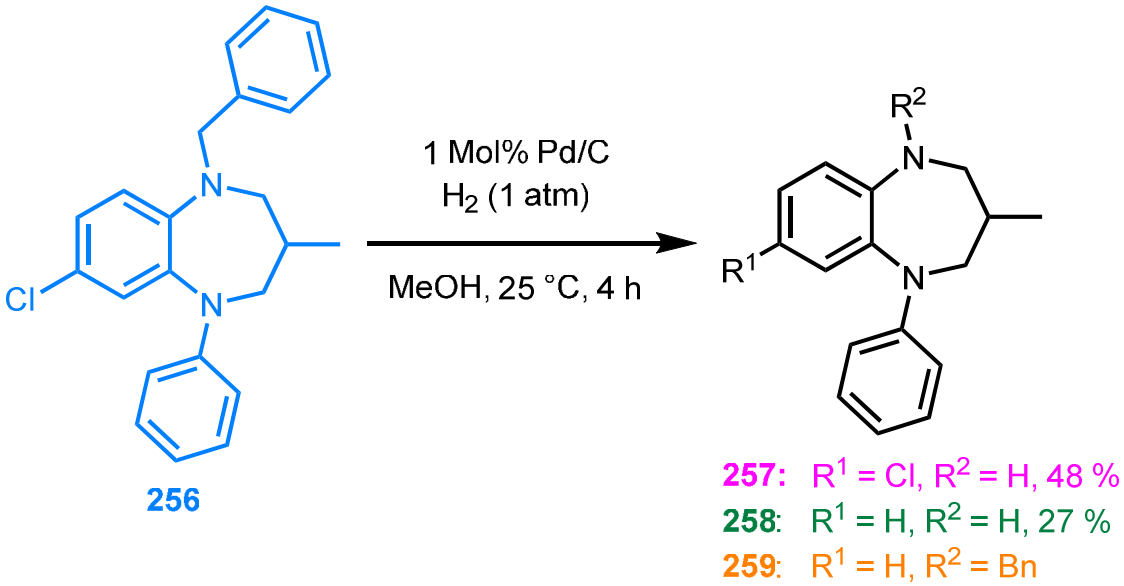
t = 72 h	Y = Cl	**257**, 0 %
	Y = H	**258**, 57 %
t = 1 h	Y = Cl	**257**, 5 %
	Y = H	**258**, 64 %

Schema 8.7: Von Vanessa Lührs durchgeführte Versuche zur Debenzylierung von **256**.[57]

Als erste Maßnahme, um die Dehalogenierung zu vermeiden, wurde von Vanessa Lührs die Reaktionszeit auf eine Stunde gesenkt. Dennoch wurde **258** mit einer Ausbeute von 64 % als Hauptprodukt isoliert und das eigentlich gewünschte halogenierte 1,5-Benzodiazepin **257** nur als Nebenprodukt mit 5 % erhalten.[57] Daraufhin wurde der Versuch mit einer reduzierten Katalysatorladung von 1 Mol% Pd/C wiederholt und durch GC-Analysen von Proben, die in bestimmten Zeitintervallen aus dem Reaktionsgemisch entnommen wurden, der Reaktionsverlauf untersucht (Schema 8.8, oben).[57] Dabei stellte sich heraus, dass sich zunächst nur das gewünschte Produkt **257** gebildet hatte und erst nach ungefähr 30 Minuten ein weiteres Produkt erkennbar war, bei dem es sich laut GC/MS-Analyse höchstwahrscheinlich um das dehalogenierte *N*-Benzyl-1,5-Benzodiazepin **259** handelte. Nach 90 Minuten war in der GC-Analyse ein weiteres Produkt sichtbar, bei dem es sich dann um das unerwünschte Nebenprodukt **258** handelte. Das Reaktionsgemisch bestand nach 120 Minuten aus ungefähr 50 % des Edukts **256**, 40 % des gewünschten Produkts **257** und 10 % der beiden dehalogenierten Nebenprodukte **258** und **259**. Weitere 60 Minuten später stieg der Anteil an **257** auf ungefähr 60 % an. Nach insgesamt 240 Minuten war das Edukt fast gänzlich verbraucht, wobei der Anteil des Produkts **257** innerhalb der letzten 60 Minuten gerade mal um ungefähr 3 %-Punkte auf 62 % gestiegen war und sich hauptsächlich das unerwünschte dehalogenierte Produkt **258** gebildet hatte. Zu diesem Zeitpunkt wurde die

Reaktion abgebrochen und nach der Aufarbeitung konnten das Produkt **257** und das Nebenprodukt **258** in Ausbeuten von 48 % und 27 % isoliert werden (Schema 8.8, unten).

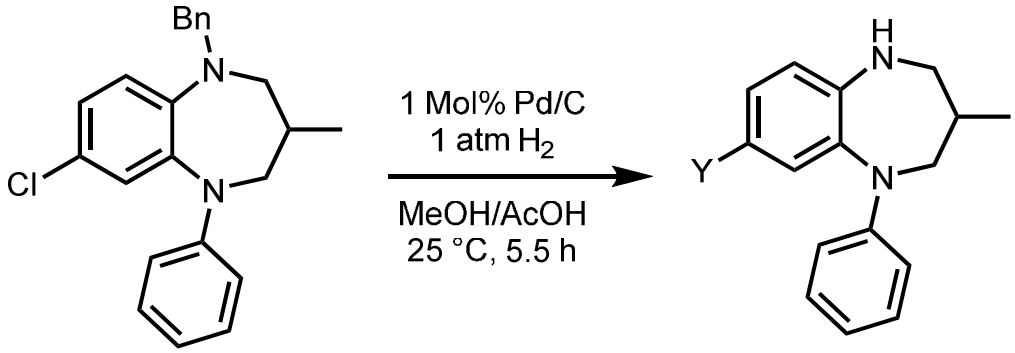




Schema 8.8: In Zusammenarbeit mit Vanessa Lührs durchgeführte Reaktionskontrolle für die Entschützung von **256**.[57]

Durch fortlaufende Literaturrecherche zu alternativen Methoden zur Abspaltung der Benzylgruppe oder verbesserten Reaktionsbedingungen für die palladiumkatalysierte reduktive Spaltung wurde in einem Review gefunden, dass

die palladiumkatalysierte Dehalogenierung am Aromaten bevorzugt im basischen Milieu abläuft.[66] Daraufhin wurde die Debenzylierung von **256** in einem Lösungsmittelgemisch aus MeOH und AcOH im Verhältnis 1:1 durchgeführt (Schema 8.9).



256

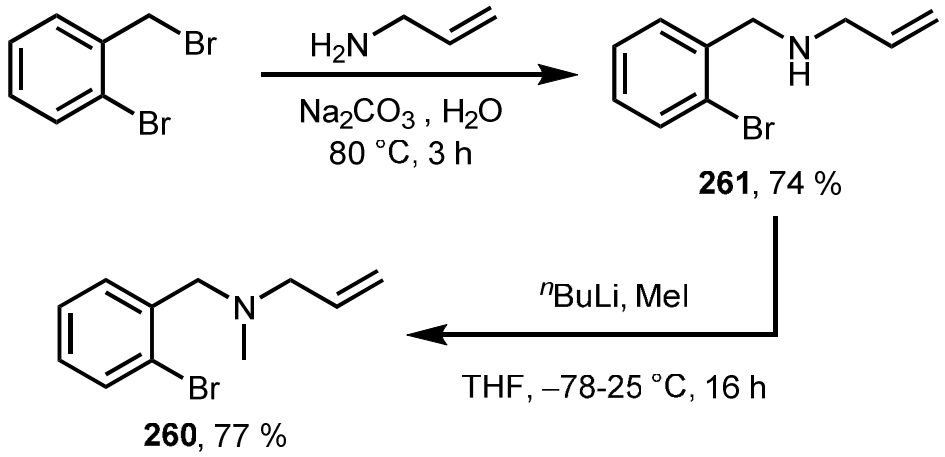
Y = Cl **257**, 61 %
Y = H **258**, 12 %

Schema 8.9: Synthese von **257** unter optimierten Reaktionsbedingungen.

Dadurch konnte das Produktverhältnis zwischen **257** und **258** von ungefähr 2:1 auf 5:1 zugunsten des gewünschten Produkts **257** verschoben werden und dieses in einer Ausbeute von 61 % isoliert werden.

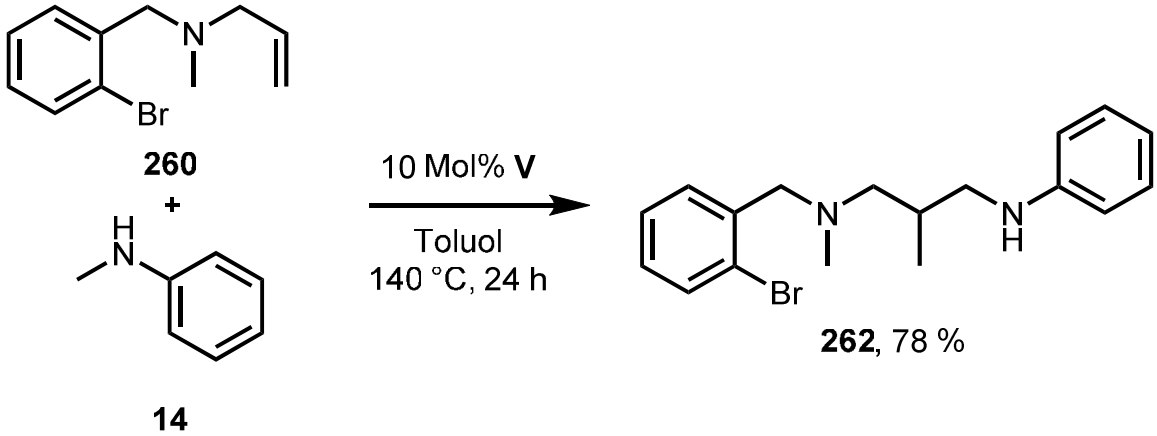
8.6 Versuch der Synthese eines 1,5-Diazocins

Nachdem die 7-Ringe über die intramolekulare Buchwald-Hartwig-Aminierung relativ leicht zugänglich gemacht werden konnten, stellte sich die Frage, ob die Synthese eines 8-Rings ebenfalls möglich wäre. Hierzu wurde zunächst ein passendes Substrat in Form des *N*-(2-Brombenzyl)-*N*-methyl-*N*-allylamins (**260**) über zwei Stufen aus 2-Brombenzylbromid hergestellt (Schema 8.10). In der ersten Stufe wurde mit Allylamin eine nucleophile Substitution in der benzylischen Position des 2-Brombenzylbromids durchgeführt.[67] Das dadurch in einer Ausbeute von 74 % erhaltene *N*-(2-Brombenzyl)-*N*-allylamin (**261**) wurde in der zweiten Stufe durch ^{n}BuLi deprotoniert und mit Hilfe von Methyliodid methyliert. Das *N*-(2-Brombenzyl)-*N*-methyl-*N*-allylamin (**260**) konnte hierbei in einer Ausbeute von 77 % isoliert werden konnte.

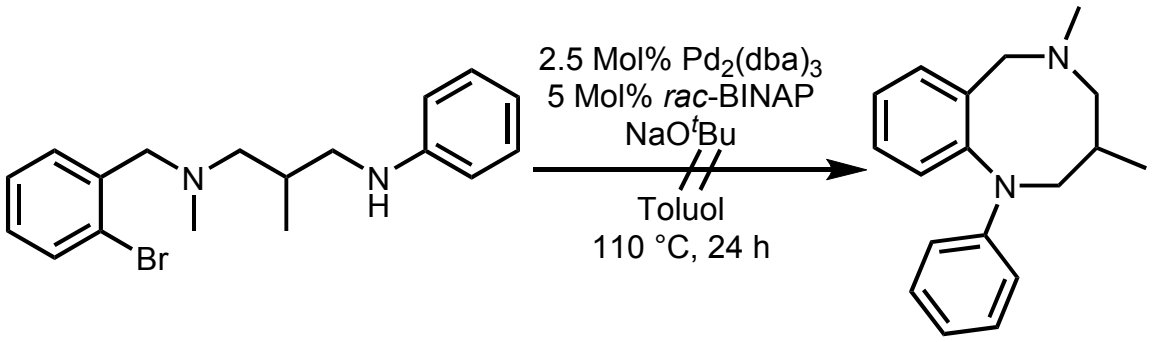


Schema 8.10: Zweistufige Synthese von *N*-(2-Brombenzyl)-*N*-methyl-*N*-allylamin (**260**).

Nachfolgend wurde **260** in der Hydroaminoalkylierung mit *N*-Methylanilin (**14**) umgesetzt und N^1-(2-Brombenzyl)-N^1,2-dimethyl-N^3-phenylpropan-1,3-diamin (**262**) konnte hierbei in einer Ausbeute von 78 % isoliert werden (Schema 8.11). Die anschließende Buchwald-Hartwig-Aminierung wurden zunächst unter den Reaktionsbedingungen durchgeführt, unter denen die 1,5-Benzodiazepine synthetisiert werden konnte (2.5 Mol% $Pd_2(dba)_3$, 5 Mol% *rac*-BINAP, 1.5 Äquivalente NaO^{t}Bu, Toluol, 110 °C, 24 h). Hierbei konnte die Bildung des 8-Rings **263** jedoch nicht beobachtet werden. Anschließend wurde in zwei weiteren Versuchen der Phosphinligand *rac*-BINAP durch die in Abbildung 8.1 dargestellten Phosphinliganden RuPhos und XPhos ausgetauscht. Aber auch in diesen Versuchen blieb die Cyclisierung ohne Erfolg.

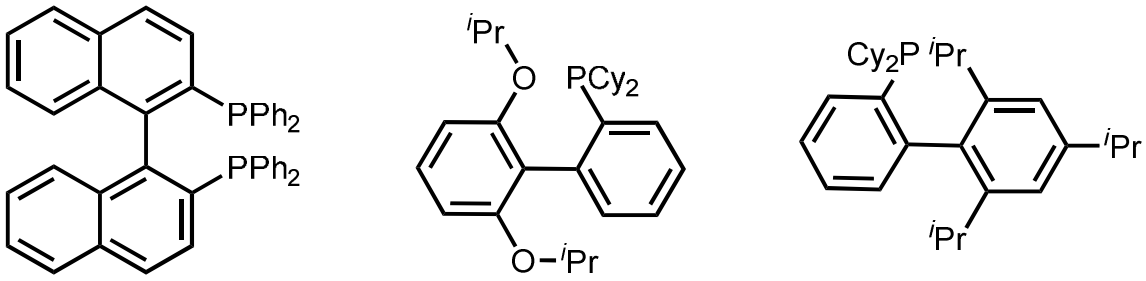


Schema 8.11: Synthese von N^1-(2-Brombenzyl)-N^1,2-dimethyl-N^3-phenylpropan-1,3-diamin (**262**).



262 **263**, 0 %

Schema 8.12: Versuch der Bildung des 1,5-Diazocines **263** durch intramolekulare Buchwald-Hartwig-Aminierung.

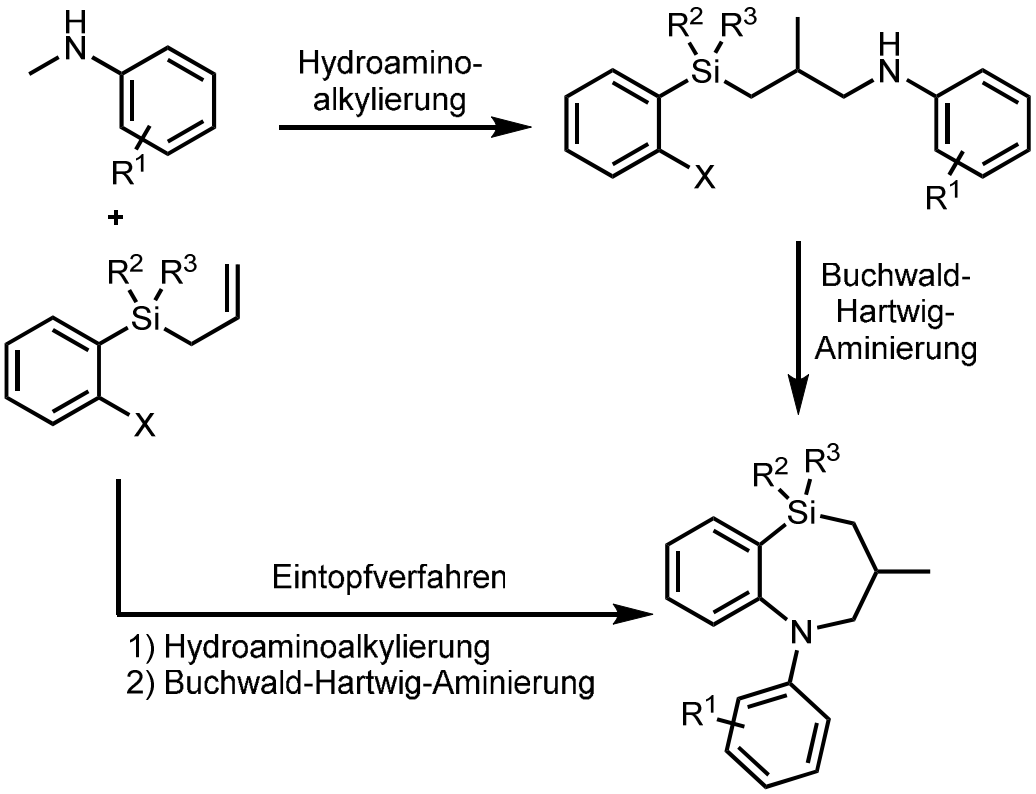


rac-BINAP RuPhos XPhos

Abbildung 8.1: Für die Versuche zur Synthese des 8-Rings **263** getestete Phosphinliganden.

9 Allylsilane in der titankatalysierten intermolekularen Hydroaminoalkylierung und Synthese von 1,5-Benzoazasilepinen

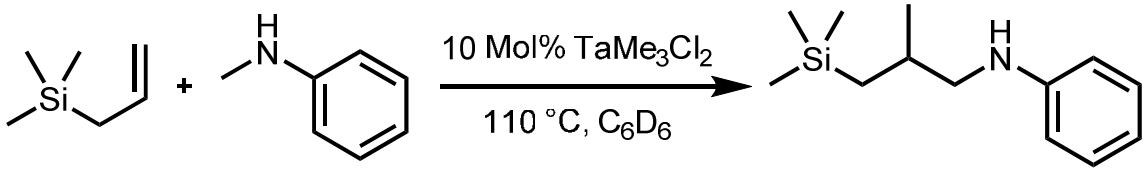
Wie in Kapitel 1.6 beschrieben wurde, besteht eine Möglichkeit für die Entwicklung neuer Pharmaka darin, einen Kohlenstoff-Silicium-Austausch in bereits bekannten, etablierten Strukturen von Medikamenten vorzunehmen und die daraus resultierenden Änderungen der Eigenschafften des Moleküls auszunutzen.[24] Ein so gearteter Austausch von Stickstoff durch Silicium konnte hingegen nicht in der Literatur gefunden werden. Nichtsdestotrotz wären 1,5-Benzodiazepine, wie sie in Kapitel 8 synthetisiert wurden, potenzielle Kandidaten für solch einen Austausch, da sich dadurch die Lipophilie steigert, was wiederum das Durchqueren der Blut-Hirn-Schranke erleichtern würde.[24]



Schema 9.1: Geplante Hydroaminoalkylierung mit Allylsilanen, Synthese der 1,5-Benzoazasilepine über die Buchwald-Hartwig-Aminierung und Kombination der beiden Reaktionen zu einem Eintopfverfahren.

Ausgehend von dem Eintopfverfahren zur Synthese der 1,5-Benzodiazepine könnten die Silicium-Analoga, die sogenannten 1,5-Benzoazasilepine, welche bislang nicht in der Literatur beschrieben wurden, leicht durch den Austausch der zuvor verwendeten *N*-Allylaniline durch Allylsilane synthetisiert werden (Schema 9.1). An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass sowohl Voronkov et al. als auch Tacke et al. bereits strukturell ähnliche 1,4-Azasilepane, welche keinen annelierten Benzolring besitzen, synthetisieren konnten.[68,69]

Silane im Allgemeinen und Allylsilane im Speziellen wurden bislang eher selten in Hydroaminoalkylierungsreaktionen eingesetzt.[12k] Das einzige Beispiel hierzu findet sich in einer Veröffentlichung von Schafer et al., in der Trimethylallylsilan (**264**) und *N*-Methylanilin (**14**) mit Hilfe eines Tantalkatalysators umgesetzt wurden und das Produkt **265** in einer Ausbeute von 81 % generiert wurde (Schema 9.2).



264 **14** 81 %, **265**

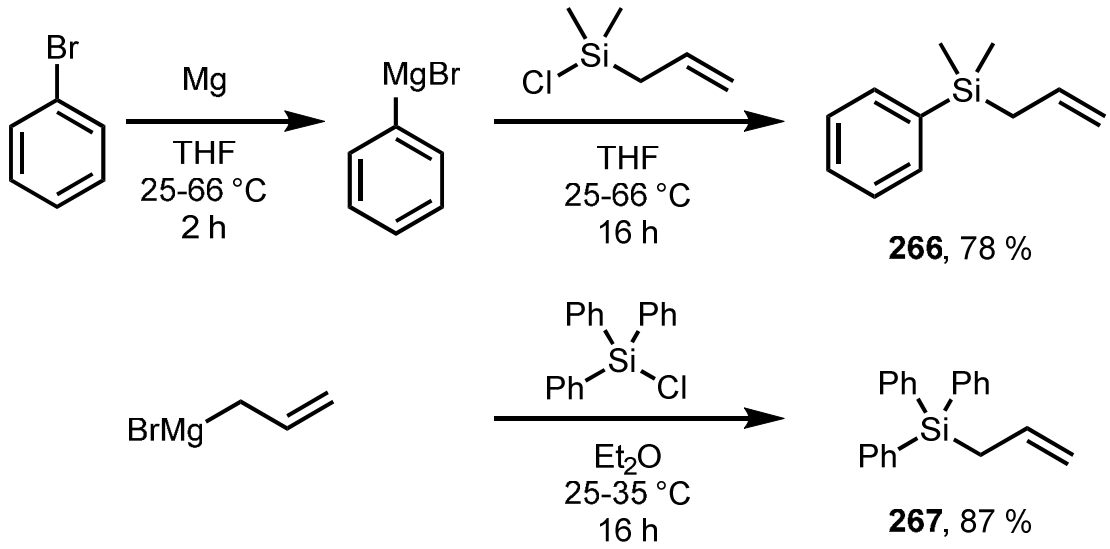
Schema 9.2: Von Schafer et al. durchgeführte tantalkatalysierte Hydroaminoalkylierung von Trimethylallylsilan (**264**).[12k]

Beispiele zur titankatalysierten Umsetzung von Allylsilanen gab es jedoch noch nicht und deshalb bedurften diese zunächst einer ausführlichen Untersuchung. Die entsprechenden Studien wurden zusammen mit Julia Strehl im Zuge ihrer Bachelorarbeit bearbeitet. Der Vollständigkeit halber und zur besseren Übersicht werden einige ihrer Ergebnisse auch in dieser Arbeit beschrieben.

9.1 Synthese der Allylsilane

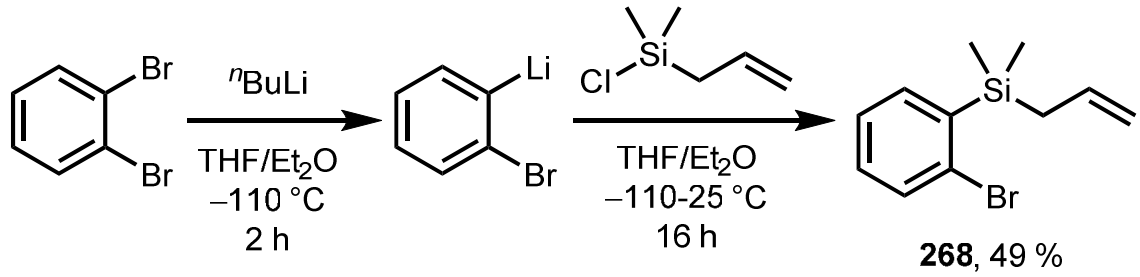
Zur Evaluierung des Einflusses des sterischen Anspruchs am Silan auf die Hydroaminoalkylierung sollten Allyltrimethylsilan (**264**), welches kommerziell erhältlich ist, Allyldimethylphenylsilan (**266**) und Allyltriphenylsilan (**267**) als Substrate verwendet werden. Letztere wurden jeweils über eine nucleophile Substitution am Silicium durch den Einsatz von Grignardverbindungen

synthetisiert und in guten Ausbeuten von 78 % und 87 % isoliert (Schema 9.3).[70,71]



Schema 9.3: Synthese der Allylsilane **266** und **267**.[70,71]

Für den Erfolg des später geplanten Eintopfverfahrens ist der *ortho*-Bromphenyl-Substituent am Silan essentiell. Zur Synthese des entsprechenden Allyl-(2-bromphenyl)dimethylsilans (**268**) wurde eine Vorschrift von Xi et al. verwendet, bei der zunächst bei −110 °C aus 1,2-Dibrombenzol in situ das 2-Bromphenyllithium generiert wurde und dieses dann wiederum mit einem Chlorsilan umgesetzt wurde (Schema 9.4).[72] Auf diese Weise konnte aus Allylchlordimethylsilan das Allyl-(2-bromphenyl)dimethylsilan (**268**) in einer Ausbeute von 49 % generiert werden.

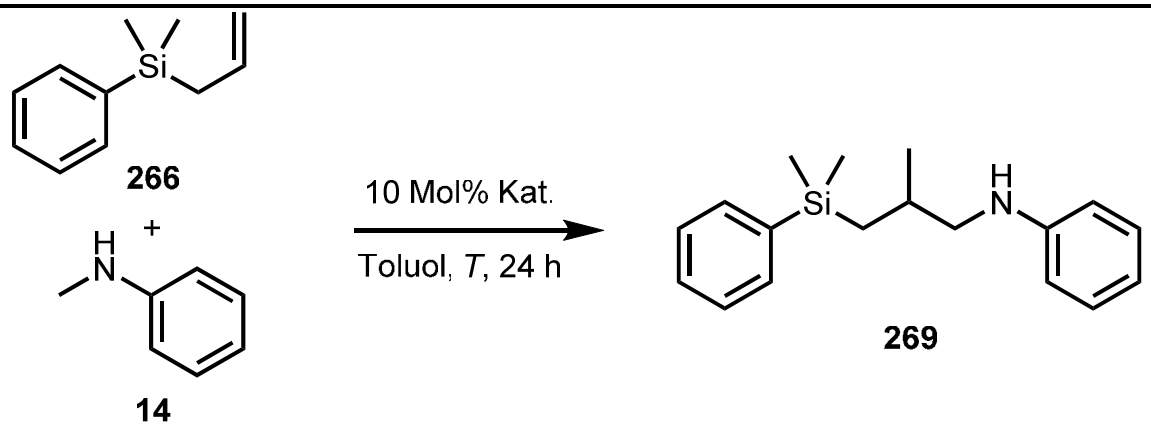


Schema 9.4: Synthese des Allyl-(2-bromphenyl)dimethylsilans (**268**).[72]

9.2 Katalysatorscreening

Das Katalysatorscreening wurde von Julia Strehl für die Umsetzung von Allyldimethylphenylsilan (**266**) mit *N*-Methylanilin (**14**) durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass sowohl der Katalysator $Ti(NMe_2)_4$ als auch die beiden Bis(aminopyridinato)-Titankatalysatoren **III** und **IV** das Produkt laut GC-Analyse nur in Spuren bilden (Tab. 9.1, Nr. 1-3), wohingegen mit Ind_2TiMe_2 bei einer Reaktionstemperatur von 105 °C und dem Mono(aminopyridinato)-Titan-katalysator **VI** bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C jeweils das gewünschten Produkts **269** mit Ausbeuten um die 70 % isolierbar war (Tab. 9.1, Nr. 5 und 6). Wie schon bei der Synthese der 1,5-Benzodiazepine konnte mit dem Mono(formamidinato)-Titankatalysator **V** mit einer Ausbeute von 90 % das beste Ergebnis erzielt werden (Tab. 9.1, Nr. 7).[73]

Tabelle 9.1: Von Julia Strehl durchgeführtes Katalysatorscreening zur Umsetzung des Allylsilans **266** mit *N*-Methylanilin (**14**).[a][73]



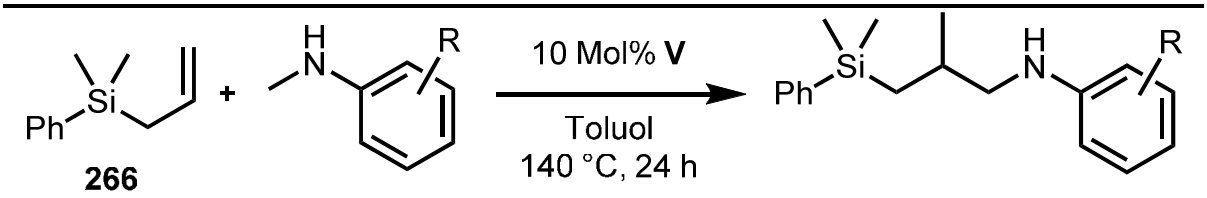
Nr.	Kat.	*T* [°C]	Ausbeute [%]
1	$Ti(NMe_2)_4$	140	Spuren im GC
2	**III**	140	Spuren im GC
3	**IV**	140	Spuren im GC
4	Ind_2TiMe_2	140	10
5	Ind_2TiMe_2	105	70
6	**VI**	140	71
7	**V**	140	90

[a] Reaktionsbedingungen: Kat. (0.2 mmol, 10 Mol%), Allyldimethylphenylsilan (**266**, 388 mg, 2.2 mmol), *N*-Methylanilin (**14**, 214 mg, 2.0 mmol), Toluol (1 mL), *T*, 24 h, isolierte Ausbeuten.

9.3 Hydroaminoalkylierung von Allylsilanen

Im Folgenden wurde unter denselben Reaktionsbedingungen (10 Mol% **V**, 140 °C, 24 h) Allyldimethylphenylsilan **266** mit diversen *N*-Methylanilinen umgesetzt (Tab. 9.2). Eine Substitution in der *ortho*-Position des *N*-Methylanilins wurde nur im Fall des 2,*N*-Dimethylanilins (**101**) toleriert und das Produkt **278** wurde in einer moderaten Ausbeute von 59 % isoliert, wohingegen die Bildung der *ortho*-Halogen-substituierten Produkte **279**-**281** nicht beobachtet werden konnte (Tab. 9.2, Nr. 1-4). In der für die Reaktion sterisch weniger anspruchsvollen *meta*-Position konnten neben einem Methyl-Substituenten ebenfalls Fluor-, Chlor-, und Brom-Substituenten am *N*-Methylanilin verwendet werden und die entsprechenden Produkte **282**-**285** wurden in durchweg guten Ausbeuten von 80-90 % erhalten (Tab. 9.2, Nr. 5-8). Im Hinblick auf die Möglichkeit der weiteren Derivatisierung der Produkte kommt der Toleranz dieser Reaktion gegenüber Halogen-Substituenten eine große Bedeutung zu[12k,74] und, wie bereits in Kapitel 3.6.1 erwähnt wurde, führten Halogen-Substituenten in früheren Studien oft zu stark herabgesetzten Ausbeuten.[11d,11g,11h] Erwartungsgemäß konnten die in der *para*-Position Alkyl- und Halogen-substituierten *N*-Methylaniline **99** und **102**-**105** ebenfalls in sehr guten Ausbeuten von 76-96 % zu den Produkten **286**-**290** umgesetzt werden (Tab. 9.2, Nr. 9-13). Des Weiteren wurden sowohl Ether- als auch Thioether-Gruppen toleriert und die entsprechenden Produkte **291**-**294** in Ausbeuten von 66 % bis 87 % generiert (Tab. 9.2, Nr. 14-17). Verwunderlich war hierbei lediglich, dass eine Trifluormethoxy-Gruppe und ebenfalls eine Methylthio-Gruppe verwendet werden konnten, aber bei der Reaktion des *N*-Methyl-4-(trifluormethylthio)anilins (**245**) in der GC-Analyse keine Produktbildung zu beobachten war (Tab. 9.2, Nr. 18). Weniger erstaunlich war das Ausbleiben der Produktbildung beim Einsatz des *N*-Methyl-4-trifluormethylanilins (**277**), da dieses bislang in keiner Hydroaminoalkylierungsreaktion erfolgreich eingesetzt werden konnte (Tab. 9.2, Nr. 19).

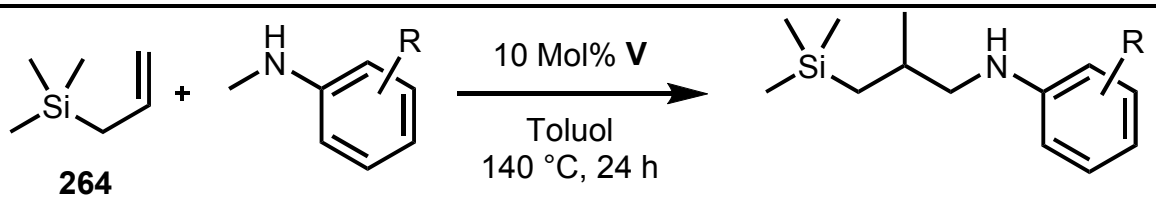
Tabelle 9.2: Hydroaminoalkylierung von Allyldimethylphenylsilan (**266**) mit *N*-Methylanilinen.[a]



Nr.	R	Ausbeute [%]
1	*o*-Me (**101**)	59 (**278**)
2	*o*-F (**270**)	0 (**279**)
3	*o*-Cl (**271**)	0 (**280**)
4	*o*-Br (**272**)	0 (**281**)
5	*m*-Me (**100**)	80 (**282**)
6	*m*-F (**273**)	85 (**283**)
7	*m*-Cl (**274**)	90 (**284**)
8	*m*-Br (**275**)	84 (**285**)
9	*p*-Me (**99**)	96 (**286**)
10	*p*-^{i}Pr (**102**)	81 (**287**)
11	*p*-F (**103**)	87 (**288**)
12	*p*-Cl (**104**)	82 (**289**)
13	*p*-Br (**105**)	76 (**290**)
14	*p*-OMe (**106**)	78 (**291**)
15	*p*-OPh (**248**)	66 (**292**)
16	*p*-SMe (**276**)	84 (**293**)
17	*p*-OCF_3 (**244**)	87 (**294**)
18	*p*-SCF_3 (**245**)	0 (**295**)
19	*p*-CF_3 (**277**)	0 (**296**)

[a] Reaktionsbedingungen: **V** (109 mg, 0.2 mmol, 10 Mol%), Allyldimethylphenylsilan (**266**, 388 mg, 2.2 mmol), *N*-Methylanilin (2.0 mmol), Toluol (1 mL), 140 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten.

Tabelle 9.3: Hydroaminoalkylierung von Allyltrimethylsilan (**264**) mit *N*-Methylanilinen.[a]

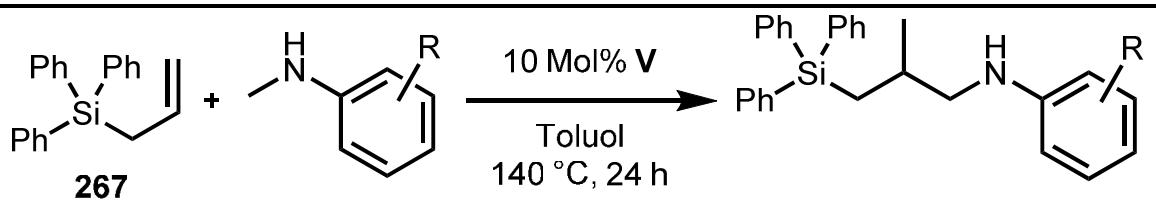


264

Nr.	R	Ausbeute [%]
1	H (**14**)	87 (**265**)
2	*o*-Me (**101**)	74 (**297**)
3	*o*-F (**270**)	0 (**298**)
4	*o*-Cl (**271**)	6 (**299**)
5	*o*-Br (**272**)	0 (**300**)
6	*m*-Me (**100**)	82 (**301**)
7	*m*-F (**273**)	89 (**302**)
8	*m*-Cl (**274**)	89 (**303**)
9	*m*-Br (**275**)	87 (**304**)
10	*p*-Me (**99**)	88 (**305**)
11	*p*-^{i}Pr (**102**)	89 (**306**)
12	*p*-F (**103**)	86 (**307**)
13	*p*-Cl (**104**)	96 (**308**)
14	*p*-Br (**105**)	84 (**309**)
15	*p*-OMe (**106**)	87 (**310**)
16	*p*-OPh (**248**)	85 (**311**)
17	*p*-SMe (**276**)	87 (**312**)
18	*p*-OCF_3 (**244**)	87 (**313**)
19	*p*-SCF_3 (**245**)	0 (**314**)
20	*p*-CF_3 (**277**)	0 (**315**)

[a] Reaktionsbedingungen: **V** (109 mg, 0.2 mmol, 10 Mol%), Allyltrimethylsilan (**264**, 251 mg, 2.2 mmol), *N*-Methylanilin (2.0 mmol), Toluol (1 mL), 140 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten.

Tabelle 9.4: Hydroaminoalkylierung von Allyltriphenylsilan (**267**) mit *N*-Methylanilinen.[a]



Nr.	R	Ausbeute [%]
1	H (**14**)	84 (**316**)
2	*o*-Me (**101**)	66 (**317**)
3	*o*-F (**270**)	0 (**318**)
4	*o*-Cl (**271**)	0 (**319**)
5	*o*-Br (**272**)	0 (**320**)
6	*m*-Me (**100**)	82 (**321**)
7	*m*-F (**273**)	91 (**322**)
8	*m*-Cl (**274**)	87 (**323**)
9	*m*-Br (**275**)	92 (**324**)
10	*p*-Me (**99**)	93 (**325**)
11	*p*-^{i}Pr (**102**)	83 (**326**)
12	*p*-F (**103**)	94 (**327**)
13	*p*-Cl (**104**)	86 (**328**)
14	*p*-Br (**105**)	90 (**329**)
15	*p*-OMe (**106**)	83 (**330**)
16	*p*-OPh (**248**)	74 (**331**)
17	*p*-SMe (**276**)	74 (**332**)
18	*p*-OCF_3 (**244**)	83 (**333**)
19	*p*-SCF_3 (**245**)	0 (**334**)
20	*p*-CF_3 (**277**)	0 (**335**)

[a] Reaktionsbedingungen: **V** (109 mg, 0.2 mmol, 10 Mol%), Allyltriphenylsilan (**267**, 661 mg, 2.2 mmol), *N*-Methylanilin (2.0 mmol), Toluol (1 mL), 140 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten.

Als nächstes wurde durch die Verwendung des Allyltrimethylsilans (**264**) der sterische Einfluss am Silan gesenkt und dieser Effekt auf die Hydroaminoalkylierung untersucht (Tab. 9.3). Zunächst konnten mit fast allen Substraten (**14**, **100**, **273**-**275**, **99**, **102**-**106**, **248**, **276**, **244**) die entsprechenden verzweigten Hydroaminoalkylierungsprodukte in ähnlich guten Ausbeuten, wie sie

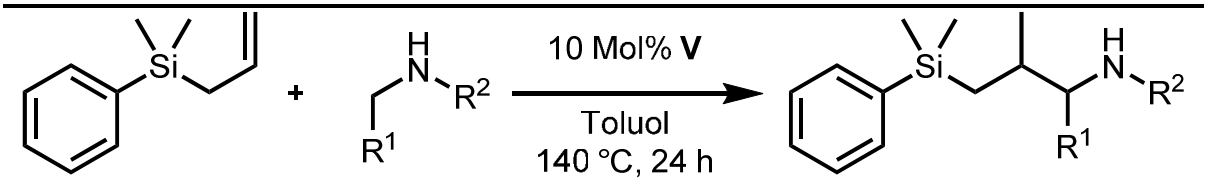
schon mit Allyldimethylphenylsilan (**266**) erhalten wurden, generiert werden (Tab. 9.3, Nr. 1, 6-18). Die Trifluormethyl- und Trifluormethylthio-substituierten *N*-Methylaniline **277** und **245** konnten mit Allyltrimethylsilan (**264**) abermals nicht zur Reaktion gebracht werden (Tab. 9.3, Nr. 19 und 20). Die Reaktion mit 2,*N*-Dimethylanilin (**101**) lieferte im Vergleich zum analogen Versuch mit Allyldimethylphenylsilan (**266**) eine merklich höhere Ausbeute von 74 % und zusätzlich führte das *N*-Methyl-2-chloranilin (**271**) zum Produkt **299**, wenn auch nur in einer sehr geringen Ausbeute von 6 % (Tab. 9.3, Nr. 2 und 4).

Mit Allyltriphenylsilan (**267**) wurde ebenfalls der Einfluss einer Erhöhung des sterischen Anspruchs am Silan auf die Hydroaminoalkylierung dieser Verbindungsklasse untersucht (Tab. 9.4). Da bei der Reaktion zwischen *N*,2-Dimethylanilin (**101**) und Allyltrimethylsilan (**264**) eine Steigerung der Ausbeute im Vergleich zur Reaktion mit Allyldimethylphenylsilan (**266**) zu beobachten war, wurde ein Einbruch der Ausbeute durch den Einsatz von Allyltriphenylsilan (**267**) vermutet. Allerdings wurde das entsprechende Produkt **316** sogar in einer geringfügig höheren Ausbeute von 66 % isoliert (Tab. 9.4, Nr. 2). Ebenso lieferten alle anderen Reaktionen die entsprechenden Triphenylsilyl-Produkte **316** und **321**-**333** in vergleichbaren Ausbeuten wie die Versuche mit den beiden zuvor eingesetzten Silanen (Tab. 9.4, Nr. 1, 6-18).

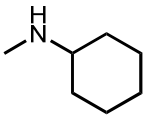
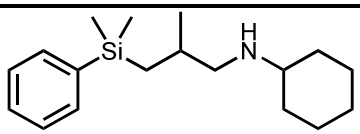
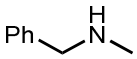
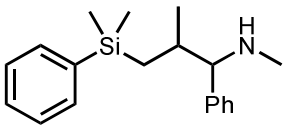
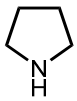
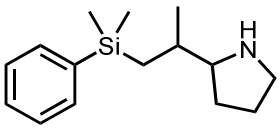
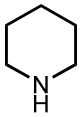
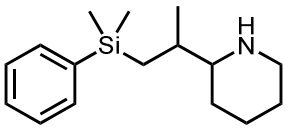
Mit *N*-Ethylanilin (**115**) oder *N*-*iso*-Propylanilin (**116**) konnte jedoch mit keinem der drei Silane **264**, **266** und **267** die bildung eines Hydroaminoalkylierungsprodukts beobachtet werden.

Neben Anilinen sollten ebenfalls Dialkylamine als Substrate verwendet werden. Wie die Ergebnisse der Reaktionen der drei Silane **264**, **266** und **267** mit *N*-Methylanilinen gezeigt haben, hatte die unterschiedliche Substitution am Silan kaum einen Einfluss auf die Ausbeuten. Aus diesem Grund wurde für die Reaktion mit den Dialkylaminen lediglich das Allyldimethylphenylsilan (**266**) verwendet (Tab. 9.5).

Tabelle 9.5: Hydroaminoalkylierung von Allyldimethylphenylsilan (**266**) mit Dialkylaminen.[a]



266

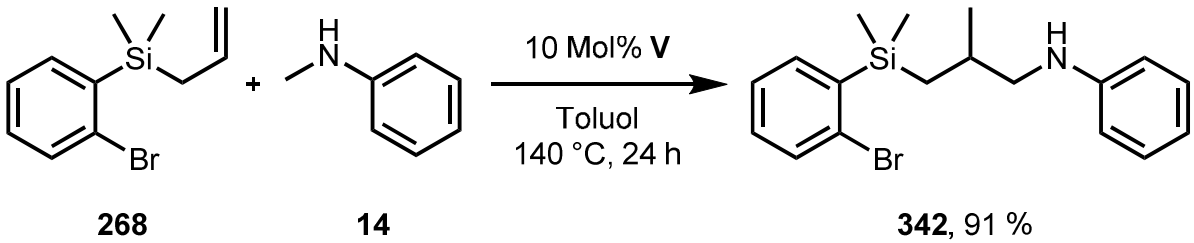
Nr.	Amin	Produkt	Ausbeute
1	 **118**		**338**, 50 % (76 %)[b]
2	 **117**		**339**, 70 %[c]
3	 **336**		**340**, 0 %
4	 **337**		**341**, 0 %

[a] Reaktionsbedingungen: **V** (109 mg, 0.2 mmol, 10 Mol%), Allyldimethylphenylsilan (**266**, 388 mg, 2.2 mmol), Amin (2.0 mmol), Toluol (1 mL), 140 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] 48 h. [c] Das Diastereomerenverhältnis ließ sich weder durch GC-Analyse noch NMR-Spektroskopisch bestimmen.

Bei der Reaktion mit Cyclohexylmethylamin (**118**) wurde das verzweigte Hydroaminoalkylierungsprodukt **338** in einer moderaten Ausbeute von 50 % erhalten. Durch eine Verdopplung der Reaktionszeit auf 48 h konnte dieses Ergebnis auf 76 % verbessert werden. Beim Einsatz von Benzylmethylamin (**117**) fand die Hydroaminoalkylierung in der benzylischen Position anstelle der Methyl-Gruppe statt und es entstand ebenfalls das entsprechende verzweigte Produkt **339** in einer Ausbeute von 70 %. Dieses Reaktionsverhalten des Benzylmethylamins (**117**) wurde schon in früheren Studien beobachtet und ist somit in guter Übereinstimmung mit diesen.[11j] Die beiden cyclischen Amine **336** und **337** konnten mit Allyldimethylphenylsilan (**266**) nicht zur Reaktion gebracht werden.

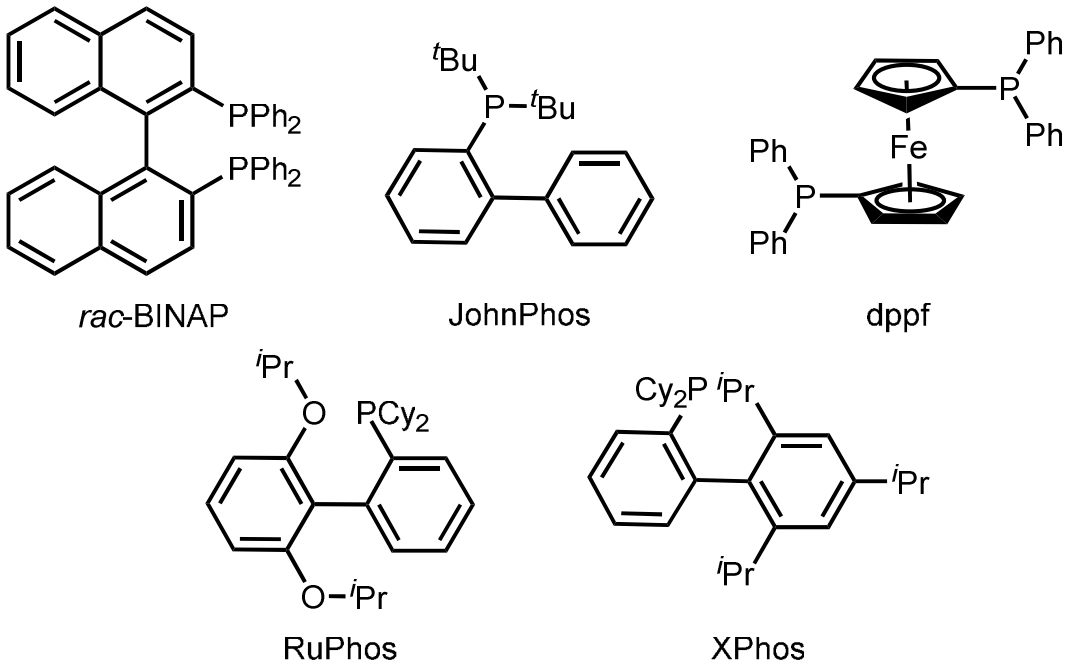
9.4 Eintopfverfahren zur Synthese der 1,5-Benzoazasilepine

Der einleitende Schritt für die Durchführung des geplanten Eintopfverfahrens, die Hydroaminoalkylierung des Allyl-(2-bromphenyl)dimethylsilans (**268**) mit *N*-Methylanilinen, sollte zunächst zum Test der Verträglichkeit der Reaktion gegenüber dem *ortho*-Brom-Substituenten des Silans mit *N*-Methylanilin (**14**) als eigenständige Reaktion durchgeführt werden (Schema 9.5).



268 **14** **342**, 91 %

Schema 9.5: Hydroaminoalkylierung des Silans **268** mit *N*-Methylanilin (**14**).



rac-BINAP JohnPhos dppf

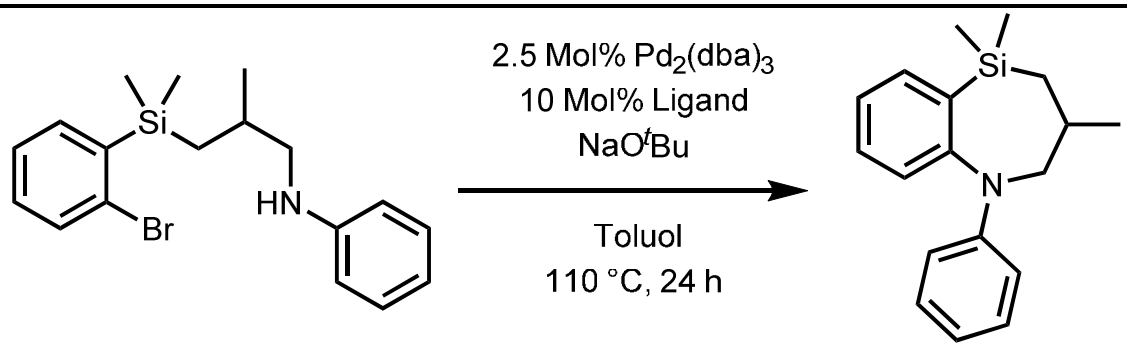
RuPhos XPhos

Abbildung 9.1: Von Julia Strehl getestete Phosphinliganden.[73]

Wie schon bei den Allylaminen (Kapital 8) hatte der *ortho*-Bromsubstituent keinerlei Einfluss auf den Verlauf der Reaktion mit *N*-Methylanilin (**14**) und das Produkt *N*-(2-Methyl-3-(2-bromphenyl)dimethylsilyl)propyl)anilin (**342**) konnte mit einer sehr guten Ausbeute von 91 % erhalten werden. Mit diesem wurde

anschließend von Julia Strehl für die Buchwald-Hartwig-Aminierung ein Ligandenscreening mit den in Abbildung 9.6 gezeigten Phosphinliganden durchgeführt (Tab. 9.6). In diesem konnte gezeigt werden, dass der Phosphinligand RuPhos, mit dem eine Ausbeute von 93 % erreicht wurde, sich am besten für die Cyclisierungsreaktion eignet (Tab. 9.6, Nr. 4). An dieser Stelle sollte angemerkt werden, dass das Ligandenscreening mit 10 Mol% des Liganden durchgeführt wurde und sich später herausstellte, dass 7 Mol% ausreichend sind. Aus diesem Grund wurden die folgenden Reaktionen mit der geringeren Menge an Ligand durchgeführt (Tab. 9.7).

Tabelle 9.6: Von Julia Strehl durchgeführtes Ligandenscreening zur Buchwald-Hartwig-Aminierung von **342**.[a][73]



342 **343**

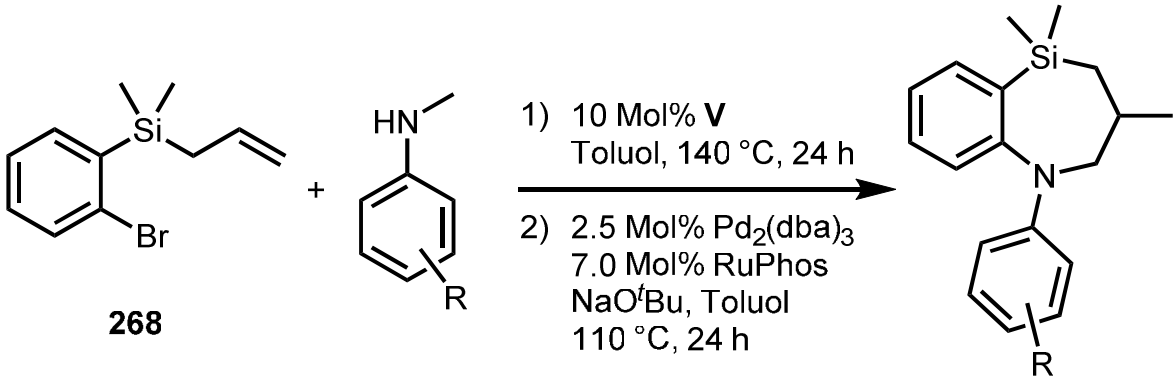
Nr.	Ligand	Ausbeute [%]
1	BINAP	64
2	JohnPhos	36
3	dppf	53
4	RuPhos	93
5	XPhos	82

[a] Reaktionsbedingungen: *N*-(2-Methyl-3-(2-bromphenyl)dimethylsilyl)propyl)anilin (**342**, 362 mg, 1.0 mmol), $Pd_2(dba)_3$ (23 mg, 0.025 mmol, 2.5 Mol%), Ligand (0.1 mmol, 10 Mol%), NaO^tBu (144 mg, 1.5 mmol), Toluol (3 mL), 110 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten.

Zunächst wurde die zuvor in zwei Schritten durchgeführte Synthese des 1,5-Benzoazasilepins **343** als Eintopfsynthese durchgeführt. Erfreulicherweise entsprach die dabei erhaltene Ausbeute von 83 % ziemlich genau der Ausbeute, die mit den beiden Einzelschritten erreicht wurde (Schritt 1: 91 %, Schritt 2: 93 %, gesamt über beide Schritte: 85 %, Tab. 9.7, Nr. 1). Trotz des großen sterischen Anspruchs durch den *ortho*-Methyl-Substituenten des Anilins **101** konnte dieses in

einer Ausbeute von 47 % zum Produkt **344** umgesetzt werden (Tab. 9.7, Nr. 2). Die Produkte **345** und **346** aus den Reaktionen mit den weniger sterisch anspruchsvollen, methylierten Substraten **100** und **99** konnten hingegen wieder in sehr guten Ausbeuten von jeweils 81 % isoliert werden (Tab. 9.7, Nr. 3 und 4). Wie schon zuvor in den eigenständigen Hydroaminoalkylierungen konnten sowohl *meta*- als auch *para*-halogenierte *N*-Methylaniline verwendet werden. In diesem Fall wurden die entsprechenden chlorierten und fluorierten 1,5-Benzoazasilepine **347**-**350** in guten Ausbeuten von 65-87 % erhalten (Tab. 9.7, Nr. 5-8).

Tabelle 9.7: Eintopfverfahren zur Synthese der 1,5-Benzoazasilepine.[a]



Nr.	R	Ausbeute [%]
1	H (**14**)	83 (**343**)[b]
2	*o*-Me (**101**)	47 (**344**)
3	*m*-Me (**100**)	81 (**345**)[b]
4	*p*-Me (**99**)	81 (**346**)[b]
5	*m*-F (**273**)	78 (**347**)
6	*p*-F (**103**)	65 (**348**)
7	*m*-Cl (**274**)	70 (**349**)
8	*p*-Cl (**104**)	74 (**350**)
9	*p*-OMe (**106**)	66 (**351**)[b]
10	*p*-OCF_3 (**244**)	84 (**352**)
11	*p*-SMe (**276**)	84 (**353**)

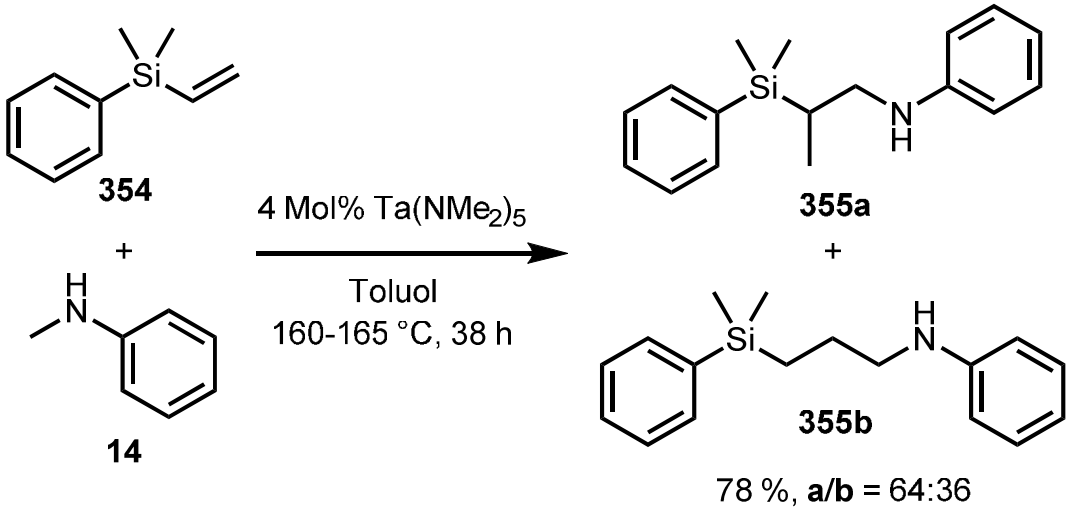
[a] Reaktionsbedingungen: 1) **V** (109 mg, 0.2 mmol, 10 Mol%), Allyl-(2-bromphenyl)dimethylsilan (**268**, 561 mg, 2.2 mmol), *N*-Methylanilin (2.0 mmol), Toluol (1 mL), 140 °C, 24 h; 2) $Pd_2(dba)_3$ (46 mg, 0.05 mmol, 2.5 Mol%), RuPhos (66 mg. 0.14 mmol, 7 Mol%), NaO^tBu (288 mg, 3.0 mmol), Toluol (5 mL), 110 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Reaktion wurde von Julia Strehl durchgeführt.[73]

Die bromierten *N*-Methylaniline **105** und **275** konnten hingegen, durch höchstwahrscheinlich ablaufende Nebenreaktionen in der Buchwald-Hartwig-Aminierung, nicht als Substrate verwendet werden. Die Ether und Thioether enthaltenden Aniline **106**, **244** und **276** führten ebenfalls erwartungsgemäß zu den 7-Ringen **351**-**353** mit guten Ausbeuten von 66-84 %.

Insgesamt konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass sich der Mono(formamidinato)-Titankomplex **V** hervorragend als Katalysator für die Hydroaminoalkylierung von Allylsilanen eignet. Außerdem konnte durch die Anwendung des zuvor für die Synthese der 1,5-Benzodiazepine entwickelten Eintopfverfahrens die bislang nicht in der Literatur beschriebene Verbindungsklasse der 1,5-Benzoazasilepine zugänglich gemacht werden.

10 Vinylsilane in der titankatalysierten intermolekularen Hydroaminoalkylierung und Synthese von 1,4-Benzoazasilinen

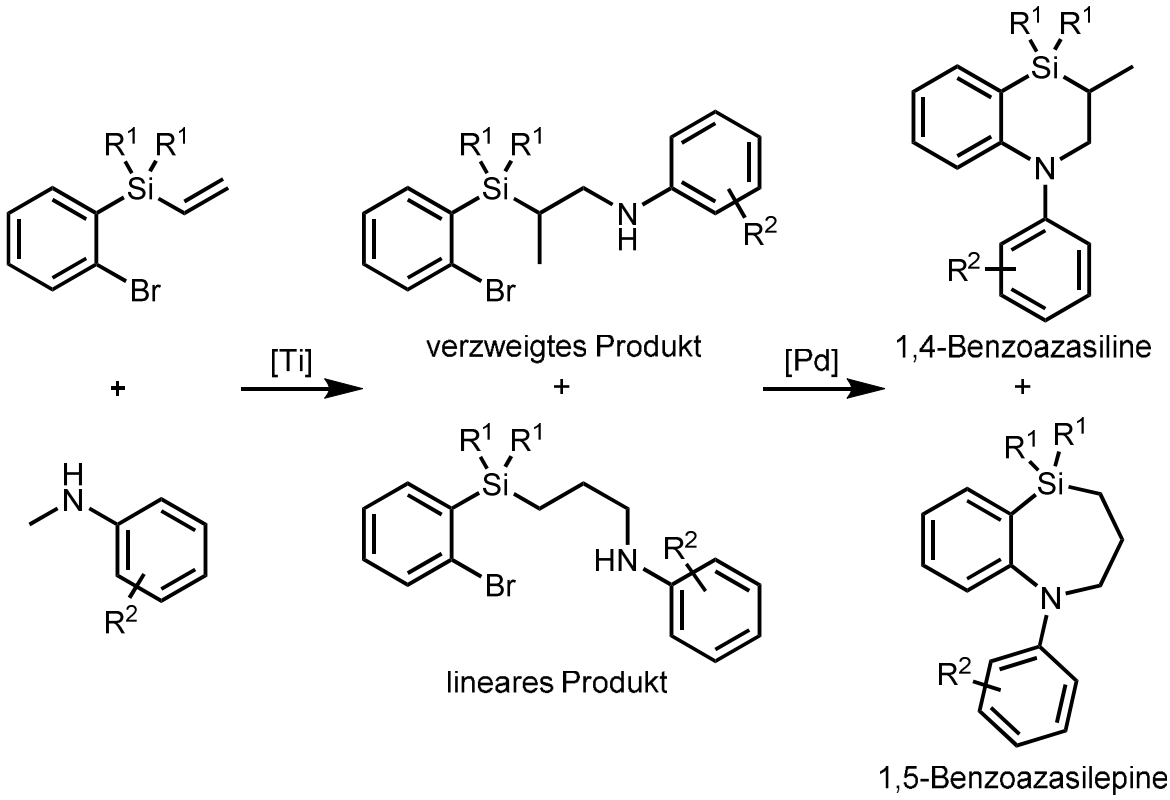
Christian Brahms stellte in seinen Studien zu heteroatomhaltigen Alkenen für die titankatalysierte Hydroaminoalkylierung fest, dass sich beispielsweise Phenylvinylether oder *N*-Methyl-*N*-phenylvinylamin nicht mit *N*-Methylanilin (**14**) in dieser Reaktion umsetzen lassen.[54] Aber sowohl Hartwig und Herzon als auch Hultzsch et al. konnten zeigen, dass Vinylsilane mit *N*-Methylanilin (**14**) in der tantal- bzw. niobkatalysierten Variante umgesetzt werden können.[12c,12i] So wurden beispielsweise Dimethylphenylvinylsilan (**354**) und *N*-Methylanilin (**14**) mit Hilfe von $Ta(NMe_2)_5$ zu den Produkten **355a** und **355b** in einer Gesamtausbeute von 78 % und einem Isomerenverhältnis von 64:36 zugunsten des verzweigten Isomers **355a** umgesetzt (Schema 10.1).[12c]



Schema 10.1: Beispiel für den Einsatz von Dimethylphenylvinylsilan (**354**) in der tantalkatalysierten intermolekularen Hydroaminoalkylierung.[12c]

Da in der Literatur keine Beispiele für titankatalysierte Reaktionen dieser Art zu finden waren, sollte zunächst ein Katalysatorscreening für die in Schema 10.1 gezeigte Reaktion durchgeführt werden. Sollte hierbei ein geeigneter Katalysator gefunden werden, würde sich abermals durch die Einführung eines *ortho*-Bromsubstituenten am Phenylrest des Silans die Möglichkeit einer anschließenden Buchwald-Hartwig-Aminierung ergeben. Dadurch könnten sich je nach Regioselektivität der Hydroaminoalkylierung sowohl 1,4-Benzoazasiline

(6-Ringe) als auch 1,5-Benzoazasilepine (7-Ringe) bilden (Schema 10.2). Die entsprechenden Studien wurden zusammen mit Michael Rosien im Zuge seiner Masterarbeit bearbeitet. Der Vollständigkeit halber und zur besseren Übersicht werden einige seiner Ergebnisse auch in dieser Arbeit beschrieben.[75]

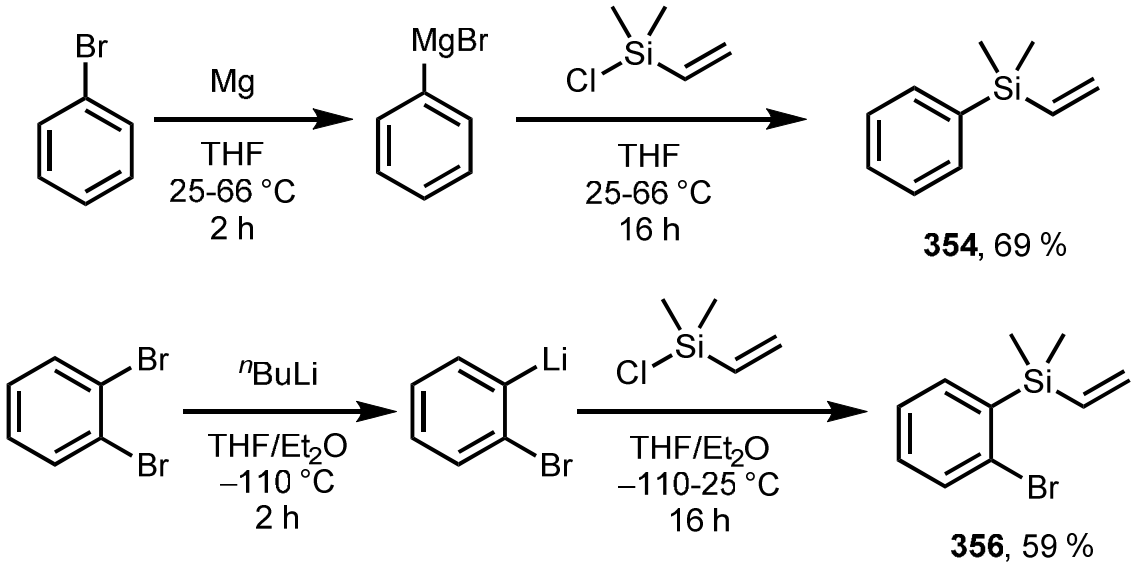


Schema 10.2: Mögliche Synthese von 1,4-Benzoazasilinen (6-Ringe) und 1,5-Benzoazasilepinen (7-Ringe) aus Vinylsilanen.

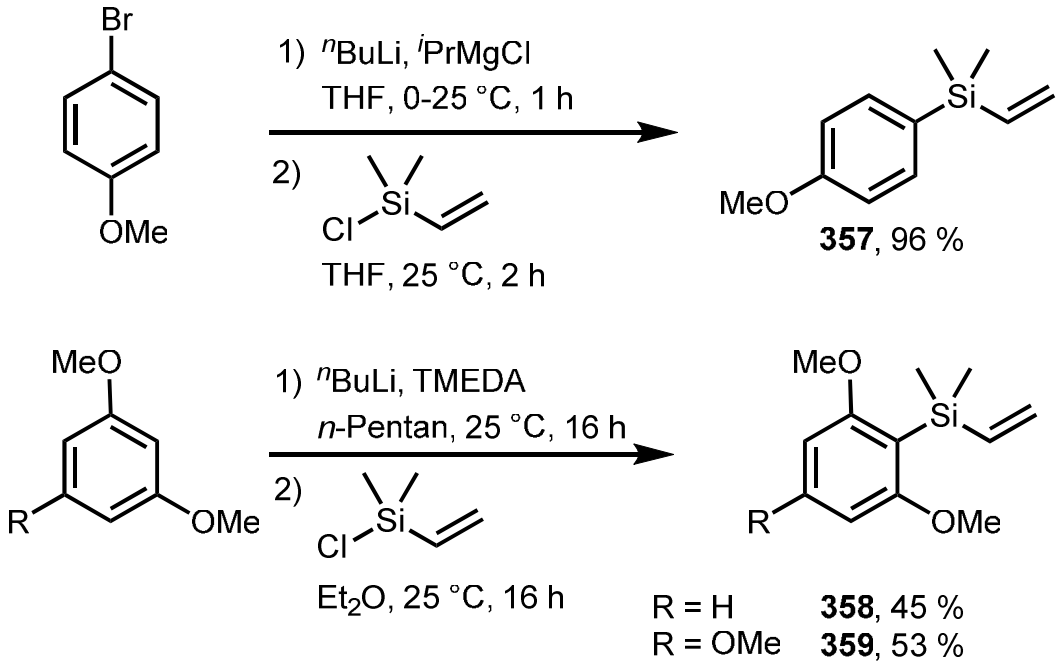
10.1 Synthese der Vinylsilane

Sowohl das Dimethylphenylvinylsilan (**354**) als auch das (2-Bromphenyl)-dimethylvinylsilan (**356**) wurden nach denselben Vorschriften, die auch schon für die entsprechenden Allylderivate verwendet wurden, hergestellt und konnten in Ausbeuten von 69 % und 59 % isoliert werden (Schema 10.3).[70,72]

Des Weiteren sollten die beispielsweise von Tacke et al. verwendeten Silan-Schutzgruppen 4-Methoxyphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl und 2,4,6-Trimethoxyphenyl auf ihre Kompatibilität mit der titankatalysierten Hydroaminoalkylierung untersucht werden. Zur Synthese wurden von Tacke et al. beschriebene Vorschriften verwendet (Schema 10.4).[25l]



Schema 10.3: Synthese der Vinylsilane **354** und **356**.[70,72]



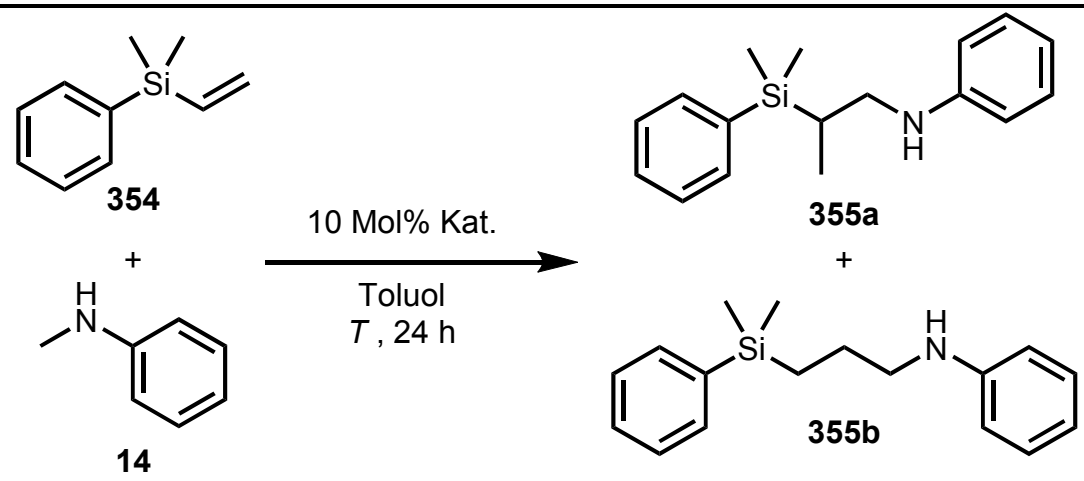
Schema 10.4: Synthese der Vinylsilane **357**-**359**.[25l]

Das 4-Methoxyphenyldimethylvinylsilan (**357**) wurde in einer sehr guten Ausbeute von 96 % aus 4-Methoxybrombenzol, Chlordimethylvinylsilan und einer Kombination aus ^{n}BuLi und ^{i}PrMgCl hergestellt. Dahingegen konnten das 2,6-Dimethoxyphenyldimethylvinylsilan (**358**) und das 2,4,6-Trimethoxyphenyl-dimethylvinylsilan (**359**) aus den entsprechenden Benzolderivaten, Chlordimethyl-vinylsilan und einer Kombination aus ^{n}BuLi und TMEDA in moderaten Ausbeuten von 45 % und 53 % synthetisiert werden.[25l]

10.2 Katalysatorscreening

Das Katalysatorscreening wurde mit Dimethylphenylvinylsilan (**354**) und *N*-Methylanilin (**14**) durchgeführt und zunächst wurde, zur Reproduktion der Ergebnisse von Hartwig und Herzon $Ta(NMe_2)_5$ als Katalysator getestet (Tab. 10.1, Nr. 1).[12c] Erstaunlicherweise wurde bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C nach 24 h ein nicht dem publizierten Ergebnis entsprechendes Regioisomerenverhältnis von **355a**/**355b** = 91:9 erhalten. Die Gesamtausbeute von 80 % stimmte hingegen trotz einer höheren Katalysatorladung von 10 Mol% gut mit der Literaturausbeute überein. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass sich die beiden Isomere **355a** und **355b** nicht vollständig durch säulenchromatographische Methoden trennen ließen und das Hauptprodukt **355a** in reiner Form nur in einer Ausbeute von 71 % isoliert werden konnte. Das Titan-Analogon $Ti(NMe_2)_4$ zeigte keinerlei Aktivität bei dieser Reaktion (Tab. 10.1, Nr. 2). Mit Ind_2TiMe_2 konnte bei 140 °C eine Gesamtausbeute von 10 % erhalten werden und die bei diesem Katalysator oft mit einer Steigerung der Ausbeute einhergehende Senkung der Reaktionstemperatur auf 105 °C führte in diesem Fall zu einem Rückgang der Produktbildung (Tab. 10.1, Nr. 3 und 4). Beim Einsatz der beiden Bis(aminopyridinato)-Titankatalysatoren **III** und **IV** fiel sofort die Umkehr der Regioselektivität auf. Diese betrug jeweils ungefähr 30:70 zugunsten des linearen Produkts **355b**. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen mit diesen Katalysatoren[11g,11j] und während mit Komplex **III** lediglich eine Gesamtausbeute von 8 % erreicht wurde, konnte diese durch die Verwendung von **IV** auf 76 % gesteigert werden und das lineare Isomer **355b** in einer Ausbeute von 48 % in reiner Form isoliert werden (Tab. 10.1, Nr. 5 und 6). Beim Wechsel zum Mono(aminopyridinato)-Titankatalysator **VI** änderte sich das Isomerenverhältnis erwartungsgemäß dahingehend, dass das verzweigte Isomer **355a** wieder das Hauptprodukt war. In diesem Fall wurde sogar eine hervorragende Regioselektivität von 95:5 erreicht.

Tabelle 10.1: Katalysatorscreening für die Hydroaminoalkylierung von Dimethylphenylvinylsilan (**354**) mit *N*-Methylanilin (**14**).[a]



Nr.	Kat.	*T* [°C]	Ausbeute (**355a**+**355b**) [%]	Isolierte Ausbeute (Hauptisomer) [%]	Verhältnis (**355a**/**355b**)[b]
1	$Ta(NMe_2)_5$	160	80	71 (**a**)	91:9
2	$Ti(NMe_2)_4$	160	0	0	-
3	Ind_2TiMe_2	140	10	0	74:26
4	Ind_2TiMe_2	105	<5 (GC)	-	-
5	**III**	140	8	0	33:66
6	**IV**	140	76	48 (**b**)	29:71[c]
7	**VI**	140	45	0	95:5
8	**VI**	160	76	0	95:5
9	**VI**	180	75	0	95:5
10	**VI**	160	78	72 (**a**)	95:5[c]
11	**V**	140	85	54 (**a**)	85:15

[a] Reaktionsbedingungen: Kat. (0.2 mmol, 10 Mol%), Dimethylphenylvinylsilan (**354**, 357 mg, 2.2 mmol), *N*-Methylanilin (**14**, 214 mg, 2.0 mmol), Toluol (1 mL), *T*, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung. [c] Reaktion wurde von Michael Rosien durchgeführt.[75]

Da die Ausbeute bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C jedoch nur bei moderaten 45 % lag, wurde die Reaktion bei 160 °C wiederholt und es konnte eine Ausbeute von 76 % erreicht werden. Eine weitere Steigerung der Reaktionstemperatur auf 180 °C verbesserte dieses Ergebnis jedoch nicht weiter (Tab. 10.1 Nr. 7-9). Da diese drei Versuche die ersten waren, die innerhalb der Studien zu Vinylsilanen aufgearbeitet wurden, wurde bei der

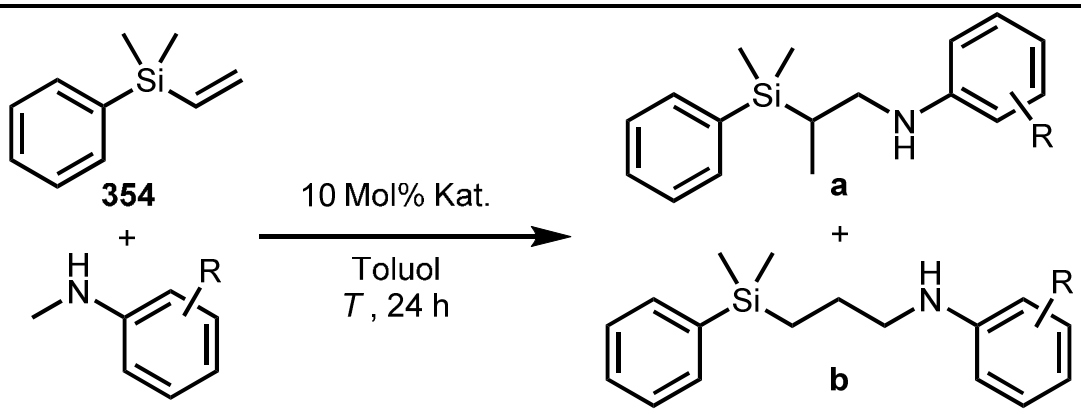
säulenchromatographischen Trennung zu wenig Kieselgel verwendet und deshalb wurde immer nur ein Gemisch aus verzweigtem und linearem Produkt isoliert. Michael Rosien konnte dann in einem Wiederholungsansatz bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C eine Gesamtausbeute der beiden Produkte **355a** und **355b** von 78 % erhalten, von denen durch Optimierung der säulenchromatographischen Trennung 72 % des verzweigten Isomers **355a** in reiner Form isoliert werden konnten (Tab. 10.1 Nr. 10).[75] Abschließend wurde der Mono(formamidinato)-Titankomplex **V**, welcher schon bei der Umsetzung der Allylsilane als Katalysator gewählt wurde, eingesetzt. Abermals konnte mit diesem die größte Gesamtausbeute von 85 % erreicht werden, wobei die Regioselektivität mit 85:15 zugunsten des verzweigten Isomers **355a** im Vergleich zum Mono(aminopyridinato)-Titankatalysator **VI** wesentlich schlechter ausfiel. Die sauber isolierte Ausbeute an verzweigtem Produkt **355a** lag hierbei bei 54 % (Tab. 1.10, Nr. 11).

Auf der einen Seite lieferte der Mono(aminopyridinato)-Titankatalysator **VI** die beste Selektivität und durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 160 °C ebenfalls eine gute Ausbeute. Auf der anderen Seite konnte mit dem Mono(formamidinato)-Titankatalysator **V** die höchste Gesamtausbeute erhalten werden. Im Folgenden wurden deshalb beide Katalysatoren im Substratscreening eingesetzt.

10.3 Substratscreening

Zunächst wurde versucht, Dimethylphenylvinylsilan (**354**) mit unterschiedlich substituierten *N*-Methylanilinen umzusetzen (Tab. 10.2 und 10.3). Mit den *ortho*-Halogen-substituierten *N*-Methylanilinen **270**-**272** konnten keine isolierbaren Produkte generiert werden (Tab. 10.2, Nr. 3-8). Durch die Verwendung von Komplex **V** wurde bei der Umsetzung von 2,*N*-Dimethylanilin (**101**) eine Ausbeute von 32 % eines Gemischs aus **360a** und **360b** isoliert und mit Komplex **VI** betrug diese Ausbeute 20 %. Das Hauptisomer **360a** konnte in keiner der beiden Reaktionen vollständig vom linearen Nebenprodukt **360b** getrennt werden (Tab. 10.2, Nr. 1 und 2). Sowohl ein Methyl- als auch ein Halogen-Substituent in der *meta*-Position wurde von beiden Katalysatoren toleriert.

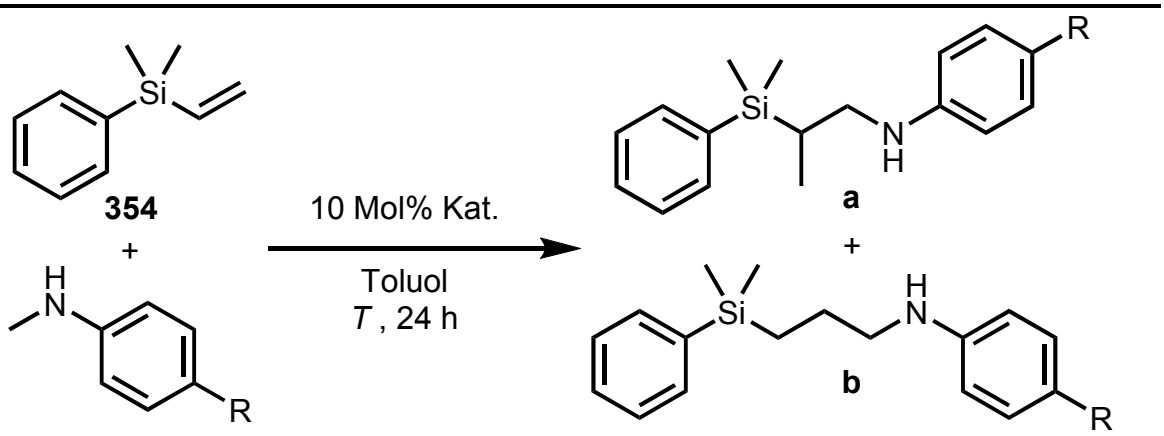
Tabelle 10.2: Hydroaminoalkylierung von Dimethylphenylvinylsilan (**354**) mit *ortho*- und *meta*-substituierten *N*-Methylanilinen.[a]



Nr.	Kat.	*T* [°C]	R	Ausbeute (**a**+**b**) [%]	Isolierte Ausbeute (**a**) [%]	Verhältnis (**a**/**b**)[b]
1	**V**	140	*o*-Me (**101**)	32 (**360**)	0	94:6
2	**VI**	160	*o*-Me (**101**)	20 (**360**)	0	91:9
3	**V**	140	*o*-F (**270**)	0 (**361**)	0	-
4	**VI**	160	*o*-F (**270**)	0 (**361**)	0	-
5	**V**	140	*o*-Cl (**271**)	0 (**362**)	0	-
6	**VI**	160	*o*-Cl (**271**)	0 (**362**)	0	-
7	**V**	140	*o*-Br (**272**)	0 (**363**)	0	-
8	**VI**	160	*o*-Br (**272**)	0 (**363**)	0	-
9	**V**	140	*m*-Me (**100**)	85 (**364**)	0	85:15
10	**VI**	160	*m*-Me (**100**)	68 (**364**)	0	95:5
11	**V**	140	*m*-F (**273**)	88 (**365**)	0	82:18
12	**VI**	160	*m*-F (**273**)	79 (**365**)	0	96:4
13	**V**	140	*m*-Cl (**274**)	65 (**366**)	0	80:20
14	**VI**	160	*m*-Cl (**274**)	82 (**366**)	0	95:5
15	**V**	140	*m*-Br (**275**)	81 (**367**)	0	83:17
16	**VI**	160	*m*-Br (**275**)	85 (**367**)	0	95:5

[a] Reaktionsbedingungen: Kat. (0.2 mmol, 10 Mol%), Dimethylphenylvinylsilan (**354**, 357 mg, 2.2 mmol), *N*-Methylanilin (2.0 mmol), Toluol (1 mL), *T*, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Tabelle 10.3: Hydroaminoalkylierung von Dimethylphenylvinylsilan (**354**) mit *para*-substituierten *N*-Methylanilinen.[a]



Nr.	Kat.	*T* [°C]	R	Ausbeute (**a**+**b**) [%]	Isolierte Ausbeute (**a**) [%]	Verhältnis (**a**/**b**)[b]
1	**V**	140	Me (**99**)	86 (**368**)	0	83:17
2	**VI**	160	Me (**99**)	66 (**368**)	0	94:6
3	**V**	140	^{i}Pr (**102**)	84 (**369**)	63	87:13
4	**VI**	160	^{i}Pr (**102**)	62 (**369**)	51	95:5
5	**V**	140	F (**103**)	95 (**370**)	71	83:17
6	**VI**	160	F (**103**)	57 (**370**)	52	95:5
7	**V**	140	Cl (**104**)	90 (**371**)	63	81:19
8	**VI**	160	Cl (**104**)	63 (**371**)	54	94:6
9	**V**	140	Br (**105**)	91 (**372**)	57	84:16
10	**VI**	160	Br (**105**)	77 (**372**)	65	95:5
11	**V**	140	OMe (**106**)	76 (**373**)	64	86:14
12	**VI**	160	OMe (**106**)	68 (**373**)	66	96:4
13	**V**	140	OCF_3 (**244**)	90 (**374**)	67	90:10
14	**VI**	160	OCF_3 (**244**)	69 (**374**)	59	97:3
15	**V**	140	OPh (**248**)	81 (**375**)	68	88:12
16	**VI**	160	OPh (**248**)	71 (**375**)	65	95:5

[a] Reaktionsbedingungen: Kat. (0.2 mmol, 10 Mol%), Dimethylphenylvinylsilan (**354**, 357 mg, 2.2 mmol), *N*-Methylanilin (2.0 mmol), Toluol (1 mL), *T*, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Während mit Komplex **V** die Produkte **364**-**367** in Ausbeuten von 65-88 % isoliert werden konnten, lagen die Ausbeuten bei der Verwendung von Komplex **VI** in einem ähnlichen Bereich von 68-85 %. Bei allen *meta*-substituierten Produkten

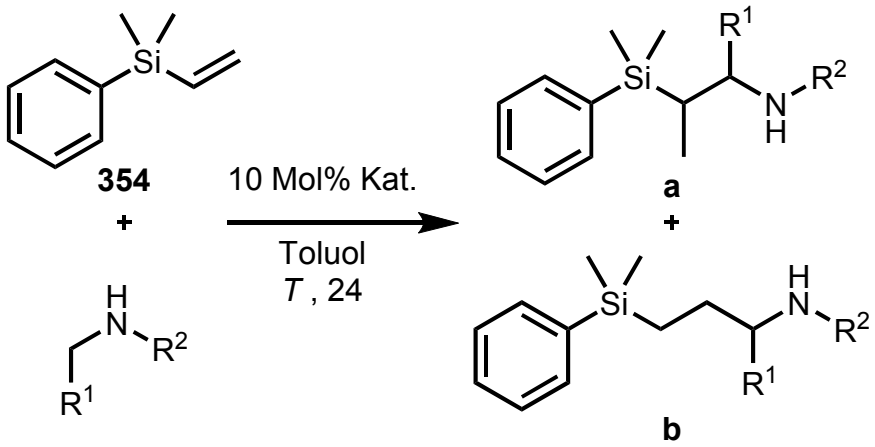
konnten die beiden Isomere zunächst nicht voneinander getrennt werden (Tab. 10.2, Nr. 9-16). Aber auch in diesen Fällen sowie bei der im Folgenden beschriebenen Reaktion mit *N*-Methylanilin **99** konnte durch Optimierung der säulenchromatographischen Trennung in Wiederholungsansätzen, die von Michael Rosien durchgeführt wurden, jeweils das verzweigte Isomer in reiner Form erhalten werden.

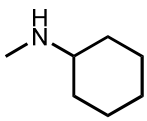
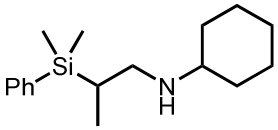
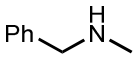
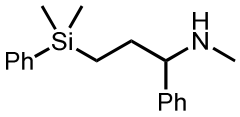
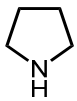
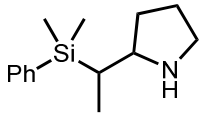
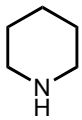
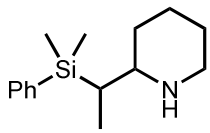
Die beiden *para*-Alkyl-substituierten *N*-Methylaniline **99** und **102** konnten mit Komplex **V** in Ausbeuten von 86 % und 84 % zu den Produkten **368a** und **368b** bzw. **369a** und **369b** (63 % **369a** isoliert) umgesetzt werden und mit Komplex **VI** lagen diese Ausbeuten bei 66 % und 62 % (51 % **369a** isoliert) (Tab. 10.3, Nr. 1-4). Weiterhin konnten die *para*-halogenierten Substrate **103**-**105** ebenfalls erfolgreich zu den entsprechenden Produkten **370**-**372** umgesetzt werden. Mit Komplex **V** lagen die Ausbeuten hierbei bei 95 % (71 % **370a** isoliert), 90 % (63 % **371a** isoliert) und 91 % (57 % **372a** isoliert), wohingegen diese bei Komplex **VI** mit 57 % (52 % **370a** isoliert), 63 % (54 % **371a** isoliert) und 77 % (65 % **372a** isoliert) eindeutig geringer ausfielen (Tab. 10.3, Nr. 5-10). Das gleiche Bild zeigte sich beim Einsatz von *N*-Methylanilinen, die eine zusätzliche Etherfunktion aufweisen. Während bei der Umsetzung der Substrate **106**, **244** und **248** mit Komplex **V** Ausbeuten von 76 % (64 % **373a** isoliert), 90 % (67 % **374a** isoliert) und 81 % (68 % **375a** isoliert) erreicht werden konnten, wurden mit Komplex **VI** Ausbeuten von 68 % (66 % **373a** isoliert), 69 % (59 % **374a** isoliert) und 71 % (65 % **375a** isoliert) erhalten (Tab. 10.3, Nr. 11-16).

Unter denselben Reaktionsbedingungen wurde ebenfalls versucht, Dialkylamine anstelle von *N*-Methylanilinen als Substrate zu verwenden (Tab. 10.4). Wie schon in Kapitel 3 beschrieben wurde, war es mit Komplex **VI** nicht möglich Dialkylamine in der intermolekularen Hydroaminoalkylierung mit Styrol (**13**) einzusetzen und so war es wenig verwunderlich, dass die Produktbildung unter Verwendung dieses Katalysators ebenfalls ausblieb (Tab. 10.4, Nr. 2, 4, 6 und 8). Mit dem Mono(formamidinato)-Titankatalysator **V** konnten die beiden cyclischen Amine **336** und **337** ebenfalls nicht zur Reaktion gebracht werden (Tab. 10.4, Nr. 5 und 7). Cyclohexylmethylamin (**118**) konnte hingegen in einer moderaten Ausbeute von 55 % und hoch selektiv zum verzweigten Produkt **376a** umgesetzt werden. Wohingegen die Reaktion mit Benzylmethylamin (**117**) hoch selektiv das lineare

Isomer **377b** in einer Ausbeute von 54 % lieferte. Wie schon bei der Reaktion von Dimethylphenylallylsilan (**266**) mit **117** fand auch in diesem Fall die C-H-Aktivierung in der benzylischen Position des Amins statt.

Tabelle 10.4: Hydroaminoalkylierung von Dimethylphenylvinylsilan (**354**) mit Dialkylaminen.[a]



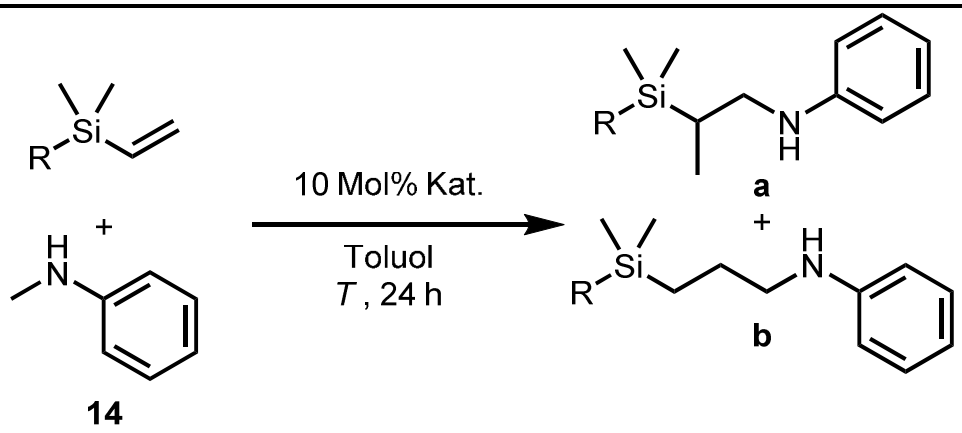
Nr.	Kat.	*T* [°C]	Amin	Produkt	
1	**V**	140	 **118**		55 % (**376a**)
2	**VI**	160			0 % (**376a**)
3	**V**	140	 **117**		54 % (**377b**)
4	**VI**	160			0 % (**377b**)
5	**V**	140	 **336**		0 % (**378a**)
6	**VI**	160			0 % (**378a**)
7	**V**	140	 **337**		0 % (**379a**)
8	**VI**	160			0 % (**379a**)

[a] Reaktionsbedingungen: Kat. (0.2 mmol, 10 Mol%), Dimethylphenylvinylsilan (**354**, 357 mg, 2.2 mmol), Amin (2.0 mmol), Toluol (1 mL), *T*, 24 h, isolierte Ausbeuten.

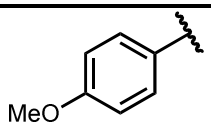
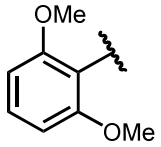
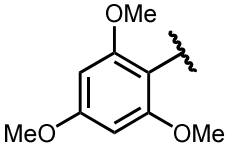
Als nächstes wurde versucht, die Methoxyphenylsilane **357**-**359** mit *N*-Methylanilin (**14**) unter denselben Reaktionsbedingungen zur Reaktion zu bringen (Tab. 10.5). Bei der Reaktion zwischen *N*-Methylanilin (**14**) und **357** konnten mit den Komplexen **V** und **VI** Gesamtausbeuten von 99 % und 82 % generiert werden und aufgrund der besseren Selektivität bei der Reaktion mit Komplex **VI** von 95:5 zugunsten des verzweigten Produkts **380a** konnte dieses in

beiden Fällen in ähnlichen Ausbeuten von 64 % und 67 % sauber isoliert werden (Tab. 10.5, Nr. 1 und 2).

Tabelle 10.5: Hydroaminoalkylierung von den Methoxyphenylsilanen **357**-**359** mit *N*-Methylanilin (**14**).[a]



14

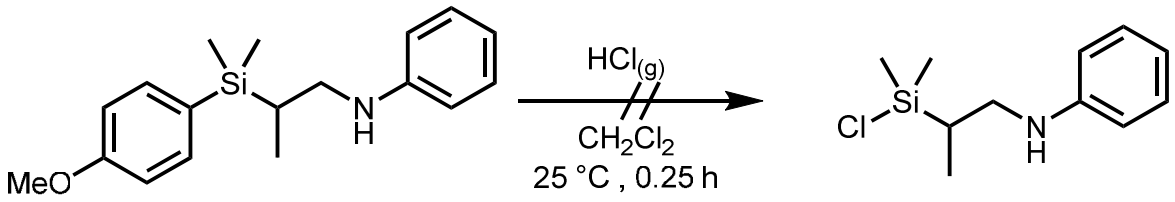
Nr.	Kat.	*T* [°C]	R	Ausbeute (**a**+**b**) [%]	Isolierte Ausbeute (**a**) [%]	Verhältnis (**a**/**b**)[b]
1	**V**	140		99 (**380**)	64	85:15
2	**VI**	160		82 (**380**)	67	95:5
			357			
3	**V**	140		91 (**381**)	0	85:15
4	**VI**	160		68 (**381**)	0	95:5
			358			
5	**V**	140		0 (**382**)	0	-
6	**VI**	160		0 (**382**)	0	-
			359			

[a] Reaktionsbedingungen: Kat. (0.2 mmol, 10 Mol%), Silan (2.2 mmol), *N*-Methylanilin (**14**, 214 mg, 2.0 mmol), Toluol (1 mL), *T*, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Das 2,6-Dimethoxyphenyldimethylsilan (**358**) konnte ebenfalls zu den Produkten **381a** und **381b** in guten Ausbeuten von 91 % mit Komplex **V** und 68 % mit Komplex **VI** umgesetzt werden. Das Hauptprodukt **381a** konnte aber bei keiner der beiden Reaktionen sauber isoliert werden (Tab. 10.5, Nr. 3 und 4). Bei der Reaktion mit **V** lag dies an der niedrigen Selektivität von 85:15 und dem dadurch

entstandenen Trennungsproblem der beiden Isomere. Dahingegen lag das Problem bei der Reaktion mit **VI** am unvollständigen Umsatz und dem damit verbundenen Trennungsproblem der Produkte von noch vorhandenem Edukt **358**. Das drei Methoxy-Gruppen tragende Phenylsilan **359** konnte nicht erfolgreich in der Hydroaminoalkylierung mit *N*-Methylanilin (**14**) eingesetzt werden (Tab. 10.5, Nr. 5 und 6).

Am Produkt **380a** sollte im Anschluss exemplarisch die Entschützung des Silans demonstriert werden.[25l] Hierfür wurde das Silan **380a** in CH_2Cl_2 gelöst und für 15 Minuten wurde HCl-Gas (erzeugt durch Zutropfen von konz. H_2SO_4 zu NH_4Cl) durch die Lösung geleitet. Das zu erwartende Chlorsilan **383** wurde hierbei jedoch nicht erhalten und auch das Edukt **380a** konnte nicht reisoliert werden (Schema 10.5).



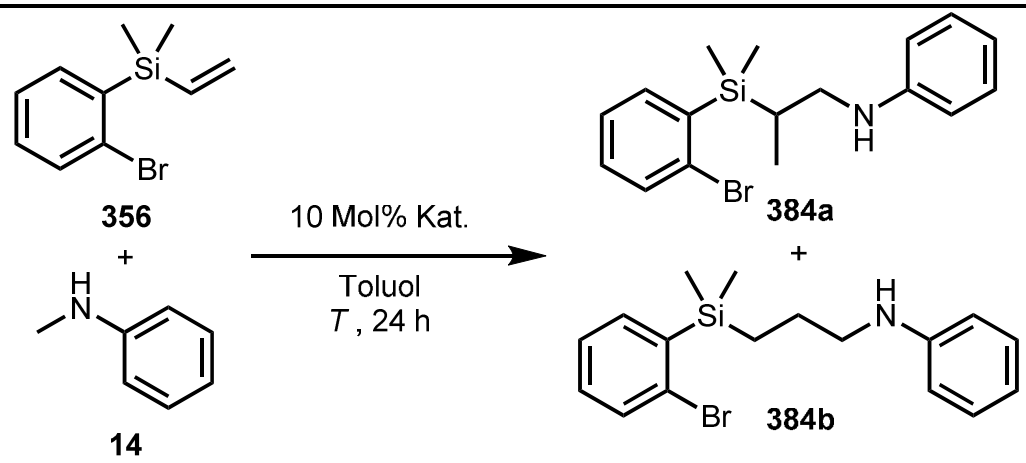
380 **383**

Schema 10.5: Versuch der Entschützung von **380** zu **383**.

10.4 Eintopfverfahren zur Synthese der 1,4-Benzoazasiline

Die schon zuvor erwähnte Möglichkeit der erneuten Kombination der Hydroaminoalkylierung mit der Buchwald-Hartwig-Aminierung würde aufgrund der Regioselektivität des ersten Schritts zugunsten des verzweigten Produkts die 1,4-Benzoazasiline als Hauptprodukte generieren. Der einleitende Schritt für dieses Eintopfverfahren sollte zunächst zum Test der Verträglichkeit der Reaktion gegenüber dem *ortho*-Brom-Substituenten des Silans **356** als eigenständige Reaktion durchgeführt werden (Tab. 10.6). Durch die Verwendung des Katalysators **V** konnte das gewünschte Produkt **384a** in einer Ausbeute von 62 % isoliert werden, wobei die Gesamtausbeute von **384a** und **384b** bei 83 % lag. Letztere lag unter Verwendung des Katalysators **VI** nur bei 67 %, wohingegen die isolierte Ausbeute des verzweigten Isomers **384a** mit 58 % ähnlich gut war wie mit Katalysators **V**.

Tabelle 10.6: Hydroaminoalkylierung von (2-Bromphenyl)dimethylvinyl-silan (**356**) mit *N*-Methylanilin (**14**).[a]



Nr.	Kat.	*T* [°C]	Ausbeute (**384a**+**384b**) [%]	Isolierte Ausbeute (**384a**) [%]	Verhältnis (**384a**/**384b**)[b]
1	**V**	140	83	62	83:17
2	**VI**	160	67	58	94:6

[a] Reaktionsbedingungen: Kat. (0.2 mmol, 10 Mol%), (2-Bromphenyl)dimethylvinylsilan (**356**, 531 mg, 2.2 mmol), *N*-Methylanilin (**14**, 214 mg, 2.0 mmol), Toluol (1 mL), *T*, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Mit dem so isolierten Produkt **384a** konnte anschließend mit den in Abbildung 10.1 gezeigten Phosphinliganden ein Ligandenscreening für die Buchwald-Hartwig-Aminierung durchgeführt werden (Tab. 10.7). Sowohl mit *rac*-BINAP als auch mit JohnPhos als Ligand konnte bereits eine gute Ausbeute von jeweils 79 % erreicht werden und das mit einer Katalysatorladung von 1.0 Mol% $Pd_2(dba)_3$ und 2.0 Mol% des Liganden (Tab. 10.7, Nr. 1 und 2). Durch die Verwendung von DPEPhos konnte die Ausbeute auf 90 % gesteigert werden und beim Einsatz von XPhos oder RuPhos konnte der 6-Ring **385a** in einer fast quantitativen Ausbeute von 94 % isoliert werden (Tab. 10.7, Nr. 3-5).

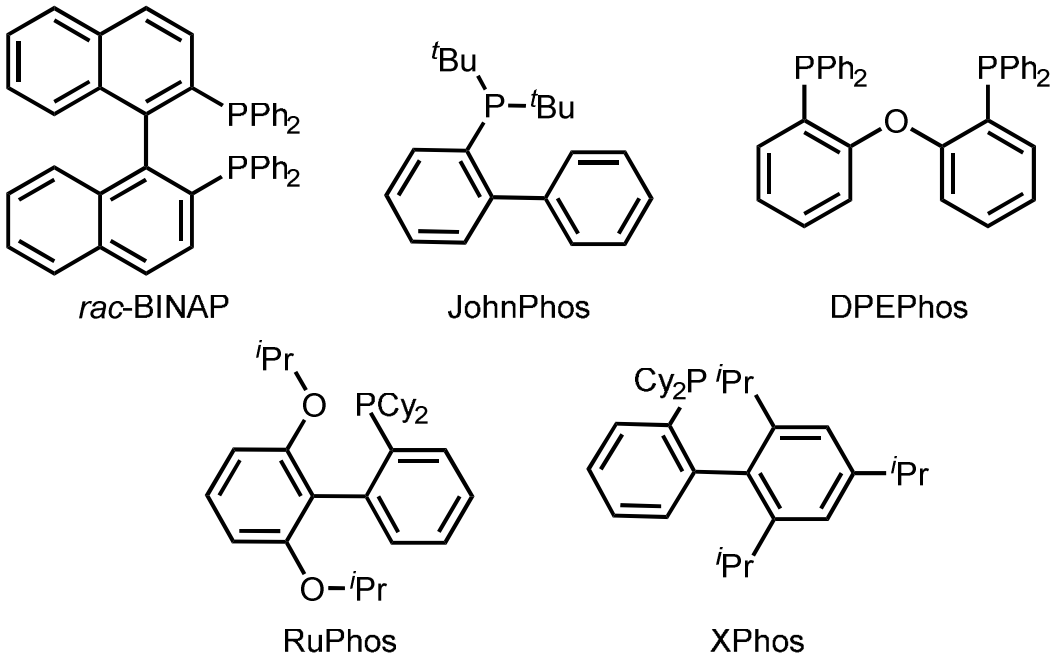
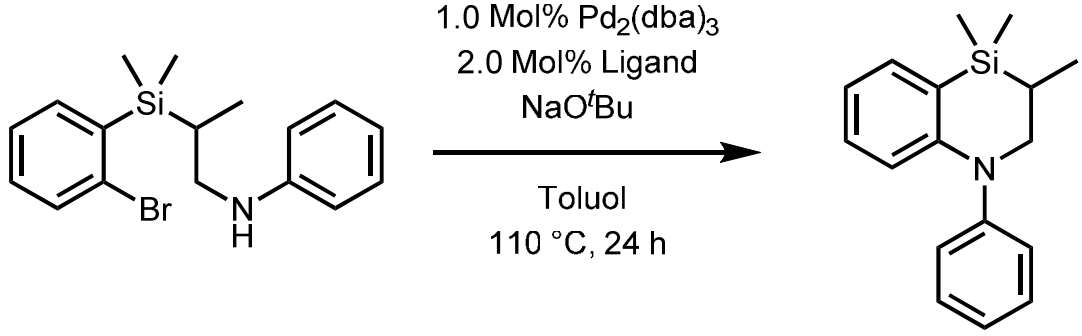


Abbildung 10.1: Verwendete Phosphinliganden für das Ligandenscreening für die Buchwald-Hartwig-Aminierung.

Tabelle 10.7: Ligandenscreening für die Buchwald-Hartwig-Aminierung von **384a**.[a]



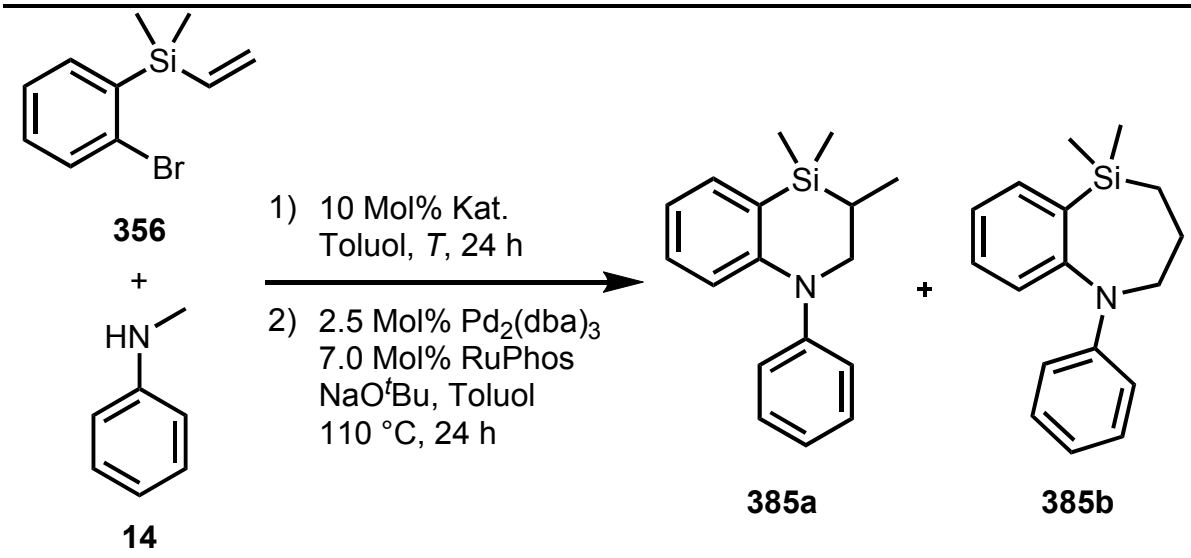
384a **385a**

Nr.	Ligand	Ausbeute [%]
1	*rac*-BINAP	79
2	JohnPhos	79
3	DPEPhos	90
4	Xphos	94
5	RuPhos	94

[a] Reaktionsbedingungen: *N*-(2-(2-Bromophenyl)dimethylsilyl)propyl)anilin (**384a**, 348 mg, 1.0 mmol), $Pd_2(dba)_3$ (9 mg, 0.01 mmol, 1.0 Mol%), Ligand (0.02 mmol, 2.0 Mol%), NaO^tBu (144 mg, 1.5 mmol), Toluol (3 mL), 110 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten.

Da RuPhos bereits sehr erfolgreich für die Bildung der 1,5-Benzoazasilepine eingesetzt wurde (Kap. 9.4), wurde dieser Ligand ebenfalls für die im Folgenden durchgeführte Eintopfreaktion verwendet (Tab. 10.8). Hierfür wurde die Katalysatorladung auf die Menge angehoben, welche sich schon bei der Synthese der 1,5-Benzoazasilepine bewährt hatte (2.5 Mol% $Pd_2(dba)_3$ und 7.0 Mol% RuPhos). Dies sollte einen glatten Reaktionsverlauf der Buchwald-Hartwig-Aminierung gewährleisten.

Tabelle 10.8: Eintopfverfahren zur Synthese von **385a**.[a]



Nr.	Kat.	*T* [°C]	Ausbeute (**385a**+**385b**) [%]	Isolierte Ausbeute (**385a**) [%]	Verhältnis (**385a**/**385b**)[b]
1	**V**	140	70	49	81:19
2	**VI**	160	62	52	93:7

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Kat. (0.2 mmol, 10 Mol%), (2-Bromphenyl)dimethylvinylsilan (**356**, 531 mg, 2.2 mmol), *N*-Methylanilin (**14**, 214 mg, 2.0 mmol), Toluol (1 mL), *T*, 24 h; 2) $Pd_2(dba)_3$ (46 mg, 0.05 mmol, 2.5 Mol%), RuPhos (66 mg, 0.14 mmol, 7 Mol%), NaO^tBu (288 mg, 3.0 mmol), Toluol (5 mL), 110 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Bei der Verwendung des Mono(formamidinato)-Titankatalysators **V** für die Hydroaminoalkylierung des Silans **356** mit *N*-Methylanilin (**14**) konnten nach anschließender Buchwald-Hartwig-Aminierung die beiden Produkte **385a** und **385b** in einer Gesamtausbeute von 70 % erhalten werden. Das Isomerenverhältnis lag bei 81:19 zugunsten des 6-Rings **385a** und dieser konnte in einer Ausbeute von 49 % in reiner Form isoliert werden (Tab. 10.8, Nr. 1). Die Gesamtausbeute dieses Eintopfverfahrens beim Einsatz des Mono(aminopyridinato)-Titankatalysators **VI** fiel mit 62 % etwas geringer aus.

Aufgrund der wesentlich besseren Regioselektivität der einleitenden Hydroaminoalkylierung von 93:7 konnte der 6-Ring **385a** jedoch in einer etwas besseren Ausbeute von 52 % sauber isoliert werden (Tab. 10.8, Nr. 2).

Weitere Eintopfreaktionen dieser Art mit unterschiedlich substituierten *N*-Methylanilinen wurden von Michael Rosien durchgeführt und können in seiner Masterarbeit oder in der zugehörigen Publikation eingesehen werden.[11p,75]

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass neben Allylsilanen auch Vinylsilane gute Substrate für die titankatalysierte intermolekulare Hydroaminoalkylierung von Alkenen sind. Weiterhin konnte das zuvor schon erfolgreich für die Synthese der 1,5-Benzodiazepine und 1,5-Benzoazasilepine verwendete Eintopfverfahren auf die Vinylsilane übertragen werden und somit die Strukturklasse der 1,4-Benzoazasiline zugänglich gemacht werden.

11 Additive für die Hydroaminoalkylierung

Genauso wie die Struktur des am Metallzentrum gebundenen Liganden den Ausgang einer Reaktion beeinflussen kann, ist es ebenfalls möglich durch die Wahl des Lösungsmittels oder durch Zugabe eines geeigneten Additivs zur Reaktion das Ergebnis dieser zu beeinflussen. Da bislang für die Umsetzung von 1-Octen (**12**) mit *N*-Methylanilin (**14**) zum linearen Hydroaminoalkylierungsprodukt **15a** kein geeigneter Titankatalysator gefunden werden konnte, sollte eben diese Reaktion unter Zuhilfenahme unterschiedlicher, bereits für andere übergangsmetallkatalysierte Reaktionen erfolgreich eingesetzte Additive untersucht werden.

11.1 Ionische Flüssigkeiten

Wie bereits in Kapitel 1.7 beschrieben wurde, konnte in den letzten Jahren bereits eine Vielzahl an übergangmetallkatalysierten Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten als Reaktionsmedium durchgeführt werden. Deshalb sollte die Verträglichkeit der titankatalysierten Hydroaminoalkylierung mit ionischen Flüssigkeiten getestet werden. Ionische Flüssigkeiten sind mittlerweile in einer großen Vielfalt kommerziell erhältlich und es wurde sich zunächst für 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrachloroaluminat **386** entschieden, da dieses das schwach koordinierende Tetrachloroaluminat beinhaltet. Dieses führt dazu, dass die ionische Flüssigkeit primär als Lösungsmittel und nicht als Cokatalysator angesehen werden kann (Abb. 11.1).[29a]

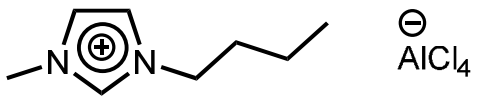
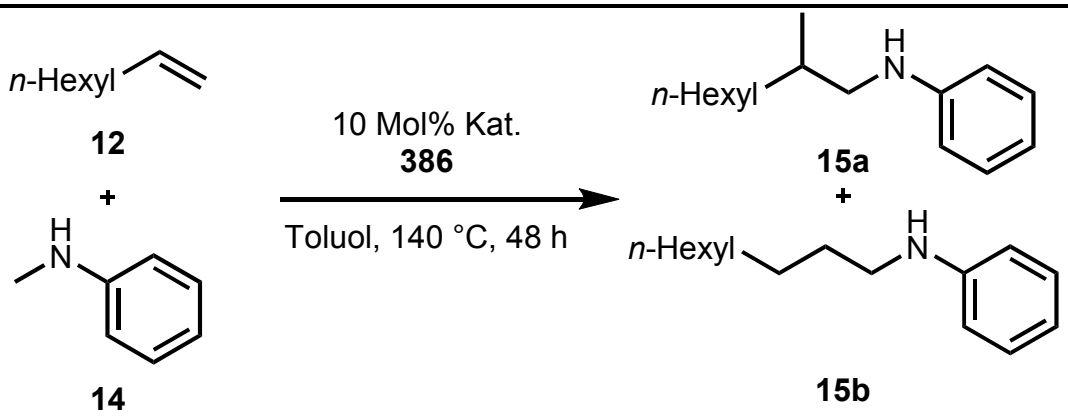


Abbildung 11.1: Verwendete ionische Flüssigkeit **386**.

Als Ausgangsreaktion wurde die durch den Mono(aminopyridinato)-Titankomplex **VI** katalysierte Reaktion zwischen 1-Octen (**12**) und *N*-Methylanilin (**14**) verwendet (Siehe Tab. 3.13, Nr. 5). Bei dieser wurden die Produkte **15a** und **15b** in einem Verhältnis von > 99:1 zugunsten des verzweigten Isomers **15a** gebildet (Tab. 11.1, Nr. 1).

Tabelle 11.1: Versuche zur intermolekularen Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (**12**) mit *N*-Methylanilin (**14**) unter Verwendung der ionischen Flüssigkeit **386**.[a]



Nr.	Kat.	Ionische Flüssigkeit **386**	Toluol [mL]	Ausbeute (**15a**+**15b**)	Selektivität (**15a**/**15b**)[b]
1	**VI**	-	2	96	> 99:1
2	**VI**	1 mL	0	0	-
3	**VI**	1 mL	2	0	-
4	**VI**	310 mg (1 equiv)	2	0	-
5	**VI**	31 mg (10 Mol%)	2	0	-
6	$Ti(NMe_2)_4$	31 mg (10 Mol%)	2	0	-

[a] Reaktionsbedingungen: Kat. (0.2 mmol, 10 Mol%), 1-Octen (**12**, 168 mg, 1.5 mmol), *N*-Methylanilin (**14**, 107 mg, 1.0 mmol), Toluol, **386**, 140 °C, 24 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Als erstes wurde das Lösungsmittel Toluol durch die ionische Flüssigkeit **386** (1 mL) ersetzt. Bei diesem Versuch konnte die Bildung der Produkte **15a** und **15b** nicht beobachtet werden (Tab. 11.1, Nr. 1). Auch bei der Verwendung von **386** als zusätzliches Lösungsmittel neben Toluol bildeten sich keine Hydroaminoalkylierungsprodukte (Tab. 11.1, Nr. 2). Daraufhin wurden Versuche mit einer stöchiometrischen Menge und einer katalytischen Menge von **386** durchgeführt, die beide zu demselben Ergebnis wie die vorherigen Versuche führten (Tab. 11.1, Nr. 3 und 4). Zusätzlich wurde der Versuch mit einer katalytischen Menge **386** und $Ti(NMe_2)_4$ als Katalysator durchgeführt und abermals wurde keine Produktbildung beobachtet. Demnach scheint sich die hier verwendete ionische Flüssigkeit nicht für die titankatalysierte

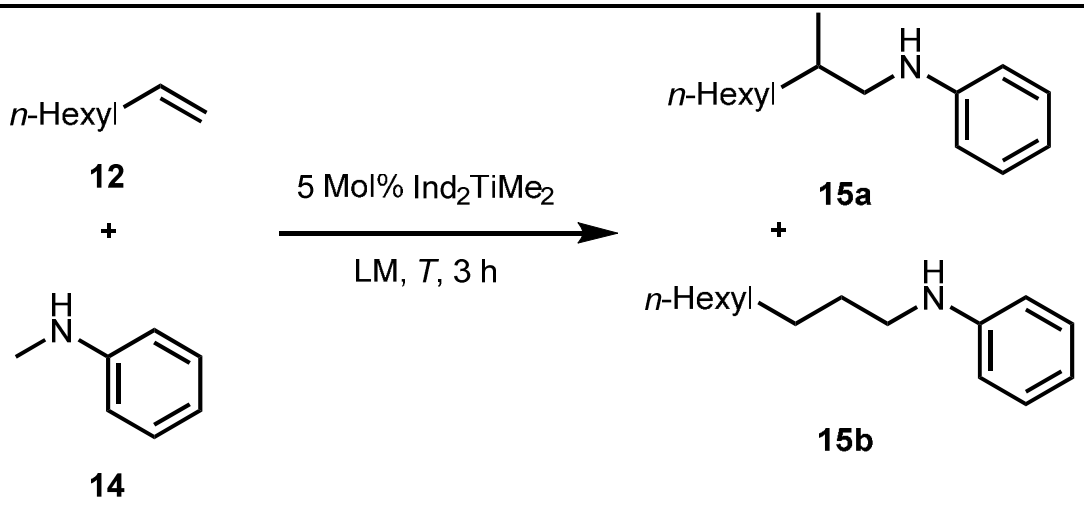
Hydroaminoalkylierung zu eignen, da sie allem Anschein nach den Katalysator desaktiviert.

11.2 Micellen als Nanoreaktoren

Eine weitere und weitaus jüngere Methode zur Beeinflussung des Ausgangs einer Reaktion ist die Durchführung dieser in mit Micellen versetztem Wasser. Wie bereits in Kapitel 1.8 beschrieben wurde, konnten hierdurch bereits eine Vielzahl an Reaktionen dahingehend beeinflusst werden, dass sie bei sehr viel niedrigeren Reaktionstemperaturen ablaufen und darüber hinaus in einer drastisch kürzeren Reaktionszeit zu den gewünschten Produkten führen.[31]

Das kommerziell erhältliche und vielfach eingesetzte TPGS-750-M (**31**, siehe Abb. 1.8) sollte ebenfalls in einer bereits bekannten Reaktion für die Umsetzung von 1-Octen (**12**) mit *N*-Methylanilin (**14**) eingesetzt werden. Aufgrund der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel und der oftmals sehr schnellen Hydrolyse der verwendeten Titankomplexe in Wasser, wurde Ind_2TiMe_2 als Katalysator verwendet, da dieser eine gewisse Stabilität gegenüber Wasser zeigt.[76] Bei der Durchführung der Reaktion in Toluol als Lösungsmittel konnte nach 3 h bei 105 °C das Produkt **15a** in einer Ausbeute von 87 % isoliert werden (Tab. 11.2, Nr. 1). In allen Reaktionen, zu denen das mit TPGS-750-M (**31**) versetzte Wasser zugegeben wurde, konnten nach einer Reaktionszeit von 3 h unabhängig von der Reaktionstemperatur keine Hydroaminoalkylierungsprodukte beobachtet werden. Während der Reaktion war jedoch ersichtlich, dass sich die zunächst gelblichen Reaktionslösungen in Abhängigkeit von der verwendeten Reaktionstemperatur entfärbten. Während bei 120 °C die Entfärbung beinahe augenblicklich einsetzte, verschwand die Färbung bei dem Versuch mit 20 °C erst nach ca. 1.5 h. Demnach ist die Verwendung von mit TPGS-750-M (**31**) versetzem Wasser als Lösungsmittel für die durch Ind_2TiMe_2 katalysierte Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (**12**) mit *N*-Methylanilin (**14**) nicht geeignet.

Tabelle 11.2: Versuche zur intermolekularen Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (**12**) mit *N*-Methylanilin (**14**) unter Verwendung von mit TPGS-750-M (**31**) versetztem Wasser.[a]

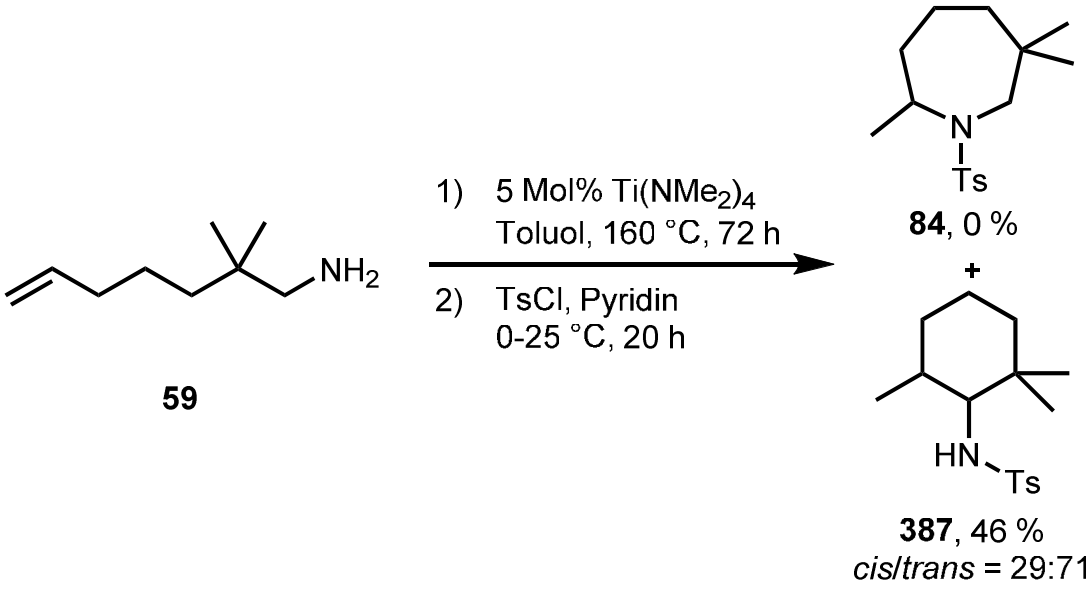


Nr.	LM	*T* [°C]	Ausbeute (**15a**+**15b**)	Selektivität (**15a**/**15b**)[b]
1	Toluol	105	87	> 99:1
2	H_2O mit **31**	120	0	-
3	H_2O mit **31**	100	0	-
4	H_2O mit **31**	80	0	-
5	H_2O mit **31**	60	0	-
6	H_2O mit **31**	40	0	-
7	H_2O mit **31**	20	0	-

[a] Reaktionsbedingungen: Ind_2TiMe_2 (15 mg, 0.05 mmol, 5 Mol%), 1-Octen (**12**, 168 mg, 1.5 mmol), *N*-Methylanilin (**14**, 107 mg, 1.0 mmol), LM, *T*, 3 h, isolierte Ausbeuten. [b] Bestimmt durch GC-Analyse vor der säulenchromatographischen Aufreinigung.

12 Intramolekulare Hydroaminoalkylierung von Aminoalkenen

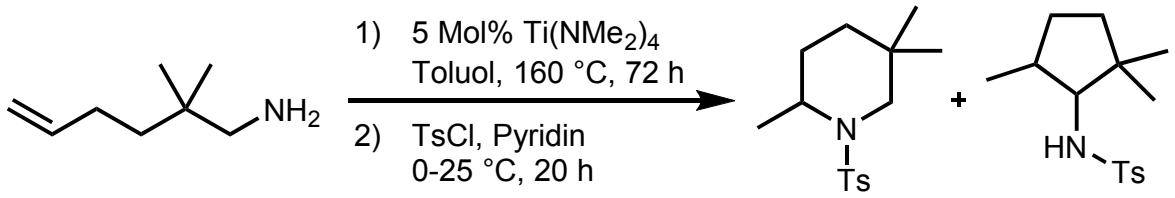
Wie in Kapitel 1.2.3 bereits beschrieben wurde, kann je nach Länge der Alkenylkette von Aminoalkenen bevorzugt die intramolekulare Hydroaminierung oder aber die intramolekulare Hydroaminoalkylierung der Alken-Einheit ablaufen. Einen weiteren entscheidenden Einfluss hat der eingesetzte Katalysator. So konnte in Kapitel 3 bereits gezeigt werden, dass durch die Verwendung des Mono(aminopyridinato)-Titankomplexes **VI** unabhängig von der Länge des Aminoalkens hoch selektiv nur die Hydroaminierung katalysiert wird. Darüber hinaus beschrieb Insa Prochnow, dass bei der Verwendung von $Ti(NMe_2)_4$ als Katalysator für die Umsetzung des Aminoalkens **59** aufgrund der bevorzugten Bildung von 6-Ringen gegenüber 7-Ringen selektiv das Hydroaminoalkylierungsprodukt gebildet werden kann. Durch anschließende Tosylierung (zwecks besserer Isolierbarkeit) wurde beim Einsatz des Aminoalkens **59** das Produkt **387** in einer Ausbeute von 46 % und einem *cis*/*trans*-Verhältnis von 29:71 erhalten (Schema 12.1).[77]



59

Schema 12.1: Mit $Ti(NMe_2)_4$ katalysierte selektiv ablaufende intramolekulare Hydroaminoalkylierung von **59**.[77]

Bereits durch die Verkürzung der Alkenylkette um ein Kohlenstoffatom hin zum 2,2-Dimethylhex-5-en-1-amin (**7**) wurden unter identischen Reaktionsbedingungen sowohl das Hydroaminierungsprodukt **8** als auch das Hydroaminoalkylierungsprodukt **9** mit Ausbeuten von 26 % und 31 % gebildet (Schema 12.2).[77]



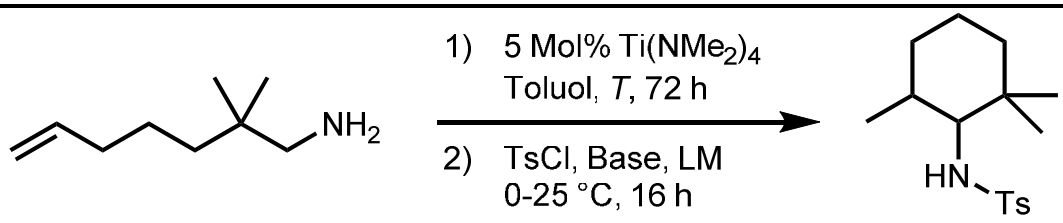
7 **8**, 26 % **9**, 31 %

Schema 12.2: Mit $Ti(NMe_2)_4$ katalysierte Cyclisierung von **7** zu **8** und **9**.[77]

12.1 Katalysatorscreening zur intramolekularen Hydroaminoalkylierung

Zunächst wurde die Cyclisierung des Aminoalkens **59** mit $Ti(NMe_2)_4$ wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von Insa Prochnow zu überprüfen und um die mittlerweile für die Tosylierung bevorzugte Methode, bei der anstelle von Pyridin wässrige NaOH als Base und CH_2Cl_2 als Lösungsmittel verwendet wird, für diese Reaktion zu testen (Tab. 12.1).

Tabelle 12.1: Versuche zur intramolekularen Hydroaminoalkylierung von **59** mit $Ti(NMe_2)_4$.[a]



59 **387**

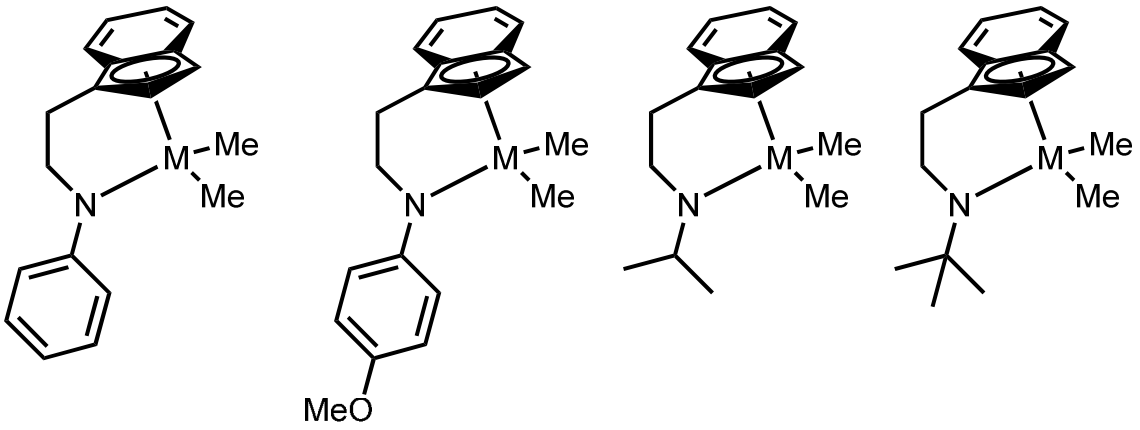
Nr.	*T* [°C]	Base	LM	Ausbeute [%]	Verhältnis (*cis*/*trans*)[b]
1	160	Pyridin	Pyridin	31	17:83
2	160	NaOH	CH_2Cl_2	81	15:85
3	140	NaOH	CH_2Cl_2	81	14:86
4	120	NaOH	CH_2Cl_2	32	20:80

[a] Reaktionsbedingungen: 1) $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%), Aminoalken (**59**, 283 mg 2.0 mmol), Toluol (1 mL), *T*, 72 h; 2) TsCl (570 mg, 3.0 mmol), Base, LM, 0-25 °C, 16 h, isolierte Ausbeuten. [b] NMR-Spektroskopisch bestimmt.

Unter den zu Insa Prochnows Versuch identischen Reaktionsbedingungen konnte nur eine Ausbeute von 31 % erreicht werden, wobei die Selektivität mit 17:83

zugunsten der *trans*-Verbindung geringfügig besser ausfiel (Tab. 12.1, Nr. 1). Erstaunlicherweise wurde im Parallelversuch, bei dem mit Hilfe von NaOH als Base und CH_2Cl_2 als Lösungsmittel tosyliert wurde, das gewünschte Produkt **387** in einer erheblich besseren Ausbeute von 81 % aber in einem ähnlichen *cis*/*trans*-Verhältnis von 15:85 isoliert. Damit konnte eindeutig gezeigt werden, dass das neue Tosylierungsverfahren dem alten vorgezogen werden sollte. Anschließend wurde dieselbe Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Während bei 140 °C immer noch eine Ausbeute von 81 % bei gleichbleibender Selektivität erhalten werden konnte, brach diese bei 120 °C auf 32 % ein und auch die Selektivität zugunsten des *trans*-Isomers verschlechterte sich auf 20:80.

Eine Vielzahl der in dieser Dissertation bereits synthetisierten oder aus $Ti(NMe_2)_4$ in situ generierten Katalysatoren sowie einige andere im Arbeitskreis Doye synthetisierte Titankomplexe (Abb. 12.1) wurden anschließend in der Umsetzung des Aminoalkens **59** unter den optimierten Reaktionsbedingungen (140 °C, 72 h) getestet (Tab. 12.2-12.4).



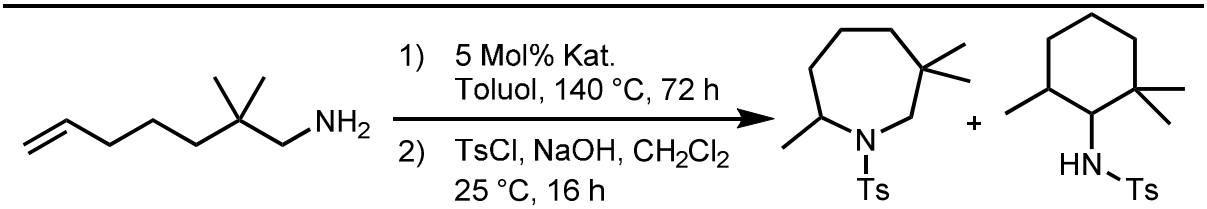
XVIII **XIX** **XX** **XXI**

Abbildung 12.1: Von Jan Henning Ross und Stefan Rohjans synthetisierte Titankomplexe **XVIII**-**XXI**.[78]

Bei allen Versuchen, die in Tabelle 12.2 zusammengefasst wurden, entstand ausschließlich das Hydroaminoalkylierungsprodukt **387** in einem ungefähr gleichbleibenden *cis*/*trans*-Verhältnis von 20:80. Der in der intermolekularen Hydroaminoalkylierung sehr aktive Mono(formamidinato)-Titankatalysator **V** besaß in der intramolekularen Variante eine geringe Aktivität und es konnten nur 25 % des Produkts **387** isoliert werden (Tab. 12.2, Nr. 1). Unter den Mono(amidinato)-

Titankatalysatoren **X-XII** stellte sich Komplex **X** als am geeignetsten für diese Reaktion heraus und **387** wurde mit einer Ausbeute von 69 % erhalten (Tab. 12.2, Nr. 2-4). Beim Einsatz der beiden Diamido-Titankomplexe **XVI** und **XVII** musste festgestellt werden, dass trotz der großen strukturellen Ähnlichkeit dieser beiden Komplexe die Reaktion mit **XVI** nicht zur Produktbildung führte während mit **XVII** eine moderate Ausbeute von 51 % erreicht werden konnte (Tab. 12.2, Nr. 5 und 6). Unter den von Jan Henning Ross entwickelten verbrückten Indenyl-Titankomplexen **XVIII**-**XXI** wurde mit **XX** das beste Ergebnis erzielt und das Produkt **387** konnte mit einer Ausbeute von 56 % isoliert werden (Tab. 12.2, Nr. 7-10).

Tabelle 12.2: Screening synthetisierter Katalysatoren für die intramolekulare Hydroaminoalkylierung von **59**.[a]

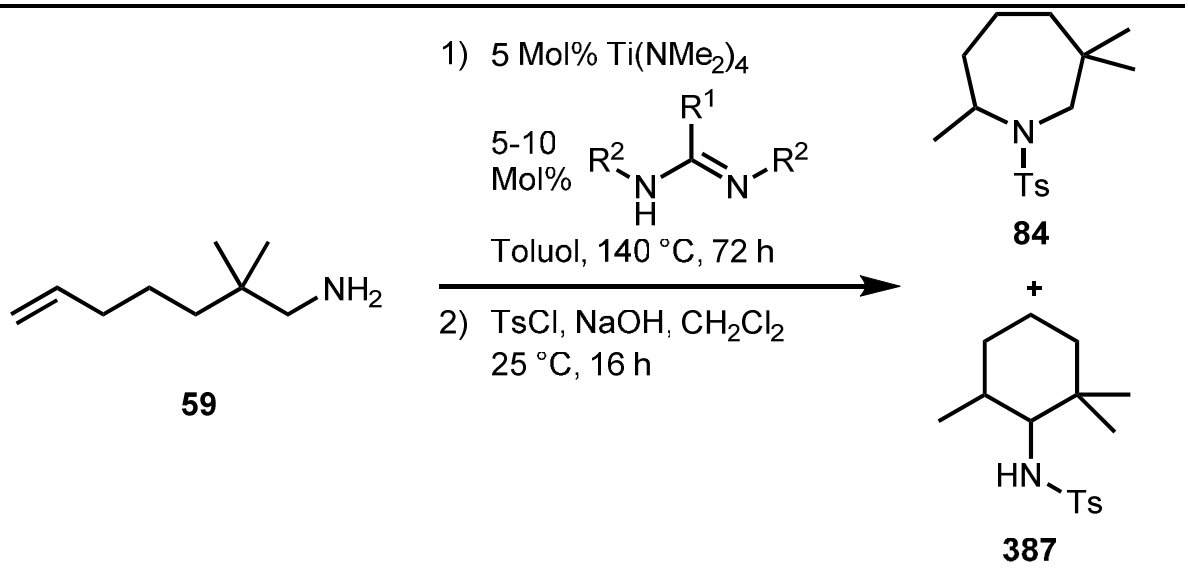


59 **84** **387**

Nr.	Kat.	Ausbeute (**84**+**387**) [%]	Selektivität (**84**/**387**)[b]	Verhältnis (*cis*/*trans*)[b]
1	**V**	25	0:100	20:80
2	**X**	69	0:100	19:81
3	**XI**	25	0:100	22:78
4	**XII**	47	0:100	20:80
5	**XVI**	0	-	-
6	**XVII**	51	0:100	17:83
7	**XVIII**	43	0:100	20:80
8	**XIX**	0	-	-
9	**XX**	56	0:100	20:80
10	**XXI**	9	0:100	21:79

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Kat. (0.1 mmol, 5 Mol%), 2,2-Dimethylhept-6-en-1-amin (**59**, 283 mg 2.0 mmol), Toluol (1 mL), 140 °C, 72 h; 2) TsCl (570 mg, 3.0 mmol), NaOH (2 N, 5 mL), CH_2Cl_2 (50 mL), 25 °C, 16 h, isolierte Ausbeuten. [b] NMR-Spektroskopisch bestimmt.

Tabelle 12.3: Screening der aus $Ti(NMe_2)_4$ und Amidinen in situ generierten Katalysatorsysteme für die intramolekulare Hydroaminoalkylierung von **59**.[a]



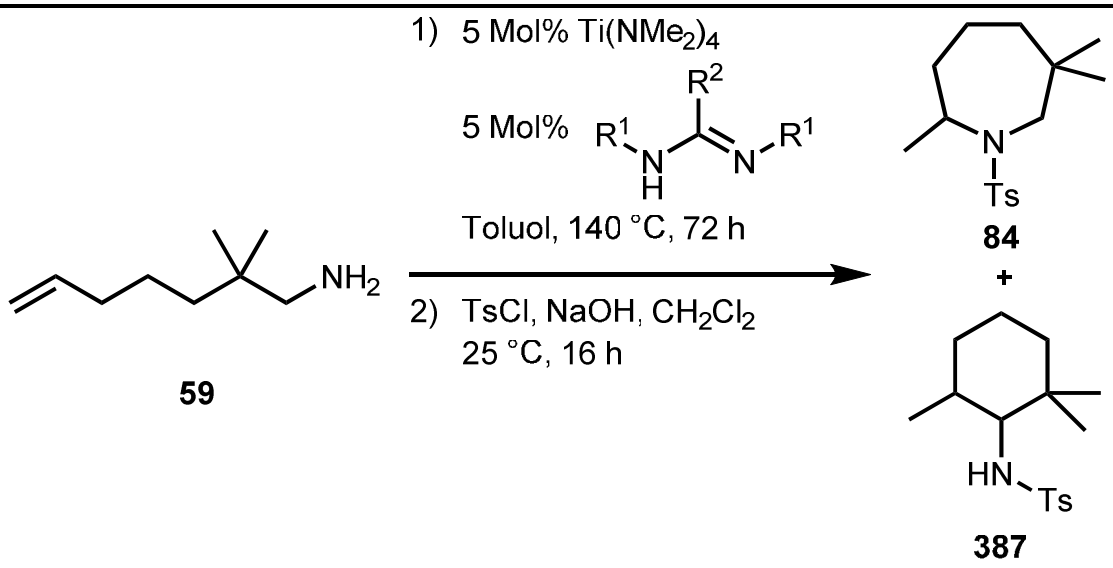
Nr.	Amidin (Mol%)	R^1	R^2	Ausbeute (**84**+**387**) [%]	Selektivität (**84**/**387**)[b]	Verhältnis (*cis*/*trans*)[b]
1	**210** (5)	Me	DMP	0	-	-
2	**216** (5)	Me	Dipp	7	100:0	-
3	**205** (10)	Ph	Ph	0	-	-
4	**211** (5)	Ph	DMP	0	-	-
5	**217** (5)	Ph	Dipp	0	-	-
6	**206** (5)	^{t}Bu	Ph	0	-	-
7	**212** (5)	^{t}Bu	DMP	0	-	-
8	**218** (10)	Mesityl	Ph	0	-	-
9	**207** (5)	Mesityl	DMP	0	-	-
10	**213** (10)	*p*-CF_3-C_6H_4	Ph	30	100:0	-
11	**219** (5)	*p*-CF_3-C_6H_4	DMP	0	-	-
12	**208** (5)	*p*-CF_3-C_6H_4	Dipp	0	-	-
13	**214** (5)	*p*-NMe_2-C_6H_4	Dipp	0	-	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1) $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%), Amidin (0.1 mmol oder 0.2 mmol), 2,2-Dimethylhept-6-en-1-amin (**59**, 283 mg 2.0 mmol), Toluol (1 mL), 140 °C, 72 h; 2) TsCl (570 mg, 3.0 mmol), NaOH (2 N, 5 mL), CH_2Cl_2 (50 mL), 25 °C, 16 h, isolierte Ausbeuten. [b] NMR-Spektroskopisch bestimmt.

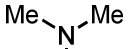
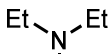
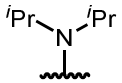
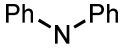
Als nächstes wurden die aus $Ti(NMe_2)_4$ und den in Kapitel 6 synthetisierten Amidinen in situ hergestellten Katalysatorsysteme für die Umsetzung von **59** eingesetzt (Tab. 12.3). Hierbei wurde nur beim Einsatz der Amidine **216** und **213** die Bildung von Produkten in Ausbeuten von 7 % und 30 % beobachtet und bei

diesen handelte es sich lediglich um den durch die intramolekulare Hydroaminierung entstehenden 7-Ring **84** (Tab. 12.3, Nr. 2 und 10).

Tabelle 12.4: Screening der aus $Ti(NMe_2)_4$ und Guanidinen in situ generierten Katalysatorsysteme für die intramolekulare Hydroaminoalkylierung von **59**.[a]



59

Nr.	Guanidin	R^1	R^2	Ausbeute (**84**+**387**) [%]	Selektivität (**84**/**387**)[b]	Verhältnis (*cis*/*trans*)[b]
1	**227**	^{i}Pr		20	0:100	23:77
2	**233**	Cy		10	0:100	24:76
3	**228**	^{i}Pr		17	0:100	24:76
4	**234**	Cy		0	-	-
5	**229**	^{i}Pr		0	-	-
6	**231**	^{i}Pr		14	0:100	23:77
7	**237**	Cy		9	0:100	23:77
8	**232**	^{i}Pr		18	0:100	23:77
9	**238**	Cy		26	0:100	21:79

[a] Reaktionsbedingungen: 1) $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 5 Mol%), Guanidin (0.1 mmol), 2,2-Dimethylhept-6-en-1-amin (**59**, 283 mg 2.0 mmol), Toluol (1 mL), 140 °C, 72 h; 2) TsCl (570 mg, 3.0 mmol), NaOH (2 N, 5 mL), CH_2Cl_2 (50 mL), 25 °C, 16 h, isolierte Ausbeuten. [b] NMR-Spektroskopisch bestimmt.

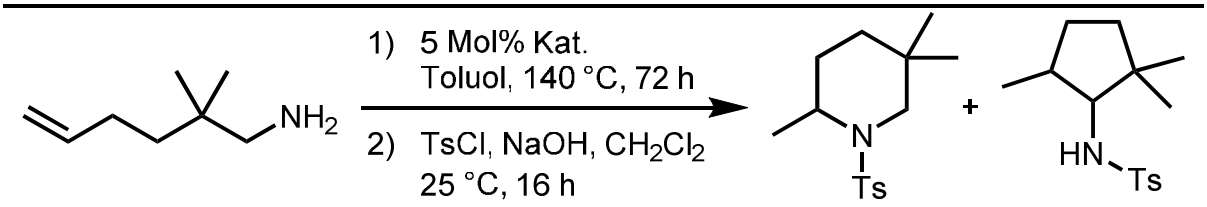
Ebenso wurden die aus $Ti(NMe_2)_4$ und den in Kapitel 7 synthetisierten Guanidinen in situ erzeugten Katalysatorsysteme in dieser Reaktion getestet (Tab. 12.4). Bei allen erfolgreichen Reaktionen wurde nur die Bildung des

Hydroaminoalkylierungsprodukts **385** beobachtet und das *cis*/*trans*-Verhältnis bewegte sich erneut im Bereich von 20:80 und 25:75. Insgesamt lagen die Ausbeuten mit 9-26 % aber in einem niedrigen Bereich und konnten nicht an die Ausbeuten, die mit einigen Komplexen aus Tabelle 12.2 erhalten wurden, heranreichen (Tab. 12.4, Nr. 1-9).

Anschließend wurde mit den drei besten Katalysatoren für diese Reaktion ($Ti(NMe_2)_4$, **X** und **XX**) die Cyclisierung des Aminoalkens **7** untersucht (Tab. 12.4). Trotz einer um 20 °C niedrigeren Reaktionstemperatur konnte mit $Ti(NMe_2)_4$ eine mit dem Ergebnis von Insa Prochnow vergleichbare Ausbeute von 67 % isoliert werden,[77] wobei sich das Verhältnis zwischen dem Hydroaminierungsprodukt **8** und dem Hydroaminoalkylierungsprodukt **9** auf ca. 2:1 verschlechtert hatte (Tab. 12.4, Nr. 1). Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit den Studien von Carsten Müller,[11a] der diese Reaktion bei 105 °C mit demselben Katalysator durchgeführt hat und auf ein Verhältnis zwischen **8** und **9** von ca. 3:1 kam. Somit konnte ein direkter Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und Produktverhältnis erkannt werden. Je niedriger die Reaktionstemperatur ist, desto weniger Hydroaminoalkylierungsprodukt wird gebildet. Weiterhin scheint das *cis*/*trans*-Verhältnis des Produkts **9** ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit zu besitzen. Während Carsten Müller auf ein *cis*/*trans*-Verhältnis von 80:20 kam, konnte in diesen Studien eine Umkehr dieses Verhältnisses auf 33:67 beobachtet werden. Mit den Katalysatoren **X** und **XX** lag dieses Verhältnis jeweils bei ungefähr 50:50, wobei die Selektivitäten der Produktbildung mit 81:19 und 85:15 stark auf der Seite des Hydroaminierungsprodukts **8** lagen. Die Gesamtausbeuten betrugen mit Katalysator **X** 80 % und mit Katalysator **XX** 82 % (Tab. 12.4, Nr. 2 und 3).

Diese Studien zur intramolekularen Hydroaminoalkylierung zeigen, dass beim Einsatz des Katalysators $Ti(NMe_2)_4$ bei der Umsetzung des Aminoalkens **59** die größte Ausbeute des gewünschten Hydroaminoalkylierungsprodukts **387** isoliert werden konnte. Außerdem konnte mit diesem Katalysator das beste *cis*/*trans*-Verhältnis erhalten werden. Darüber hinaus wurde mit $Ti(NMe_2)_4$ bei der Cyclisierung von **7** das beste Verhältnis zwischen dem Hydroaminoalkylierungsprodukt **9** und dem Hydroaminierungsprodukt **8** erhalten.

Tabelle 12.4: Test der Katalysatoren $Ti(NMe_2)_4$, **X** und **XX** für die intramolekulare Hydroaminoalkylierung von **7**.[a]



7 **8** **9**

Nr.	Kat.	Ausbeute (**8**+**9**) [%]	Selektivität (**8**/**9**)[b]	Verhältnis (*cis*/*trans*)[b]
1	$Ti(NMe_2)_4$	67	69:31	33:67
2	**X**	80	81:19	49:51
3	**XX**	82	85:15	51:49

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Kat. (0.1 mmol, 5 Mol%), 2,2-Dimethylhex-5-en-1-amin (**7**, 254 mg 2.0 mmol), Toluol (1 mL), 140 °C, 72 h; 2) TsCl (570 mg, 3.0 mmol), NaOH (2 N, 5 mL), CH_2Cl_2 (50 mL), 25 °C, 16 h, isolierte Ausbeuten. [b] NMR-Spektroskopisch bestimmt.

13 Zusammenfassung und Ausblick

In den beschriebenen Studien konnte eine Vielzahl neuer Titankomplexe (**VI**, **VII**, **X**-**XII**, **XIV**, **XVI** und **XVII**) synthetisiert werden. Von diesen erzielten zwar nicht alle herausragende Ergebnisse in den hier getesteten Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen, aber dennoch stellen sie einen großen Beitrag zur Diversität der Gruppe-4-Metallkatalysatoren dar.

Hervorzuheben ist hierbei zum einen der Mono(aminopyridinato)-Titankomplex **VI**, da mit diesem in der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen überragende Resultate erbracht werden konnten. So konnte diese Reaktion im Arbeitskreis Doye zum ersten Mal durch den Einsatz eines Titankatalysators unabhängig von der Länge des Aminoalkens selektiv und ohne die Bildung der Hydroaminoalkylierungsprodukte durchgeführt werden. Außerdem ergab sich die Möglichkeit, herausfordernde Substrate wie das α-substituierte Aminoalken **69** oder die Aminoalkene **67** und **68**, welche eine sterisch anspruchsvolle 1,2-disubstituierte Alkenfunktion aufweisen, zu den entsprechenden Pyrrolidinen umzusetzen. Auf der anderen Seite konnten in der Hydroaminoalkylierung mit diesem Katalysator nicht die pharmakologisch interessanten linearen Produkte, welche sich mit dem von Jaika Dörfler verwendeten Bis(aminopyridinato)-Titankomplex **IV** hoch selektiv bilden lassen,[19] erhalten werden. Stattdessen konnten die verzweigten Produkte in guten Ausbeuten generiert werden. Des Weiteren konnte von Christian Brahms gezeigt werden, dass sich Katalysator **VI** ebenfalls hervorragend für die intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen mit primären Aminen eignet, was diesen Komplex für ein breites Feld von Synthesen interessant macht.[11m] Ein weiterer außergewöhnlicher Aspekt ist die Umwandlung von Komplex **VI** in Komplex **VII**, welche über eine unerwartete intramolekulare C(sp^2)-H-Aktivierung am Aromaten abläuft. Diese Erkenntnis könnte eventuell für sich anschließende Studien zur Entwicklung neuer titankatalysierter C-H-Aktivierungsreaktionen an Aromaten genutzt werden.

Aufgrund der grundlegend unterschiedlichen Reaktivitäten der beiden Aminopyridinato-Titankatalysatoren **IV** und **VI** sowie der Tatsache, dass bislang der Einsatz eines Mono(amidinato)-Titankatalysators in Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen nicht beschrieben wurde, wurden die

N-Tritylamidinato-Titankatalysatoren **X**-**XII** entwickelt. In diesem Fall ähnelten die katalytischen Eigenschaften dieser Mono(amidinato)-Titankatalysatoren jedoch denen der häufig in der Literatur beschriebenen Bis(amidinato)-Titankatalysatoren.[7m]

Trotz der Synthese einer Vielzahl an Guanidinen konnte mit keinem der aus $Ti(NMe_2)_4$ und diesen Guanidinen in situ hergestellten Katalysatorsysteme die hohe Regioselektivität zum linearen Hydroaminoalkylierungsprodukt **16b**, welche von Jaika Dörfler durch den Einsatz des aus $Ti(NMe_2)_4$ und dem bicyclischen Guanidin **226** in situ generierten Katalysatorsystems erreicht werden konnte, beobachtet werden.[19] Ebenso wenig führte der Einsatz von aus $Ti(NMe_2)_4$ und diversen Amidinen in situ erzeugten Katalysatorsystemen in der Hydroaminoalkylierung von Styrol (**13**) mit *N*-Methylanilin (**14**) zur erhofften Verbesserung der schlechten Regioselektivität, welche beim Einsatz des Mono(formamidinato)-Titankatalysators **V** erhalten wird.

Von Christian Brahms initiierte Studien zeigten jedoch, dass beim Einsatz des Katalysators **V** bei der Hydroaminoalkylierung von *N*-Allylanilinen mit *N*-Methylanilinen hoch regioselektiv die verzweigten Produkte erhalten werden.[54] Durch die Kombination dieser Reaktion mit einer sich anschließenden intramolekularen Buchwald-Hartwig-Aminierung zu einem eleganten Eintopfverfahren konnten verschiedene 1,5-Benzodiazepine, welche von großem pharmakologischem Interesse sind, hergestellt werden.

Inspiriert durch Arbeiten von Tacke et al.[25] wurden durch das Ersetzen der *N*-Allylaniline durch Allylsilane mit demselben Eintopfverfahren die Silicium-Analoga der 1,5-Benzodiazepine, die sogenannten 1,5-Benzoazasilepine, synthetisiert. Diese neue Verbindungsklasse könnte ebenso wie die 1,5-Benzodiazepine interessante biologische Eigenschaften aufweisen und die hergestellten Vertreter sollten in zukünftigen Studien dahingehend getestet werden. Ein weiterer ausschlaggebender Punkt für die Verwendung von Allylsilanen bestand darin, dass diese bislang nicht in titankatalysierten Hydroaminoalkylierungen eingesetzt worden waren und es sich somit um die ersten beschriebenen Studien auf diesem Gebiet handelte.

Ebenso wenig ließen sich titankatalysierte Hydroaminoalkylierungen mit Vinylsilanen finden. Durch ein Katalysatorscreening wurde festgestellt, dass sich sowohl der Mono(formamidinato)-Titankomplex **V** als auch der Mono(amino-pyridinato)-Titankomplex **VI** als Katalysator für die Reaktion zwischen Dimethylphenylvinylsilan (**354**) und *N*-Methylanilinen eignet und während mit **V** die höheren Gesamtausbeuten (beide Regioisomere) erhalten werden konnten, bestach **VI** durch eine erheblich bessere Selektivität zugunsten der verzweigten Produkte. Durch den erneuten Einsatz des beschriebenen Eintopfverfahrens aus Hydroaminoalkylierung und Buchwald-Hartwig-Aminierung konnte die Verbindungsklasse der 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-benzoazasiline zugänglich gemacht werden. Diese sind die Silicium-Analoga der 1,2,3,4-Tetrahydrochinoline, welche sich ebenfalls in biologisch aktiven Substanzen wiederfinden lassen. Hierbei handelt es sich neben den Studien von Sato et al.[79a] und Maddaluno et al.[79b] um das dritte beschriebene Verfahren zur Synthese solcher 1,4-Benzoazasiline.

Das Vorhaben der Verschiebung der Regioselektivität bei der Umsetzung von 1-Octen (**12**) mit *N*-Methylanilin (**14**) auf die Seite des linearen Produkts **15b** konnte nicht realisiert werden. Auch moderne Ansätze wie z.B. die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit als Lösungsmittel oder die Verwendung von Micellen als Nanoreaktoren blieben hierbei ohne Erfolg. Nichtsdestotrotz wurden auf letzteren beiden Gebieten bislang rudimentäre Studien durchgeführt und intensivere Untersuchungen könnten zielführend sein.

Abschließend kann gesagt werden, dass durch die Möglichkeit der Synthese der 1,5-Benzodiazepine, der 1,5-Benzoazasilepine und der 1,4-Benzoazasiline drei vielversprechende Strukturmotive auf dem Gebiet der Wirkstoffsynthese zugänglich gemacht werden konnten.

14 Experimental section

14.1 General remarks

Toluene, Et_2O, THF were purified by distillation from sodium wire and degassed. All substrates for hydroamination and hydroaminoalkylation reactions were degassed and stored in a nitrogen-filled glove box (M. Braun, Unilab). All catalysts were also stored in the same nitrogen-filled glove box. All other chemicals, which are not described in this section, were purchased from commercial sources and were used without further purification. For flash chromatography, silica gel from GRACE Davison (particle size 0.037-0.063 mm) was used. PE (b.p. 40-60 °C), MTBE, CH_2Cl_2 and EtOAc used for flash chromatography were distilled prior to use. For thin layer chromatography, silica on TLC aluminum foils with fluorescent indicator 254 nm from Fluka were used. The substances were detected with UV light or iodine. All products that have already been reported in the literature were identified by comparison of the obtained ^{1}H NMR and ^{13}C NMR spectra with those reported in the literature. New compounds were additionally characterized by infrared (IR) spectroscopy, GC/MS or MS, high resolution mass spectrometry (HRMS) or elemental analyses and ^{29}Si NMR spectroscopy if appropriate. NMR spectra were recorded on the following spectrometers: Bruker Fourier 300, Bruker Avance DRX 500 or Bruker Avance III, 500 MHz. All ^{1}H NMR spectra are reported in δ units (ppm) relative to the rest proton signal of $CDCl_3$ at 7.26 ppm, relative to the rest proton signal of C_6D_6 at 7.16 ppm, relative to the central line of the pentet of DMSO-d_6 at 2.50 ppm, or relative to the signal of ferrocene at 4.00 ppm. All ^{13}C NMR spectra are reported in δ units (ppm) relative to the central line of the triplet for $CDCl_3$ at 77.0 ppm, relative to the central line of the triplet of C_6D_6 at 128.06 ppm, or relative to the central line of the multiplett of DMSO-d_6 at 39.5 ppm. *J* values are given in Hz and the following shortcuts were used to describe the multiplicity: s = singlet, d = duplet, t = triplet, q = quartet, p = pentet, sext = sextet, hept = heptet, m = multiplet, br. = broad signal. ^{29}Si NMR spectra are reported in δ units (ppm) relative to the external standard Me_2SiHCl (δ = 11.1 ppm) in relation to $SiMe_4$ (δ = 0.0 ppm). Infrared spectra were recorded on a Bruker Vector 22 spectrometer or a Bruker Tensor 27 spectrometer (ATR). GC/MS analyses were performed on a Thermo Finnigan Focus gas chromatograph equipped with a DSQ

mass detector and Agilent DB-5 column (length: 30 m, inner diameter: 0.32 mm, film thickness: 0.25 µm, (94%-Methyl)-(5%-phenyl)-(1%-vinyl)polysiloxan). GC analyses were performed on a Shimadzu GC-2010 gas chromatograph equipped with a flame ionization detector and a FSSE-54 column (lenght: 30 m, inner diameter: 0.32 mm, 5 % Phenyl- 1 % vinyl-methylpolysiloxan). Mass spectra and high resolution mass spectra (HRMS) were recorded on a Waters Q-TOF Premier spectrometer in EI (70 eV) or ESI mode (ESI+, TOF for HRMS). Elemental analyses were recorded on a Euro EA 3000 (CHNS) machine.

14.2 Substrates

14.2.1 Aminoalkenes

General procedure A for the α-alkylation of nitriles[34]

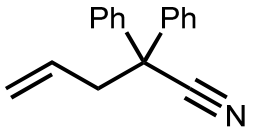
A flame dried Schlenk flask under argon atmosphere was charged with dry THF (100 mL) and cooled to −78 °C. At this temperature ^{n}BuLi (21.0 mL, 52.00 mmol, 2.5 M in hexane) and diisopropylamine (5.26 g, 52.00 mmol) were added. After stirring for 0.5 h a nitrile (49.00 mmol) was added in an argon counter flow. The temperature was raised to 0 °C and the solution was stirred for 1 h. A bromoalkene (50.00 mmol) was added. The temperature was raised to 25 °C and at this temperature the solution was stirred for further 16 h. Afterwards, H_2O (100 mL) was added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et_2O (3 × 100 mL). The combined organic layers where washed with H_2O (100 mL), sat. NH_4Cl solution (2 × 100 mL) and brine (100 mL). Afterwards, the organic layer was dried with $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure to yield the crude product.

General procedure B for the reduction of nitriles[34]

A flame dried Schlenk flask under argon atmosphere was charged with dry Et_2O (200 mL) and cooled to 0 °C. At this temperature $LiAlH_4$ (2 equiv) was added through a funnel in an argon counter flow to yield a grey suspension. A nitrile (1 equiv) was diluted in dry Et_2O (25 mL) and slowly added to the suspension. The reaction mixture was allowed to warm to 25 °C and was stirred for 16 h.

Afterwards, the reaction mixture was quenched by alternate additions of 2 mL portions of NaOH (10 % in H_2O) and sat. K_2SO_4 solution until a white precipitate occurred. The precipitate was filtered off and washed with Et_2O. The organic layer was dried withr $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure to yield the crude product.

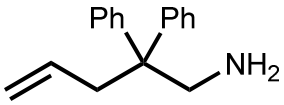
2,2-Diphenylpent-4-enenitrile (47)[80]



$C_{17}H_{15}N$
233.31 g/mol

General procedure A was used to synthesize **47** from diphenylacetonitrile (9.47 g, 49.00 mmol) and allylbromide (6.05 g, 50.00 mmol). **47** (11.00 g, 47.15 mmol, 96 %) was obtained as a slightly yellow liquid and was used without further purification. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.15 (d, J = 7.0 Hz, 2 H), 5.18 (dd, J = 10.2, 0.9 Hz, 1 H), 5.23 (dd, J = 17.0, 1.3 Hz, 1 H), 5.73 (ddt, J = 17.1, 10.2, 7.0 Hz, 1 H), 7.28-7.34 (m, 2 H), 7.34-7.43 (m, 8 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 43.9 (CH_2), 51.7 (C), 120.4 (CH_2), 121.9 (C), 127.0 (CH), 127.9 (CH), 128.8 (CH), 131.7 (CH), 139.7 (C) ppm.

2,2-Diphenylpent-4-ene-1-amine (45)[80]

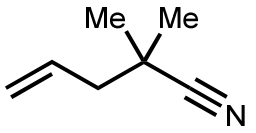


$C_{17}H_{19}N$
237.35 g/mol

General procedure B was used to synthesize **45** from 2,2-diphenylpent-4-enenitrile (**47**, 10.50 g, 45.00 mmol) and $LiAlH_4$ (3.42 g, 90.00 mmol). **45** (9.95 g, 41.92 mmol, 93 %) was obtained as a slightly yellow, sticky liquid through vacuum distillation (1×10^{-3} mbar, b.p. 110 °C). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.82 (br. s, 2 H), 2.85 (d, J = 7.0 Hz, 2 H), 3.25 (s, 2 H), 4.89 (d, J = 10.1 Hz, 1 H), 4.98 (d, J = 17.1 Hz, 1 H), 5.33 (ddt, J = 17.1, 10.0, 7.1 Hz, 1 H), 7.07-7.14 (m, 6 H), 7.17-7.24

(m, 4 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 41.1 (CH_2), 48.6 (CH_2), 51.4 (C), 117.6 (CH_2), 126.0 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 134.6 (CH), 146.3 (C) ppm.

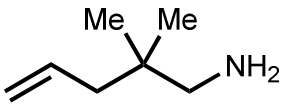
2,2-Dimethylpent-4-enenitrile (50)[80]



$C_7H_{11}N$
109.17 g/mol

General procedure A was used to synthesize **50** from isobutyronitrile (3.39 g, 49.00 mmol) and allylbromide (6.05 g, 50.00 mmol). **50** (4.53 g, 41.49 mmol, 85 %) was obtained as a slightly yellow liquid and was used without further purification. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.32 (s, 6 H), 2.26 (d, J = 7.4 Hz, 2 H), 5.16 (dd, J = 17.0, 1.5 Hz, 1 H), 5.20 (dd, J = 10.1, 0.8 Hz, 1 H), 5.85 (ddt, J = 17.5, 10.2, 7.3 Hz, 1 H), ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 26.1 (CH_3), 32.1 (C), 45.0 (CH_2), 119.8 (CH_2), 124.6 (C), 132.1 (CH) ppm.

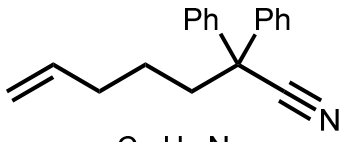
2,2-Dimethylpent-4-ene-1-amine (57)[80]



$C_7H_{15}N$
113.20 g/mol

General procedure B was used to synthesize **57** from 2,2-dimethylpent-4-enenitrile (**50**, 4.37 g, 40.00 mmol) and $LiAlH_4$ (3.04 g, 80.00 mmol). **57** (3.87 g, 34.19 mmol, 86 %) was obtained as a slightly yellow liquid without any further purification. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.84 (s, 6 H) 1.37 (br. s, 2 H), 1.96 (d, J = 7.5 Hz, 2 H), 2.43 (s, 2 H), 4.97-5.05 (m, 2 H), 5.79 (ddt, J = 18.3, 11.0, 7.5 Hz, 1 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 24.5 (CH_3), 34.8 (C), 44.0 (CH_2), 52.6 (CH_2), 116.9 (CH_2), 135.3 (CH) ppm.

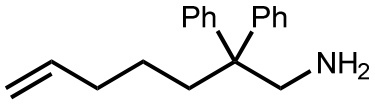
2,2-Diphenylhept-6-en-1-nitrile (53)[80]



$C_{19}H_{19}N$
261.37 g/mol

General procedure A was used to synthesize **53** from diphenylacetonitrile (9.66 g, 50.00 mmol) and 5-bromopentene (7.60 g, 51.00 mmol). **53** (13.00 g, 49.74 mmol, 99 %) was isolated as a slightly yellow solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.42-7.33 (m, 8 H), 7.32-7.27 (m, 2 H), 5.75 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.7 Hz, 1 H), 5.05-4.96 (m, 2 H), 2.40-2.34 (m, 2 H), 2.12 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 1.59-1.51 (m, 2 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 140.2 (C), 137.6 (C), 128.8 (CH), 127.8 (CH), 126.8 (CH), 122.4 (C), 115.4 (CH_2), 51.7 (C), 39.0 (CH_2), 33.3 (CH_2), 24.7 (CH_2) ppm.

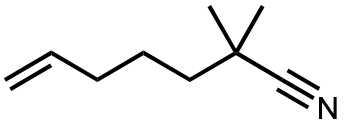
2,2-Diphenylhept-6-en-1-amine (58)[9d]



$C_{19}H_{23}N$
265.40 g/mol

General procedure B was used to synthesize **58** from 2,2-diphenylhept-6-en-1-nitrile (**53**, 13.02 g, 50.00 mmol) and $LiAlH_4$ (3.80 g, 100.00 mmol). **58** (12.59 g, 47.44 mmol, 95 %) was isolated as a yellow oil. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.29 (t, *J* = 7.6 Hz, 4 H), 7.22-7.16 (m, 6 H), 5.71 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.7 Hz, 1 H), 5.01-4.87 (m, 2 H), 3.32 (s, 2 H), 2.15-2.07 (m, 2 H), 2.01 (q, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 1.15-1.07 (m, 2 H), 1.00 (br. s, 2 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.5 (C), 138.6 (CH), 128.2 (CH), 128.0 (CH), 125.9 (CH), 114.7 (CH_2), 51.7 (C), 49.1 (CH_2), 35.9 (CH_2), 34.2 (CH_2), 23.4 (CH_2) ppm.

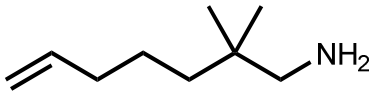
2,2-Dimethylhept-6-en-1-nitrile (54)[81]



$C_9H_{15}N$
137.23 g/mol

General procedure A was used to synthesize **54** from isobutyronitrile (3.46 g, 50.00 mmol) and 5-bromopentene (7.60 g, 51.00 mmol). **54** (5.56 g, 40.50 mmol, 81 %) was isolated as a slightly yellow liquid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.42-7.33 (m, 8 H), 7.32-7.27 (m, 2 H), 5.75 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.7 Hz, 1 H), 5.05-4.96 (m, 2 H), 2.40-2.34 (m, 2 H), 2.12 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 1.59-1.51 (m, 2 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 140.2 (C), 137.6 (C), 128.8 (CH), 127.8 (CH), 126.8 (CH), 122.4 (C), 115.4 (CH_2), 51.7 (C), 39.0 (CH_2), 33.3 (CH_2), 24.7 (CH_2) ppm.

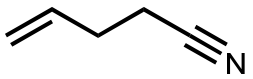
2,2-Dimethylhept-6-en-1-amine (59)[81]



$C_9H_{19}N$
141.26 g/mol

General procedure B was used to synthesize **59** from 2,2-dimethylhept-6-en-1-nitrile (**54**, 5.56 g, 40.50 mmol) and $LiAlH_4$ (3.08 g, 81.00 mmol). **59** (4.69 g, 33.21 mmol, 82 %) was isolated as a yellow oil. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.81 (ddt, *J* = 17.1, 10.2, 6.7 Hz, 1 H), 5.00 (d, *J* = 17.1 Hz, 1 H), 4.94 (d, *J* = 10.3 Hz, 1 H), 2.43 (s, 2 H), 2.03 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 1.37-1.29 (m, 2 H), 1.21-1.17 (m, 2 H), 1.07 (br. s, 2 H), 0.83 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 139.4 (CH), 114.8 (CH_2), 53.3 (CH_2), 39.3 (CH_2), 35.0 (CH_2), 34.8 (C), 25.1 (CH_3), 23.7 (CH_2) ppm.

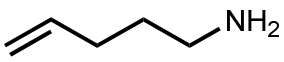
Pent-4-enenitrile (60)[80]



C_5H_7N
81.12 g/mol

NaCN (3.68 g, 75.00 mmol) and DMSO (25 mL) were placed in a two headed round bottom flask with a magnetic stirring bar, septum and a reflux condenser. The reaction mixture was heated to 90 °C. At this temperature 4-bromobutene (6.75 g, 50.00 mmol) was slowly added via syringe. Afterwards, the temperature was allowed to reach 50 °C. A 2.5 % $NaHCO_3$ solution (100 mL) and CH_2Cl_2 (50 mL) were added and the layers were separated. The aqueous layer was washed with CH_2Cl_2 (3 × 50 mL). The combined organic layers were washed with H_2O (3 × 50 mL) and dried with $MgSO_4$. The solvent was removed carefully under reduced pressure to yield **60** (3.07 g, 37.85 mmol, 76 %) as a slightly yellow liquid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.35-2.44 (m, 4 H), 5.10-5.20 (m, 2 H), 5.81 (ddt, J = 16.4, 10.3, 6.2 Hz, 1 H) ppm. ^{13}C NMR{^{1}H} (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 16.8 (CH_2), 29.2 (CH_2), 117.6 (CH_2), 119.1 (C), 134.1 (CH) ppm.

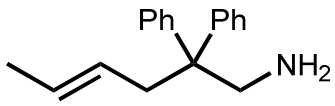
Pent-4-ene-1-amine (4)[80]



$C_5H_{11}N$
85.15 g/mol

General procedure B was used to synthesize **4** from pent-4-enenitrile (**60**, 2.43 g, 30.00 mmol) and $LiAlH_4$ (2.28 g, 60.00 mmol). After filtration, the Et_2O was removed by distillation at ambient pressure. **4** (1.45 g, 17.03 mmol, 57 %) was obtained as a slightly yellow liquid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.21 (br. s, 2 H), 1.53 (p, J = 7.3 Hz, 2 H), 2.09 (q, J = 7.1 Hz, 2 H), 2.69 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 4.94 (d, J = 10.2 Hz, 1 H), 5.01 (d, J = 17.1 Hz, 1 H), 5.81 (ddt, J = 16.9, 10.2, 6.7 Hz, 1 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 31.0 (CH_2), 32.9 (CH_2), 41.6 (CH_2), 114.5 (CH_2), 138.4 (CH) ppm.

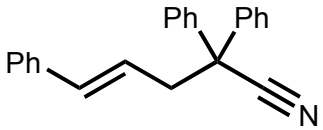
2,2-Diphenylhex-4-en-1-amine (67)[80]



$C_{18}H_{21}N$
251.37 g/mol

General procedure A was used to synthesize 2,2-diphenylhex-4-en-1-nitrile (**65**) from diphenylacetonitrile (9.66 g, 50.00 mmol) and 4-bromobut-2-en (6.89, 51.00 mmol). The crude product was immediately used for general procedure B. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1 + 5 % NEt_3), **67** (8.90 g, 35.41 mmol, 71 %) was isolated as a yellow oil. R_f = 0.27 (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1 + 5 % NEt_3). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.26 (t, J = 7.6 Hz, 4 H), 7.18-7.11 (m, 6 H), 5.49-5.37 (m, 1 H), 5.04-4.92 (m, 1 H), 3.28 (s, 2 H), 2.81 (d, J = 7.0 Hz, 2 H), 1.53 (d, J = 6.3 Hz, 3 H), 0.92 (br. s, 2 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.4 (C), 128.2 (CH), 128.0 (CH), 126.7 (CH), 125.9 (CH), 51.5 (C), 48.5 (CH_2), 39.8 (CH_2), 18.0 (CH_3) ppm.

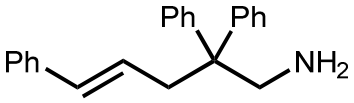
2,2,5-Triphenylpent-4-en-1-nitrile (66)[82]



$C_{23}H_{19}N$
309.41 g/mol

General procedure A was used to synthesize **66** from 3-bromo-1-phenylpropen (5.03 g, 25.50 mmol) and diphenylacetonitrile (4.83 g, 25.00 mmol). **66** (7.60 g, 24.56 mmol, 98 %) was isolated as a yellow solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.44-7.40 (m, 4 H), 7.40-7.35 (m, 4 H), 7.33-7.29 (m, 2 H), 7.26 (d, J = 4.3 Hz, 4 H), 7.24-7.18 (m, 1 H), 6.51 (d, J = 15.8 Hz, 1 H), 6.07 (dt, J = 15.7, 7.2 Hz, 1 H), 3.29 (dd, J = 7.2, 1.2 Hz, 2 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 139.8 (C), 136.7 (C), 135.2 (CH), 128.9 (CH), 128.5 (CH), 128.0 (CH), 127.6 (CH), 127.1 (CH), 126.4 (CH), 123.1 (CH), 122.0 (C), 52.0 (C), 43.2 (CH_2) ppm.

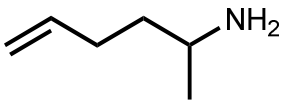
2,2,5-Triphenylpent-4-en-1-amine (68)[83]



$C_{23}H_{23}N$
313.44 g/mol

General procedure B was used to synthesize **68** from 2,2,5-triphenylpent-4-en-1-nitrile (**66**, 6.19 g, 20.00 mmol) and $LiAlH_4$ (1.52 g, 40.00 mmol). **68** (6.00 g, 19.14 mmol, 96 %) was isolated as a slightly yellow solid. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.31 (t, *J* = 7.6 Hz, 4 H), 7.25-7.12 (m, 11 H), 6.39 (d, *J* = 15.8 Hz, 1 H), 5.78 (dt, *J* = 15.6, 7.3 Hz, 1 H), 3.37 (s, 2 H), 3.07 (dd, *J* = 7.3, 0.9 Hz, 2 H), 1.19 (br. s, 2 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.1 (C), 137.5 (C), 132.8 (CH), 128.4 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.0 (CH), 126.4 (CH), 126.2 (CH), 126.0 (CH), 51.9 (C), 48.6 (CH_2), 40.3 (CH_2) ppm.

Hex-5-en-2-amine (69)[35]

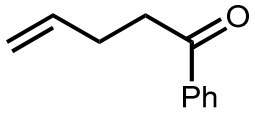


$C_6H_{13}N$
99.10 g/mol

In a round bottom flask hex-5-en-2-one (2.94 g, 30.00 mmol) was dissolved in MeOH (80 mL) and NH_4OAc (38.00 g, 490.00 mmol), $NaCNBH_3$ (3.20 g, 51.00 mmol), and activated molecular sieves (4 Å) were added. The resulting reaction mixture was stirred for 24 h at ambient temperature. The reaction was hydrolyzed by dropwise addition of concentrated HCl until pH 2 was reached. The solvent was removed in a rotary evaporator and the residue was diluted with water (30 mL). The aqueous layer was washed with Et_2O (2 x 70 mL) and through the addition of solid KOH the pH was adjusted to >12. The aqueous phase was again extracted with Et_2O (4 x 50 mL). The combined organic layers were dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. **69** (1.58 g, 15.94 mmol, 53 %) was isolated as a yellow liquid. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.81 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.7 Hz, 1 H), 5.05-4.98 (m, 1 H), 4.97-4.91 (m, 1 H), 2.93-2.85 (m, 1 H),

2.14-2.00 (m, 2 H), 1.45-1.35 (m, 2 H), 1.06 (d, *J* = 6.3 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 138.6 (CH), 114.4 (CH_2), 46.4 (CH), 39.2 (CH_2), 30.7 (CH_2), 23.9 (CH_3) ppm.

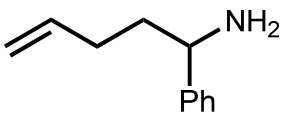
1-Phenylpent-4-en-1-one (71)[35]



$C_{11}H_{12}O$
160.22 g/mol

In an oven dried three necked round bottom flask with reflux condenser and dropping funnel Mg turnings (1.24 g, 51.00 mmol) and dry THF (10 mL) were provided under an atmosphere of argon. A solution of 4-bromobutene (6.75 g, 50.00 mmol) and dry THF (50 mL) was added dropwise and after completion of the addition the reaction mixture was refluxed for 1 h and then cooled to 0 °C. This grignard suspension was slowly transferred to a cooled solution (–10 °C) of benzoyl chloride (7.03 g, 50.00 mmol) and THF (40 mL). The reaction mixture was stirred for 1 h at 0 °C. The solvent was removed in a rotary evaporator and the residue was dissolved in CH_2Cl_2 (100 mL) and HCl (60 mL, 1 M). The phases were separated and the aqueous phase was washed with CH_2Cl_2 (3 × 50 mL). The combined organic phases were washed was sat. $NaHCO_3$ solution (100 mL), dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 95:5) **71** (4.56 g, 28.5 mmol, 57 %) was isolated as a slightly yellow liquid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.00-7.93 (m, 2 H), 7.56 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.46 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 5.91 (ddt, *J* = 16.8, 10.2, 6.5 Hz, 1 H), 5.09 (dd, *J* = 17.1, 1.6 Hz, 1 H), 5.01 (dd, *J* = 10.2, 1.3 Hz, 1 H), 3.08 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 2.56-2.46 (m, 2 H) ppm. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 199.4 (C), 137.3 (CH), 136.9 (CH), 133.0 (CH), 128.6 (CH), 128.0 (CH), 115.3 (CH_2), 37.7 (CH_2), 28.1 (CH_2) ppm.

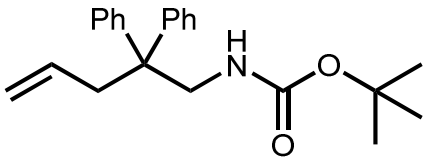
1-Phenylpent-4-en-1-amine (70)[35]



$C_{11}H_{15}N$
161.25 g/mol

In a round bottom flask 1-phenylpent-4-en-1-one (**71**, 4.01 g, 25.00 mmol) was dissolved in MeOH (75 mL) and NH_4OAc (31.45 g, 408.00 mmol), $NaCNBH_3$ (2.67 g, 42.50 mmol), and activated molecular sieves (4 Å) were added. The resulting reaction mixture was stirred for 24 h at ambient temperature. The reaction was hydrolyzed by dropwise addition of concentrated HCl until pH 2 was reached. The solvent was removed in a rotary evaporator and the residue was diluted with water (30 mL). The aqueous layer was washed with Et_2O (2 x 70 mL) and through the addition of solid KOH the pH was adjusted to >12. The aqueous phase was again extracted with Et_2O (4 x 50 mL). The combined organic layers were dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. **70** (2.50 g, 15.50 mmol, 62 %) was isolated as a yellow liquid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.36-7.29 (m, 4 H), 7.27-7.22 (m, 1 H), 5.81 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.6 Hz, 1 H), 5.01 (dd, *J* = 17.1, 1.7 Hz, 1 H), 4.96 (dd, *J* = 10.2, 1.4 Hz, 1 H), 3.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 1 H), 2.14-1.97 (m, 2 H), 1.82-1.71 (m, 2 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.3 (C), 138.2 (CH), 128.4 (CH), 126.9 (CH), 126.3 (CH), 114.7 (CH_2), 55.6 (CH), 38.6 (CH_2), 30.7 (CH_2) ppm.

***tert*-Butyl-(2,2-diphenylpent-4-en-1-yl)carbamate (72)[36]**

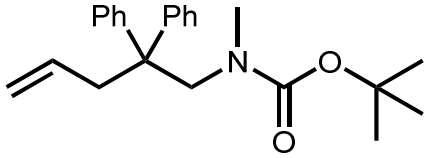


$C_{22}H_{27}NO_2$
337.46 g/mol

In a round bottom flask 2,2-diphenylpent-4-ene-1-amine (**45**, 11.87 g, 50.00 mmol), NEt_3 (6.07 g, 60.00 mmol), and CH_2Cl_2 (50 mL) were provided and Boc_2O (12.00 g, 55.00 mmol) was added. The reaction mixture was stirred for 16 h at

ambient temperature. Afterwards, the solvent was removed in a rotary evaporator. The residue was taken up in PE (100 mL) and the solvent was again removed in a rotary evaporator. The residue was left standing under *n*-pentane in a freezer (–30 °C) for 16 h. The precipitate was collected by filtration and dried under reduced pressure to afford **72** (11.00 g, 32.60 mmol, 65 %) as a colorless solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.30 (t, *J* = 7.6 Hz, 4 H), 7.22 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 7.18 (d, *J* = 7.6 Hz, 4 H), 5.49-5.34 (m, 1 H), 5.07-4.92 (m, 2 H), 4.14 (br. s, 1 H), 3.85 (d, *J* = 5.9 Hz, 2 H), 2.86 (d, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 1.38 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 155.7 (C), 145.5 (C), 133.8 (CH), 128.2 (CH), 128.0 (CH), 126.4 (CH), 118.5 (CH_2), 79.2 (C), 50.2 (C), 47.1 (CH_2), 41.8 (CH_2), 28.3 (CH_3) ppm.

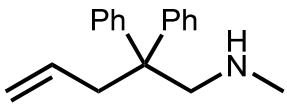
tert-Butyl-(2,2-diphenylpent-4-en-1-yl)(methyl)carbamate (73)



$C_{23}H_{29}NO_2$
351.49 g/mol

In a flame dried Schlenk flask *tert*-butyl-(2,2-diphenylpent-4-en-1-yl)carbamate (**72**, 11.00 g, 32.60 mmol) was mixed with dry DMF (100 mL). To this solution was added NaH (1.70 g, 42.40 mmol, 60 % in mineral oil) and the resulting suspension was stirred for 1 h. Iodomethane (5.55 g, 39.10 mmol) was added and stirring was continued for 4 h. The reaction was hydrolyzed with sat. NH_4Cl solution (100 mL) and extracted with CH_2Cl_2 (3 × 100 mL). The combined organic phases were dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. **73** (8.66 g, 24.64 mmol, 76 %) was obtained as a yellow solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.30-7.24 (m, 4 H), 7.22-7.15 (m, 6 H), 5.67 (br. s, 1 H), 4.84 (d, *J* = 10.6 Hz, 2 H), 4.04 (br. s, 2 H), 2.92 (br. s, 2 H), 2.18 (br. s, 3 H), 1.40 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 150.8 (C), 145.8 (C), 135.1 (CH), 128.6 (CH), 127.8 (CH), 126.1 (CH), 100.1 (C), 63.1 (C), 53.0 (CH_2), 41.4 (CH_2), 36.7 (CH_3), 28. (CH_3) ppm.

***N*-Methyl-2,2-diphenylpent-4-en-1-amine (74)[84]**

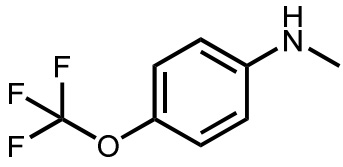


$C_{18}H_{21}N$
251.37 g/mol

In a round bottom flask *tert*-butyl-(2,2-diphenylpent-4-en-1-yl)(methyl)carbamate (**73**, 7.18 g, 20.43 mmol) was dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL). Trifluoroacetic acid (3 mL) was added and the reaction mixture was refluxed until the substrate was consumed (GC analyses). NaOH (3 M) was added until pH >12 was reached and after separation of the phases the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3 × 50 mL). The combined organic phases were dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. **74** (4.50 g, 17.90 mmol, 88 %) was isolated as a slightly yellow oil. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.32-7.25 (m, 4 H), 7.23-7.16 (m, 6 H), 5.44-5.34 (m, 1 H), 5.07-5.00 (m, 1 H), 4.95 (dd, *J* = 10.2, 2.1 Hz, 1 H), 3.16 (s, 2 H), 3.00 (d, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 2.36 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.7 (C), 134.9 (CH), 128.0 (CH), 128.0 (CH), 126.0 (CH), 117.6 (CH_2), 58.7 (CH_2), 50.1 (C), 41.9 (CH_2), 37.2 (CH_3) ppm.

14.2.2 *N*-Methylanilines

***N*-Methyl-4-(trifluoromethoxy)aniline (244)[85]**

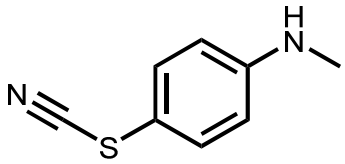


$C_8H_8F_3NO$
191.15 g/mol

In a round bottom flask Na (5.75 g, 250.00 mmol) was dissolved in MeOH (100 mL). To this solution was added 4-trifluoromethoxyaniline (8.86 g, 50.00 mmol) and paraformaldehyde (2.25 g, 75.00 mmol) and the resulting reaction mixture was stirred for 5 h at ambient temperature. Afterwards, $NaBH_4$ (1.89 g, 50.00

mmol) was added and the reaction mixture was refluxed for 2 h and after cooling it down a part of the solvent was removed in a rotary evaporator. KOH solution (50 mL, 1 M) was added and the solution was extracted with MTBE (3 × 50 mL). The combined organic phases were dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. Purification with a Büchi Sepacore® flash chromatography system X10 (Büchi plastic glass® column, 49 × 460 mm; solvent: PE/MTBE; program: 30 s 0 % MTBE, 5 min +2.0 % MTBE/min, 5 min +4 % MTBE, 5 min +6 % MTBE/min, 5 min +8 % MTBE/min, 10 min 100 % MTBE; flow rate: 165 mL/min; 0-20 bar) afforded **244** (4.83 g, 25.27 mmol, 51 %) as a colorless liquid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.06 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 6.56 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 2.83 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.0 (C), 140.5 (d, $J_{C,F}$ = 2 Hz, C), 122.3 (CH), 120.8 (d, $J_{C,F}$ = 255 Hz, C), 112.6 (CH), 30.8 (CH_3) ppm.

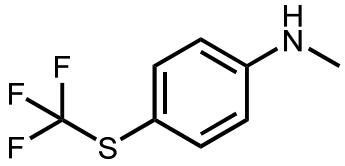
N-Methyl-4-thiocyanatoaniline (246)[62]



$C_8H_8N_2S$
164.23 g/mol

In a round bottom flask *N*-methylaniline (2.14 g, 20.00 mmol) and ammonium thiocyanate (2.29 g, 30.00 mmol) in MeOH (200 mL) were provided. Oxone (18.44 g, 30.00 mmol) was added and the resulting suspension was stirred for 0.5 h at ambient temperature. Afterwards, H_2O (200 mL) was added and the resulting solution was extracted with CH_2Cl_2 (4 × 60 mL). The combined organic phases were dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1) **246** (1.71 g, 10.41 mmol, 52 %) was isolated as a red-brown oil. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.36 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 6.56 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 2.82 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 151.1 (C), 134.6 (CH), 113.3 (CH), 112.7 (C), 107.1 (C), 30.1 (CH_3) ppm.

***N*-Methyl-4-((trifluoromethyl)thio)aniline (245)[63]**



$C_8H_8F_3NS$
207.21 g/mol

In a round bottom flask *N*-methyl-4-thiocyanatoaniline (**246**, 1.64 g, 10.00 mmol) and MeCN (20 mL) were provided and Cs_2CO_3 (6.52 g, 20.00 mmol) and triflouromethyltrimethylsilane (2.82 g, 20.00 mmol) were added. The reactions mixture was stirred for 16 h at ambient temperature. Then, Et_2O (100 mL) was added and after separation of the phases the organic phase was washed with H_2O (2 × 50 mL) and brine (50 mL), dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/Et_2O, 7:1) **245** (0.95 g, 4.58 mmol, 46 %) was isolated as a yellow liquid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.44 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 6.58 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 2.86 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 151.3 (C), 138.2 (CH), 129.8 (q, J = 308 Hz, C), 112.6 (CH), 109.4 (C), 30.2 (CH_3) ppm.

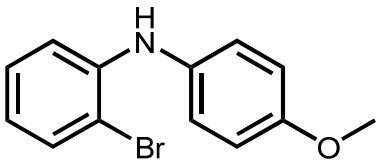
14.2.3 Allylamines

General procedure C for the implementation of a Buchwald-Hartwig amination[33]

An oven dried Schlenk flask equipped with a magnetic stirring bar and a rubber septum was transferred into a nitrogen-filled glovebox and charged with a Pd precursor, a phosphin Ligand, NaO^{t}Bu, and toluene. After transferring the Schlenk flask out of the glovebox, an aromatic halide and an amine were added in a stream of argon and a reflux condenser was attached. After heating the mixture to 90-110 °C for 24-48 h, the reaction was hydrolyzed by the addition of H_2O and Et_2O and filtered through a small pad of Celite. The phases were separated, the aqueous phase was extracted with Et_2O and the combined organic phases were washed

with H_2O and dried with $MgSO_4$. The solvent was removed in a rotary evaporator and the residue was purified by flash chromatography (SiO_2).

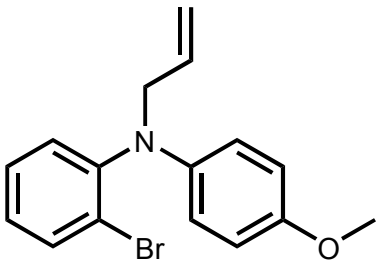
2-Bromo-*N*-(4-methoxyphenyl)aniline (239)[86]



$C_{13}H_{11}BrNO$
278.15 g/mol

General procedure C with $Pd(OAc)_2$ (45 mg, 0.20 mmol, 1 mol%), DPEPhos (0.32 g, 0.60 mmol, 3 mol%), sodium *tert*-butoxide (2.88 g, 30.00 mmol), and toluene (40 mL) was used to synthesize **239** from 2-bromoiodobenzene (5.66 g, 20.00 mmol) and 4-methoxyaniline (2.96 g, 24.00 mmol) within 24 h at 90 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 10:1), **239** (5.24 g, 18.84 mmol, 94 %) was isolated as a slightly yellow liquid. R_f = 0.45 (SiO_2, PE/MTBE, 10:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.49 (dd, J = 7.9, 1.4 Hz, 1 H), 7.14 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 7.13-7.08 (m, 1 H), 6.95 (dd, J = 8.2, 1.3 Hz, 1 H), 6.93-6.89 (m, 2 H), 6.66 (td, J = 8.0, 1.3 Hz, 1 H), 3.83 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 156.4 (C), 143.2 (C), 134.1 (C), 132.7 (CH), 128.1 (CH), 124.7 (CH), 119.5 (CH), 114.7 (CH), 114.0 (CH), 110.5 (C), 55.5 (CH_3) ppm.

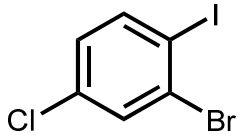
2-Bromo-*N*-allyl-*N*-(4-methoxyphenyl)aniline (241)



$C_{16}H_{16}BrNO$
318.21 g/mol

In a round bottom flask 2-bromo-*N*-(4-methoxyphenyl)aniline (**239**, 1.39 g, 5.00 mmol) and potassium *tert*-butoxid (1.12 g, 10.00 mmol) in THF (25 mL) were provided and stirred for 2 h. Allylbromide (1.21 g, 10.00 mmol) was added and stirring was continued for 16 h. The reaction was hydrolyzed with sat. NH_4Cl solution (50 mL) and after separation of the phases the organic phase was washed with H_2O (2 × 50 mL), dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. **241** (1.30 g, 4.09 mmol, 82 %) was isolated as a brownish liquid. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.57 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1 H), 7.22 (td, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1 H), 7.16 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1 H), 7.00 (td, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1 H), 6.68 (d, *J* = 9.1 Hz, 2 H), 6.49 (d, *J* = 9.1 Hz, 2 H), 5.90 (ddt, *J* = 17.2, 10.5, 5.4 Hz, 1 H), 5.22 (dd, *J* = 17.2, 1.6 Hz, 1 H), 5.08 (dd, *J* = 10.3, 1.5 Hz, 1 H), 4.14 (d, *J* = 5.4 Hz, 2 H), 3.65 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 152.4 (C), 146.5 (C), 142.2 (C), 134.7 (CH), 134.1 (CH), 130.8 (CH), 128.6 (CH), 127.1 (CH), 124.2 (C), 116.8 (CH_2), 116.1 (CH), 114.4 (CH), 55.6 (CH_2), 54.9 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 319 (67) $[M(^{81}Br)]^+$, 317 (68) $[M(^{79}Br)]^+$, 304 (6) $[C_{15}H_{13}{}^{81}BrNO]^+$, 302 (6) $[C_{15}H_{13}{}^{79}BrNO]^+$, 278 (20) $[C_{13}H_{11}{}^{81}BrNO]^+$, 276 (20) $[C_{13}H_{11}{}^{79}BrNO]^+$, 238 (12) $[C_{16}H_{16}NO]^+$, 197 (50) $[C_{13}H_{11}NO]^+$, 182 (100) $[C_{12}H_8NO]^+$, 154 (38). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{16}H_{16}BrNO$) 317.0410, found 317.0416 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2832, 1506, 1472, 1440, 1289, 1237, 1180, 1040, 919, 816, 793, 764, 734, 703 cm^{-1}.

2-Bromo-4-chloro-1-iodobenzene (243) [87]

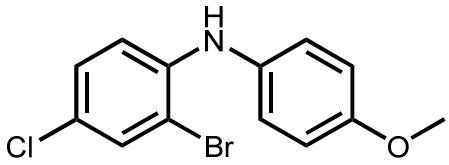


C_6H_3BrClI
317.35 g/mol

In a round bottom flask a solution of 2-bromo-4-chloroaniline (5.16 g, 25.00 mmol) in CH_3CN (65 mL) was provided and aqueous HCl (12.5 mL concentrated HCl in 40 mL H_2O) was added and the solution was cooled to 0 °C. At this temperature a solution of $NaNO_2$ (2.07 g, 30.00 mmol) in H_2O (40 mL) was added and the reaction mixture was stirred for 0.5 h. KI (6.23 g, 37.50 mmol) in H_2O (40 mL) was

added and stirring was continued for 16 h at 25 °C. The reaction mixture was poured into a sat. $Na_2S_2O_3$ solution (100 mL) and extracted with CH_2Cl_2 (3 × 100 mL). The combined organic phases were dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. The residue was Kugelrohr distilled (2×10^{-2} mbar, b.p. 120 °C) to afford **243** (5.68 g, 17.90 mmol, 72 %) as a slightly orange liquid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.76 (d, J = 8.5 Hz, 1 H), 7.62 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 6.99 (dd, J = 8.5, 2.4 Hz, 1 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 140.8 (CH), 135.0 (C), 132.4 (CH), 130.4 (C), 128.8 (CH), 98.6 (C) ppm.

2-Bromo-4-chloro-*N*-(4-methoxyphenyl)aniline (240)

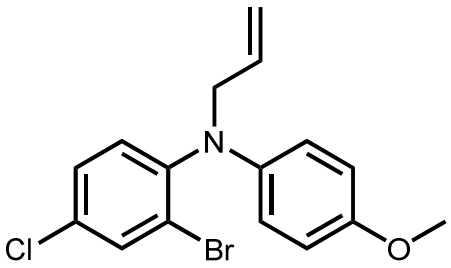


$C_{13}H_{11}BrClNO$
312.59 g/mol

General procedure C with $Pd(OAc)_2$ (23 mg, 0.10 mmol, 1 mol%), DPEPhos (0.16 g, 0.30 mmol, 3 mol%), sodium *tert*-butoxide (1.44 g, 15.00 mmol), and toluene (20 mL) was used to synthesize **240** from 2-bromo-4-chloro-1-iodobenzene (**243**, 3.17 g, 10.00 mmol) and 4-methoxyaniline (1.48 g, 12.00 mmol) within 24 h at 90 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 30:1), **240** (2.86 g, 9.15 mmol, 91 %) was isolated as a red-brown solid. R_f = 0.27 (SiO_2, PE/MTBE, 30:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.48 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 7.11 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 7.06 (dd, J = 8.8, 2.4 Hz, 1 H), 6.91 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 6.84 (d, J = 8.8 Hz, 1 H), 5.91 (s, 1 H), 3.82 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 156.7 (C), 142.2 (C), 133.6 (C), 132.0 (CH), 128.1 (CH), 124.9 (CH), 123.0 (C), 114.8 (CH), 114.4 (CH), 110.2 (C), 55.5 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 315 (18) $[M(^{81}Br^{37}Cl)]^+$, 313 (80) $[M(^{81}Br^{35}Cl)]^+/[M(^{79}Br^{37}Cl)]^+$, 311 (60) $[M(^{79}Br^{35}Cl)]^+$, 300 (20) $[C_{12}H_8{}^{81}Br^{37}ClNO]^+$, 298 (100) $C_{12}H_8{}^{81}Br^{35}ClNO]^+/[C_{12}H_8{}^{79}Br^{37}ClNO]^+$, 296 (60) $[C_{12}H_8{}^{79}Br^{35}ClNO]^+$, 216 (10), 189 (15), 154 (26). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{13}H_{11}BrClNO$) 310.9707, found 310.9702 $[M]^+$. IR

(ATR, neat): λ^{-1} = 3393, 2933, 2837, 1588, 1508, 1463, 1442, 1389, 1316, 1290, 1256, 1237, 1218, 1182, 1166, 1102, 1029, 861, 817, 772, 697, 654 cm^{-1}.

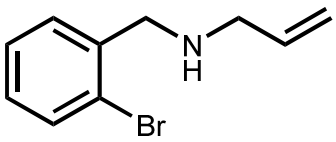
2-Bromo-4-chloro-*N*-allyl-*N*-(4-methoxyphenyl)aniline (242)



$C_{16}H_{15}BrClNO$
352.66 g/mol

In a round bottom flask 2-bromo-4-chloro-*N*-(4-methoxyphenyl)aniline (**240**, 1.12 g, 3.58 mmol) and potassium *tert*-butoxid (0.81 g, 7.20 mmol) in THF (20 mL) were provided and stirred for 2 h. Allylbromide (0.87 g, 7.20 mmol) was added and stirring was continued for 16 h. The reaction was hydrolyzed with sat. NH_4Cl solution (50 mL) and after separation of the phases the organic phase was washed with H_2O (2 × 50 mL), dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. **242** (1.04 g, 2.94 mmol, 82 %) was isolated as a red-brown oil. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.67 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 7.29 (dd, J = 8.5, 2.4 Hz, 1 H), 7.18 (d, J = 8.5 Hz, 1 H), 6.78 (d, J = 9.1 Hz, 2 H), 6.60 (d, J = 9.1 Hz, 2 H), 5.97 (ddt, J = 17.2, 10.5, 5.4 Hz, 1 H), 5.29 (dd, J = 17.2, 1.6 Hz, 1 H), 5.19 (dd, J = 10.3, 1.5 Hz, 1 H), 4.21 (d, J = 5.4 Hz, 2 H), 3.76 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 152.8 (C), 145.3 (C), 141.8 (C), 134.4 (CH), 133.7 (CH), 131.5 (C), 131.1 (CH), 128.8 (CH), 124.4 (C), 117.1 (CH_2), 116.6 (CH), 114.4 (CH), 55.6 (CH_3), 54.9 (CH_2) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 355 (22) $[M(^{81}Br^{37}Cl)]^+$, 353 (100) $[M(^{81}Br^{35}Cl)]^+/[M(^{79}Br^{37}Cl)]^+$, 351 (75) $[M(^{79}Br^{35}Cl)]^+$, 314 (9) $[C_{13}H_{10}{}^{81}Br^{37}ClNO]^+$, 312 (35) $[C_{13}H_{10}{}^{81}Br^{35}ClNO]^+/[C_{13}H_{10}{}^{79}Br^{37}ClNO]^+$, 310 (28) $[C_{13}H_{10}{}^{79}Br^{35}ClNO]^+$, 231 (27), 218 (21) $[C_{12}H_7{}^{37}ClNO]^+$, 216 (59) $[C_{12}H_7{}^{35}ClNO]^+$, 196 (28), 86 (53), 84 (72). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{16}H_{15}BrClNO$) 351.0020, found 351.0013 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2931, 2832, 1738, 1506, 1470, 1377, 1288, 1236, 1180, 1098, 1040, 987, 921, 867, 815, 751 cm^{-1}.

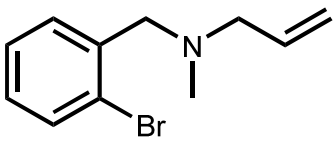
***N*-(2-Bromobenzyl)prop-2-en-1-amine (261)[88]**



$C_{10}H_{12}BrN$
226.12 g/mol

In a round bottom flask allylamine (11.42 g, 200.00 mmol), Na_2CO_3 (5.00 g, 47.20 mmol) and H_2O (5 mL) were provided and heated to 80 °C. At this temperature 2-bromobenzylbromide (12.50 g, 50.00 mmol) was added and stirring was continued for 3 h. The cooled reaction mixture was diluted with H_2O (10 mL) and extracted with CH_2Cl_2 (3 × 20 mL). The organic phase was dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/Et_2O, 1:1) **261** (8.33 g, 36.84 mmol, 74 %) was isolated as a yellow liquid. R_f = 0.18 (SiO_2, PE/Et_2O, 1:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.54 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.39 (dd, J = 7.6, 1.3 Hz, 1 H), 7.28 (t, J = 7.5 Hz, 1 H), 7.12 (td, J = 7.8, 1.6 Hz, 1 H), 5.94 (ddt, J = 16.3, 10.3, 6.0 Hz, 1 H), 5.22 (dd, J = 17.2, 1.6 Hz, 1 H), 5.13 (dd, J = 10.3, 1.3 Hz, 1 H), 3.87 (s, 2 H), 3.28 (d, J = 6.0 Hz, 2 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 139.1 (C), 136.6 (CH), 132.8 (CH), 130.3 (CH), 128.6 (CH), 127.4 (CH), 124.0 (C), 116.2 (CH_2), 53.0 (CH_2), 51.5 (CH_2) ppm.

***N*-(2-Bromobenzyl)-*N*-methyl-*N*-prop-2-enamine (260)**



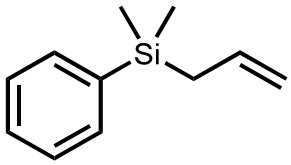
$C_{11}H_{14}BrN$
240.14 g/mol

In a flame dried Schlenk flask *N*-(2-bromobenzyl)prop-2-en-1-amine (**261**, 7.60 g, 33.61 mmol) was dissolved in dry THF (20 mL) under an atmosphere of argon and cooled to −78 °C. To this solution was added ^{n}BuLi (13.6 mL, 34.00 mmol, 2.5 M in hexane) and the resulting reaction mixture was stirred for 1 h. Methyliodid (4.77 g,

33.60 mmol) was added and stirring was continued for 16 h at ambient temperature. The reaction was hydrolyzed with sat. NH_4Cl solution (100 mL) and after separation of the phases the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3 × 50 mL). The combined organic phases were dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 1:1) **260** (6.20 g, 25.82 mmol, 77 %) was isolated as a slightly yellow liquid. R_f = 0.65 (SiO_2, PE/EtOAc, 1:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.54 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.49 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 7.28 (t, J = 7.5 Hz, 1 H), 7.13-7.07 (m, 1 H), 5.94 (ddt, J = 16.7, 10.2, 6.4 Hz, 1 H), 5.23 (dd, J = 17.2, 1.5 Hz, 1 H), 5.17 (dd, J = 10.2, 0.7 Hz, 1 H), 3.60 (s, 2 H), 3.11 (d, J = 6.4 Hz, 2 H), 2.25 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 138.4 (C), 135.8 (CH), 132.6 (CH), 130.7 (CH), 128.3 (CH), 127.2 (CH), 124.5 (C), 117.4 (CH_2), 60.9 (CH_2), 60.6 (CH_2), 42.2 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 241 (4) [M(^{81}Br)]$^+$, 239 (4) [M(^{79}Br)]$^+$, 214 (5) [$C_9H_{11}{}^{81}BrN]^+$, 212 (5) [$C_9H_{11}{}^{79}BrN]^+$, 171 (10) [$C_7H_6{}^{81}Br]^+$, 169 (10) [$C_7H_6{}^{79}Br]^+$, 160 (5) [$C_{11}H_{14}N]^+$, 84 (80) [$C_5H_{10}N]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{11}H_{14}BrN$) 239.0304, found 239.0301 [M]$^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2787, 1569, 1441, 1363, 1271, 1206, 1137, 1025, 997, 921, 782, 749, 664 cm^{-1}.

14.2.4 Allylsilanes

Allyldimethylphenylsilane (266)[89]

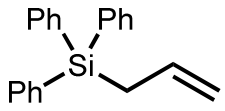


$C_{11}H_{16}Si$
176.33 g/mol

Under an atmosphere of argon, an oven dried Schlenk flask equipped with a reflux condenser and a dropping funnel was charged with magnesium turnings (1.19 g, 49.00 mmol) and dry THF (50 mL). After the addition of some drops of bromobenzene (7.85 g, 50.00 mmol), the reaction mixture was gently heated with a heat gun until the reaction started. Then, the remaining bromobenzene was added slowly and the reaction mixture was refluxed for 2 h. After cooling the

mixture to 25 °C, allylchlorodimethylsilane (6.73 g, 50.00 mmol) was added dropwise and the resulting mixture was refluxed again for further 18 h. The reaction was hydrolyzed with saturated NH_4Cl solution (30 mL) and Et_2O (50 mL), the layers were separated and the organic layer was washed with H_2O (2 × 40 mL). Afterwards, the organic layer was dried with $MgSO_4$ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The product **266** (6.89 g, 39.07 mmol, 78 %) was obtained from the residue by vacuum distillation (5 mbar, b.p. 70 °C). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.54-7.51 (m, 2 H), 7.39-7.35 (m, 3 H), 5.80 (ddt, *J* = 16.8, 10.1, 8.1 Hz, 1 H), 4.91-4.84 (m, 2 H), 1.78 (dt, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 2 H), 0.30 (s, 6 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 138.7 (C), 134.6 (CH), 133.6 (CH), 129.0 (CH), 127.7 (CH), 113.4 (CH_2), 23.7 (CH_2), −3.5 (CH_3) ppm.

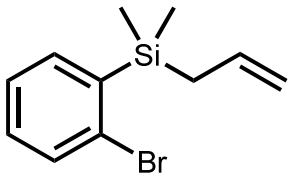
Allyltriphenylsilane (267)[71]



$C_{21}H_{20}Si$
300.48 g/mol

Under an atmosphere of argon, an oven dried Schlenk flask equipped with a reflux condenser and a dropping funnel was charged with triphenylchlorosilane (10.32 g, 35.00 mmol) and dry Et_2O (50 mL). At ambient temperature, allylmagnesiumchloride (39 mL, 39.00 mmol, 1.0 M solution in Et_2O) was added dropwise and the reaction mixture was heated to reflux overnight. After cooling the reaction mixture to 25 °C, it was hydrolyzed with saturated NH_4Cl solution (30 mL) and Et_2O (50 mL), the layers were separated and the organic layer was washed with H_2O (2 × 40 mL). Afterwards, the organic layer was dried with $MgSO_4$ and the solvent was evaporated under reduced pressure. Two recrystallizations from ethanol gave product **267** (9.20 g, 30.62 mmol, 87 %) as a colorless solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.56-7.52 (m, 6 H), 7.45-7.40 (m, 3 H), 7.40-7.35 (m, 6 H), 5.89 (ddt, *J* = 17.0, 10.1, 7.9 Hz, 1 H), 4.96 (ddt, *J* = 17.0, 1.9, 1.5 Hz, 1 H), 4.90 (ddt, *J* = 10.1, 2.1, 1.1 Hz, 1 H), 2.42 (dt, *J* = 7.9, 1.3 Hz, 2 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 135.7 (CH), 134.6 (C), 133.8 (CH), 129.5 (CH), 127.8 (CH), 115.1 (CH_2), 21.2 (CH_2) ppm.

Allyl-(2-bromophenyl)dimethylsilane (268)

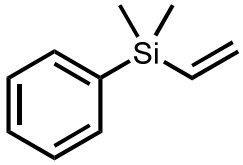


$C_{11}H_{15}BrSi$
255.23 g/mol

Under an atmosphere of argon, an oven dried Schlenk flask equipped with a rubber septum was charged with *o*-dibromobenzene (2.36 g, 10.00 mmol) and a mixture of dry THF and dry Et_2O (1/1, 40 mL). After the mixture had been cooled to −110 °C (cool bath: THF/Et_2O, 1:1 + liquid nitrogen), ^{n}BuLi (4.3 mL, 10.70 mmol, 2.5 M in hexane) was added dropwise within 0.5 h and the resulting mixture was stirred at −110 °C for 1 h. At the same temperature, allylchlorodimethylsilane (2.02 g, 15.00 mmol) was added within 0.5 h and after stirring for 1 h at −110 °C, the reaction mixture was stirred over night at ambient temperature. The reaction was hydrolyzed with saturated NH_4Cl solution (100 mL), the layers were separated and the aqueous layer was extracted with Et_2O (3 × 50 mL). Afterwards, the combined organic layers were washed with brine (3 × 50 mL) and dried with $MgSO_4$ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The product **268** (1.25 g, 4.90 mmol, 49 %) was obtained from the residue by flash chromatography (SiO_2, PE) and subsequent vacuum distillation (1 mbar, b.p. 100 °C). R_f = 0.55 (SiO_2, PE). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.53 (dd, *J* = 1.0, 7.9 Hz, 1 H), 7.41 (dd, *J* = 2.1, 7.6 Hz, 1 H), 7.28 (td, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 1 H), 7.21 (td, *J* = 7.7, 2.1 Hz, 1 H), 5.85-5.68 (m, 1 H), 4.93-4.79 (m, 2 H), 1.96 (dt, *J* = 8.2, 0.9 Hz, 2 H), 0.40 (s, 6 H, CH_3) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 139.6 (C), 136.5 (CH), 134.5 (CH), 132.8 (CH), 130.9 (CH), 130.5 (C), 126.4 (CH), 113.6 (CH_2), 23.0 (CH_2), −2.7 (CH_3) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.1 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 215 (37) $[C_8H_{10}Si^{81}Br]^+$, 213 (42) $[C_8H_{10}Si^{79}Br]^+$, 133 (65) $[C_8H_9Si]^+$, 91 (100) $[C_7H_7]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{11}H_{15}Si^{79}Br$) 254.0121, found 254.0113 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3074, 3058, 2959, 2897, 1629, 1578, 1554, 1451, 1419, 1408, 1249, 1157, 1122, 1104, 1038, 1017, 991, 930, 894, 832, 819, 744, 710, 658, 639 cm^{-1}.

14.2.5 Vinylsilanes

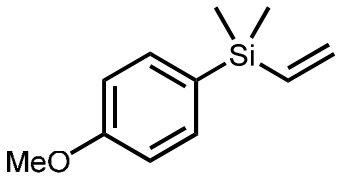
Dimethylphenylvinylsilane (354)[90]



$C_{10}H_{14}Si$
162.31 g/mol

Under an atmosphere of argon, an oven dried Schlenk flask equipped with a reflux condenser and a dropping funnel was charged with magnesium turnings (3.16 g, 130.00 mmol) and dry THF (10 mL). After the addition of some drops of a solution of bromobenzene (20.42 g, 130.00 mmol) in THF (70 mL), the reaction mixture was gently heated with a heat gun until the reaction started. Then, the remaining bromobenzene solution was added slowly and the reaction mixture was refluxed for 1 h. After cooling the mixture to 25 °C, chlorodimethylvinylsilane (12.06 g, 99.96 mmol) in THF (10 ml) was added dropwise and the resulting mixture was refluxed again for further 16 h. The reaction was hydrolyzed with ice water (100 mL), the layers were separated and the aqueous phase extracted with Et_2O (90 ml). Afterwards, the combined organic layers were dried with $MgSO_4$ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The product **354** (13.61 g, 83.85 mmol, 84 %) was obtained from the residue by vacuum distillation (26 mbar, b.p. 62 °C). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.56-7.50 (m, 2 H), 7.39-7.34 (m, 3 H), 6.30 (dd, *J* = 20.3, 14.6 Hz, 1 H), 6.06 (dd, *J* = 14.6, 3.7 Hz, 1 H), 5.76 (dd, *J* = 20.3, 3.7 Hz, 1 H), 0.36 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 138.4 (C), 138.0 (CH), 133.8 (CH_2), 132.8 (CH), 129.0 (CH), 127.8 (CH), –3.0 (CH_3) ppm.

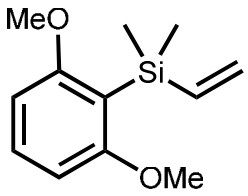
Dimethyl-(4-methoxyphenyl)vinylsilane (357)[91]



$C_{11}H_{16}OSi$
192.33 g/mol

Under an atmosphere of argon, an oven dried Schlenk flask with dropping funnel was charged with *iso*-propyl-Mg-Cl (1.9 mL, 3.90 mmol, 2 M in THF) and dry THF (20 mL) and cooled to 0 °C. At this temperature ^{n}BuLi (3.1 mL, 7.75 mmol, 2.5 M in hexane) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for 5 minutes. 4-Methoxybromobenzene (1.44 g, 7.70 mmol) was added and stirring was continued for 1 h. Chlorodimethylvinylsilane (2.78 g, 23.14 mmol) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for 2 h at ambient temperature. The reaction was hydrolyzed with sat. NH_4Cl solution (5 mL) and after separation of the phases the aqueous phase was washed with EtOAc (2 × 50 mL). The combined organic phases were dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. Kugelrohr distillation (30 mbar, b.p. 134 °C) afforded **357** (1.42 g, 7.38 mmol, 96 %) as a colorless liquid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.49 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 6.95 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 6.31 (dd, J = 20.3, 14.6 Hz, 1 H), 6.07 (dd, J = 14.6, 3.7 Hz, 1 H), 5.77 (dd, J = 20.3, 3.8 Hz, 1 H), 3.84 (s, 3 H), 0.36 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 160.4 (C), 138.4 (CH), 135.3 (CH), 132.5 (CH_2), 129.1 (C), 113.6 (CH), 55.0 (CH_3), –2.8 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –11.8 ppm.

Dimethyl-(2,6-dimethoxyphenyl)vinylsilane (358)

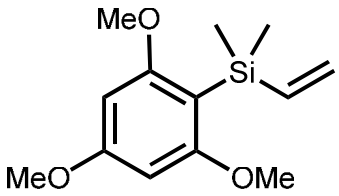


$C_{12}H_{18}O_2Si$
222.36 g/mol

Under an atmosphere of argon, an oven dried Schlenk flask with dropping funnel was charged with a mixture of 1,3-dimethoxybenzene (7.27 g, 52.65 mmol), TMEDA (6.42 g, 55.23 mmol) and *n*-pentane (60 mL). ^{n}BuLi (21.1 mL, 52.75 mmol, 2.5 M in hexane) was added dropwise within 1 h and the resulting suspension was stirred at ambient temperature for 16 h. Chlorodimethylvinylsilane (8.23 g, 68.21 mmol) in diethyl ether (80 mL) was added within 1 h and the reaction mixture was stirred again for 16 h. The resulting precipitate was filtered off and washed with diethyl ether (3 × 100 mL). The combined organic phases were concentrated in a rotary evaporator and the residue was purified by Kugelrohr-

distillation (8×10^{-3} mbar, b.p. 105 °C) to afford **358** (5.03 g, 22.65 mmol, 45 %) as a colorless liquid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.34-7.25 (m, 1 H), 6.57-6.43 (m, 3 H), 5.92 (d, J = 14.3 Hz, 1 H), 5.70 (d, J = 20.4 Hz, 1 H), 3.81-3.73 (m, 6 H), 0.44-0.36 (m, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 165.4 (C), 141.1 (CH), 131.6 (CH), 129.2 (CH_2), 113.0 (C), 103.8 (CH), 55.3 (CH_3), −0.5 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = −14.4 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 222 (2) $[M]^+$, 207 (100) $[C_{11}H_{15}O_2Si]^+$, 177 (28), 147 (75), 145 (62), 91 (19). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{12}H_{18}O_2Si$) 222.1071, found 222.1075 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2941, 2834, 1582, 1459, 1426, 1236, 1171, 1101, 1007, 945, 820, 780, 715, 695 cm^{-1}.

Dimethyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)vinylsilane (359)

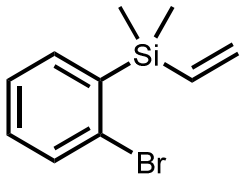


$C_{13}H_{20}O_3Si$
252.39 g/mol

Under an atmosphere of argon, an oven dried Schlenk flask with dropping funnel was charged with a mixture of 1,3,5-trimethoxybenzene (8.86 g, 52.71 mmol), TMEDA (6.42 g, 55.23 mmol) and *n*-pentane (60 mL). ^{n}BuLi (21.1 mL, 52.75 mmol, 2.5 M in hexane) was added dropwise within 1 h and the resulting suspension was stirred at ambient temperature for 16 h. Chlorodimethylvinylsilane (8.23 g, 68.21 mmol) in diethyl ether (80 mL) was added within 1 h and the reaction mixture was stirred again for 16 h. The resulting precipitate was filtered off and washed with diethyl ether (3 × 100 mL). The combined organic phases were concentrated in a rotary evaporator and the residue was purified by Kugelrohr-distillation (6.5×10^{-2} mbar, b.p. 140 °C) and subsequent flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1) to afford **359** (6.65 g, 26.38 mmol, 53 %) as a colorless liquid. R_f = 0.09 (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.44 (dd, J = 20.4, 14.5 Hz, 1 H), 6.08 (s, 2 H), 5.88 (dd, J = 14.5, 3.9 Hz, 1 H), 5.65 (dd, J = 20.4, 3.9 Hz, 1 H), 3.82 (s, 3 H), 3.74 (s, 6 H), 0.34 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 166.3 (C), 163.2 (C), 141.3 (CH), 129.1 (CH_2), 104.3 (C), 90.5 (CH), 55.2 (CH_3), 55.2 (CH_3), −0.5 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4

MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = −15.1 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 252 (17) $[M]^+$, 237 (100) $[C_{12}H_{17}O_3Si]^+$, 177 (47), 175 (37), 165 (37), 151 (17). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{13}H_{20}O_3Si$) 252.1176, found 252.1182 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3004, 2956, 2836, 1574, 1454, 1398, 1325, 1218, 1204, 1155, 1118, 1090, 1041, 1009, 947, 809, 777, 698 cm^{-1}.

(*ortho*-Bromophenyl)dimethylvinylsilane (356)[72]



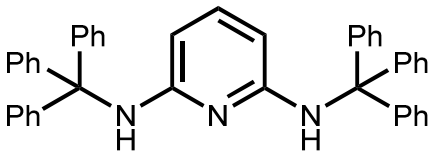
$C_{10}H_{13}BrSi$
241.20 g/mol

Under an atmosphere of argon, an oven dried Schlenk flask equipped with a rubber septum was charged with *o*-dibromobenzene (7.20 g, 30.00 mmol) and a mixture of dry THF and dry Et_2O (1/1, 100 mL). After the mixture had been cooled to −110 °C (cool bath: THF/Et_2O, 1:1 + liquid nitrogen), ^{n}BuLi (12.8 mL, 32.00 mmol, 2.5 M in hexane,) was added dropwise within 0.5 h and the resulting mixture was stirred at −110 °C for 1 h. At the same temperature, chlorodimethylvinylsilane (5.43 g, 15.00 mmol) was added within 0.5 h and after stirring for 1 h at −110 °C, the reaction mixture was stirred over night at ambient temperature. The reaction was hydrolyzed with saturated NH_4Cl solution (100 mL), the layers were separated and the aqueous layer was extracted with Et_2O (3 × 100 mL). Afterwards, the combined organic layers were washed with brine (100 mL), dried with $MgSO_4$ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (SiO_2, PE) to afford **356** (5.26 g, 21.81 mmol, 73 %) as a colorless liquid. R_f = 0.41 (SiO_2, PE). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.53 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 7.45 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.27 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.20 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 6.45 (dd, *J* = 20.4, 14.7 Hz, 1 H), 6.09 (dd, *J* = 14.7, 3.5 Hz, 1 H), 5.80 (dd, *J* = 20.4, 3.6 Hz, 1 H), 0.48 (s, 6 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 139.8 (C), 137.6 (CH), 136.7 (CH), 132.9 (CH), 132.8 (CH_2), 130.9 (CH), 130.6 (C), 126.4 (CH), −2.3 (CH_3) ppm.

14.3 Ligand precursors

14.3.1 Aminopyridines

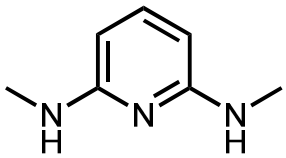
2,6-Di(tritylamino)pyridine (19)[20]



$C_{43}H_{35}N_3$
593.77 g/mol

2,6-Diaminopyridine (2.18 g, 20.00 mmol) was placed in a 250 mL round bottom flask and dissolved in CH_2Cl_2 (200 mL). Triethylamine (8.10 g, 80.00 mmol) and trityl chloride (12.27 g, 44.00 mmol) were added and the reaction mixture was stirred at 25 °C for 4 h. Afterwards, the reaction was quenched with H_2O (100 mL), the layers were separated and the organic layer was washed with water (2 × 100 mL). Then, the organic layer was dried with $MgSO_4$ and the solvent was evaporated under reduced pressure. To remove impurities from the crude product, the obtained solid material was refluxed in ethanol and the resulting hot mixture was filtered. Finally, the residue was washed with ethanol (2 × 50 mL) to give **19** (10.52 g, 17.72 mmol, 89 %) as a slightly grey crystalline powder. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.32 (d, J = 7.7 Hz, 12 H), 7.25 (t, J = 7.4 Hz, 12 H), 7.20 (t, J = 7.0 Hz, 6 H), 6.49 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 5.63 (s, 2 H), 5.09 (d, J = 8.0 Hz, 2 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 156.3 (C), 145.4 (C), 136.8 (CH), 129.2 (CH), 127.8 (CH), 126.7 (CH), 99.7 (CH), 70.7 (C) ppm.

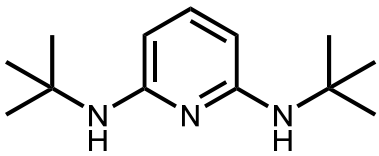
2,6-Di(methylamino)pyridine (34)[32]



$C_7H_{11}N_3$
137.19 g/mol

In an oven dried Schlenk tube with Teflon stopcock and stirring bar 2,6-dibromopyridine (2.37 g, 10.00 mmol) and methylamine (8.54 g, ~110 mmol, 40 w% in H_2O) were mixed and the closed flask was heated to 190 °C for 24 h. The reaction mixture was filtrated and diluted with H_2O (50 mL). The aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3 × 50 mL) and the combined organic phases were dried with $MgSO_4$.The solvent was removed in a rotary evaporator and after purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 20:1) **34** (0.87 g, 6.34 mmol, 63 %) was isolated as a black solid. R_f = 0.25 (SiO_2, PE/EtOAc, 20:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.28 (t, J = 7.9 Hz, 1 H), 5.73 (d, J = 7.9 Hz, 2 H), 4.27 (br. s, 2 H), 2.85 (d, J = 5.3 Hz, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 159.1 (C), 139.1 (CH), 94.0 (CH), 29.2 (CH_3) ppm.

1,6-Di(*tert*-butylamino)pyridine (36)

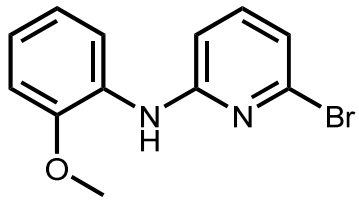


$C_{13}H_{23}N_3$
221.35 g/mol

General procedure C with $Pd_2(dba)_3$ (69 mg, 0.075 mmol, 0.5 mol%), *rac*-BINAP (112 mg, 0.18 mmol, 1.2 mol%) and sodium *tert*-butoxide (5.77 g, 60.00 mmol) was used to synthesize **36** from 2,6-dibromopyridine (3.55 g, 15.00 mmol) and *tert*-butylamine (3.29 g, 45.00 mmol) within 24 h at 90 °C. After hydrolysation and separation of the phases the organic phase was washed with aqueous HCl (2 × 50 mL, 1 M). The aqueous phase was treated with 2 M aqueous NaOH until pH >12 was reached and extracted with CH_2Cl_2 (3 × 50 mL). The organic phase was dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator to yield **36** (2.73 g, 12.33 mmol, 82 %) as a dark brown sticky oil. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.13 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 5.75 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 1.39 (s, 18 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 157.3 (C), 138.1 (CH), 96.5 (CH), 50.4 (C), 29.7 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 221 (20) $[M]^+$, 206 (10) $[C_{12}H_{20}N_3]^+$, 150 (100), 109 (32), 93 (12). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{13}H_{23}N_3$) 211.1886, found

221.1886 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2965, 1585, 1498, 1447, 1390, 1359, 1206, 1150, 774 cm^{-1}.

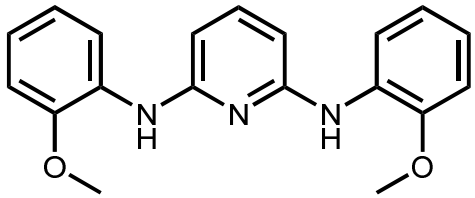
6-Bromo-2-((2-methoxyphenyl)amino)pyridine (39)



$C_{12}H_{11}BrN_2O$
279.14 g/mol

In a flame dried Schlenk flask 2-methoxyaniline (3.82 g, 31.00 mmol) was dissolved in dry THF (20 mL) under an atmosphere of argon and cooled to −78 °C. To this solution was added ^{n}BuLi (12.0 mL, 30.00 mmol, 2.5 M in hexane) and the resulting reaction mixture was stirred for 1 h. 2,6-Dibromopyridine (2.37 g, 10.00 mmol) was added and stirring was continued for 16 h at ambient temperature. The reaction was hydrolyzed with sat. NH_4Cl solution (50 mL) and after separation of the phases the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3 × 50 mL). The combined organic phases were dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. Purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1) afforded **39** (1.90 g, 6.81 mmol, 68 %) as a brownish solid. R_f = 0.22 (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.90 (dd, J = 7.6, 1.9 Hz, 1 H), 7.32 (t, J = 7.9 Hz, 1 H), 7.03-6.95 (m, 2 H), 6.91 (dd, J = 7.8, 1.8 Hz, 1 H), 6.89 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 6.79 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 3.88 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 155.5 (C), 149.0 (C), 140.0 (C), 139.4 (CH), 129.2 (C), 122.6 (CH), 120.9 (CH), 118.8 (CH), 117.9 (CH), 110.5 (CH), 107.1 (CH), 55.6 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 280 (30) $[M(^{81}Br)]^+$, 278 (30) $[M(^{79}Br)]^+$, 265 (12) $[C_{11}H_8{}^{81}BrN_2O]^+$, 263 (12) $[C_{11}H_8{}^{79}BrN_2O]^+$, 249 (96) $[C_{11}H_8{}^{81}BrN_2]^+$, 247 (100) $[C_{11}H_8{}^{79}BrN_2]^+$, 199 (10) $[C_{12}H_{11}N_2O]^+$, 184 (15) $[C_{11}H_8N_2O]^+$, 168 (12) $[C_{11}H_8N_2]^+$, 156 (28), 108 (30), 92 (21) $[C_5H_4N_2]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{12}H_{11}BrN_2O$) 278.0049, found 278.0039 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3426, 2958, 2867, 1682, 1600, 1450, 1383, 1358, 1289, 1248, 1161, 1109, 1024, 920, 876, 751, 696 cm^{-1}.

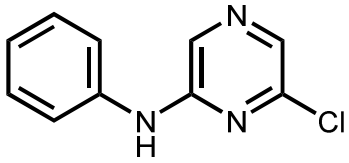
2,6-Di((2-methoxyphenyl)amino)pyridine (37)



$C_{19}H_{19}N_3O_2$
321.38 g/mol

General procedure C with $Pd_2(dba)_3$ (0.25 g, 0.27 mmol, 4 mol%), dppp (0.22 g, 0.53 mmol, 8 mol%) and sodium *tert*-butoxide (0.91 g, 9.47 mmol) was used to synthesize **37** from 6-bromo-2-((2-methoxyphenyl)amino)pyridine (**39**, 1.90 g, 6.81 mmol) and 2-methoxyaniline (1.01 g, 8.20 mmol) within 24 h at 90 °C. Purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1) and subsequent recrystallization from PE/MTBE afforded **37** (0.90 g, 2.80 mmol, 41 %) as brown solid. R_f = 0.13 (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.12-8.08 (m, 2 H), 7.38 (t, J = 7.9 Hz, 1 H), 7.00-6.94 (m, 4 H), 6.93-6.86 (m, 4 H), 6.35 (d, J = 7.9 Hz, 2 H), 3.91 (s, 6 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 154.5 (C), 148.4 (C), 138.8 (CH), 130.4 (C), 121.0 (CH), 120.7 (CH), 118.7 (CH), 110.1 (CH), 99.9 (CH), 55.6 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 321 (66) $[M]^+$, 290 (100) $[C_{18}H_{16}N_3O]^+$, 214 (15) $[C_{12}H_{12}N_3O]^+$, 92 (16) $[C_5H_4N]^+$, 77 (18) $[C_5H_3N]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{19}H_{19}N_3O_2$) 321.1472, found 321.1481 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3380, 2956, 2833, 1574, 1509, 1489, 1442, 1423, 1372, 1324, 1300, 1246, 1175, 1149, 1109, 1047, 1022, 980, 927, 778, 753, 736, 671, 617 cm^{-1}.

6-Chloro-2-(phenylamino)pyrazine (42)

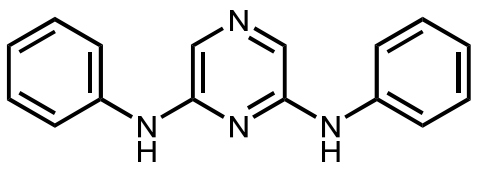


$C_{10}H_8ClN_3$
205.65 g/mol

In a flame dried Schlenk flask aniline (1.86 g, 20.00 mmol) was mixed with dry DMF (10 mL). To this solution was added NaH (0.84 g, 21.00 mmol, 60 % in mineral oil) and the resulting suspension was stirred for 1 h. 2,6-Dichloropyrazine

(0.74 g, 5.00 mmol) was added and stirring was continued for 4 h. The reaction was hydrolyzed with sat. NH_4Cl solution (50 mL) and extracted with CH_2Cl_2 (3 × 50 mL). The combined organic phases were dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 5:1) **42** (0.44 g, 2.14 mmol, 43 %) was isolated as a yellow solid. R_f = 0.12 (SiO_2, PE/EtOAc, 5:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.11 (br. s, 1 H), 7.98 (br. s, 1 H), 7.42-7.33 (m, 4 H), 7.17-7.11 (m, 1 H), 6.90 (s, 1 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 151.7 (C), 146.7 (C), 138.2 (C), 132.9 (CH), 129.6 (CH), 129.5 (CH), 124.4 (CH), 120.9 (CH) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 207 (15) $[M(^{37}Cl)]^+$, 206 (20) $[C_{10}H_7{}^{37}ClN_3]^+$, 205 (50) $[M(^{35}Cl)]^+$, 204 (50) $[C_{10}H_7{}^{35}ClN_3]^+$, 104 (62), 77 (100) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{10}H_8ClN_3$) 205.0401, found 205.0393 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3212, 3043, 2356, 1739, 1600, 1556, 1493, 1424, 1387, 1335, 1246, 1201, 1149, 1026, 996, 951, 843, 758, 743, 721, 696, 611 cm^{-1}.

2,6-Di(phenylamino)pyrazine (43)



$C_{16}H_{14}N_4$
262.32 g/mol

General procedure C with $Pd_2(dba)_3$ (78 mg, 0.085 mmol, 4 mol%), dppp (71 mg, 0.17 mmol, 8 mol%) and sodium *tert*-butoxide (0.29 g, 3.02 mmol) was used to synthesize **43** from 6-Chloro-2-(phenylamino)pyrazine (**42**, 0.44 g, 2.14 mmol) and aniline (0.24 g, 2.58 mmol) within 24 h at 90 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 1:1) **43** (0.10 g, 0.38 mmol, 18 %) was isolated as a brown solid. R_f = 0.09 (SiO_2, PE/EtOAc, 1:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.69 (s, 2 H), 7.43 (d, *J* = 7.8 Hz, 4 H), 7.34 (t, *J* = 7.9 Hz, 4 H), 7.08 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 6.52 (br. s, 2 H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 159.2 (C), 150.6 (C), 139.4 (CH), 129.2 (CH), 123.3 (CH), 120.4 (CH) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 262 (100) $[M]^+$, 159 (39), 77 (15) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{16}H_{14}N_4$) 262.1213, found 262.1214 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3419, 3053,

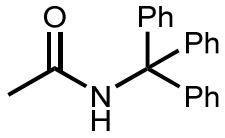
2924, 1601, 1543, 1520, 1491, 1444, 1424, 1359, 1310, 1251, 1193, 1170, 1025, 826, 733, 696 cm^{-1}.

14.3.2 *N*-Tritylamides

General procedure D for the preparation of *N*-tritylamides[39]

A primary amid, triphenylmethanol and *p*-toluenesulfonic acid mono hydrate were dissolved in toluene in a round bottom flask with connected Dean-Stark apparatus. The reaction mixture was refluxed for 20 h and after cooling down to 25 °C the reaction was hydrolyzed with sat. $NaHCO_3$ solution (100 mL). The aqueous phase was extracted with EtOAc (3 × 50 mL) and the combined organic phases were washed with H_2O (50 mL) and brine (50 mL) and dried with $MgSO_4$. After removal of the solvent in a rotary evaporator the solid residue was recrystallized from $EtOH/H_2O$.

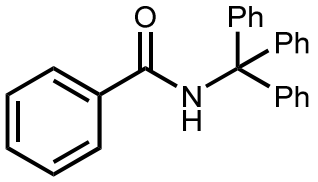
N-Tritylacetamide (119)[92]



$C_{21}H_{19}NO$
301.39 g/mol

General procedure D was used to synthesize **119** from acetamide (1.77 g, 30.00 mmol), triphenylmethanol (5.21 g, 20.00 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid mono hydrate (1.72 g, 10.00 mmol). **119** (4.03 g, 13.37 mmol, 67 %) was isolated as a yellowish solid. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.35-7.23 (m, 15 H), 6.76 (s, 1 H), 2.04 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 169.1 (C), 144.6 (C), 128.6 (CH), 127.8 (CH), 126.9 (CH), 70.4 (C), 24.5 (CH_3) ppm.

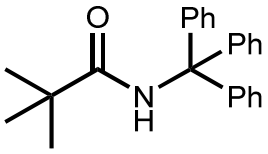
***N*-Tritylbenzamide (120)**



$C_{26}H_{21}NO$
363.46 g/mol

General procedure D was used to synthesize **120** from benzamide (7.27 g, 60.00 mmol), triphenylmethanol (5.21 g, 20.00 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid mono hydrate (1.72 g, 10.00 mmol) with NMP (10 mL) as cosolvent. **120** (4.88 g, 13.43 mmol, 67 %) was isolated as a yellowish solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.83-7.78 (m, 2 H), 7.53-7.48 (m, 1 H), 7.46-7.40 (m, 2 H), 7.35-7.25 (m, 15 H) ppm. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 166.3 (C), 144.7 (C), 135.4 (C), 131.5 (CH), 128.7 (CH), 128.7 (CH), 128.1 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 70.8 (C) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 363 (85) $[M]^+$, 286 (15) $[C_{20}H_{16}NO]^+$, 270 (82) $[C_{20}H_{16}N]^+$, 243 (30) $[C_{19}H_{15}]^+$, 165 (52) $[C_{11}H_9]^+$, 105 (100) $[C_7H_5O]^+$, 77 (61) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{26}H_{21}NO$) 363.1618, found 363.1621 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3161, 3058, 3022, 1678, 1579, 1507, 1481, 1445, 1276, 1183, 1156, 1029, 1001, 971, 752, 723, 711, 694, 912 cm^{-1}.

***N*-Tritylpivalamide (121)**



$C_{24}H_{25}NO$
343.47 g/mol

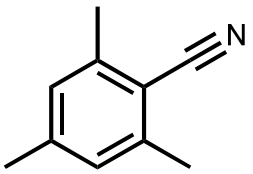
General procedure D was used to synthesize **121** from pivalamide (3.03 g, 30.00 mmol), triphenylmethanol (5.21 g, 20.00 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid mono hydrate (1.72 g, 10.00 mmol). **121** (3.86 g, 11.24 mmol, 56 %) was isolated as a colorless solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.31-7.20 (m, 9 H), 7.20-7.13 (m, 6

H), 6.78 (br. s, 1 H), 1.22 (s, 9 H) ppm. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 176.6 (C), 145.0 (C), 128.5 (CH), 127.9 (CH), 126.9 (CH), 69.8 (C), 39.3 (C), 27.6 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 343 (35) $[M]^+$, 243 (100) $[C_{19}H_{15}]^+$, 165 (50) $[C_{13}H_9]^+$, 57 (15) $[C_4H_9]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{24}H_{25}NO$) 343.1931, found 343.1937 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3451, 2966, 1682, 1488, 1446, 1201, 1036, 755, 698, 636 cm^{-1}.

Crystal data and structure refinement for **121**

Empirical formula	$C_{24}H_{25}NO$	
Formula weight	343.45	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.4795(5) Å	α = 82.5337(17)°
	b = 11.6929(5) Å	β = 83.3948(16)°
	c = 14.8128(6) Å	γ = 77.9490(14)°
Volume	1920.06(14) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.188 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.072 mm^{-1}	
F(000)	736	
Crystal size	0.400 x 0.300 x 0.300 mm^3	
Theta range for data collection	1.392 to 36.318°	
Index ranges	-19<=h<=19, -19<=k<=19, -24<=l<=24	
Reflections collected	140527	
Independent reflections	18632 (R(int) = 0.0274)	
Observed reflections (I > 2(I))	15026	
Completeness to theta = 36.318°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9778	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	18632 / 0 / 499	
Goodness-of-fit on F^2	1.000	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0416, wR2 = 0.1218	
R indices (all data)	R1 = 0.0535, wR2 = 0.1335	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.592 and -0.231 $e.Å^{-3}$	

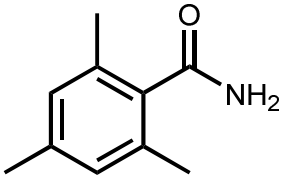
2,4,6-Trimethylbenzonitrile (126)[93]



$C_{10}H_{11}N$
145.21 g/mol

In a flame dried three-necked round bottom flask with reflux condenser and dropping funnel Mg turning (2.19 g, 90.00 mmol) and THF (10 mL) were provided. A solution of 2,4,6-trimethylbromobenzene (11.95 g, 60.00 mmol) in THF (50 mL) was added dropwise and the reaction mixture was refluxed for 2 h. After cooling to 0 °C dimethylformamide (6.65 g, 91.10 mmol) was added dropwise and the resulting reaction mixture was stirred for 2 h at 0 °C. Then, aqueous NH_3 (53 mL, 30 %) and I_2 (30.71 g, 121.00 mmol) were added and the reaction mixture was stirred for 2 h at ambient temperature. The reaction was hydrolyzed with sat. Na_2SO_3 solution (100 mL) and was extracted with CH_2Cl_2 (3 × 100 mL). The combined organic layers were dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 40:1), **126** (5.73 g, 39.46 mmol, 66 %) was isolated as a colorless liquid.[Nitrile aus Br] R_f = 0.48 (SiO_2, PE/EtOAc, 40:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = (s, 2 H), 2.48 (s, 6 H), 2.32 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 142.8 (C), 142.0 (C), 128.2 (CH), 117.6 (C), 110.3 (C), 21.6 (CH_3), 20.6 (CH_3) ppm.

2,4,6-Trimethylbenzamide (129)[94]

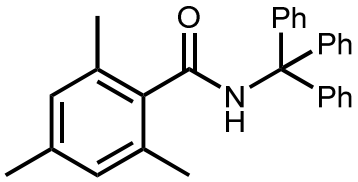


$C_{10}H_{13}NO$
163.22 g/mol

2,4,6-Trimethylbenzonitrile (**126**, 5.73 g, 39.46 mmol), glacial acetic acid (62 mL) and sulfuric acid (31 mL) were provided in a round bottom flask with reflux

condenser. The reaction mixture was refluxed for 16 h and after cooling to 25 °C the reaction was hydrolyzed with ice water. The resulting precipitate was filtered off. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 20:3), **126** (2.45 g, 15.01 mmol, 38 %) was isolated as a grey solid. R_f = 0.05 (SiO_2, PE/EtOAc, 20:3). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.84 (s, 2 H), 6.05 (br. s, 1 H), 5.67 (br. s, 1 H), 2.33 (s, 6 H), 2.27 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 172.7 (C), 138.5 (C), 134.1 (C), 133.9 (C), 128.2 (CH), 21.0 (CH_3), 19.2 (CH_3) ppm.

_N_-Trityl-2,4,6-trimethylbenzamide (122)



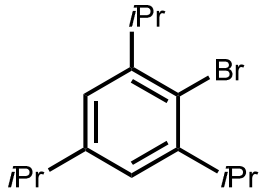
$C_{29}H_{27}NO$
405.54 g/mol

General procedure D was used to synthesize **122** from 2,4,6-trimethylbenzamide (**129**, 2.87 g, 17.58 mmol), triphenylmethanol (13.70 g, 52.62 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid mono hydrate (4.50 g, 26.10 mmol) with NMP (10 mL) as cosolvent. **122** (4.88 g, 12.03 mmol, 68 %) was isolated as a yellowish solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.42-7.36 (m, 6 H), 7.34-7.29 (m, 6 H), 7.28-7.23 (m, 3 H), 6.82 (s, 2 H), 6.69 (s, 1 H), 2.28-2.24 (m, 9 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 169.2 (C), 144.7 (C), 138.5 (C), 135.0 (C), 134.7 (C), 128.8 (CH), 128.6 (CH), 127.9 (CH), 127.0 (CH), 71.2 (C), 21.0 (CH_3), 19.6 (CH_3). MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 405 (85) $[M]^+$, 243 (100) $[C_{19}H_{15}]^+$, 165 (65) $[C_{13}H_9]^+$, 147 (90) $[C_{10}H_{11}O]^+$, 119 (25) $[C_9H_{11}]^+$, 77 (11) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{29}H_{27}NO$) 405.2087, found 405.2094 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3429, 3065, 1707, 1677, 1470, 1445, 1380, 1270, 1191, 1159, 1115, 1034, 1002, 900, 864, 760, 746, 701, 644, 636 cm^{-1}.

Crystal data and structure refinement for **122**

Empirical formula	$C_{29}H_{27}NO$	
Formula weight	405.51	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 9.7222(6) Å	α = 90°
	b = 19.2022(11) Å	β = 110.273(2)°
	c = 12.7081(7) Å	γ = 90°
Volume	2225.5(2) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.210 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.072 mm^{-1}	
F(000)	864	
Crystal size	0.400 x 0.400 x 0.350 mm^3	
Theta range for data collection	2.011 to 36.317°	
Index ranges	-16<=h<=16, -32<=k<=32, -21<=l<=21	
Reflections collected	91445	
Independent reflections	10786 (R(int) = 0.0258)	
Observed reflections (I > 2(I))	9418	
Completeness to theta = 36.317°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9722	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	10786 / 0 / 287	
Goodness-of-fit on F^2	1.024	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0407, wR2 = 0.1184	
R indices (all data)	R1 = 0.0470, wR2 = 0.1249	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.571 and -0.306 $e.Å^{-3}$	

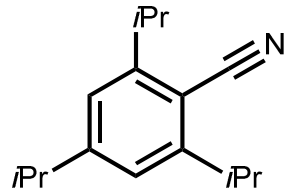
2-Bromo-1,3,5-tri-*iso*-propylbenzene (125)[95]



$C_{15}H_{23}Br$
282.10 g/mol

In a round bottom flask that was wrapped with aluminum foil 1,3,5-tri-*iso*-propylbenzene (5.00 g, 24.47 mmol) was dissolved in CCl_4 (15 mL) and Fe powder (0.12 g, 2.20 mmol) was added. Br_2 (3.90 g, 24.41 mmol) was slowly added at 0 °C and the reaction mixture was stirred at ambient temperature for 16 h. NaOH (0.25 g) and EtOH (7 mL) were added and stirring was continued for 2 h. After aqueous work up the residue was distilled (7.6×10^{-1} mbar, b.p. 105 °C) to yield **125** (5.42 g, 19.21 mmol, 79 %) as a slightly yellow liquid.[bromierung jens bielefeld] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.01 (s, 2 H), 3.51 (hept, J = 6.8 Hz, 2 H), 2.89 (hept, J = 6.9 Hz, 1 H), 1.27 (d, J = 6.9 Hz, 18 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.8 (C), 147.4 (C), 123.6 (C), 122.3 (CH), 34.0 (CH), 33.5 (CH), 24.0 (CH_3), 23.1 (CH_3) ppm.

2,4,6-Tri-*iso*-propylbenzonitrile (127)[96]

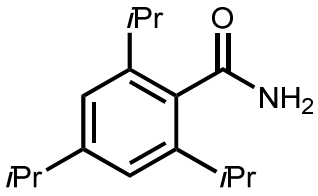


$C_{16}H_{23}N$
229.37 g/mol

In a flame dried three-necked round bottom flask with reflux condenser and dropping funnel Mg turning (0.70 g, 28.77 mmol) and THF (10 mL) were provided. A solution of 2-bromo-1,3,5-tri-*iso*-propylbenzene (**125**, 5.42 g, 19.21 mmol) in THF (10 mL) was added dropwise. Afterwards, the reaction mixture was refluxed for 2 h. After cooling to 0 °C dimethylformamide (2.10 g, 28.77 mmol) was added

dropwise and the resulting reaction mixture was stirred for 2 h at 0 °C. Then, aqueous NH_3 (17 mL, 30 %) and I_2 (9.70 g, 38.22 mmol) were added and the reaction mixture was stirred for 2 h at ambient temperature. The reaction was hydrolyzed with sat. Na_2SO_3 solution (50 mL) and was extracted with CH_2Cl_2 (3 × 50 mL). The combined organic layers were dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 40:1) **127** (3.44 g, 14.98 mmol, 78 %) was isolated as a yellow liquid. R_f = 0.52 (SiO_2, PE/EtOAc, 40:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.05 (s, 2 H), 3.39 (hept, J = 6.9 Hz, 2 H), 2.92 (hept, J = 6.9 Hz, 1 H), 1.30 (d, J = 6.9 Hz, 12 H), 1.25 (d, J = 6.9 Hz, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 154.1 (C), 152.8 (C), 121.3 (CH), 117.5 (C), 108.6 (C), 34.7 (CH), 32.6 (CH), 23.7 (CH_3), 23.3 (CH_3) ppm.

2,4,6-Tri-*iso*-propylbenzamide (130)

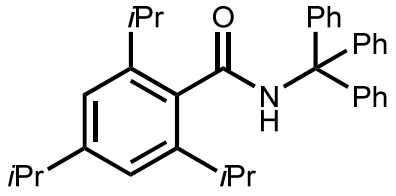


$C_{16}H_{25}NO$
247.38 g/mol

2,4,6-Tri-*iso*-propylbenzonitrile (**127**, 3.14 g, 13.69 mmol), *n*-Butanol (10 mL) and KOH (3.07 g, 54.71 mmol) were provided in a round bottom flask with reflux condenser. H_2O (1-2 mL) was added until all KOH was dissolved. The reaction mixture was refluxed for 4 h and after cooling to 25 °C all volatiles were removed in a rotary evaporator. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 20:3) **130** (1.50 g, 6.06 mmol, 44 %) was isolated as a colorless solid. R_f = 0.06 (SiO_2, PE/EtOAc, 20:3). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.02 (s, 2 H), 5.80 (br. s, 1 H), 5.65 (br. s, 1 H), 3.10 (hept, J = 6.8 Hz, 2 H), 2.88 (hept, J = 6.9 Hz, 1 H), 1.28-1.22 (m, 18 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 172.8 (C), 149.9 (C), 144.6 (C), 132.6 (C), 121.0 (CH), 34.4 (CH), 31.0 (CH), 24.5 (CH_3), 24.0 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 247 (80) $[M]^+$, 232 (60) $[C_{15}H_{22}NO]^+$, 230 (100), 215 (30), 212 (25), 43 (29) $[C_3H_7]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{16}H_{25}NO$)

247.1931, found 247.1927 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3371, 3182, 2959, 1638, 1459, 1397, 1362, 1318, 1108, 874, 654 cm^{-1}.

_N_-Trityl 2,4,6-tri-_iso_-propylbenzamide (123)



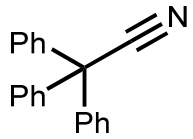
$C_{35}H_{39}NO$
489.70 g/mol

General procedure D was used to synthesize **123** from 2,4,6-tri-*iso*-propylbenzamide (**130**, 2.62 g, 10.59 mmol), triphenylmethanol (8.28 g, 31.80 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid mono hydrate (2.74 g, 15.91 mmol) with NMP (10 mL) as cosolvent. After 24 h and 48 h of heating under reflux additional triphenylmethanol (8.28 g, 31.80 mmol) was added and after 72 h **123** (3.01 g, 6.15 mmol, 58 %) was isolated by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1) as a yellowish solid. R_f = 0.36 (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.47-7.41 (m, 6 H), 7.34-7.28 (m, 6 H), 7.28-7.22 (m, 3 H), 6.97 (s, 2 H), 6.68 (s, 1 H), 2.95-2.76 (m, 3 H), 1.23 (d, J = 6.9 Hz, 12 H), 1.09 (d, J = 6.7 Hz, 6 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 169.5 (C), 149.6 (C), 145.5 (C), 144.5 (C), 133.8 (C), 128.7 (CH), 127.8 (CH), 126.9 (CH), 121.0 (CH), 71.2 (C), 34.3 (CH), 30.2 (CH), 24.7 (CH_3), 24.2 (CH_3), 23.9 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 489 (4) $[M]^+$, 246 (16) $[C_{16}H_{24}NO]^+$, 243 (100) $[C_{19}H_{15}]^+$, 231 (12) $[C_{16}H_{23}O]^+$, 164 (21). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{35}H_{39}NO$) 489.3026, found 489.3026 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2957, 2867, 1682, 1604, 1462, 1382, 1361, 1251, 1167, 1103, 1034, 964, 856, 766, 750, 705, 696, 635 cm^{-1}.

Crystal data and structure refinement for **123**

Empirical formula	$C_{35}H_{39}NO$	
Formula weight	489.67	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$Pna2_1$	
Unit cell dimensions	a = 17.6862(4) Å	α = 90°
	b = 12.6557(3) Å	β = 90°
	c = 25.8673(6) Å	γ = 90°
Volume	5789.9(2) $Å^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.123 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.066 mm^{-1}	
F(000)	2112	
Crystal size	0.220 x 0.200 x 0.120 mm^3	
Theta range for data collection	1.574 to 30.032°	
Index ranges	-24<=h<=24, -17<=k<=17, -36<=l<=36	
Reflections collected	107559	
Independent reflections	16936 (R(int) = 0.0719)	
Observed reflections (I > 2(I))	13124	
Completeness to theta = 30.032°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9058	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	16936 / 98 / 840	
Goodness-of-fit on F^2	1.005	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0511, wR2 = 0.1099	
R indices (all data)	R1 = 0.0762, wR2 = 0.1233	
Absolute structure parameter	-0.6(7)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.389 and -0.311 e.$Å^{-3}$	

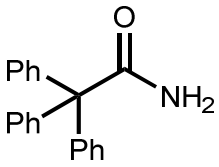
Tritylnitrile (128)[42]



$C_{20}H_{15}N$
269.35 g/mol

In a flame dried Schlenk flask tritylchloride (5.57 g, 20.00 mol) and trimethylsilyl cyanide (2.18 g, 22.00 mmol) were dissolved in dry CH_2Cl_2 (50 mL) and cooled to 0 °C. At this temperature $TiCl_4$ (4.17 g, 22.00 mmol) was added dropwise and the reaction mixture was stirred 3 h at ambient temperature. The reaction was hydrolyzed with MeOH (20 mL) and the organic phase was washed with $NaHCO_3$ solution (50 mL, 10 %) and H_2O (50 mL), dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator. The residue was recrystallized from PE/CH_2Cl_2 to afford **128** (4.79 g, 17.78 mmol, 89 %) as a colorless solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.41-7.32 (m, 9 H), 7.28-7.21 (m, 6 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 140.2 (C), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 128.1 (CH), 123.5 (C), 57.4 (C) ppm.

Triphenylacetamide (131)

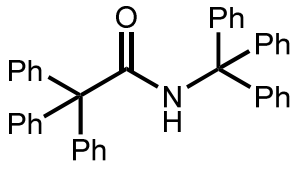


$C_{20}H_{17}NO$
287.36 g/mol

Tritylnitrile (**128**, 2.71 g, 10.06 mmol), glacial acetic acid (14 mL) and sulfuric acid (7 mL) were provided in a round bottom flask with reflux condenser. The reaction mixture was refluxed for 16 h and after cooling to 25 °C the reaction was hydrolyzed with ice water. The resulting precipitate was filtered off. After recrystallization from EtOH the product **131** (0.71 g, 2.47 mmol, 25 %) could be isolated as a colorless solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.33-7.27 (m, 15 H), 5.80 (br. s, 2 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 143.2 (C), 130.4

(CH), 128.0 (CH), 127.1 (CH) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 243 (100) $[C_{19}H_{15}]^+$, 165 (78) $[C_{13}H_9]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{20}H_{18}NO$) 288.1388, found 288.1395 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3460, 3142, 1681, 1598, 1491, 1442, 1343, 1323, 1085, 1035, 1001, 790, 750, 699, 652, 632 cm^{-1}.

_N_-Trityl-triphenylacetamide (124)



$C_{39}H_{31}NO$
529.68 g/mol

General procedure D was used to synthesize **124** from triphenylacetamide (**131**, 0.71 g, 2.47 mmol), triphenylmethanol (1.87 g, 7.18 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid mono hydrate (0.62 g, 3.60 mmol) with NMP (2 mL) as cosolvent. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1), **124** (0.51 g, 0.96 mmol, 39 %) was isolated as a colorless solid. R_f = 0.26 (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.29-7.17 (m, 24 H), 7.16-7.10 (m, 6 H), 6.93 (s, 1 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 171.0 (C), 144.3 (C), 143.5 (C), 130.5 (CH), 128.4 (CH), 128.0 (CH), 127.8 (CH), 126.8 (CH), 70.6 (C), 68.1 (C) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 529 (1) $[M]^+$, 528 (1) $[C_{39}H_{30}NO]^+$, 243 (100) $[C_{19}H_{15}]^+$, 164 (62). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{39}H_{31}NO$) 529.2400, found 529.2388 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3411, 1681, 1477, 1443, 1235, 1084, 1033, 1004, 900, 746, 699, 631 cm^{-1}.

Crystal data and structure refinement for **124**

Empirical formula	$C_{39}H_{31}NO$	
Formula weight	529.65	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$P2_12_12_1$	
Unit cell dimensions	a = 8.8400(3) Å	α = 90°
	b = 15.2834(5) Å	β = 90°
	c = 21.2559(7) Å	γ = 90°
Volume	2871.78(17) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.225 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.072 mm^{-1}	
F(000)	1120	
Crystal size	0.400 x 0.300 x 0.250 mm^3	
Theta range for data collection	1.641 to 34.970°	
Index ranges	-14<=h<=14, -22<=k<=24, -33<=l<=34	
Reflections collected	113999	
Independent reflections	12633 (R(int) = 0.0301)	
Observed reflections (I > 2(I))	11783	
Completeness to theta = 34.970°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9757	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	12633 / 0 / 374	
Goodness-of-fit on F^2	1.035	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0404, wR2 = 0.1052	
R indices (all data)	R1 = 0.0444, wR2 = 0.1082	
Absolute structure parameter	-0.2(2)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.477 and -0.272 e.$Å^{-3}$	

14.3.3 Imino-anilines and diamines

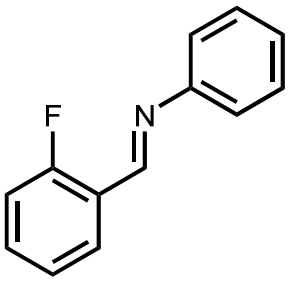
General procedure E for the preparation of imines[45a]

In a round bottom flask 2-fluorobenzaldehyde (1.24 g, 10.00 mmol), an aniline (11.30 mmol), and *n*-hexane (5 mL) were stirred until a clouding could be observed. $MgSO_4$ (0.1 g/mol) was added and stirring was continued for 1 h. The solid was removed by filtration and the solvent was removed in a rotary evaporator. If necessary the residue was purified by distillation or recrystallization.

General procedure F for the preparation of imino anilines[45a]

In a flame dried Schlenk flask an aniline (11.50 mmol) and dry THF (5 mL) were provided under an atmosphere of argon and cooled to −78 °C. At this temperature ^{n}BuLi (4.4 mL, 11.00 mmol, 2.5 M in hexane) was added dropwise and the reaction mixture was allowed to warm to 0 °C and was stirred for 1 h. This solution was added dropwise to a solution of an 1-(2-fluorophenyl)methanimine (10.00 mmol) dissolved in dry THF (5 mL) and the reaction mixture was stirred for 16 h. The reaction was hydrolyzed with sat. NH_4Cl solution (50 mL) and after separation of the phases the organic phase was washed with H_2O (2 × 50 mL) and dried with $MgSO_4$. The solvent was removed in a rotary evaporator and the residue was recrystallized from EtOH.

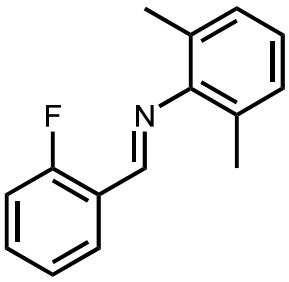
(*E*)-1-(2-Fluorophenyl)-*N*-phenylmethanimine (168)[45b]



$C_{13}H_{10}FN$
199.23 g/mol

General procedure E was used to synthesize **168** from aniline (1.05 g, 11.30 mmol). **168** (1.84 g, 9.24 mmol, 92 %) was obtained as a yellow liquid without further purification. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.80 (s, 1 H), 8.20 (td, J = 7.6, 1.7 Hz, 1 H), 7.52-7.44 (m, 1 H), 7.43-7.39 (m, 2 H), 7.29-7.23 (m, 4 H), 7.18-7.08 (m, 1 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 162.9 (d, $J_{C,F}$ = 254 Hz, C), 153.5 (d, $J_{C,F}$ = 5 Hz, CH), 152.0 (C), 132.9 (d, $J_{C,F}$ = 9 Hz, CH), 129.2 (CH), 127.9 (d, $J_{C,F}$ = 2 Hz, CH), 126.3 (CH), 124.5 (d, $J_{C,F}$ = 3 Hz, CH), 124.0 (d, $J_{C,F}$ = 9 Hz, C), 121.0 (CH), 115.9 (d, $J_{C,F}$ = 21 Hz, CH) ppm.

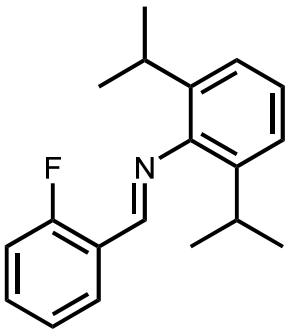
(*E*)-1-(2-Fluorophenyl)-*N*-(2,6-dimethylphenyl)methanimine (169)[45b]



$C_{15}H_{14}FN$
227.28 g/mol

General procedure E was used to synthesize **169** from 2,6-dimethylaniline (4.11 g, 33.90 mmol). **169** (5.53 g, 24.33 mmol, 81 %) was obtained as a yellow liquid by vacuum distillation (5 × 10^{-3} mbar, b.p. 105 °C). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.54 (s, 1 H), 8.24 (td, J = 7.6, 1.7 Hz, 1 H), 7.52-7.46 (m, 1 H), 7.30-7.25 (m, 1 H), 7.18-7.11 (m, 1 H), 7.07 (d, J = 7.5 Hz, 2 H), 6.96 (t, J = 7.5 Hz, 1 H), 2.15 (s, 6 H) ppm. ^{13}Cb{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 162.8 (d, $J_{C,F}$ = 253 Hz, C), 156.2 (d, $J_{C,F}$ = 5 Hz, CH), 151.2 (C), 133.0 (d, $J_{C,F}$ = 9 Hz, CH), 128.1 (CH), 127.6 (d, $J_{C,F}$ = 3 Hz, CH), 127.0 (C), 124.5 (d, $J_{C,F}$ = 4 Hz, CH), 123.8 (CH), 123.7 (d, $J_{C,F}$ = 9 Hz, C), 115.9 (d, J = 21 Hz, CH), 18.3 (CH_3) ppm.

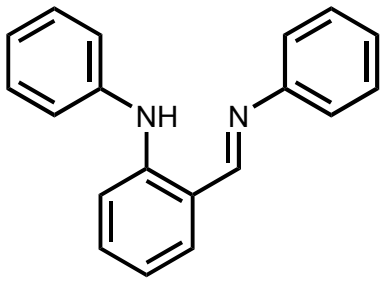
(*E*)-1-(2-Fluorophenyl)-*N*-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)methanimine (170)[45b]



$C_{19}H_{22}FN$
283.39 g/mol

General procedure E was used to synthesize **170** from 2,6-di-*iso*-propylaniline (6.01 g, 33.90 mmol, tech. (92 %)). **170** (6.78 g, 23.92 mmol, 80 %) was obtained as a yellow solid by recrystallization from EtOH. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.51 (s, 1 H), 8.23 (td, J = 7.6, 1.7 Hz, 1 H), 7.53-7.46 (m, 1 H), 7.29 (t, J = 7.6 Hz, 1 H), 7.18-7.09 (m, 4 H), 2.95 (hept, J = 6.8 Hz, 2 H), 1.18 (d, J = 6.9 Hz, 12 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 162.8 (d, $J_{C,F}$ = 253 Hz, C), 155.6 (d, $J_{C,F}$ = 5 Hz, CH), 149.3 (C), 137.5 (C), 133.0 (d, $J_{C,F}$ = 9 Hz, CH), 127.7 (d, $J_{C,F}$ = 2 Hz, CH), 124.5 (d, $J_{C,H}$ = 3 Hz, CH), 124.3 (CH), 123.7 (d, $J_{C,F}$ = 9 Hz, C), 123.0 (CH), 115.9 (d, $J_{C,F}$ = 21 Hz, CH), 27.9 (CH), 23.5 (CH_3) ppm.

(*E*)-*N*-Phenyl-2-((phenylimino)methyl)aniline (171)[97]

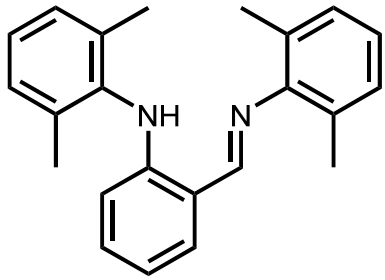


$C_{19}H_{16}N_2$
272.35 g/mol

General procedure F was used to synthesize **171** from (*E*)-1-(2-fluorophenyl)-*N*-phenylmethanimine (**168**, 1.99 g, 10.00 mmol) and aniline (1.07 g, 11.50 mmol). **171** (1.60 g, 5.87 mmol, 59 %) was obtained as a yellow solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.22 (s, 1 H), 8.60 (s, 1 H), 7.46-7.31 (m, 8 H), 7.30-7.21 (m, 4 H),

7.12-7.06 (m, 1 H), 6.86-6.80 (m, 1 H) ppm. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 162.8 (CH), 151.1 (C), 146.2 (C), 141.0 (C), 135.0 (CH), 132.0 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 125.9 (CH), 123.2 (CH), 122.1 (CH), 121.0 (CH), 118.4 (C), 117.1 (CH), 112.9 (CH) ppm.

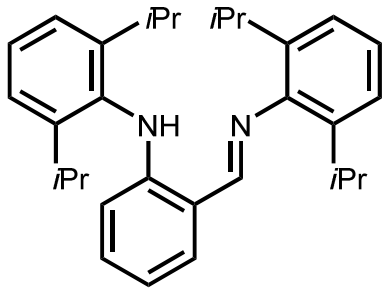
(*E*)-*N*-(2,6-Dimethylphenyl)-2-(((2,6-dimethylphenyl)imino)methyl)aniline (172)[98]



$C_{23}H_{24}N_2$
328.46 g/mol

General procedure F was used to synthesize **172** from (*E*)-1-(2-fluorophenyl)-*N*-(2,6-dimethylphenyl)methanimine (**169**, 2.27 g, 10.00 mmol) and 2,6-dimethylaniline (1.40 g, 11.50 mmol). **172** (1.50 g, 4.56 mmol, 46 %) was obtained as a brown solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.52 (s, 1 H), 8.38 (s, 1 H), 7.34 (dd, *J* = 7.7 Hz, 1.5 Hz, 1 H), 7.19-7.08 (m, 6 H), 6.97 (t, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 6.75-6.69 (m, 1 H), 6.29 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 2.25 (s, 6 H), 2.20 (s, 6 H) ppm. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 165.9 (CH), 150.8 (C), 148.5 (C), 137.5 (C), 136.8 (C), 134.5 (CH), 132.2 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (CH), 127.6 (C), 126.4 (CH), 123.8 (CH), 116.7 (C), 115.3 (CH), 111.8 (CH), 18.5 (CH_3), 18.3 (CH_3) ppm.

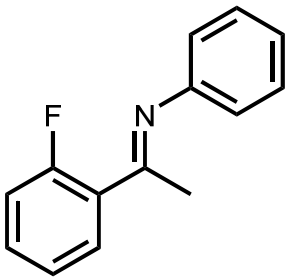
(*E*)-*N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-2-(((2,6-di-*iso*-propylphenyl)imino)methyl)-aniline (173)[45a]



$C_{31}H_{40}N_2$
440.68 g/mol

General procedure F was used to synthesize **173** from (*E*)-1-(2-fluorophenyl)-*N*-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)methanimine (**170**, 2.83 g, 10.00 mmol) and 2,6-di-*iso*-propylaniline (2.22 g, 11.50 mmol, tech. (92 %)). **173** (2.04 g, 4.64 mmol, 46 %) was obtained as a yellow solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.54 (s, 1 H), 8.39 (s, 1 H), 7.38 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1 H), 7.36-7.31 (m, 1 H), 7.28 (d, *J* = 3.5 Hz, 2 H), 7.21-7.12 (m, 4 H), 6.77-6.67 (m, 1 H), 6.32 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 3.25 (hept, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 3.14 (hept, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 1.21 (d, *J* = 6.9 Hz, 12 H), 1.19-1.14 (m, 12 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 165.8 (CH), 150.0 (C), 148.7 (C), 147.5 (C), 138.2 (C), 134.5 (CH), 134.5 (C), 132.2 (CH), 127.5 (CH), 124.3 (CH), 123.8 (CH), 123.0 (CH), 116.2 (C), 115.1 (CH), 112.0 (CH), 28.6 (CH), 28.1 (CH), 24.6 (CH_3), 23.5 (CH_3), 23.1 (CH_3) ppm.

(*E*)-1-(2-Fluorophenyl)-*N*-phenylethan-1-imine (174)

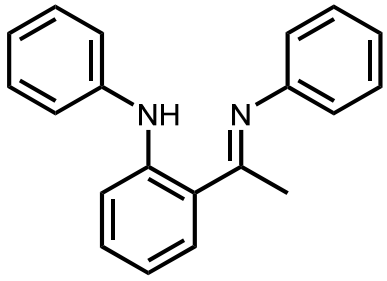


$C_{14}H_{12}FN$
213.26 g/mol

In a round bottom flask 2-fluoroacetophenon (3.45 g, 25.00 mmol) and aniline (2.79 g, 30.00 mmol) were mixed in toluene (20 mL) and activated molecular sieve

4 Å (2 g) were added. The reaction mixture was stirred at 25 °C for 24 h. The product **174** (2.80 g, 13.13 mmol, 53 %) was obtained by distillation (3×10^{-1} mbar, b.p. 126 °C) as a yellow liquid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.83 (td, J = 7.7, 1.8 Hz, 1 H), 7.41-7.36 (m, 1 H), 7.36-7.30 (m, 2 H), 7.19 (td, J = 7.7, 1.0 Hz, 1 H), 7.11-7.04 (m, 2 H), 6.81 (dd, J = 8.3, 1.0 Hz, 2 H), 2.23 (d, J = 3.5 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 165.1 (d, $J_{C,F}$ = 2 Hz, C), 161.1 (d, $J_{C,F}$ = 251 Hz, C), 150.8 (C), 131.5 (d, $J_{C,F}$ = 9 Hz, C), 130.1 (d, $J_{C,F}$ = 3 Hz, CH), 129.0 (CH), 128.4 (CH) 124.3 (d, $J_{C,F}$ = 3 Hz, CH), 123.5 (CH), 119.3 (CH), 116.2 (d, $J_{C,F}$ = 23 Hz, CH), 20.8 (d, $J_{C,F}$ = 7 Hz, CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 213 (35) $[M]^+$, 198 (100) $[C_{13}H_9FN]^+$, 118 (10) $[C_8H_8N]^+$, 77 (70) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{14}H_{12}FN$) 213.0948, found 213.0945 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 1633, 1611, 1593, 1484, 1450, 1368, 1292, 1208, 1169, 1155, 1113, 1072, 1026, 902, 839, 801, 757, 714, 695 cm^{-1}.

(*E*)-*N*-Phenyl-2-(1-(phenylimino)ethyl)aniline (175)

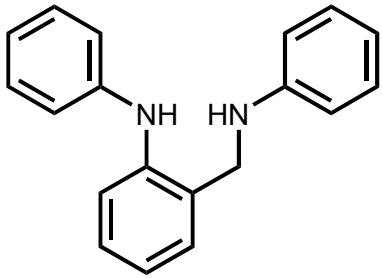


$C_{20}H_{18}N_2$
286.38 g/mol

General procedure F was used to synthesize **175** from (*E*)-1-(2-fluorophenyl)-*N*-phenylethan-1-imine (**174**, 2.13 g, 10.00 mmol) and aniline (1.07 g, 11.50 mmol). **175** (1.29 g, 4.51 mmol, 45 %) was obtained as a yellow-green solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.59 (s, 1 H), 7.76 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 1 H), 7.47 (dd, J = 8.4, 0.8 Hz, 1 H), 7.41 (t, J = 7.9 Hz, 2 H), 7.36 (t, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.33-7.28 (m, 3 H), 7.17 (t, J = 7.4 Hz, 1 H), 7.08 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.90 (dd, J = 8.2, 1.0 Hz, 2 H), 6.88-6.83 (m, 1 H), 2.37 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 168.3 (C), 149.9 (C), 145.8 (C), 141.6 (C), 131.2 (CH), 130.5 (CH), 129.2 (CH), 128.9 (CH), 123.5 (CH), 122.6 (CH), 121.7 (CH), 120.6 (C), 120.2 (CH), 116.9 (CH), 114.5 (CH), 18.8 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 286 (26) $[M]^+$, 195

(100) $[C_{14}H_{13}N]^+$, 167 (19), 118 (13), 77 (65) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{20}H_{18}N_2$) 286.1465, found 286.1473 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3046, 1611, 1587, 1568, 1516, 1494, 1480, 1449, 1365, 1317, 1266, 1207, 1166, 1073, 1024, 967, 882, 827, 810, 788, 753, 740, 726, 697, 651, 637, 613 cm^{-1}.

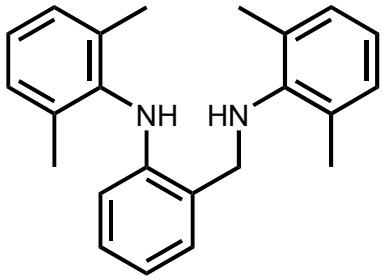
_N_-Phenyl-2-((phenylamino)methyl)aniline (176)



$C_{19}H_{18}N_2$
274.37 g/mol

In a flame dried Schlenk flask (*E*)-*N*-phenyl-2-((phenylimino)methyl)aniline (**171**, 2.02 g, 7.42 mmol) was dissolved in MeOH (15 mL) and a solution of $NaCNBH_3$ (0.51 g, 7.47 mmol) and $ZnCl_2$ (0.56 g, 4.11 mmol) in MeOH (15 mL) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for 16 h at ambient temperature. The reaction was hydrolyzed with a NaOH solution (50 mL, 0.1 M) and after separation of the phases the aqueous phase was washed with MTBE (3 × 50 mL). The combined organic phases were dried with $MgSO_4$ and the solvent was removed in a rotary evaporator to yield **176** (2.00 g, 7.29 mmol, 98 %) as a yellow solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.40 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.31 (dd, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1 H), 7.29-7.22 (m, 5 H), 7.07-7.02 (m, 2 H), 6.96-6.91 (m, 2 H), 6.87 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.81 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 4.31 (s, 2 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.9 (C), 143.1 (C), 142.9 (C), 130.5 (CH), 129.3 (CH), 129.3 (CH), 128.8 (CH), 126.8 (C), 120.8 (CH), 120.8 (CH), 119.2 (CH), 118.1 (CH), 117.2 (CH), 114.3 (CH), 47.8 (CH_2) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 274 (57) $[M]^+$, 182 (75) $[C_{13}H_{12}N]^+$, 180 (100) $[C_{13}H_{10}N]^+$, 167 (22) $[C_{12}H_9N]^+$, 77 (14) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{19}H_{18}N_2$) 274.1465, found 274.1467 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3313, 2987, 2861, 1589, 1513, 1496, 1457, 1421, 1319, 1300, 1244, 1174, 1151, 1107, 1080, 1039, 994, 970, 938, 898, 774, 748, 694, 646, 604 cm^{-1}.

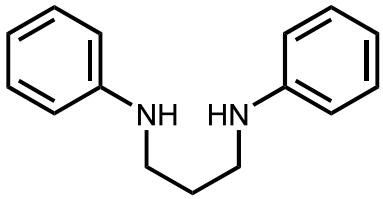
***N*-(2,6-Dimethylphenyl)-2-(((2,6-dimethylphenyl)amino)methyl)aniline (177)**



$C_{23}H_{26}N_2$
330.48 g/mol

In a flame dried Schlenk flask (*E*)-*N*-(2,6-dimethylphenyl)-2-(((2,6-dimethylphenyl)imino)methyl)aniline (**172**, 1.44 g, 4.38 mmol) was dissolved in THF (20 mL). $LiAlH_4$ (0.33 g, 8.70 mmol) was added and the reaction mixture was stirred for 16 h at ambient temperature. The reaction was hydrolyzed by alternate addition of 2 mL portions of sat. K_2SO_4 solution and 2 M NaOH until the grey color had vanished. After filtration the solvent was removed in a rotary evaporator. Purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 100:1) yielded **177** (1.38 g, 4.18 mmol, 95 %) as a yellow solid. R_f = 0.16 (SiO_2, PE/EtOAc, 100:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.66 (s, 1 H), 7.38-7.34 (m, 1 H), 7.29 (d, J = 7.6 Hz, 2 H), 7.27-7.20 (m, 4 H), 7.09 (t, J = 7.5 Hz, 1 H), 6.90 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.44 (d, J = 8.1 Hz, 1 H), 4.31 (s, 2 H), 3.28 (br. s, 1 H), 2.55 (s, 6 H), 2.38 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 145.9 (C), 145.6 (C), 138.8 (C), 134.7 (C), 131.2 (C), 129.9 (CH), 129.0 (CH), 128.8 (CH), 128.5 (CH), 124.9 (CH), 124.2 (C), 123.6 (CH), 117.7 (CH), 112.6 (CH), 52.4 (CH_2), 18.8 (CH_3), 18.6 (CH_2) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 330 (32) $[M]^+$, 210 (72) $[C_{15}H_{16}N]^+$. 194 (100) $[C_{14}H_{12}N]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{23}H_{26}N_2$) 330.2091, found 330.2081 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3304, 3042, 2916, 2852, 1605, 1584, 1504, 1467, 1427, 1290, 1261, 1210, 1093, 1062, 1016, 967, 924, 762, 748, 699, 636 cm^{-1}.

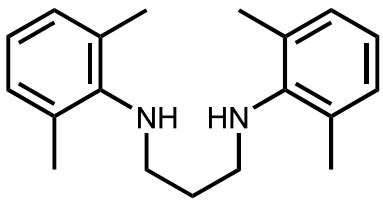
N^1,N^3-Diphenylpropane-1,3-diamine (179)[99]



$C_{15}H_{18}N_2$
226.32 g/mol

In a flame dried Schlenk flask aniline (4.66 g, 50.00 mmol) and dry THF (50 mL) were provided at −78 °C under an atmosphere of argon. At this temperature ^{n}BuLi (20.0 mL, 50.00 mmol, 2.5 M in hexane) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for 1 h. 1,3-Dibromopropane (4.04 g, 20.00 mmol) was added dropwise and the temperature was raised to 25 °C. At this temperature the reaction was stirred for 16 h and then hydrolyzed with sat. NH_4Cl solution (100 mL). After separation of the phases, the aqueous phase was extracted with Et_2O (3 × 50 mL). The combined organic phases were dried with $MgSO_4$ and the solvent was evaporated in a rotary evaporator. After purification by Kugelrohr distillation (24 mbar, b.p. 150 °C), **179** (2.16 g, 9.54 mmol, 48 %) was isolated as a brown solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.21 (dd, J = 8.1, 7.6 Hz, 4 H), 6.75 (t, J = 7.3 Hz, 2 H), 6.65 (d, J = 7.9 Hz, 4 H), 3.62 (br. s, 2 H), 3.28 (t, J = 6.7 Hz, 4 H), 1.96 (p, J = 6.7 Hz, 2 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.0 (C), 129.3 (CH), 117.6 (CH), 113.0 (CH), 42.1 (CH_2), 29.1 (CH_2) ppm.

N^1,N^3-Di(2,6-dimethylphenyl)propane-1,3-diamine (180)

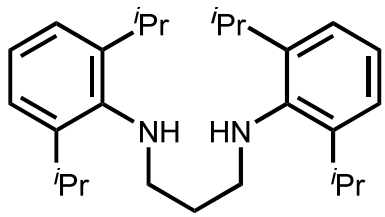


$C_{19}H_{26}N_2$
282.43 g/mol

In a flame dried Schlenk flask 2,6-dimethylaniline (6.06 g, 50.00 mmol) and dry THF (50 mL) were provided at −78 °C under an atmosphere of argon. At this

temperature ^{n}BuLi (20.0 mL, 50.00 mmol, 2.5 M in hexane) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for 1 h. 1,3-Dibromopropane (4.04 g, 20.00 mmol) was added dropwise and the temperature was raised to 25 °C. At this temperature the reaction was stirred for 16 h and then hydrolyzed with sat. NH_4Cl solution (100 mL). After separation of the phases the aqueous phase was extracted with Et_2O (3 × 50 mL). The combined organic phases were dried with $MgSO_4$ and the solvent was evaporated in a rotary evaporator. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1) and subsequent recrystallization from hexane, **180** (2.30 g, 8.14 mmol, 41 %) was isolated as a colorless solid. R_f = 0.04 (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.01 (d, J = 7.5 Hz, 4 H), 6.85 (t, J = 7.5 Hz, 2 H), 3.13 (t, J = 6.9 Hz, 4 H), 2.31 (s, 12 H), 1.92 (p, J = 6.9 Hz, 2 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 145.9 (C), 129.4 (C), 128.8 (CH), 122.0 (CH), 46.8 (CH_2), 32.5 (CH_2), 18.5 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 282 (3) $[M]^+$, 146 (38), 144 (68), 132 (100), 105 (22) $[C_8H_9]^+$, 77 (30). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{19}H_{26}N_2$) 282.2091, found 282.2096 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3354, 3050, 2966, 2937, 2836, 1593, 1463, 1435, 1380, 1256, 1212, 1160, 1123, 1098, 1058, 1009, 921, 897, 844, 765, 746, 679 cm^{-1}.

N^1,N^3-Di(2,6-*iso*-propylphenyl)propane-1,3-diamine (181)



$C_{27}H_{42}N_2$
394.65 g/mol

In a flame dried Schlenk flask 2,6-di-*iso*-propylaniline (9.95 g, 50.00 mmol, tech. (92 %)) and dry THF (50 mL) were provided at −78 °C under an atmosphere of argon. At this temperature ^{n}BuLi (20.0 mL, 50.00 mmol, 2.5 M in hexane) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for 1 h. 1,3-Dibromopropane (4.04 g, 20.00 mmol) was added dropwise and the temperature was raised to 25 °C. At this temperature the reaction was stirred for 16 h and then hydrolyzed with

sat. NH_4Cl solution (100 mL). After separation of the phases the aqueous phase was extracted with Et_2O (3 × 50 mL). The combined organic phases were dried with $MgSO_4$ and the solvent was evaporated in a rotary evaporator. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 20:1) and subsequent Kugelrohr distillation (0.4 mbar, b.p. 130 °C), **181** (3.20 g, 8.10 mmol, 41 %) was isolated as a brown oil. R_f = 0.15 (SiO_2, PE/EtOAc, 20:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.19-7.14 (m, 4 H), 7.11 (dd, J = 8.7, 6.3 Hz, 2 H), 3.35 (hept, J = 6.8 Hz, 4 H), 3.10 (t, J = 6.9 Hz, 4 H), 2.05 (p, J = 6.8 Hz, 2 H), 1.31 (d, J = 7.0 Hz, 24 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 143.4 (C), 142.3 (C), 123.8 (CH), 123.6 (CH), 50.3 (CH_2), 32.3 (CH_2), 27.7 (CH), 24.3 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 394 (12) $[M]^+$, 202 (10), 188 (50) $[C_{13}H_{18}N]^+$, 174 (100) $[C_{12}H_{16}N_2]^+$, 160 (27) $[C_{11}H_{15}N]^+$, 146 (27) $[C_{10}H_{12}N]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{27}H_{42}N_2$) 394.3343, found 394.3344 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2960, 2867, 1444, 1383, 1362, 1254, 1195, 1104, 1055, 801, 752, 722, 669 cm^{-1}.

14.3.4 Amidines

General procedure G for the preparation of secondary amides[49]

An aniline (20.00 mmol) and pyridine (60.00 mmol) were provided in a round bottom flask in toluene (70 ml). A carboxylic acid chloride (20.00 mmol) was added dropwise at 25 °C. Afterwards, the reaction mixture was refluxed for 2.5 h. After cooling to 25 °C, the suspension was filtered and the filter cake was washed with toluene. The solvent was removed in a rotary evaporator and the solid residue was taken up in CH_2Cl_2. The solution was washed with H_2O (3 × 50 mL) and dried with $MgSO_4$. The solvent was removed in a rotary evaporator and the residue was recrystallized from toluene.

General procedure H for the preparation of amidines with $SOCl_2$[48]

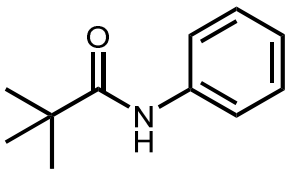
In an oven dried Schlenk flask with reflux condenser an amid (20.00 mmol) and $SOCl_2$ (14.28 g, 120.00 mmol) were mixed and refluxed for 1 h. After cooling to 25 °C all volatiles were removed under reduced pressure (5 × 10^{-3} mbar). The

residue was taken up in toluene (20 mL) and again all volatiles were removed under vacuum (5 × 10^{-3} mbar). The residue was once more taken up in toluene (20 mL). To this solution NEt_3 (2.03 g, 20.00 mmol) and an aniline (20.00 mmol) were added dropwise at 0 °C and the solution was refluxed for 2 h. The reaction was hydrolyzed with H_2O (60 mL) and after separation of the phases, the organic phase was washed with H_2O (2 × 40 mL) and dried withr $MgSO_4$. The solvent was removed in a rotary evaporator and all volatiles were removed under reduced pressure (5 × 10^{-3} mbar). If necessary the residue was recrystallized from EtOH/H_2O.

General procedure I for the preparation of amidines with PCl_5[49]

In an oven dried Schlenk flask with reflux condenser PCl_5 (4.58 g, 22.00 mmol) was dissolved in benzene (20 mL) and the solution was refluxed for 0.5 h. To the cooled solution an amid (20.00 mmol) was added and the reaction mixture was again refluxed for 1 h and then cooled to 25 °C. An aniline (20.00 mmol) was added dropwise and the reaction mixture was refluxed for 16 h. After cooling to 25 °C all volatiles were removed in a rotary evaporator. The solid residue was dissolved in CH_2Cl_2 (200 mL), washed with sat. $NaHCO_3$ solution (3 × 100 mL) and dried with $MgSO_4$. The solvent was removed in a rotary evaporator and the residue was recrystallized from EtOH/H_2O.

***N*-Phenylpivalamide (184)[100]**

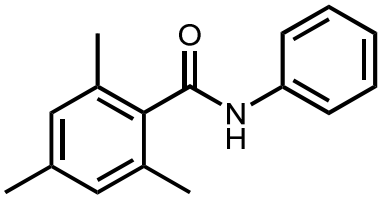


$C_{11}H_{15}NO$
177.25 g/mol

General procedure G was used to synthesize **184** from aniline (7.45 g, 80.00 mmol) and pivaloyl chloride (9.65 g, 80.00 mmol). **184** (10.30 g, 58.11 mmol, 73 %) was obtained as a colorless solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.55-7.51

(m, 2 H), 7.36-7.28 (m, 2 H), 7.10 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 1.32 (s, 9 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 176.5 (C), 138.0 (C), 128.9 (CH), 124.2 (CH), 119.9 (CH), 39.6 (C), 27.6 (CH_3) ppm.

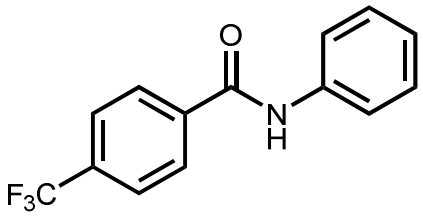
_N_-Phenyl-2,4,6-trimethylbenzamide (185)[101]



$C_{16}H_{17}NO$
239.32 g/mol

General procedure G was used to synthesize **185** from aniline (3.73 g, 40.00 mmol) and 2,4,6-trimethylbenzoyl chloride (7.31 g, 40.00 mmol). **185** (5.53 g, 23.11 mmol, 58 %) was obtained as a colorless solid. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.64-7.59 (m, 2 H), 7.40-7.34 (m, 2 H), 7.30 (br. s, 1 H), 7.19-7.14 (m, 1 H), 6.89 (s, 2 H), 2.36 (s, 6 H), 2.30 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 168.7 (C), 138.9 (C), 137.8 (C), 135.0 (C), 134.3 (C), 129.2 (CH), 128.4 (CH), 124.6 (CH), 119.8 (CH), 21.1 (CH_3), 19.2 (CH_3) ppm.

_N_-Phenyl-4-trifluoromethylbenzamide (186)[102]

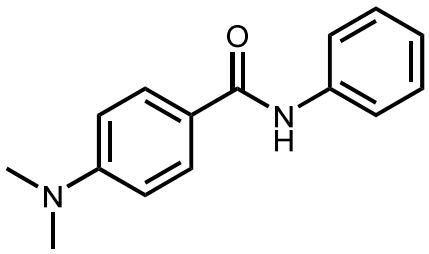


$C_{14}H_{10}F_3NO$
265.24 g/mol

General procedure G was used to synthesize **186** from aniline (1.86 g, 20.00 mmol) and 4-(trifluoromethyl)benzoyl chloride (4.17 g, 20.00 mmol). **186** (4.67 g, 17.61 mmol, 88 %) was obtained as a colorless solid. ^1H NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ = 10.46 (s, 1 H), 8.18 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.88 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.83 (d,

J = 7.7 Hz, 2 H), 7.37 (t, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.13 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, DMSO-d_6): δ = 164.4 (C), 138.9 (C), 138.8 (C), 131.4 (q, $J_{C,F}$ = 32 Hz, C), 128.6 (CH), 128.6 (CH), 125.3 (q, $J_{C,F}$ = 4 Hz, C), 123.9 (CH), 123.9 (q, $J_{C,F}$ = 272 Hz, C), 120.5 (C) ppm.

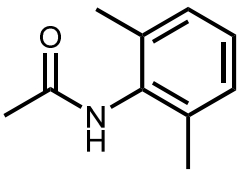
_N_-Phenyl-4-(dimethylamino)benzamide (187)[103]



$C_{15}H_{16}N_2O$
240.31 g/mol

General procedure G was used to synthesize **187** from aniline (1.86 g, 20.00 mmol) and 4-(dimethylamino)benzoyl chloride (3.68 g, 20.00 mmol). **187** (3.60 g, 15.98 mmol, 75 %) was obtained as a yellow solid. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.79 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.76 (br. s, 1 H), 7.64 (dd, *J* = 8.4, 0.8 Hz, 2 H), 7.35 (dd, *J* = 8.3, 7.6 Hz, 2 H), 7.11 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.74 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 3.05 (s, 6 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT,$CDCl_3$): δ = 165.6 (C), 152.5 (C), 138.5 (C), 128.9 (CH), 128.6 (CH), 123.8 (CH), 121.5 (C), 112.0 (CH), 111.2 (CH), 40.1 (CH_3)ppm.

_N_-(2,6-Dimethylphenyl)acetamide (188)[104]

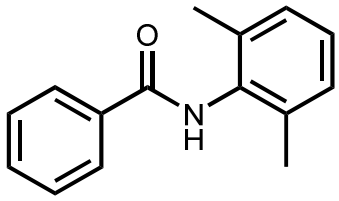


$C_{10}H_{13}NO$
163.22 g/mol

General procedure G was used to synthesize **188** from 2,6-dimethylaniline (9.69 g, 80.00 mmol) and acetyl chloride (6.28 g, 80.00 mmol). **188** (9.11 g, 55.81 mmol,

70 %) was obtained as a colorless solid. The product is present as 2 isomers. **Main isomer:** ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.13-7.02 (m, 4 H), 2.20 (s, 6 H), 2.18 (s, 3 H) ppm. **Minor isomer:** ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.17 (dd, J = 8.7, 6.1 Hz, 1 H), 7.13-7.02 (m, 2 H), 6.89 (br. s, 1 H), 2.26 (s, 6 H), 1.74 (s, 3 H) ppm. **Both isomers:** $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 173.3 (C), 168.8 (C), 136.6 (C), 135.5 (C), 134.9 (C), 133.8 (C), 128.6 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.4 (CH), 23.0 (CH_3), 19.7 (CH_3), 18.4 (CH_3), 18.3 (CH_3) ppm.

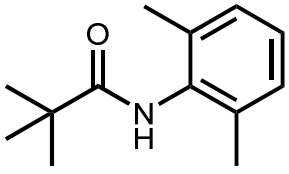
N-(2,6-Dimethylphenyl)benzamide (189)[105]



$C_{15}H_{15}NO$
225.29 g/mol

General procedure G was used to synthesize **189** from 2,6-dimethylaniline (4.85 g, 40.00 mmol) and benzoyl chloride (5.62 g, 40.00 mmol). **189** (7.30 g, 32.40 mmol, 81 %) was obtained as a colorless solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.96-7.90 (m, 2 H), 7.58 (t, J = 7.4 Hz, 1 H), 7.51 (t, J = 7.5 Hz, 2 H), 7.37 (br. s, 1 H), 7.18-7.11 (m, 3 H), 2.29 (s, 6 H) ppm. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 165.9 (C), 135.5 (C), 134.5 (C), 133.8 (C), 131.8 (CH), 128.8 (CH), 128.3 (CH), 127.5 (CH), 127.2 (CH), 18.5 (CH_3) ppm.

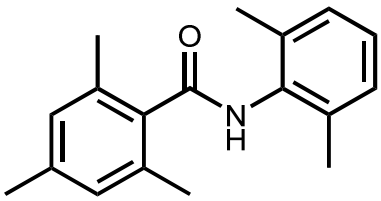
N-(2,6-Dimethylphenyl)pivalamide (190)[106]



$C_{13}H_{19}F_2NO$
205.30 g/mol

General procedure G was used to synthesize **190** from 2,6-dimethylaniline (9.69 g, 80.00 mmol) and pivaloyl chloride (9.65 g, 80.00 mmol). **190** (14.90 g, 72.58 mmol, 91 %) was obtained as a colorless solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.13-7.01 (m, 3 H), 6.89 (br. s, 1 H), 2.20 (s, 6 H), 1.36 (s, 9 H) ppm. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 176.4 (C), 135.4 (C), 134.0 (C), 128.1 (CH), 127.1 (CH), 39.3 (C), 27.8 (CH_3), 18.3 (CH_3) ppm.

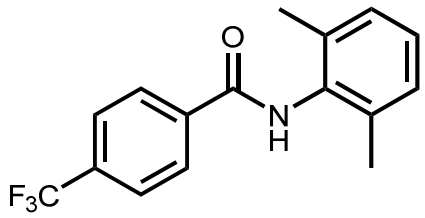
***N*-(2,6-Dimethylphenyl)-2,4,6-trimethylbenzamide (191)**



$C_{18}H_{21}NO$
267.37 g/mol

General procedure G was used to synthesize **191** from 2,6-dimethylaniline (4.85 g, 40.00 mmol) and 2,4,6-trimethylbenzoyl chloride (7.31 g, 40.00 mmol). **191** (6.98 g, 26.11 mmol, 65 %) was obtained as a slightly yellow solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.17-7.10 (m, 3 H), 6.95 (br. s, 1 H), 6.91 (s, 2 H), 2.48 (s, 6 H), 2.39 (s, 6 H), 2.31 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 168.6 (C), 138.7 (C), 135.1 (C), 134.8 (C), 134.5 (C), 133.5 (C), 128.6 (CH), 128.6 (CH), 127.4 (CH), 21.0 (CH_3), 20.0 (CH_3), 19.5 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 267 (3) $[M]^+$, 207 (4), 147 (100) $[C_{10}H_{11}O]^+$, 119 (20), 91 (23), 77 (13). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{18}H_{21}NO$) 267.1618, found 267.1618 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3370, 3183, 2960, 1639, 1460, 1312, 1108, 847, 832, 771, 723 cm^{-1}.

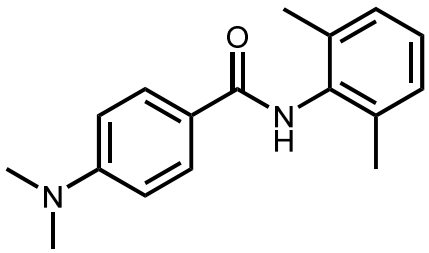
***N*-(2,6-Dimethylphenyl)-4-trifluoromethylbenzamide (192)**



$C_{16}H_{14}F_3NO$
293.29 g/mol

General procedure G was used to synthesize **192** from 2,6-dimethylaniline (2.43 g, 20.00 mmol) and 4-(trifluoromethyl)benzoyl chloride (4.17 g, 20.00 mmol). **192** (4.22 g, 14.39 mmol, 72 %) was obtained as a colorless solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.12 (s, 1 H), 7.87 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 7.58 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 7.16-7.11 (m, 1 H), 7.06 (d, J = 7.6 Hz, 2 H), 2.16 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 165.0 (C), 137.4 (C), 135.5 (C), 133.6 (C), 133.2 (q, $J_{C,F}$ = 33 Hz, C), 128.2 (CH), 127.7 (CH), 127.6 (CH), 125.5 (q, $J_{C,F}$ = 4 Hz, CH), 123.6 (q, $J_{C,F}$ = 274 Hz, C), 18.3 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 293 (20) $[M]^+$, 173 (100) $[C_8H_4F_3O]^+$, 145 (55) $[C_7H_4F_3]^+$, 120 (75) $[C_8H_{10}N]^+$, 91 (15), 77 (20). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{16}H_{14}F_3NO$) 293.1022, found 293.1021 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2988, 2912, 2364, 2155, 1649, 1628, 1597, 1525, 1501, 1443, 1407, 1371, 1312, 1245, 1212, 1161, 1127, 1065, 1015, 907, 857, 834, 774, 726, 667, 630, 602 cm^{-1}.

***N*-(2,6-Dimethylphenyl)-4-(dimethylamino)benzamide (193)**

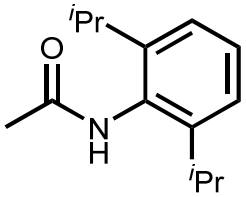


$C_{17}H_{20}N_2O$
268.36 g/mol

General procedure G was used to synthesize **193** from 2,6-dimethylaniline (2.43 g, 20.00 mmol) and 4-(dimethylamino)benzoyl chloride (3.68 g, 20.00 mmol). **193** (2.90 g, 10.81 mmol, 54 %) was obtained as a slightly yellow solid. ^{1}H NMR (500

MHz, $CDCl_3$): δ = 7.83 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 7.30 (br. s, 1 H), 7.14-7.08 (m, 3 H), 6.73 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 3.05 (s, 6 H), 2.27 (s, 6 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 165.7 (C), 152.6 (C), 135.6 (C), 134.5 (C), 128.8 (CH), 128.1 (CH), 127.0 (CH), 121.2 (C), 111.2 (CH), 40.2 (CH_3), 18.5 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 268 (17) $[M]^+$, 148 (100) $[C_9H_{10}NO]^+$, 120 (4) $[C_8H_{10}N]^+$, 105 (5) $[C_8H_9]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{17}H_{20}N_2O$) 268.1570, found 268.1574 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3283, 2984, 2909, 2851, 1658, 1628, 1606, 1540, 1494, 1441, 1372, 1333, 1288, 1219, 1200, 1171, 1164, 1089, 1064, 949, 912, 821, 765, 716, 691, 620, 594 cm^{-1}.

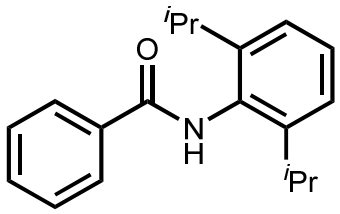
_N_-(2,6-Di-_iso_-propylphenyl)acetamide (194)[107]



$C_{14}H_{21}NO$
219.33 g/mol

General procedure G was used to synthesize **194** from 2,6-di-*iso*-propylaniline (14.20 g, 80.00 mmol, tech. (92 %)) and acetyl chloride (6.28 g, 80.00 mmol). **194** (15.35 g, 69.99 mmol, 87 %) was obtained as a purple solid. Product is present as 2 isomers. **Main isomer:** ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.29 (t, J = 7.7 Hz, 1 H), 7.17 (d, J = 7.7 Hz, 2 H), 6.88 (br. s, 1 H), 3.07 (hept, J = 6.9 Hz, 2 H), 2.23 (s, 3 H), 1.20 (d, J = 6.9 Hz, 12 H) ppm. **Minor isomer:** ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.35 (t, J = 7.7 Hz, 1 H), 7.20 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.11 (br. s, 1 H), 3.18 (hept, J = 6.8 Hz, 2 H), 1.76 (s, 3 H), 1.25 (d, J = 6.9 Hz, 6 H), 1.16 (d, J = 6.8 Hz, 6 H) ppm. **Both isomers:** $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 174.0 (C), 169.8 (C), 146.7 (C), 146.3 (C), 131.9 (C), 131.0 (C), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 124.0 (CH), 123.5 (CH), 28.8 (CH), 28.4 (CH), 24.4 (CH_3), 23.6 (CH_3), 23.1 (CH_3), 22.7 (CH_3), 19.9 (CH_3) ppm.

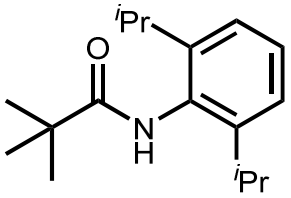
***N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)benzamide (195)[108]**



$C_{19}H_{23}NO$
281.40 g/mol

General procedure G was used to synthesize **195** from 2,6-di-*iso*-propylaniline (7.10 g, 40.00 mmol, tech. (92 %)) and benzoyl chloride (5.62 g, 40.00 mmol). **195** (11.13 g, 39.55 mmol, 99 %) was obtained as a colorless solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.93-7.88 (m, 2 H), 7.58-7.53 (m, 1 H), 7.51 (br. s, 1 H), 7.49-7.44 (m, 2 H), 7.35 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.23 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 3.15 (hept, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 1.21 (d, *J* = 6.9 Hz, 12 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 166.9 (C), 146.4 (C), 134.5 (C), 131.7 (CH), 131.2 (C), 128.7 (CH), 128.4 (CH), 127.2 (CH), 123.5 (CH), 28.9 (CH), 23.6 (CH_3) ppm.

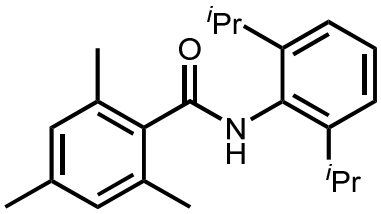
***N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)pivalamide (196)[109]**



$C_{17}H_{27}NO$
261.41 g/mol

General procedure G was used to synthesize **196** from 2,6-di-*iso*-propylaniline (14.20 g, 80.00 mmol, tech. (92 %)) and pivaloyl chloride (9.65 g, 80.00 mmol). **196** (18.80 g, 71.92 mmol, 90 %) was obtained as a colorless solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.28 (t, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.16 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 6.81 (br. s, 1 H), 3.01 (hept, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 1.37 (s, 9 H), 1.20 (d, *J* = 6.9 Hz, 12 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 177.2 (C), 146.2 (C), 131.4 (C), 128.1 (CH), 123.3 (CH), 39.2 (C), 28.7 (CH), 27.8 (CH_3), 23.5 (CH_3) ppm.

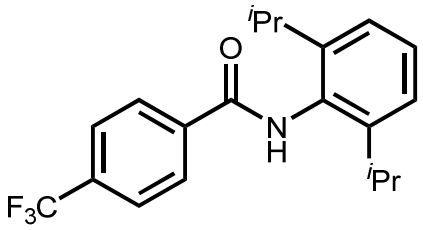
***N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-2,4,6-trimethylbenzamide (197)[110]**



$C_{22}H_{29}NO$
323.48 g/mol

General procedure G was used to synthesize **197** from 2,6-di-*iso*-propylaniline (7.10 g, 40.00 mmol, tech. (92 %)) and 2,4,6-trimethylbenzoyl chloride (7.31 g, 40.00 mmol). **197** (9.08 g, 22.07 mmol, 70 %) was obtained as a colorless solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.35-7.31 (m, 1 H), 7.27-7.21 (m, 2 H), 6.92 (s, 2 H), 6.87 (br. s, 1 H), 3.35 (hept, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 2.49 (s, 6 H), 2.32 (s, 3 H), 1.25 (d, *J* = 6.9 Hz, 12 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 169.9 (C), 146.1 (C), 138.8 (C), 134.8 (C), 134.6 (C), 130.3 (C), 128.9 (CH), 128.5 (CH), 123.7 (CH), 28.7 (CH), 24.0 (CH_3), 21.0 (CH_3), 19.9 (CH_3) ppm.

***N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-4-trifluoromethylbenzamide (198)**

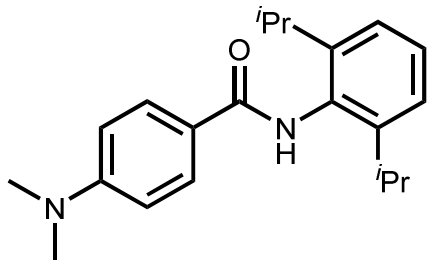


$C_{20}H_{22}F_3NO$
349.40 g/mol

General procedure G was used to synthesize **198** from 2,6-di-*iso*-propylaniline (7.10 g, 40.00 mmol, tech. (92 %)) and 4-(trifluoromethyl)benzoyl chloride (8.34 g, 40.00 mmol). **198** (7.98 g, 22.84 mmol, 57 %) was obtained as a colorless solid. ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.98 (s, 1 H), 8.21 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.92 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.32 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.21 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 3.10 (hept, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 1.18 (d, *J* = 6.1 Hz, 6 H), 1.13 (d, *J* = 6.1 Hz, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, DMSO-d_6): δ = 165.1 (C), 146.0 (C), 138.2 (C), 132.3 (C), 131.4

(q, $J_{C,F}$ = 32 Hz, C), 128.3 (CH), 127.8 (CH), 125.5 (q, $J_{C,F}$ = 4 Hz, CH), 123.9 (q, $J_{C,F}$ = 273 Hz, C), 122.9 (CH), 28.2 (CH), 23.4 (CH_3), 23.2 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 349 (65) $[M]^+$, 306 (80) $[C_{17}H_{15}F_3NO]^+$, 204 (6) $[C_{13}H_{18}NO]^+$, 176 (62) $[C_{12}H_{18}N]^+$, 173 (100) $[C_8H_4F_3O]^+$, 145 (85) $[C_7H_4F_3]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{20}H_{22}F_3NO$) 349.1648, found 349.1654 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3297, 2972, 2888, 2363, 1737, 1648, 1596, 1530, 1499, 1407, 1329, 1316, 1287, 1215, 1155, 1126, 1066, 1014, 915, 862, 802, 773, 743, 700, 654 cm^{-1}.

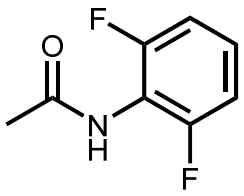
N-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-4-(dimethylamino)benzamide (199)



$C_{21}H_{28}N_2O$
324.47 g/mol

General procedure G was used to synthesize **199** from 2,6-di-*iso*-propylaniline (7.10 g, 40.00 mmol, tech. (92 %)) and 4-(dimethylamino)benzoyl chloride (7.35 g, 40.00 mmol). **199** (8.61 g, 26.54 mmol, 66 %) was obtained as a yellow solid. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.84 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.35-7.28 (m, 1 H), 7.23-7.18 (m, 3 H), 6.76 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 3.23-3.09 (m, 2 H), 3.06 (s, 6 H), 1.21 (d, *J* = 6.9 Hz, 12 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 166.6 (C), 152.5 (C), 146.5 (C), 131.7 (C), 128.7 (CH), 128.1 (CH), 123.4 (CH), 121.5 (C), 111.4 (CH), 40.3 (CH_3), 28.8 (CH), 23.7 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 324 (15) $[M]^+$, 281 (4) $[C_{18}H_{21}N_2O]^+$, 148 (100) $[C_9H_{10}NO]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{21}H_{28}N_2O$) 324.2196, 324.2201 found $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3322, 2986, 2894, 2801, 2364, 1658, 1634, 1604, 1489, 1443, 1412, 1371, 1284, 1214, 1174, 1136, 1066, 952, 859, 829, 799, 767, 735, 618 cm^{-1}.

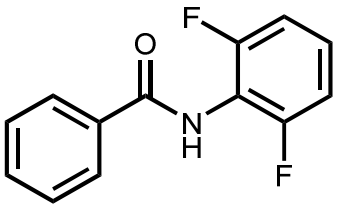
***N*-(2,6-Difluorophenyl)acetamide (200)[111]**



$C_8H_7F_2NO$
171.15 g/mol

General procedure G was used to synthesize **200** from 2,6-difluoroaniline (2.58 g, 20.00 mmol) and acetyl chloride (1.57 g, 20.00 mmol). **200** (2.81 g, 16.42 mmol, 82 %) was obtained as a slightly yellow solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.24 (br. s, 1 H), 7.17 (br. s, 1 H), 6.91 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 2.18 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 168.7 (C), 157.9 (d, $J_{C,F}$ = 253 Hz, C), 127.6 (CH), 113.99 (C), 111.6 (d, $J_{C,F}$ = 21 Hz, CH), 22.9 (CH_3) ppm.

***N*-(2,6-Difluorophenyl)benzamide (201)**

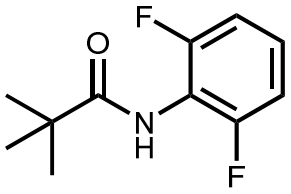


$C_{13}H_9F_2NO$
233.22 g/mol

General procedure G was used to synthesize **201** from 2,6-difluoroaniline (2.58 g, 20.00 mmol) and benzoyl chloride (2.81 g, 20.00 mmol). **201** (3.64 g, 15.61 mmol, 78 %) was obtained as a colorless solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.97-7.88 (m, 2 H), 7.62-7.55 (m, 1 H), 7.53-7.42 (m, 3 H), 7.25-7.19 (m, 1 H), 6.99 (t, J = 8.1 Hz, 2 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 165.6 (C), 157.8 (dd, $J_{C,F}$ = 251, 5 Hz, C), 133.3 (C), 132.3 (CH), 128.8 (CH), 127.6 (CH), 127.5 (t, $J_{C,F}$ = 10 Hz, CH), 114.2 (t, $J_{C,F}$ = 16 Hz, C), 111.8 (dd, $J_{C,F}$ = 19, 4 Hz, CH) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 233 (8) $[M]^+$, 105 (100) $[C_7H_5O]^+$, 77 (75) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{13}H_9F_2NO$) 233.0647, found 233.0653 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} =

3286, 1697, 1660, 1601, 1515, 1476, 1303, 1246, 1131, 1007, 853, 784, 705, 688, 655 cm^{-1}.

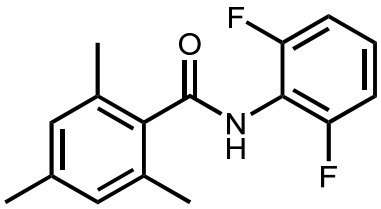
_N_-(2,6-Difluorophenyl)pivalamide (202)



$C_{11}H_{13}F_2NO$
213.23 g/mol

General procedure G was used to synthesize **202** from 2,6-difluoroaniline (2.58 g, 20.00 mmol) and pivaloyl chloride (2.41 g, 20.00 mmol). **202** (3.80 g, 17.82 mmol, 89 %) was obtained as a colorless solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.18 (tt, J = 8.4, 6.1 Hz, 1 H), 6.97-6.87 (m, 3 H), 1.35 (s, 9 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 176.9 (C), 157.9 (dd, $J_{C,F}$ = 250, 5 Hz, C), 127.4 (t, $J_{C,F}$ = 10 Hz, CH), 114.2 (t, $J_{C,F}$ = 16 Hz, C), 111.6 (dd, $J_{C,F}$ = 19, 4 Hz, CH), 39.4 (C), 27.6 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 213 (28) $[M]^+$, 170 (7), 129 (100) $[C_6H_5F_2N]^+$, 85 (12) $[C_5H_9O]^+$, 57 (51) $[C_4H_9]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{11}H_{13}F_2NO$) 213.0960, found 213.0962 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3320, 2968, 1739, 1668, 1622, 1599, 1509, 1469, 1369, 1285, 1238, 1164, 1009, 922, 809, 783, 705, 611 cm^{-1}.

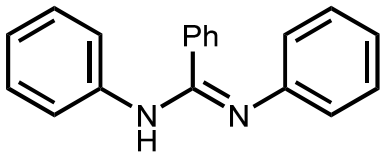
_N_-(2,6-Difluorophenyl)-2,4,6-trimethylbenzamide (203)



$C_{16}H_{15}F_2NO$
275.30 g/mol

General procedure G was used to synthesize **203** from 2,6-difluoroaniline (2.58 g, 20.00 mmol) and 2,4,6-trimethylbenzoyl chloride (3.66 g, 20.00 mmol). **203** (0.84 g, 3.05 mmol, 15 %) was obtained as a colorless solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.17-7.07 (m, 1 H), 6.98 (br. s, 1 H), 6.85 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 6.74 (s, 2 H), 2.25 (s, 6H), 2.18 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 168.8 (C), 158.2 (dd, $J_{C,F}$ = 251, 4 Hz, C), 138.8 (C), 134.5 (C), 133.9 (C), 128.2 (CH), 127.9 (t, $J_{C,F}$ = 10 Hz, CH), 113.4 (t, $J_{C,F}$ = 17 Hz, C), 111.6 (dd, $J_{C,F}$ = 19, 4 Hz, CH), 21.0 (CH_3), 18.9 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 275 (6) $[M]^+$, 147 (100) $[C_{10}H_{11}O]^+$, 119 (32) $[C_9H_{11}]^+$, 91 (14). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{16}H_{15}F_2NO$) 275.1116, found 275.1111 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2957, 1644, 1622, 1519, 1471, 1380, 1307, 1242, 1172, 1101, 1004, 911, 846, 835, 779, 713 cm^{-1}.

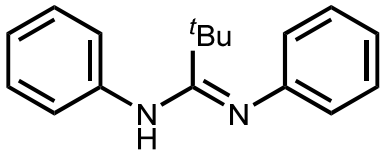
N,*N'*-Diphenylbenzamidine (205)[112]



$C_{19}H_{16}N_2$
272.35 g/mol

General procedure H was used to synthesize **205** from benzanilid (3.94 g, 20.00 mmol) and aniline (1.87 g, 20.00 mmol). **205** (1.50 g, 5.51 mmol, 28 %) was obtained as a colorless solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.80-7.27 (m, 7 H), 7.25-6.88 (m, 7 H), 6.70 (br. s, 1 H), 6.50 (br. s, 1 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 154.5 (C), 135.1 (C), 128.8 (CH), 128.4 (CH), 122.3 (C), 121.3 (C) ppm.

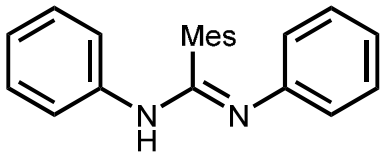
***N,N'*-Diphenylpivalamidine (206)[113]**



$C_{17}H_{20}N_2$
252.36 g/mol

General procedure H was used to synthesize **206** from **184** (3.55 g, 20.00 mmol) and aniline (1.86 g, 20.00 mmol). **206** (4.65 g, 18.43 mmol, 92 %) was obtained as a brownish solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.97 (br. s, 4 H), 6.80 (br. s, 3 H), 6.66 (br. s, 3 H), 6.21 (br. s, 1 H), 1.38 (s, 9 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 158.6 (C), 128.0 (CH), 121.5 (CH), 39.0 (C), 28.9 (CH_3) ppm.

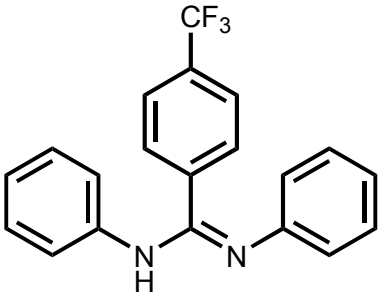
***N,N'*-Diphenyl-2,4,6-trimethylbenzamidine (207)**



$C_{22}H_{22}N_2$
314.43 g/mol

General procedure H was used to synthesize **207** from **185** (2.39 g, 10.00 mmol) and aniline (0.93 g, 10.00 mmol). **207** (2.90 g, 9.22 mmol, 92 %) was obtained as a slightly yellow solid. Interpretation of the obtained NMR spectra was difficult due to the formation of isomers and/or rotamers.[114] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.77 (br. s, 1 H), 7.48-6.61 (m, 10 H), 6.78 (s, 2 H), 2.27 (s, 6 H), 2.23 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 153.9 (C), 149.4 (C), 140.4 (C), 138.6 (C), 135.2 (C), 132.4 (C), 128.8 (CH), 128.2 (CH), 122.5 (CH), 121.5 (CH), 119.3 (CH), 21.0 (CH_3), 20.0 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 314 (28) $[M]^+$, 222 (100) $[C_{16}H_{16}N]^+$, 207 (8), 144 (5), 77 $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{22}H_{22}N_2$) 314.1778, found 314.1777 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3381, 2985, 2912, 1625, 1581, 1495, 1354, 1320, 1241, 1213, 1175, 1094, 1027, 916, 854, 820, 782, 752, 692 cm^{-1}.

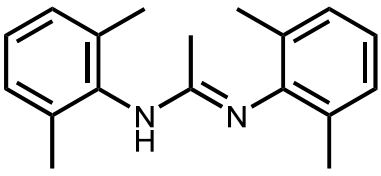
***N,N′*-Diphenyl-4-trifluoromethylbenzamidine (208)**



$C_{20}H_{15}F_3N_2$
340.35 g/mol

General procedure H was used to synthesize **208** from **186** (2.65 g, 10.00 mmol) and aniline (0.93 g, 10.00 mmol). **208** (2.60 g, 7.64 mmol, 76 %) was obtained as a slightly yellow solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.77 (br. s, 1 H), 7.56 (br. s, 2 H), 7.41 (br. s, 2 H), 7.25-7.10 (m, 5 H), 7.10-6.86 (m, 3 H), 6.80-6.43 (m, 2 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 152.9 (C), 148.4 (C), 139.9 (C), 138.4 (C), 131.3 (C), 129.1 (CH), 128.7 (CH), 126.9 (C), 125.2 (CH), 124.7 (C), 123.8 (CH), 122.6 (CH), 121.1 (CH) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 340 (18) $[M]^+$, 248 (100) $[C_{14}H_9F_3N]^+$, 77 (63) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{20}H_{15}N_2F_3$) 340.1182, found 340.1183 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2985, 2939, 2831, 1661, 1629, 1588, 1526, 1496, 1440, 1408, 1317, 1244, 1220, 1186, 1167, 1123, 1105, 1063, 1021, 925, 902, 860, 825, 788, 762, 753, 736, 691, 632, 616 cm^{-1}.

***N,N′*-Bis(2,6-dimethylphenyl)acetamidine (210)**

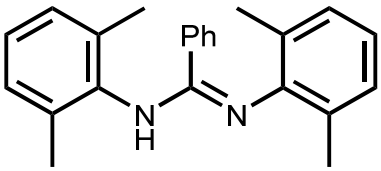


$C_{18}H_{22}N_2$
266.39 g/mol

General procedure I was used to synthesize **210** from **188** (3.26 g, 20.00 mmol) and 2,6-dimethylaniline (2.42 g, 20.00 mmol). **210** (0.98 g, 3.68 mmol, 18 %) was obtained as a yellow solid ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.09-7.03 (m, 5 H), 6.90 (t, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 5.35 (s, 1 H), 2.28 (s, 6 H), 2.22 (s, 6 H), 1.86 (s, 3 H) ppm.

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 153.2 (C), 145.9 (C), 136.9 (C), 136.6 (C), 129.2 (C), 128.4 (CH), 128.2 (CH), 127.5 (CH), 122.6 (CH), 19.5 (CH_3), 18.8 (CH_3), 17.9 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 266 (8) $[M]^+$, 251 (10) $[C_{17}H_{19}N_2]^+$, 146 (100) $[C_{10}H_{12}N]^+$, 105 (27) $[C_8H_9]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{18}H_{22}N_2$) 266.1778, found 266.1776 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3354, 2972, 2842, 1466, 1431, 1384, 1350, 1259, 1206, 1127, 1095, 766, 749 cm^{-1}.

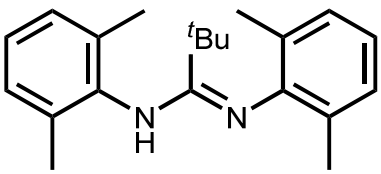
_N,N'_-Bis(2,6-dimethylphenyl)benzamidine (211)[115]



$C_{23}H_{24}N_2$
328.46 g/mol

General procedure I was used to synthesize **211** from **189** (4.51 g, 20.00 mmol) and 2,6-dimethylaniline (2.42 g, 20.00 mmol). **211** (1.03 g, 3.14 mmol, 16 %) was obtained as a colorless solid. The molecule is present in different rotamers. Signals of the main rotamer are given. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.49 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.31 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.22 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.15 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.10 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 6.99-6.95 (m, 1 H), 6.95-6.92 (m, 1 H), 5.73 (br. s, 1 H), 2.39 (s, 6 H), 2.15 (s, 6 H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 153.8 (C), 145.8 (C), 136.8 (C), 134.8 (C), 129.5 (CH), 128.8 (C), 128.4 (CH), 128.0 (CH), 127.6 (CH), 126.5 (CH), 122.9 (CH), 19.0 (CH_3), 17.9 (CH_3) ppm.

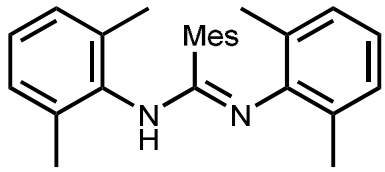
_N,N'_-Bis(2,6-dimethylphenyl)pivalamidine (212)



$C_{21}H_{28}N_2$
308.47 g/mol

General procedure H was used to synthesize **212** from **190** (4.11 g, 20.00 mmol) and 2,6-dimethylaniline (2.42 g, 20.00 mmol). **212** (4.65 g, 15.07 mmol, 75 %) was obtained as a slightly lilac solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.05-6.96 (m, 3 H), 6.96-6.89 (m, 2 H), 6.79-6.70 (m, 1 H), 5.44 (s, 1 H), 2.29 (s, 6 H), 2.17 (s, 6 H), 1.25 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 159.2 (C), 147.0 (C), 138.0 (C), 137.1 (C), 128.0 (CH), 127.9 (C), 127.6 (CH), 127.0 (CH), 121.4 (CH), 39.3 (C), 29.5 (CH_3), 19.1 (CH_3), 18.4 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 308 (7) $[M]^+$, 293 (6) $[C_{20}H_{25}N_2]^+$, 251 (4) $[C_{17}H_{19}N_2]^+$, 188 (50) $[C_{13}H_{18}N]^+$, 132 (100) $[C_9H_{10}N]^+$, 108 (22) $[C_8H_9]^+$, 57 (38) $[C_4H_9]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{21}H_{28}N_2$) 308.2247, found 308.2248 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3413, 2972, 2918, 1656, 1590, 1476, 1451, 1371, 1291, 1254, 1222, 1199, 1145, 1092, 1030, 984, 917, 820, 758 cm^{-1}.

***N*,*N'*-Bis(2,6-dimethylphenyl)-2,4,6-trimethylbenzamidine (213)**

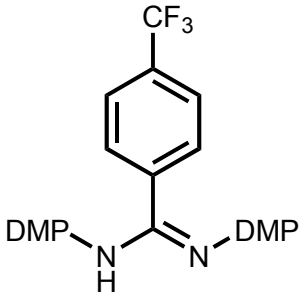


$C_{26}H_{30}N_2$
370.54 g/mol

General procedure H was used to synthesize **213** from **190** (2.67 g, 10.00 mmol) and 2,6-dimethylaniline (1.21 g, 10.00 mmol). **213** (1.85 g, 4.99 mmol, 50 %) was obtained as a slightly yellow solid. Interpretation of the obtained NMR spectra was difficult due to the formation of isomers and/or rotamers.[14] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.21-6.78 (m, 6 H), 6.74 (s, 2 H), 6.09 (br. s, 1 H), 2.43 (br. s, 6 H), 2.30 (s, 6 H), 2.22 (s, 3 H), 1.91 (br. s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 154.0 (C), 145.4 (C), 137.9 (C), 136.3 (C), 133.2 (C), 132.0 (C), 129.1 (C), 128.8 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 125.3 (CH), 123.2 (CH), 20.9 (CH_3), 20.8 (CH_3), 19.3 (CH_3), 18.5 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 370 (7) $[M]^+$, 355 (7) $[C_{25}H_{27}N_2]^+$, 250 (100) $[C_{18}H_{20}N]^+$, 120 (3) $[C_8H_{10}N]^+$, 105 (9) $[C_8H_9]^+$, 79 (8), 77 (8). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{26}H_{30}N_2$) 370.2404, found 370.2397 $[M]^+$. IR (ATR,

neat): λ^{-1} = 3411, 2918, 1636, 1589, 1473, 1447, 1369, 1298, 1249, 1229, 1204, 1167, 1096, 1071, 1031, 982, 903, 855, 842, 768, 680, 617 cm^{-1}.

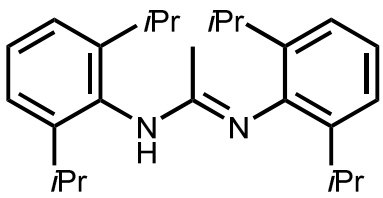
N,N'-Bis(2,6-dimethylphenyl)-4-trifluoromethylbenzamidine (214)



$C_{24}H_{23}F_3N_2$
396.45 g/mol

General procedure H was used to synthesize **214** from **191** (2.93 g, 10.00 mmol) and 2,6-dimethylaniline (1.21 g, 10.00 mmol). **214** (2.20 g, 5.96 mmol, 60 %) was obtained as a yellow solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.63 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.51 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.18 (d, J = 7.5 Hz, 2 H), 7.04-6.95 (m, 2 H), 6.92 (d, J = 7.3 Hz, 2 H), 5.79 (br. s, 1 H), 2.39 (s, 6 H), 2.16 (s, 6 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 152.8 (C), 145.4 (C), 138.8 (C), 136.6 (C), 134.9 (C), 131.4 (q, $J_{C,F}$ = 33 Hz, C), 128.7 (C), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 127.0 (CH), 124.8 (q, $J_{C,F}$ = 4 Hz, CH), 123.9 (q, $J_{C,F}$ = 272 Hz, C), 123.4 (CH), 19.0 (CH_3), 18.0 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 396 (10) $[M]^+$, 381 (12) $[C_{23}H_{20}F_3N_2]^+$, 276 (100) $[C_{16}H_{13}F_3N]^+$, 261 (5), 105 (17) $[C_8H_9]^+$, 79 (10), 77 (10). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{24}H_{23}F_3N_2$) 396.1808, found 396.1811 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2987, 2911, 2853, 2365, 2157, 1659, 1631, 1594, 1574, 1476, 1446, 1408, 1372, 1323, 1248, 1201, 1162, 1125, 1066, 1019, 904, 858, 831, 770, 743, 700, 633, 610 cm^{-1}.

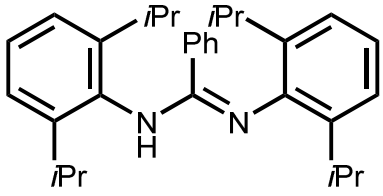
***N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)acetamidine (216)[116]**



$C_{26}H_{38}N_2$
378.60 g/mol

General procedure I was used to synthesize **216** from **194** (4.39 g, 20.00 mmol) and 2,6-di-*iso*-propylaniline (3.85 g, 20.00 mmol, tech. (92 %)). **216** (0.75 g, 1.98 mmol, 10 %) was obtained as a yellow solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.28-7.24 (m, 1 H), 7.17 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.13 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.09-7.04 (m, 1 H), 5.36 (br. s, 1 H), 3.22-3.10 (m, 4 H), 1.87 (s, 3 H), 1.32 (d, *J* = 7.0 Hz, 6 H), 1.26 (d, *J* = 6.9 Hz, 6 H), 1.20 (d, *J* = 6.7 Hz, 6 H), 1.04 (d, *J* = 6.8 Hz, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 153.6 (C), 147.1 (C), 143.7 (C), 139.7 (C), 133.5 (C), 123.7 (CH), 123.4 (CH), 123.3 (CH), 123.2 (CH), 28.3 (CH), 28.1 (CH), 23.6 (CH_3), 23.4 (CH_3), 23.3 (CH_3), 22.6 (CH_3), 19.8 (CH_3) ppm.

***N,N'*-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)benzamidine (217)**

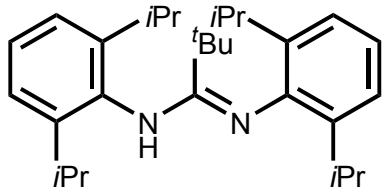


$C_{31}H_{40}N_2$
440.68 g/mol

General procedure H was used to synthesize **217** from **195** (5.00 g, 17.77 mmol) and 2,6-di-*iso*-propylaniline (3.43 g, 17.82 mmol, tech. (92%)). **217** (2.20 g, 4.99 mmol, 28 %) was obtained as a slightly yellow solid. The molecule is present in different rotamers. Signals of the main rotamer are given. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.39 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 7.25-7.17 (m, 5 H), 7.14 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.09 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 6.99 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 5.70 (br. s, 1 H), 3.25 (p, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 3.16 (hept, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 1.36 (d, *J* = 6.9 Hz, 6 H), 1.24 (d, *J* = 6.7 Hz, 6 H), 0.99 (d, *J* = 6.7 Hz, 6 H), 0.88 (d, *J* = 6.8 Hz, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125

MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 153.5 (C), 145.1 (C), 143.7 (C), 139.3 (C), 134.9 (C), 133.9 (C), 129.1 (CH), 128.7 (CH), 127.7 (CH), 127.4 (CH), 123.6 (CH), 123.4 (CH), 123.2 (CH), 28.5 (CH), 28.3 (CH), 25.1 (CH_3), 24.4 (CH_3), 22.5 (CH_3), 22.3 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 441 (1) $[M]^+$, 440 (2) $[C_{31}H_{39}N_2]^+$, 397 (18) $[C_{28}H_{33}N_2]^+$, 264 (100) $[C_{19}H_{22}N]^+$, 222 (12), 177 (22), 91 (18), 77 (2) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{31}H_{40}N_2$) 440.3186, found 440.3188 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3366, 2962, 2870, 1697, 1615, 1574, 1463, 1433, 1353, 1325, 1255, 935, 912, 884, 836, 804, 774, 738, 698, 687 cm^{-1}.

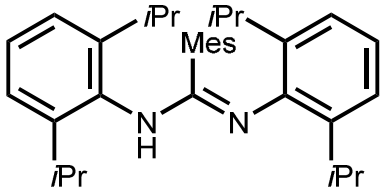
N,*N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)pivalamidine (218)



$C_{29}H_{44}N_2$
420.69 g/mol

General procedure H was used to synthesize **218** from **196** (5.23 g, 20.00 mmol) and 2,6-di-*iso*-propylaniline (3.94 g, 20.00 mmol, tech. (92 %)). **218** (5.00 g, 11.89 mmol, 59 %) was obtained as a brownish solid. The molecule is present as different rotamers. Signals of the main rotamer are given. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.27 (t, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.19 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 7.12 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.03 (t, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 5.28 (s, 1 H), 3.48-3.33 (m, 2 H), 3.20-3.06 (m, 2 H), 1.41 (d, *J* = 6.8 Hz, 6 H) 1.38 (d, *J* = 6.7 Hz, 6 H), 1.27 (d, *J* = 6.7 Hz, 6 H), 1.25 (s, 9 H), 0.97 (d, *J* = 6.3 Hz, 6 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 158.8 (C), 147.6 (C), 144.5 (C), 138.3 (C), 135.9 (C), 128.2 (CH), 123.0 (CH), 122.7 (CH), 122.3 (CH), 39.4 (C), 30.0 (CH_3), 28.7 (CH), 25.9 (CH_3), 23.9 (CH_3), 21.8 (CH_3), 21.5 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 421 (3) $[M]^+$, 377 (15) $[C_{26}H_{37}N_2]^+$, 244 (100) $[C_{17}H_{26}N]^+$, 207 (5), 188 (12), 146 (40) $[C_{11}H_{14}]^+$, 91 (12). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{29}H_{44}N_2$) 420.3499, found 420.3502 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2979, 2912, 2849, 1655, 1591, 1574, 1475, 1448, 1401, 1371, 1350, 1292, 1260, 1222, 1145, 1092, 984, 916, 858, 820, 764 cm^{-1}.

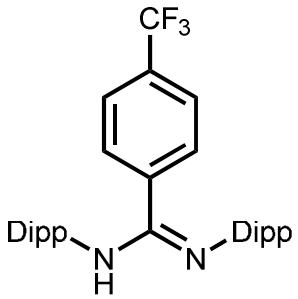
***N,N'*-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-2,4,6-trimethylbenzamidine (219)**



$C_{34}H_{46}N_2$
482.76 g/mol

General procedure H was used to synthesize **219** from **197** (3.23 g, 10.00 mmol) and 2,6-di-*iso*-propylaniline (1.97 g, 10.00 mmol, tech. (92 %)). **219** (2.30 g, 4.76 mmol, 48 %) was obtained as a brownish solid. Interpretation of the obtained NMR spectra was difficult due to the formation of isomers and/or rotamers.[114] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.53-6.71 (m, 8 H), 6.57-5.64 (m, 1 H), 3.62 (br. s, 2 H), 3.33-2.81 (m, 2 H), 2.41 (s, 6 H), 2.33 (s, 3 H), 1.81-0.57 (m, 24 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 136.2 (C), 129.2 (CH), 123.0 (CH), 31.9 (CH_3), 28.2 (CH), 22.7 (CH_3), 20.8 (CH_3), 14.1 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 483 (2) $[M]^+$, 439 (18) $[C_{31}H_{39}N_2]^+$, 306 (100) $[C_{22}H_{28}N]^+$, 133 (60), 91 (42), 77 (10). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{34}H_{46}N_2$) 482.3656, found 482.3655 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3434, 3356, 2963, 2866, 1636, 1317, 1586, 1455, 1434, 1381, 1361, 1329, 1277, 1254, 1232, 1179, 1107, 1073, 1057, 1042, 937, 905, 849, 797, 770, 757, 681 cm^{-1}.

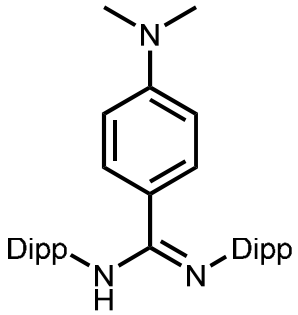
***N,N'*-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-4-trifluoromethylbenzamidine (220)**



$C_{32}H_{39}F_3N_2$
508.67 g/mol

General procedure H was used to synthesize **220** from **198** (3.49 g, 10.00 mmol) and 2,6-di-*iso*-propylaniline (1.97 g, 10.00 mmol, tech. (92%)). **220** (2.45 g, 4.82 mmol, 48 %) was obtained as a brownish solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.56 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 7.51 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.27 (d, J = 7.7 Hz, 2 H), 7.20 (t, J = 7.7 Hz, 1 H), 7.15 (t, J = 7.6 Hz, 1 H), 7.05 (d, J = 7.7 Hz, 2 H), 5.81 (s, 1 H), 3.24 (p, J = 6.8 Hz, 2 H), 3.17 (p, J = 6.8 Hz, 2 H), 1.40 (d, J = 7.0 Hz, 6 H), 1.28 (d, J = 6.7 Hz, 6 H), 1.03 (d, J = 6.8 Hz, 6 H), 0.93 (d, J = 6.8 Hz, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 152.3 (C), 145.1 (C), 143.3 (C), 139.0 (C), 138.4 (C), 133.5 (C), 131.1 (q, $J_{C,F}$ = 33 Hz, C), 129.2 (CH), 127.9 (CH), 124.7 (q, $J_{C,F}$ = 4 Hz, CH), 123.9 (CH), 123.9 (q, $J_{C,F}$ = 272 Hz, C), 123.8 (CH), 123.4 (CH), 28.7 (CH), 28.4 (CH), 25.1 (CH_3), 24.3 (CH_3), 22.4 (CH_3), 22.3 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 508 (10) $[M]^+$, 465 (32) $[C_{29}H_{32}F_3N_2]^+$, 332 (100) $[C_{20}H_{21}F_3N]^+$, 290 (7), 177 (20). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{32}H_{39}F_3N_2$) 508.3060, found 508.3061 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2987, 2939, 2892, 2849, 2363, 2155, 1743, 1658, 1627, 1597, 1417, 1444, 1402, 1371, 1351, 1300, 1244, 1214, 1136, 1087, 1064, 1049, 1005, 867, 813, 780, 765, 740, 667, 618, 579, 568 cm^{-1}.

N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4-(dimethylamino)benzamidine (221)



$C_{33}H_{45}N_3$
483.74 g/mol

In an oven dried Schlenk flask 4-bromo-*N*,*N*-dimethylaniline (4.02 g, 20.00 mmol) was dissolved in dry THF (40 mL) and cooled to −78 °C. At this temperature ^{n}BuLi (8.0 mL, 20.00 mmol, 2.5 M in hexane) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for 1 h. Afterwards, *N,N'*-bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-carbodiimide (7.25 g, 20.00 mmol) dissolved in THF (40 mL) was added dropwise and the resulting reaction mixture was stirred for 16 h at ambient temperature. The

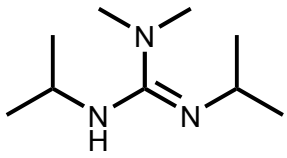
reaction was hydrolyzed with sat. NH_4Cl solution (100 mL) and after separation of the phases the organic phase was washed with H_2O (2 × 100 mL) and dried with $MgSO_4$. The solvent was removed in a rotary evaporator and the residue was recrystallized from EtOH to afford **221** (5.86 g, 12.11 mmol, 61 %) as a slightly brown solid. The molecule is present as different rotamers. Signals of the main rotamer are given. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.29 (br. d, J = 8.2 Hz, 2 H), 7.20 (br. d, J = 7.5 Hz, 2 H), 7.17-7.13 (m, 1 H), 7.09-7.04 (m, 1 H), 7.02 (br. d, J = 7.5 Hz, 2 H), 6.51 (br. d, J = 8.4 Hz, 2 H), 5.63 (br. s, 1 H), 3.35-3.15 (m, 4 H), 2.91 (s, 6 H), 1.35 (d, J = 6.7 Hz, 6 H), 1.24 (d, J = 5.9 Hz, 6 H), 1.01 (d, J = 6.3 Hz, 6 H), 0.92 (d, J = 6.3 Hz, 6 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 153.1 (C), 151.0 (C), 145.2 (C), 144.4 (C), 139.5 (C), 134.7 (C), 130.0 (CH), 129.2 (C), 127.1 (CH), 123.6 (CH), 123.1 (CH), 123.0 (CH), 122.8 (C), 111.3 (CH), 111.0 (CH), 40.2 (CH_3), 28.5 (CH), 28.4 (CH), 25.0 (CH_3), 24.4 (CH_3), 22.6 (CH_3), 22.5 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 483 (8) $[M]^+$, 440 (20) $[C_{30}H_{38}N_3]^+$, 307 (100) $[C_{21}H_{27}N_2]^+$, 137 (8). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{33}H_{45}N_3$) 483.3608, found 483.3606 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3368, 2958, 2865, 1638, 1609, 1583, 1524, 1462, 1429, 1356, 1326, 1275, 1236, 1192, 1118, 1093, 1062, 948, 935, 839, 818, 803, 784, 769, 752, 738, 694, 680, 638 cm^{-1}.

14.3.5 Guanidines

General procedure J for the preparation of guanidines[52]

In an oven dried Schlenk flask a secondary amine (20.00 mmol) in THF (50 mL) was provided under an atmosphere of argon and cooled to −78 °C. At this temperature ^{n}BuLi (8.0 mL, 20.00 mol, 2.5 M in hexane) was added dropwise and the reaction mixture was allowed to warm to 25 °C and stirred for 0.5 h. A carbodiimide (20.00 mmol) was added and stirring was continued over night. The reaction was hydrolyzed with H_2O (50 mL) and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3 × 50 mL) and the combined organic phases were dried with $MgSO_4$. After removal of the solvent in a rotary evaporator the residue was recrystallized from heptane.

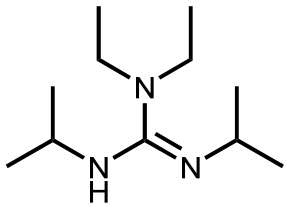
***N*,*N*-Dimethyl-*N'*,*N''*-diisopropylguanidine (227)[117]**



$C_9H_{21}N_3$
171.29 g/mol

General procedure J was used to synthesize **227** from dimethylamine (20.0 mL, 40.00 mmol, 2 M in THF) and *N*,*N'*-di-*iso*-propylcarbodiimide (2.52 g, 20.00 mmol). **227** (1.27 g, 7.41 mmol, 37 %) was obtained as a slightly brown liquid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.33 (br. s, 2 H), 2.68 (s, 6 H), 1.06 (d, J = 6.4 Hz, 12 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 155.9 (C), 47.3 (CH), 46.0 (CH), 39.1 (CH_3), 25.0 (CH_3), 23.8 (CH_3) ppm.

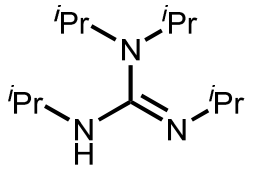
***N*,*N*-Diethyl-*N'*,*N''*-di-*iso*-propylguanidine (228)[118]**



$C_{11}H_{25}N_3$
199.34 g/mol

General procedure J was used to synthesize **228** from diethylamine (1.46 g, 20.00 mmol) and *N*,*N'*-di-*iso*-propylcarbodiimide (2.52 g, 20.00 mmol). **228** (2.01 g, 10.08 mmol, 50 %) was obtained as a colorless liquid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.51-3.39 (m, 1 H), 3.37-3.25 (m, 1 H), 3.10 (q, J = 6.9 Hz, 4 H), 1.13-1.06 (m, 12 H), 1.03 (t, J = 7.0 Hz, 6 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 154.3 (C), 47.4 (CH), 46.0 (CH), 42.5 (CH_2), 24.9 (CH_3), 23.7 (CH_3), 12.8 (CH_3) ppm.

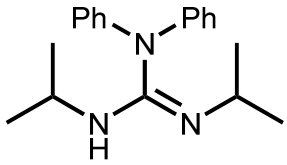
***N*,*N*,*N'*,*N''*-Tetra-*iso*-propylguanidine (229)**



$C_{13}H_{29}N_3$
227.40 g/mol

General procedure J was used to synthesize **229** from di-*iso*-propylamine (2.02 g, 20.00 mmol) and *N*,*N'*-di-*iso*-propylcarbodiimide (2.52 g, 20.00 mmol). **229** (3.20 g, 14.07 mmol, 70 %) was obtained as a colorless liquid. Interpretation of the obtained NMR spectra was difficult due to the formation of isomers and/or rotamers.[114] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.92 (br. s, 1 H), 3.60-3.47 (m, 2 H), 3.39-3.27 (m, 1 H), 3.18 (br. s, 1 H), 1.20 (br. d, J = 6.4 Hz, 6 H), 1.10-1.02 (m, 18 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 152.7 (C), 47.4 (CH), 45.5 (CH), 24.9 (CH_3), 23.9 (CH_3), 21.9 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 227 (1) $[M]^+$, 212 (1) $[C_{12}H_{26}N_3]^+$, 184 (55) $[C_{10}H_{22}N_3]^+$, 169 (4) $[C_{10}H_{21}N_2]^+$, 127 (10) $[C_7H_{15}N_2]^+$, 100 (17) $[C_6H_{14}N]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{13}H_{29}N_3$) 227.2356, found 227.2350 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2963, 1627, 1465, 1362, 1323, 1161, 1122, 1019, 932, 862, 694 cm^{-1}.

***N*,*N*-Diphenyl-*N'*,*N''*-di-*iso*-propylguanidine (231)[119]**

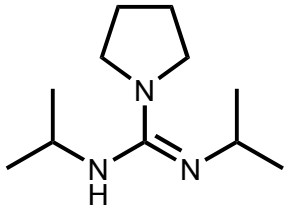


$C_{19}H_{25}N_3$
295.43 g/mol

General procedure J was used to synthesize **231** from diphenylamine (3.34 g, 20.00 mmol) and *N*,*N'*-di-*iso*-propylcarbodiimide (2.52 g, 20.00 mmol). **231** (2.50, 8.46 mmol, 42 %) was obtained as a colorless solid. Interpretation of the obtained NMR spectra was difficult due to the formation of isomers and/or rotamers.[114] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.30-7.24 (m, 4 H), 7.12-7.07 (m, 4 H), 7.00 (t, J = 7.3

Hz, 2 H), 3.78 (br. s, 2 H), 0.99 (br. s, 12 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.6 (C), 144.4 (C), 129.2 (CH), 122.5 (CH), 121.0 (CH), 44.6 (CH), 23.6 (CH_3) ppm.

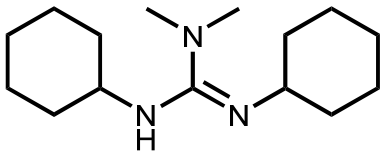
_N,N′_-Di-_iso_-propylpyrrolidine-1-carboximidamide (232)[120]



$C_{11}H_{23}N_3$
197.33 g/mol

Pyrrolidin (14.20 g, 200.00 mmol) and *N*,*N*′-di-*iso*-propylcarbodiimide (2.52 g, 20.00 mmol) were refluxed for 1 h. Afterwards, all volatiles were removed under reduced pressure (5×10^{-3} mbar) to yield **232** (3.23 g, 16.37 mmol, 82 %) as a colorless liquid. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.41 (br. s, 2 H), 3.27 (br. s, 4 H), 1.86-1.75 (m, 4 H), 1.12 (s, 6 H), 1.11 (s, 6 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 153.5 (C), 47.8 (CH_2), 46.8 (CH), 25.1 (CH_2), 24.5 (CH_3) ppm.

_N,N_-Dimethyl-_N′,N″_-diisopropylguanidine (233)[121]

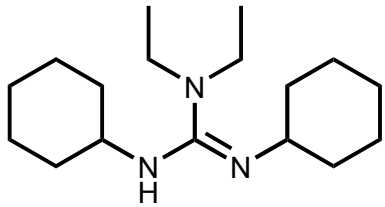


$C_{15}H_{29}N_3$
251.42 g/mol

General procedure J was used to synthesize **233** from dimethylamine (20.0 mL, 40.00 mmol, 2 M in THF) and *N*,*N*′-dicyclohexylcarbodiimide (4.13 g, 20.00 mmol). **233** (3.22 g, 12.81 mmol, 64 %) was obtained as a colorless liquid. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.95 (br. s, 1 H), 2.86 (br. s, 1 H), 2.67 (s, 6 H), 1.86 (br. s, 2 H), 1.77-1.68 (m, 4 H), 1.65-1.50 (m, 4 H), 1.40-1.20 (m, 6 H), 1.20-0.96 (m, 4 H)

ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 155.9 (C), 56.8 (CH), 53.4 (CH), 39.3 (CH_3), 35.6 (CH_2), 34.7 (CH_2), 25.9 (CH_2), 25.6 (CH_2) ppm.

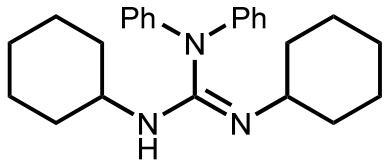
N,*N*-Diethyl-*N'*,*N''*-dicyclohexylguanidine (234)[122]



$C_{17}H_{33}N_3$
279.47 g/mol

General procedure J was used to synthesize **234** from diethylamine (0.73 g, 10.00 mmol) and *N*,*N'*-dicyclohexylcarbodiimide (2.07 g, 10.00 mmol). **234** (1.75 g, 6.26 mmol, 63 %) was obtained as a colorless liquid. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.10 (q, *J* = 6.9 Hz, 4 H), 3.02 (br. s, 1 H), 2.90 (br. s, 1 H), 1.89 (br. d, *J* = 10.6 Hz, 2 H), 1.74 (br. s, 4 H), 1.64-1.55 (m, 4 H), 1.40-1.22 (m, 7 H), 1.22-1.08 (m, 3 H), 1.02 (t, *J* = 6.9 Hz, 6 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 154.0 (C), 56.7 (CH), 53.2 (CH), 42.6 (CH_2), 35.3 (CH_2), 34.6 (CH_2), 25.9 (CH_2), 25.7 (CH_2), 25.5 (CH_2), 12.8 (CH_3) ppm.

N,*N*-Diphenyl-*N'*,*N''*-dicyclohexylguanidine (237)[122]

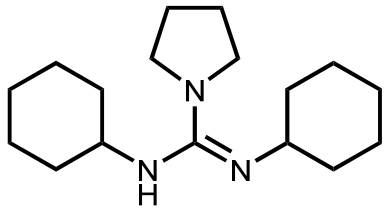


$C_{25}H_{33}N_3$
375.56 g/mol

General procedure J was used to synthesize **237** from diphenylamine (3.34 g, 20.00 mmol) and *N*,*N'*-dicyclohexylcarbodiimide (4.13 g, 20.00 mmol). **237** (5.60, 14.91 mmol, 75 %) was obtained as a brownish solid. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.33-7.19 (m, 4 H), 7.10 (br. d, *J* = 8.0 Hz, 4 H), 7.00 (br. t, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 3.37 (br. s, 2 H), 1.88-0.96 (m, 20 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$):

δ = 144.4 (C), 129.2 (CH), 122.6 (CH), 121.2 (CH), 33.7 (CH), 25.8 (CH_2), 25.0 (CH_2) ppm.

_N,N'_-Dicyclohexylpyrrolidine-1-carboximidamide (238)[123]

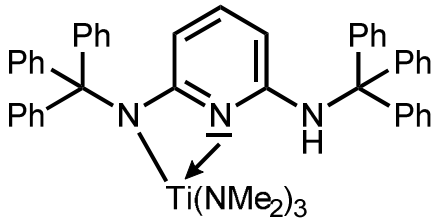


$C_{17}H_{31}N_3$
277.46 g/mol

Pyrrolidin (14.20 g, 200.00 mmol) and *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (4.13 g, 20.00 mmol) were refluxed for 1 h. Afterwards, all volatiles were removed under reduced pressure (5 × 10^{-3} mbar) to yield **238** (3.88 g ,13.98 mmol, 70 %) as a yellowish solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.24 (br. s, 4 H), 2.92 (br. s, 2 H), 1.75-1.59 (m, 12 H), 1.52 (br. d, *J* = 12.4 Hz, 2 H), 1.26-1.14 (m, 8 H), 1.14-1.00 (m, 2 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 153.4, (C), 54.7 (CH), 47.9 (CH_2), 34.9 (CH_2), 25.5 (CH_2), 25.3 (CH_2), 25.0 (CH_2) ppm.

14.4 Complexes

Tris(dimethylamido)(trityl(6-(tritylamino)pyridin-2-yl)amido)titanium (VI)[11m]



$C_{49}H_{52}N_6Ti$
772.86 g/mol

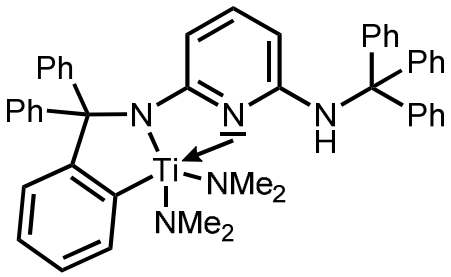
Under an atmosphere of argon, $Ti(NMe_2)_4$ (1.35 g, 6.00 mmol) was slowly added to a solution of 2,6-di(tritylamino)pyridine (**29**, 2.97 g, 5.00 mmol) in toluene (70

mL) at 25 °C and the resulting mixture was stirred for 16 h. The formed solid was separated by filtration, washed with degassed *n*-hexane (3 × 10 mL) and dried under vacuum to give complex **VI** (3.25 g, 4.21 mmol, 84 %) as a bright yellow powder. Crystals of compound **VI** suitable for X-ray single crystal analysis were obtained by mixing equimolar amounts of the starting materials $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol) and **19** (59 mg, 0.1 mmol) in toluene (1.0 mL) and subsequent storage of the resulting mixture without stirring for two weeks. ^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6, ferrocene): δ = 7.56 (d, J = 8.0 Hz, 6 H), 7.35 (d, J = 7.8 Hz, 6 H), 7.08-6.98 (m, 12 H), 6.98-6.89 (m, 6 H), 6.39 (t, J = 8.2 Hz, 1 H), 6.03 (s, 1 H), 5.21 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 4.96 (d, J = 8.1 Hz), 3.13 (s, 18 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, C_6D_6): δ = 167.1 (C), 153.4 (C), 147.5 (C), 145.8 (C), 139.2 (CH), 130.3 (CH), 129.4 (CH), 128.2 (CH), 127.5 (CH), 127.2 (CH), 125.7 (CH), 100.7 (CH), 96.3 (CH), 75.9 (C), 70.6 (C), 46.6 (CH_3) ppm. MS (LIFDI, 5 kV, toluene): *m*/*z* (%) = 772 (1) $[M]^+$, 593 (100) $[C_{43}H_{35}N_3]^+$. Elemental analysis: calcd (%) for ($C_{49}H_{52}N_6Ti$) C 76.15, H 6.78, N 10.87; found C 75.42, H 7.07, N 10.48. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3395, 3050, 3027, 2959, 2844, 2803, 2754, 2361, 2341, 1591, 1573, 1488, 1441, 1411, 1385, 1345, 1314, 1285, 1264, 1244, 1189, 1171, 1150, 1031, 961, 947, 778, 769, 754, 747, 731, 699 cm^{-1}.

Crystal data and structure refinement for **VI**.

Empirical formula	$C_{49}H_{52}N_6Ti$	
Formula weight	772.86	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	a = 16.3986(7) Å	a = 90°
	b = 13.5111(5) Å	b = 96.0592(19)°
	c = 18.9801(8) Å	g = 90°
Volume	4181.8(3) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.228 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.246 mm^{-1}	
F(000)	1640	
Crystal size	0.450 x 0.200 x 0.100 mm^3	
Theta range for data collection	1.854 to 32.032°	
Index ranges	-24<=h<=24, -20<=k<=20, -28<=l<=28	
Reflections collected	108353	
Independent reflections	14560 (R(int) = 0.0364)	
Observed reflections (I > 2(I))	11752	
Completeness to theta = 32.032°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9618	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	14560 / 0 / 515	
Goodness-of-fit on F^2	1.029	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0942	
R indices (all data)	R1 = 0.0515, wR2 = 0.1021	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.490 and -0.429 $e.Å^{-3}$	

1,1-Bis(dimethylamido)-*N*-((6-tritylamino)pyridin-2-yl)-3,3-diphenyltitanaiso-indoline (VII)[11m]



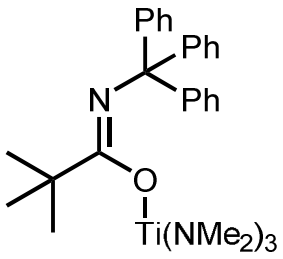
$C_{47}H_{45}N_5Ti$
727.78 g/mol

Under an atmosphere of argon, a suspension of titanium complex **VI** (773 mg, 1.00 mmol) in toluene (7 mL) was refluxed (oil bath temperature 140 °C to evaporate the formed dimethyl amine) for 5 h. The obtained solid was separated by filtration, washed with degassed *n*-hexane (3 × 5 mL) and dried under vacuum to give complex **VII** (524 mg, 0.72 mmol, 72 %) as a bright yellow powder. Crystals of compound **VII** suitable for X-ray single crystal analysis were obtained by dissolving complex **VI** in hot toluene (oil bath temperature 140 °C) followed by a slow cool-down process to room temperature. ^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6, ferrocene): δ = 7.65 (d, J = 7.3 Hz, 4 H), 7.30 (d, J = 7.0 Hz, 6 H), 7.10-7.05 (m, 5 H), 7.03-6.91 (m, 14 H), 6.41 (t, J = 8.2 Hz, 1 H), 5.83 (s, 1 H), 5.04 (d, J = 8.1 Hz, 1 H), 4.89 (d, J = 8.2 Hz), 3.25 (s, 12 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, C_6D_6): δ = 192.3 (C), 166.8 (C), 161.1 (C), 154.2 (C), 146.4 (C), 145.4 (C), 141.6 (CH), 132.6 (CH), 129.5 (CH), 129.2 (CH), 128.3 (CH), 127.9 (CH), 127.4 (CH), 126.8 (CH), 126.7 (CH), 126.5 (CH), 124.7 (CH), 96.4 (CH), 95.4 (CH), 83.3 (C), 71.0 (C), 43.2 (CH_3) ppm. Elemental analysis: calcd. (%) for $C_{47}H_{45}N_5Ti$: C 77.57, H 6.23, N 9.62; found C 77.35, H 6.39, N 9.30. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3392, 3056, 3029, 2855, 2815, 2768, 1592, 1581, 1566, 1489, 1457, 1440, 1379, 1314, 1279, 1248, 1167, 1149, 1114, 1104, 1076, 1032, 937, 898, 796, 758, 740, 721, 697 cm^{-1}.

Crystal data and structure refinement for **VII**.

Empirical formula	$C_{47}H_{45}N_5Ti$	
Formula weight	727.78	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 8.1460(6) Å	α = 90°
	b = 20.2812(16) Å	β = 96.461(2)°
	c = 23.7734(18) Å	γ = 90°
Volume	3902.7(5) Å³	
Z	4	
Density (calculated)	1.239 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.259 mm^{-1}	
F(000)	1536	
Crystal size	0.187 x 0.097 x 0.077 mm³	
Theta range for data collection	1.323 to 28.217°	
Index ranges	-10<=h<=10, -26<=k<=26, -31<=l<=31	
Reflections collected	116925	
Independent reflections	9580 (R(int) = 0.0909)	
Observed reflections (I > 2(I))	6949	
Completeness to theta = 28.217°	99.6 %	
Absorption correction	numerical	
Max. and min. transmission	0.9916 and 0.9489	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9580 / 0 / 486	
Goodness-of-fit on F2	1.030	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0822	
R indices (all data)	R1 = 0.0722, wR2 = 0.0951	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.323 and -0.450 e $Å^{-3}$	

Tris(dimethylamino)(2,2-dimethyl-1-(tritylimino)propoxy)titanium (VIII)



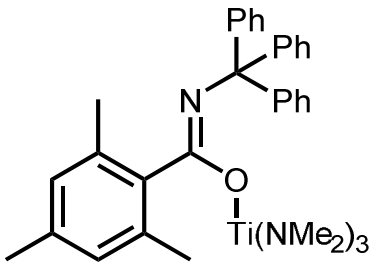
$C_{30}H_{42}N_4OTi$
522.56 g/mol

In a nitrogen filled glove box *N*-tritylpivalamide (**121**, 1.72 g, 5.01 mmol) was dissolved in toluene (40 mL) in a Schlenk flask and $Ti(NMe_2)_4$ (1.35 g, 6.02 mmol) was added slowly. The solution was stirred for 16 h at ambient temperature and then the solvent was removed by cold distillation to afford complex **VIII** (2.20 g, 4.21 mmol, 84 %) as an orange solid. Crystals of compound **VIII** suitable for X-ray single crystal analysis were obtained by dissolving **VIII** in CH_2Cl_2/*n*-hexane and subsequent slow evaporation of the solvent at −30 °C. ^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6, ferrocene): δ = 7.68 (d, J = 7.6 Hz, 6 H), 7.13 (t, J = 7.8 Hz, 6 H), 6.99 (t, J = 7.3 Hz, 3 H), 2.69 (s, 18 H), 1.43 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, C_6D_6): δ = 168.6 (C), 149.7 (C), 129.7 (CH), 127.6 (CH), 125.7 (CH), 71.6 (C), 44.6 (CH_3), 40.1 (CH), 29.0 (CH_3) ppm. Elemental analysis: calcd. (%) for ($C_{30}H_{42}N_4OTi$): C 68.95, H 8.10, N 10.38; found C 68.52, H 8.20, N 10.38. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2847, 2813, 2767, 1619, 1488, 1445, 1417, 1276, 1246, 1167, 1150, 944, 911, 874, 764, 742, 698, 642 cm^{-1}.

Crystal data and structure refinement for **VIII**.

Empirical formula	$C_{30}H_{42}N_4OTi$	
Formula weight	522.57	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.0755(3) Å	α = 90.6989(15)°
	b = 10.7607(4) Å	β = 103.4236(15)°
	c = 15.2621(5) Å	γ = 90.6414(15)°
Volume	1449.50(9) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.197 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.323 mm^{-1}	
F(000)	560	
Crystal size	0.250 x 0.250 x 0.100 mm^3	
Theta range for data collection	1.372 to 34.970°	
Index ranges	-14<=h<=14, -16<=k<=17, -24<=l<=24	
Reflections collected	75735	
Independent reflections	12750 (R(int) = 0.0297)	
Observed reflections (I > 2(I))	10889	
Completeness to theta = 34.970°	100.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9751 and 0.9146	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	12750 / 0 / 334	
Goodness-of-fit on F^2	1.077	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0852	
R indices (all data)	R1 = 0.0412, wR2 = 0.0900	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.553 and -0.363 $e.Å^{-3}$	

Tris(dimethylamino)(mesityl(tritylimino)methoxy)titanium (IX)



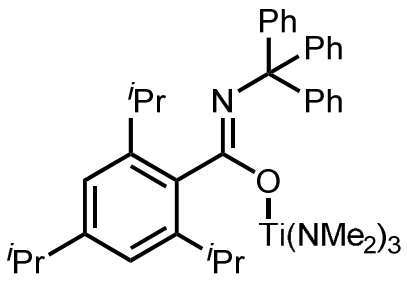
$C_{35}H_{44}N_4OTi$
584.63 g/mol

In a nitrogen filled glove box *N*-trityl-2,4,6-Trimethylbenzamide (**122**, 0.90 g, 2.22 mmol) was dissolved in toluene (10 mL) in a Schlenk flask and $Ti(NMe_2)_4$ (0.57 g, 2.54 mmol) was added slowly. The solution was stirred for 16 h at ambient temperature and then the solvent was removed by cold distillation. The residue was dissolved in *n*-hexane and the solvent was again removed under reduced pressure. This procedure was repeated until a yellow solid was obtained. This solid was suspended in a small amount of *n*-hexane and filtrated to afford complex **IX** (0.80 g, 1.37 mmol, 62 %) as a yellow solid. Crystals of compound **IX** suitable for X-ray single crystal analysis were obtained by dissolving **IX** in CH_2Cl_2/*n*-hexane and subsequent slow evaporation of the solvent at −30 °C. ^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6, ferrocene): δ = 7.87 (d, J = 7.5 Hz, 6 H), 7.17 (t, J = 7.7 Hz, 6 H), 7.03 (t, J = 7.3 Hz, 3 H), 6.71 (s, 2 H), 2.67 (s, 18 H), 2.35 (s, 6 H), 2.13 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, C_6D_6): δ = 160.7 (C), 149.6 (C), 139.8 (C), 136.2 (C), 134.9 (C), 130.2 (CH), 128.6 (CH), 127.6 (CH), 125.8 (CH), 73.5 (C), 43.7 (CH_3), 21.1 (CH_3), 20.1 (CH_3) ppm. Elemental analysis: calcd. (%) for ($C_{35}H_{44}N_4OTi$): C 71.91, H 7.59, N 9.58, found C 72.00, H 7.97, N 9.16. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2851, 2817, 2771, 1625, 1486, 1467, 1447, 1420, 1276, 1249, 1173, 1151, 1115, 1083, 941, 851, 754, 743, 703, 693, 642, 632 cm^{-1}.

Crystal data and structure refinement for **IX**.

Empirical formula	$C_{35}H_{44}N_4OTi$	
Formula weight	584.64	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 14.0723(12) Å	α = 90°
	b = 14.1000(13) Å	β = 103.229(2)°
	c = 16.8392(14) Å	γ = 90°
Volume	3252.6(2) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.195 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.295 mm^{-1}	
F(000)	1248.0	
Crystal size	0.43 x 0.38 x 0.3 mm^3	
Theta range for data collection	1.905 to 30.104°	
Index ranges	-19<=h<=19, -19<=k<=19, -23<=l<=24	
Reflections collected	133852	
Independent reflections	9543 (R(int) = 0.1089)	
Observed reflections (I > 2sigma(I))	6575	
Completeness to theta = 30.104°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7674	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9543 / 0 / 379	
Goodness-of-fit on F^2	1.006	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0486, wR2 = 0.1144	
R indices (all data)	R1 = 0.0864, wR2 = 0.1361	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.54 and -0.49 $e.Å^{-3}$	

Tris(dimethylamino)((2,4,6-triisopropylphenyl)(tritylimino)methoxy)titanium (X)



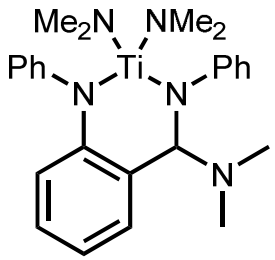
$C_{41}H_{56}N_4OTi$
668.79 g/mol

In a nitrogen filled glove box *N*-trityl 2,4,6-tri-*iso*-propylbenzamide (**123**, 1.22 g, 2.49 mmol) was dissolved in toluene (20 mL) in a Schlenk flask and $Ti(NMe_2)_4$ (0.67 g, 2.99 mmol) was added. The solution was heated under reflux for 16 h and after cooling to 25 °C the solvent was removed by cold distillation to afford complex **X** (1.20 g, 1.79 mmol, 72 %) as a yellow solid. Crystals of compound **X** suitable for X-ray single crystal analysis were obtained by dissolving **X** in CH_2Cl_2/*n*-hexane and subsequent slow evaporation of the solvent at –30 °C. ^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6, ferrocene): δ = 7.84 (d, J = 7.6 Hz, 6 H), 7.17 (t, J = 7.7 Hz, 6 H), 7.10-6.99 (m, 5 H), 3.28-3.18 (m, 2 H), 2.85-2.77 (m, 1 H), 2.67 (s, 18 H), 1.34 (d, J = 6.7 Hz, 6 H), 1.24 (d, J = 6.9 Hz, 6 H), 1.21 (d, J = 6.9 Hz, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, C_6D_6): δ = 159.8 (C), 149.8 (C), 148.3 (C), 145.4 (C), 138.7 (C), 130.2 (CH), 127.6 (CH), 125.8 (CH), 120.8 (CH), 73.5 (C), 43.6 (CH_3), 34.9 (CH), 30.7 (CH), 26.2 (CH_3), 24.5 (CH_3), 22.8 (CH_3) ppm. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2959, 2861, 2772, 1633, 1489, 1459, 1446, 1419, 1288, 1251, 1139, 1107, 1075, 944, 854, 826, 746, 698, 635 cm^{-1}.

Crystal data and structure refinement for **X**.

Empirical formula	$C_{41}H_{56}N_4OTi$	
Formula weight	668.79	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 19.5663(13) Å	α = 90°
	b = 10.1326(7) Å	β = 115.1058(14)°
	c = 21.5244(15) Å	γ = 90°
Volume	3864.2(5) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.150 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.256 mm^{-1}	
F(000)	1440	
Crystal size	0.450 x 0.250 x 0.150 mm^3	
Theta range for data collection	1.853 to 34.971°	
Index ranges	-31<=h<=31, -16<=k<=16, -34<=l<=33	
Reflections collected	154014	
Independent reflections	16984 (R(int) = 0.0407)	
Observed reflections (I > 2(I))	13911	
Completeness to theta = 34.971°	100.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9758 and 0.9034	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	16984 / 0 / 436	
Goodness-of-fit on F^2	1.003	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0381, wR2 = 0.1022	
R indices (all data)	R1 = 0.0509, wR2 = 0.1110	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.621 and -0.518 $e.Å^{-3}$	

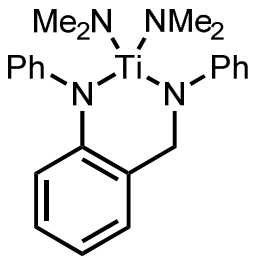
1,3-Diphenyl-2,2,-bis(dimethylamido)-4-dimethylamino-1,2,3,4-tetrahydro-2-titanaquinazoline (XII)



$C_{23}H_{28}N_4Ti$
451.44 g/mol

In a nitrogen filled glove box (*E*)-*N*-phenyl-2-((phenylimino)methyl)aniline (**171**, 1.37 g, 5.00 mmol) and benzene (10 mL) were provided in a schlenk flask. $Ti(NMe_2)_4$ (1.17 g, 5.20 mmol) was added slowly and then the reaction mixture was stirred at ambient temperature for 240 h until **171** was completely consumed (indicated by ^{1}H NMR with D_2O capillary). Thereafter, all volatiles were removed under reduced pressure (5×10^{-3} mbar). The residue was taken up in *n*-hexane (10 ml) and again all volatiles were removed under reduced pressure (5×10^{-3} mbar). Complex **XII** (2.28 g, 4.21 mmol, 84 %) was obtained as a red solid. ^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.29-7.21 (m, 4 H), 7.18 (dd, *J* = 7.4, 1.5 Hz, 1 H), 7.08 (dd, *J* = 8.4, 1.0 Hz, 2 H), 7.01-6.97 (m, 1 H), 6.94 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.90-6.84 (m, 3 H), 6.81 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 6.72 (td, *J* = 7.3, 1.0 Hz, 1 H), 4.81 (s, 1 H), 3.15 (s, 6 H), 2.92 (s, 6 H), 2.06 (s, 6 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, C_6D_6): δ = 153.5 (C), 151.9 (C), 149.3 (C), 130.2 (CH), 129.9 (CH), 129.2 (CH), 129.0 (CH), 127.5 (C), 124.7 (CH), 123.4 (CH), 118.9 (CH), 117.9 (CH), 115.4 (CH), 114.0 (CH), 88.3 (CH), 48.1 (CH_3), 44.8 (CH_3), 42.3 (CH_3) ppm. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2830, 2765, 1586, 1470, 1447, 1311, 1264, 1191, 1158, 1024, 954, 933, 865, 746, 690, 647 cm^{-1}.

1,3-Diphenyl-2,2-bis(dimethylamido)-1,2,3,4-tetrahydro-2-titanaquinazoline (XIV)



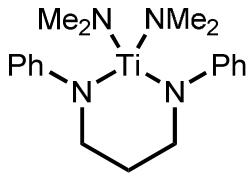
$C_{23}H_{28}N_4Ti$
408.37 g/mol

In a nitrogen filled glove box *N*-phenyl-2-((phenylamino)methyl)aniline (**176**, 1.00 g, 3.64 mmol) and toluene (10 mL) were provided in a schlenk flask. $Ti(NMe_2)_4$ (0.90 g, 4.01 mmol) was added slowly and the reaction mixture was stirred at ambient temperature for 24 h. Thereafter, all volatiles were removed under reduced pressure (5×10^{-3} mbar). The residue was taken up in *n*-hexane (10 ml) and after filtration complex **XIV** (0.90 g, 2.20 mmol, 60 %) was obtained as a red-brown solid. Crystals of compound **XIV** suitable for X-ray single crystal analysis were obtained by recrystallization from *n*-hexane. ^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.24-7.10 (m, 5 H), 7.01-6.96 (m, 1 H), 6.94 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 6.91-6.80 (m, 5 H), 6.76 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 4.74 (s, 2 H), 2.88 (s, 12 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, C_6D_6): δ = 153.0 (C), 150.3 (C), 149.8 (C), 130.1 (CH), 129.9 (CH), 129. (C), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 123.5 (CH), 123.0 (CH), 120.9 (CH), 120.5 (CH), 119.1 (CH), 115.6 (CH), 52.1 (CH_2), 44.2 (CH_3) ppm. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2856, 2816, 2768, 1588, 1565, 1482, 1447, 1296, 1250, 1181, 1149, 1103, 981, 937, 884, 815, 749, 690, 644 cm^{-1}.

Crystal data and structure refinement for **XIV**.

Empirical formula	$C_{23}H_{28}N_4Ti$	
Formula weight	408.39	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	a = 11.3257(8) Å	α = 90°
	b = 9.9303(8) Å	β = 93.235(3)°
	c = 18.5242(14) Å	γ = 90°
Volume	2080.1(3) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.304 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.427 mm^{-1}	
F(000)	864	
Crystal size	0.180 x 0.160 x 0.080 mm^3	
Theta range for data collection	1.801 to 32.030°	
Index ranges	-16<=h<=16, -14<=k<=14, -27<=l<=26	
Reflections collected	72873	
Independent reflections	7242 (R(int) = 0.0578)	
Observed reflections (I > 2(I))	5753	
Completeness to theta = 32.030°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9556	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	7242 / 0 / 257	
Goodness-of-fit on F^2	1.022	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0865	
R indices (all data)	R1 = 0.0547, wR2 = 0.0948	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.497 and -0.328 $e.Å^{-3}$	

2,6-Diphenyl,-1,1-bis(dimethylamido)-2,6-diaza-1-titanacyclohexan(XV)



$C_{19}H_{28}N_4Ti$
360.33 g/mol

In a nitrogen filled glove box N^1,N^3-diphenylpropane-1,3-diamine (**179**, 1.13 g, 4.99 mmol) and toluene (20 mL) were provided in a schlenk flask. $Ti(NMe_2)_4$ (1.35 g, 6.02 mmol) was added slowly and the reaction mixture was heated to reflux for 48 h. Thereafter, all volatiles were removed under reduced pressure (5×10^{-3} mbar). The complex **XV** (1.47 g, 4.07 mmol, 82 %) was obtained as an orange solid. Crystals of compound **XV** suitable for X-ray single crystal analysis were obtained by recrystallization from *n*-hexane. ^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.29 (dd, J = 8.5, 7.4 Hz, 4 H), 6.89 (t, J = 7.3 Hz, 2 H), 6.80 (d, J = 7.8 Hz, 4 H), 3.47-3.40 (m, 4 H), 3.09 (s, 12 H), 2.26-2.20 (m, 2 H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, C_6D_6): δ = 153.2 (C), 129.3 (CH), 119.4 (CH), 115.4 (CH), 51.9 (CH_2), 43.9 (CH_3), 25.8 (CH_2) ppm. Elemental analysis: calcd. (%) for ($C_{19}H_{28}N_4Ti$): C 63.33, H 7.83, N 15.55; found C 63.13, H 8.38, N 15.96. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2857, 2817, 2771, 1589, 1567, 1476, 1444, 1333, 1528, 1205, 941, 904, 889, 861, 805, 747, 690, 660 cm^{-1}.

Crystal data and structure refinement for **XV**.

Empirical formula	$C_{19}H_{28}N_4Ti$	
Formula weight	360.35	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	a = 12.5426(6) Å	α = 90°
	b = 38.1840(17) Å	β = 108.849(2)°
	c = 8.5563(4) Å	γ = 90°
Volume	3878.1(3) $Å^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.234 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.449 mm^{-1}	
F(000)	1536	
Crystal size	0.350 x 0.250 x 0.100 mm^3	
Theta range for data collection	1.716 to 30.034°	
Index ranges	-17<=h<=17, -53<=k<=53, -12<=l<=11	
Reflections collected	99987	
Independent reflections	11325 (R(int) = 0.0411)	
Observed reflections (I > 2(I))	9750	
Completeness to theta = 30.034°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9402	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	11325 / 0 / 441	
Goodness-of-fit on F^2	1.114	
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0417, wR2 = 0.1001	
R indices (all data)	R1 = 0.0506, wR2 = 0.1045	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.615 and -0.342 $e.Å^{-3}$	

14.5 Products of intramolecular hydroamination reactions of primary aminoalkenes

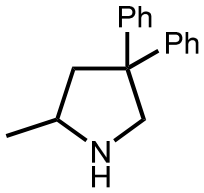
General procedure K for the intramolecular hydroamination of primary aminoalkenes

An oven dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred into a nitrogen-filled glovebox and charged with catalyst **VI** (77 mg, 0.1 mmol, 5 mol%) and toluene (0.5 mL). Afterwards, an aminoalkene (2.0 mmol) and toluene (0.5 mL) were added and the mixture was stirred at 25-160 °C for 8-24 h. After the reaction mixture had been cooled to room temperature, the crude product was purified by flash chromatography (SiO_2).

General procedure L for the intramolecular hydroamination of primary aminoalkenes with subsequent formation of a *p*-toluenesulfonamide

An oven dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred into a nitrogen-filled glovebox and charged with catalyst **VI** (77 mg, 0.10 mmol, 5 mol%) and toluene (0.5 mL). Afterwards, an aminoalkene (2.00 mmol) and toluene (0.5 mL) were added and the mixture was stirred at 25-160 °C for 8-24 hours. After the reaction mixture had been cooled to room temperature, CH_2Cl_2 (50 mL) was added. The obtained mixture was transferred into a 100 mL round bottom flask and *p*-toluenesulfonylchloride (570 mg, 3.00 mmol) and aqueous sodium hydroxide solution (5 mL, 2 N) were added. The resulting two-phase mixture was stirred at 25 °C for 18 h and after separation of the phases the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3 × 20 mL) and the combined organic phases were dried with $MgSO_4$. After concentration under vacuum, the residue was purified by flash chromatography (SiO_2) to give the *p*-toluenesulfonamide product.

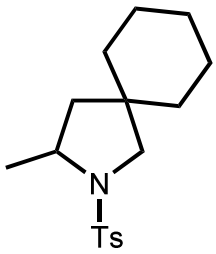
2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidine (47)[11m]



$C_{17}H_{19}N$
237.35 g/mol

General procedure K was used to synthesize **47** from 2,2-diphenylpent-4-ene-1-amine (**45**) within 8 h at 25 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, MTBE/7 N NH_3 in MeOH, 19:1), **47** (470 mg, 1.98 mmol, 99 %) was isolated as a slightly yellow, sticky oil. R_f = 0.31 (SiO_2, MTBE/7 N NH_3 in MeOH, 19:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.17-7.30 (m, 8 H), 7.16-7.11 (m, 2 H), 3.64 (d, J = 11.4 Hz, 1 H), 3.44 (d, J = 11.4 Hz, 1 H), 3.38-3.30 (m, 1 H), 2.71 (dd, J = 12.7, 6.6 Hz, 1 H), 2.24 (br. s, 1 H), 2.01 (dd, J = 12.7, 9.1 Hz, 1 H), 1.17 (d, J = 6.4 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.5 (C), 146.8 (C), 128.3 (CH), 128.3 (CH), 126.9 (CH), 126.9 (CH), 126.0 (CH), 126.0 (CH), 57.4 (CH_2), 57.0 (C), 53.0 (CH), 46.9 (CH_2), 21.9 (CH_3) ppm.

3-Methyl-2-tosyl-2-azaspiro[4.5]decane (75)[124]

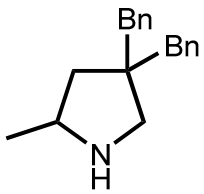


$C_{17}H_{25}NO_2S$
307.45 g/mol

General procedure L was used to synthesize **75** from (1-allylcyclohexyl)methanamine (**56**) within 8 h at 105 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 15:1), **75** (560 mg, 1.82 mmol, 91 %) was isolated as a slightly yellow solid. R_f = 0.16 (SiO_2, PE/EtOAc, 15:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.72 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.29 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 3.61-3.52 (m, 1 H), 3.22 (d, J = 10.7 Hz, 1 H), 3.13 (d, J = 10.7 Hz, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 1.80 (dd,

J = 12.7, 7.2 Hz, 1 H), 1.47-1.09 (m, 12 H), 0.87-0.69 (m, 2 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 143.0 (C), 135.2 (C), 129.4 (CH), 127.4 (CH), 58.8 (CH_2), 55.1 (CH), 47.1 (CH_2), 41.0 (C), 36.6 (CH_2), 34.3 (CH_2), 25.9 (CH_2), 23.7 (CH_2), 22.8 (CH_2), 22.8 (CH_3), 21.4 (CH_3) ppm.

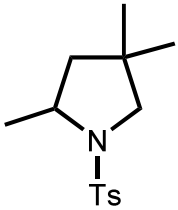
2-Methyl-4,4-dibenzylpyrrolidine (76)[124]



$C_{19}H_{23}N$
265.40 g/mol

General procedure K was used to synthesize **76** from 2,2-dibenzylpent-4-ene-1-amine (**55**) within 24 h at 105 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, MTBE/7 N NH_3 in MeOH, 19:1), **76** (460 mg, 1.73 mmol, 87 %) was isolated as a slightly yellow, sticky oil. R_f = 0.20 (SiO_2, MTBE/7 N NH_3 in MeOH, 19:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.30-7.10 (m, 10 H), 3.03-2.95 (m, 1 H), 2.93 (d, *J* = 11.6 Hz, 1 H), 2.82 (d, *J* = 11.6 Hz, 1 H), 2.72 (s, 2 H), 2.70 (s, 2 H), 1.89 (dd, *J* = 13.0, 7.0 Hz, 1 H), 1.30 (dd, *J* = 12.9, 9.1 Hz, 1 H), 0.96 (d, *J* = 6.3 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 139.1 (C), 138.9 (C), 130.6 (CH), 130.5 (CH), 128.1 (CH), 126.2 (CH), 126.2 (CH), 56.0 (CH_2), 54.0 (CH), 48.6 (C), 45.3 (CH_2), 45.0 (CH_2), 43.8 (CH_2), 21.3 (CH_3) ppm.

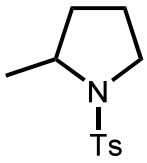
2,4,4-Trimethyl-1-tosylpyrrolidine (77)[125]



$C_{14}H_{21}NO_2S$
267.39 g/mol

General procedure L was used to synthesize **77** from 2,2-dimethylpent-4-ene-1-amine (**57**) within 24 h at 105 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1), **77** (450 mg, 1.68 mmol, 84 %) was isolated as a slightly yellow solid. R_f = 0.18 (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.72 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 7.30 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 3.68-3.61 (m, 1 H), 3.16 (d, J = 10.4 Hz, 1 H), 3.06 (dd, J = 10.3, 0.9 Hz, 1 H), 2.42 (s, 3 H), 1.72 (m, 1 H), 1.43-1.36 (m, 4 H), 1.03 (s, 3 H), 0.55 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 143.1 (C), 135.3 (C), 129.5 (CH), 127.4 (CH), 61.5 (CH_2), 55.9 (CH), 48.9 (CH_2), 37.1 (C), 26.6 (CH_3), 25.9 (CH_3), 22.7 (CH_3), 21.5 (CH_3) ppm.

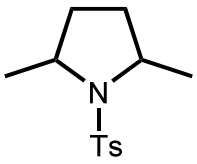
2-methyl-1-tosylpyrrolidine (5) [9f]



$C_{12}H_{17}NO_2S$
239.33 g/mol

General procedure L was used to synthesize **5** from pent-4-ene-1-amine (**4**) within 24 h at 130 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1), **5** (230 mg, 0.96 mmol, 48 %) was isolated as a slightly yellow solid. R_f = 0.16 (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.72 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 7.30 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 3.74-3.66 (m, 1 H), 3.46-3.40 (m, 1 H), 3.17-3.11 (m, 1 H), 2.42 (s, 3 H), 1.87-1.77 (m, 1 H), 1.72-1.64 (m, 1 H), 1.56-1.44 (m, 2 H), 1.31 (d, J = 6.4 Hz, 3 H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 143.1 (C), 134.9 (C), 129.5 (CH), 127.4 (CH), 56.1 (CH), 49.0 (CH_2), 33.5 (CH_2), 23.9 (CH_2), 22.9 (CH_3), 21.5 (CH_3) ppm.

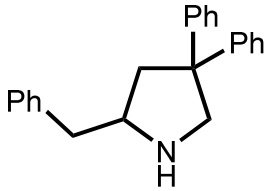
2,5-Dimethyl-1-tosylpyrrolidine (79)[126]



$C_{13}H_{19}NO_2S$
253.36 g/mol

General procedure L was used to synthesize **79** from hex-5-en-2-amine (**69**) within 24 h at 140 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 10:1), **79** (200 mg, 0.79 mmol, 39 %) was isolated as a slightly yellow solid. R_f = 0.16 (SiO_2, PE/MTBE, 10:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.74 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.26 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 4.07-3.97 (m, 2 H), 2.41 (s, 3 H), 2.17-2.06 (m, 2 H), 1.53-1.49 (m, 2 H), 1.19 (d, J = 6.4 Hz, 6 H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 142.5 (C), 139.7 (C), 129.4 (CH), 127.0 (CH), 56.2 (CH), 31.2 (CH_2), 21.5 (CH_3), 21.3 (CH_3) ppm.

2-Benzyl-4,4-diphenylpyrrolidine (80)[11a]

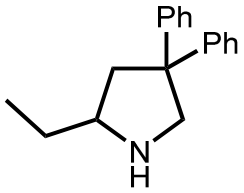


$C_{23}H_{23}N$
313.44 g/mol

General procedure K was used to synthesize **80** from 2,2,5-triphenylpent-4-en-1-amine (**68**) within 24 h at 130 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 1:2 with 3 % 7 N NH_3 in MeOH), **80** (600 mg, 1.92 mmol, 96 %) was isolated as a slightly yellow, sticky oil. R_f = 0.30 (SiO_2, PE/MTBE, 1:2 with 3 % 7 N NH_3 in MeOH). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.21-7.03 (m, 15 H), 3.61 (d, J = 11.2 Hz, 1 H), 3.48-3.42 (m, 1 H), 3.40 (d, J = 11.3 Hz, 1 H), 2.76 (dd, J = 13.3, 7.1 Hz, 1 H), 2.67-2.56 (m, 2 H), 2.07 (dd, J = 12.8, 9.0 Hz, 1 H), 1.97 (br. s, 1 H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.6 (C), 146.7 (C), 139.8 (C), 129.0 (CH), 128.3 (CH), 128.3 (CH), 128.3 (CH), 127.0 (CH), 126.9 (CH), 126.0 (CH),

126.0 (CH), 126.0 (CH), 59.1 (CH), 57.6 (CH_2), 56.5 (C), 44.8 (CH_2), 43.5 (CH_2) ppm.

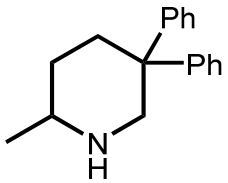
2-Ethyl-4,4-diphenylpyrrolidine(81)[11m]



$C_{18}H_{21}N$
251.37 g/mol

General procedure K was used to synthesize **81** from 2,2-diphenylhex-4-en-1-amine (**67**) within 24 h at 130 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 1:1 with 3 % 7 N NH_3 in MeOH), **81** (420 mg, 1.67 mmol, 84 %) was isolated as a slightly yellow, sticky oil. R_f = 0.10 (SiO_2, PE/MTBE, 1:1 with 3 % 7 N NH_3 in MeOH) ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.33-7.20 (m, 8 H), 7.19-7.13 (m, 2 H), 3.69 (dd, J = 11.4, 1.4 Hz, 1 H), 3.41 (d, J = 11.4 Hz, 1 H), 3.13 (ddt, J = 9.1, 6.8, 6.8 Hz, 1 H), 2.76 (ddd, J = 12.7, 6.6, 1.4 Hz, 1 H), 2.02 (dd, J = 12.7, 9.2 Hz, 1 H), 1.85 (br. s, 1 H), 1.60-1.42 (m, 2 H), 0.93 (t, J = 7.4 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.8 (C), 146.9 (C), 128.3 (CH), 128.3 (CH), 127.1 (CH), 126.9 (CH), 126.0 (CH), 59.5 (CH), 57.6 (CH_2), 56.8 (C), 44.9 (CH_2), 30.3 (CH_2), 11.6 (CH_3) ppm.

2-Methyl-5,5-diphenylpiperidine (18)[9f]

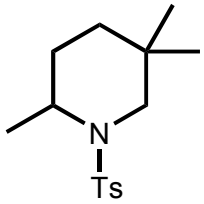


$C_{18}H_{21}N$
251.37 g/mol

General procedure K was used to synthesize **18** from 2,2-diphenylhex-5-ene-1-amine (**17**) within 8 h at 60 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 1:2 with 3 % 7 N NH_3 in MeOH), **18** (470 mg, 1.87 mmol, 93 %) was

isolated as a slightly yellow, sticky oil. R_f = 0.32 (SiO_2, PE/MTBE, 1:2 with 3 % 7 N NH_3 in MeOH). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.37-7.31 (m, 2 H), 7.31-7.24 (m, 2 H), 7.19-7.10 (m, 3 H), 7.09-7.00 (m, 3 H), 3.84 (dd, J = 13.7, 3.1 Hz, 1 H), 3.04 (d, J = 13.7 Hz, 1 H), 2.74-2.67 (m, 1 H), 2.66-2.59 (m, 1 H), 2.14 (td, J = 13.4, 3.6 Hz, 1 H), 1.60-1.52 (m, 1 H), 1.43 (br. s, 1 H), 1.13-1.03 (m, 1 H), 0.93 (d, J = 6.4 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.8 (C), 144.7 (C), 128.6 (CH), 128.2 (CH), 128.2 (CH), 126.4 (CH), 125.8 (CH), 125.7 (CH), 55.8 (CH_2), 52.3 (CH), 45.2 (C), 35.4 (CH_2), 31.4 (CH_2), 22.4 (CH_3) ppm.

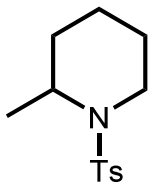
2,5,5-Trimethyl-*N*-tosylpiperidine (8)



$C_{15}H_{23}NO_2S$
281.41 g/mol

General procedure L was used to synthesize **8** from 2,2-dimethylhex-5-ene-1-amine (**7**) within 24 h at 120 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 30:1), **8** (444 mg, 1.58 mmol, 79 %) was isolated as a red-brown solid. R_f = 0.17 (SiO_2, PE/MTBE, 30:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.70-7.66 (m, 2 H), 7.28-7.24 (m, 2 H), 4.25-4.17 (m, 1 H), 3.26-3.20 (m, 1 H), 2.68 (d, J = 12.6 Hz, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 1.97-1.87 (m, 1 H), 1.42 (td, J = 13.7, 4.0 Hz, 1 H), 1.33-1.27 (m, 1 H), 1.25-1.19 (m, 1 H), 0.93-0.89 (m, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 142.7 (C), 138.3 (C), 129.5 (CH), 127.0 (CH), 50.5 (CH_2), 47.8 (CH), 31.7 (CH_2), 30.6 (C), 28.9 (CH_3), 27.2 (CH_2), 23.3 (CH_3), 21.5 (CH_3), 14.0 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 281 (1) $[M]^+$, 266 (60) $[C_{14}H_{20}NO_2S]^+$, 155 (65) $[C_7H_7O_2S]^+$, 91 (100) $[C_7H_7]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{15}H_{32}NO_2S$) 281.1444, found 281.1440 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2940, 2866, 1596, 1450, 1382, 1330, 1304, 1160, 1145, 1097, 1021, 1004, 987, 897, 820, 757, 660, 606 cm^{-1}.

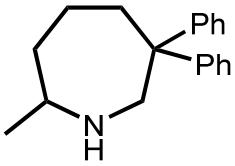
2-Methyl-1-tosylpiperidine (82)[127]



$C_{13}H_{19}NO_2S$
253.36 g/mol

General procedure L was used to synthesize **82** from hex-5-en-1-amine (**63**) within 24 h at 160 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1), **82** (162 mg, 0.64 mmol, 32 %) was isolated as a yellowish solid. R_f = 0.15 (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.68 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 7.26 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 4.29-4.18 (m, 1 H), 3.74-3.65 (m, 1 H), 2.96 (td, J = 13.0, 2.6 Hz, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 1.67-1.46 (m, 4 H), 1.45-1.28 (m, 2 H), 1.05 (d, J = 6.9 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 142.7 (C), 138.3 (C), 129.5 (CH), 127.0 (CH), 48.4 (CH), 40.2 (CH_2), 30.3 (CH_2), 25.2 (CH_2), 21.4 (CH_3), 18.1 (CH_2), 15.3 (CH_3) ppm.

7-Methyl-3,3-diphenylazepane (83)[9f]

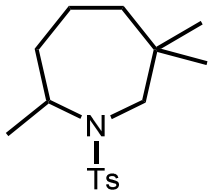


$C_{16}H_{22}NO_2S$
265.40 g/mol

General procedure K was used to synthesize **83** from 2,2-diphenylhept-6-en-1-amine (**58**) within 24 h at 105 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 1:1 with 1 % NEt_3), **83** (400 mg, 1.51 mmol, 75 %) was isolated as a slightly yellow, sticky oil. R_f = 0.42 (SiO_2, PE/MTBE, 1:1 with 1 % NEt_3). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.22-7.10 (m, 6 H), 7.09-7.03 (m, 4 H), 3.80 (d, J = 14.7 Hz, 1 H), 2.99 (d, J = 14.7 Hz, 1 H), 2.75-2.67 (m, 1 H), 2.48 (dd, J = 14.8, 8.3 Hz, 1 H), 2.06-1.98 (m, 1 H), 1.80-1.68 (m, 2 H), 1.65-1.56 (m, 1 H), 1.53 (br. s, 1 H), 1.26-1.16 (m, 1 H), 0.99 (d, J = 6.4 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 150.1 (C), 148.2 (C), 128.1 (CH), 128.1 (CH), 127.5 (CH), 127.3 (CH),

125.7 (CH), 125.5 (CH), 57.4 (CH_2), 56.6 (CH), 52.2 (C), 40.0 (CH_2), 40.0 (CH_2), 23.4 (CH_3), 22.9 (CH_2) ppm.

2,6,6-Trimethyl-1-tosylazepane (84)



$C_{16}H_{22}NO_2S$
295.44 g/mol

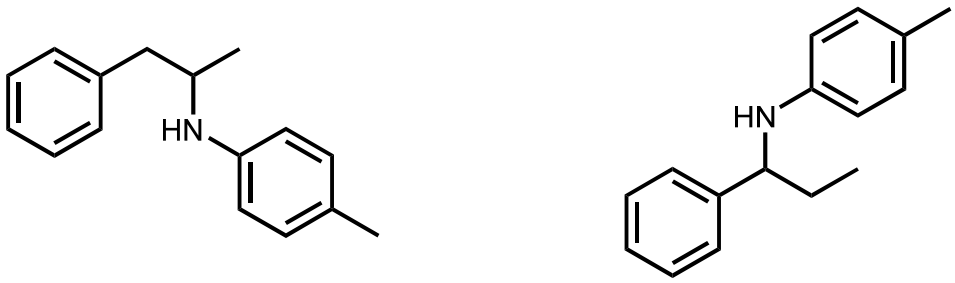
General procedure L was used to synthesize **84** from 2,2-dimethylhept-6-en-1-amine (**59**) within 24 h at 120 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/CH_2Cl_2, 1:1), **84** (250 mg, 0.85 mmol, 42 %) was isolated as a slightly yellow solid. R_f = 0.20 (SiO_2, PE/CH_2Cl_2, 1:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.67 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.24 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 3.99 (sext, J = 6.8 Hz), 3.36 (d, J = 14.9 Hz, 1 H), 2.78 (d, J = 14.9 Hz, 1 H), 2.38 (s, 3 H), 1.99-1.88 (m, 1 H), 1.56-1.39 (m, 3 H), 1.27-1.15 (m, 2 H), 1.06 (s, 3 H), 0.87 (s, 3 H), 0.68 (d, J = 6.5 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 142.7 (C), 139.1 (C), 129.4 (CH), 127.1 (CH), 52.3 (CH), 52.0 (CH_2), 44.0 (CH_2), 38.1 (CH_2), 34.8 (C), 28.6 (CH_3), 27.0 (CH_3), 21.4 (CH_3), 19.8 (CH_2), 17.3 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 295 (3) $[M]^+$, 280 (76) $[C_{15}H_{22}NO_2S]^+$, 212 (54), 155 (42) $[C_7H_7O_2S]^+$, 110 (94), 91 (100) $[C_7H_7]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{16}H_{25}NO_2SNa$) 318.150, found 318.1501 $[M+Na]^+$. Elemental analyses: calcd. (%) for ($C_{16}H_{25}NO_2S$): C 65.05, H 8.53, N 4.74, O 10.83, S 10.85; found C 64.87, H 8.84, N 4.58, S 10.85. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2964, 2929, 2854, 1600, 1463, 1387, 1331, 1148, 1094, 1040, 956, 863, 821, 807, 743, 655, 585, 554 cm^{-1}

14.6 Products of intermolecular hydroamination reactions of alkynes with primary amines

General procedure M for the intermolecular hydroamination of alkynes with primary amines

An oven dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred into a nitrogen-filled glovebox and charged with catalyst **IX** (58 mg, 0.10 mmol, 5 mol%) and toluene (0.5 mL). Afterwards, an alkyne (2.00 mmol), a primary amine (2.20 mmol) and toluene (0.5 mL) were added and the mixture was stirred at 60-140 °C for 24 hours. After cooling down to 25 °C a mixture of $NaCNBH_3$ (251 mg, 4.00 mmol) and anhydrous $ZnCl_2$ (273 mg, 2.00 mmol) in dry methanol (10 mL) was added and the reaction mixture was stirred at 25 °C for 16 h. Saturated aqueous Na_2CO_3 solution (50 mL) was added and after filtration through a small pad of celite and separation of the phases the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (4 × 20 mL). The combined organic phases were dried with $MgSO_4$ and after concentration under vacuum, the residue was purified by flash chromatography (SiO_2) to give the amine products.

N-(1-Methyl-2-phenylethyl)-4-methylaniline (44a) and *N*-(1-phenylpropyl)-4-methylaniline (44b)[9e]

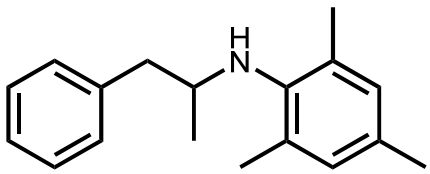


$C_{16}H_{19}N$
225.33 g/mol

General procedure M (60 °C) was used to synthesize **44a** and **44b** from 1-phenylpropyne and *p*-toluidine. After purification by flash chromatography (SiO_2, hexanes/EtOAc, 30:1), **44a** (390 mg, 1.73 mmol, 87 %) and **44b** (20 mg, 0.09 mmol, 4 %) were isolated as colorless oils. **44a**: R_f = 0.35 (SiO_2, hexanes/EtOAc, 30:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.38-7.32 (m, 2 H), 7.30-7.22 (m, 3 H), 7.06

(d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 6.62 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 3.84-3.73 (m, 1 H), 3.41 (br. s, 1 H), 3.00 (dd, *J* = 13.4, 4.8 Hz, 1 H), 2.74 (dd, *J* = 13.4, 7.4 Hz, 1 H), 2.31 (s, 3 H), 1.20 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): *δ* = 144.9 (C), 138.6 (C), 129.8 (CH), 129.5 (CH), 128.3 (CH), 126.4 (C), 126.2 (CH), 113.6 (CH), 49.7 (CH), 42.3 (CH_2), 20.4 (CH_3), 20.2 (CH_3) ppm. **44b**: R_f = 0.28 (SiO_2, hexanes/EtOAc, 30:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): *δ* = 7.36-7.21 (m, 5 H), 6.91 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 6.46 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 4.22 (t, *J* = 6.7 Hz, 1 H), 2.20 (s, 3 H), 1.90-1.78 (m, 2 H), 0.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): *δ* = 145.2 (C), 144.0 (C), 143.9 (C), 129.4 (CH), 128.3 (CH), 126.8 (CH), 126.5 (CH), 113.4 (CH), 60.0 (CH), 31.6 (CH_2), 20.3 (CH_3), 10.8 (CH_3) ppm.

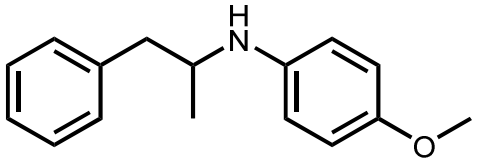
N-(1-Methyl-2-phenylethyl)-2,4,6-trimethylaniline (141a)[9e]



$C_{18}H_{23}N$
253.39 g/mol

General procedure M (80 °C) was used to synthesize **141a** from 1-phenylpropyne and 2,4,6-trimethylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, hexanes/EtOAc, 20:1), **141a** (497 mg, 1.96 mmol, 98 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.25 (SiO_2, hexanes/EtOAc, 20:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): *δ* = 7.40 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.35-7.26 (m, 3 H), 6.93 (s, 2 H), 3.59-3.50 (m, 1 H), 3.06 (dd, *J* = 13.0, 4.8 Hz, 1 H), 2.65 (dd, *J* = 13.0, 8.6 Hz, 1 H), 2.35 (s, 3 H), 2.32 (s, 6 H), 1.15 (d, *J* = 6.3 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): *δ* = 142.0 (C), 139.4 (C), 130.6 (C), 129.4 (CH), 129.4 (C), 129.3 (CH), 128.2 (CH), 126.0 (CH), 54.3 (CH), 44.3 (CH_2), 20.6 (CH_3), 20.5 (CH_3), 18.8 (CH_3) ppm.

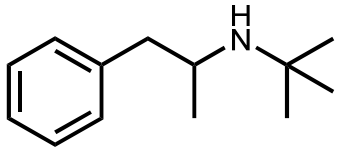
***N*-(1-methyl-2-phenylethyl)-4-methoxyaniline (142a)[9e]**



$C_{16}H_{19}NO$
241.33 g/mol

General procedure M (80 °C) was used to synthesize **142a** from 1-phenylpropyne and 4-methoxyaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 15:1), **142a** (362 mg, 1.50 mmol, 75 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.07 (SiO_2, PE/MTBE, 15:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.34-7.28 (m, 1 H), 7.25-7.21 (m, 1 H), 7.19 (d, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.81 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H), 6.62 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 3.76 (s, 3 H), 3.73-3.64 (m, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 13.4, 4.8 Hz, 1 H), 2.68 (dd, *J* = 13.4, 7.3 Hz, 1 H), 1.14 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 152.0 (C), 141.3 (C), 138.6 (C), 129.5 (CH), 128.3 (CH), 126.2 (CH), 115.0 (CH), 115.0 (CH), 55.7 (CH_3), 50.4 (CH), 42.3 (CH_2), 20.2 (CH_3) ppm.

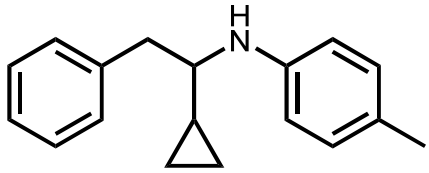
***N*-(1-Methyl-2-phenylethyl)-*tert*-butylamine (149a)[126]**



$C_{13}H_{21}N$
191.32 g/mol

General procedure M (140 °C) was used to synthesize **149a** from 1-phenylpropyne and *tert*-butylamine. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE 2:1), **149a** (198 mg, 1.03 mmol, 52 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.31 (SiO_2, PE/MTBE 2:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.32-7.26 (m, 3 H), 7.22-7.16 (m, 2 H), 3.01-2.94 (m, 1 H), 2.68 (dd, *J* = 13.2, 6.7 Hz, 1 H), 2.57 (dd, *J* = 13.2, 7.3 Hz, 1 H), 1.07 (d, *J* = 6.3 Hz, 3 H), 1.02 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 140.1 (C), 129.3 (CH), 128.3 (CH), 126.1 (CH), 51.0 (C), 49.2 (CH), 46.4 (CH_2), 29.8 (CH_3), 23.9 (CH_3) ppm.

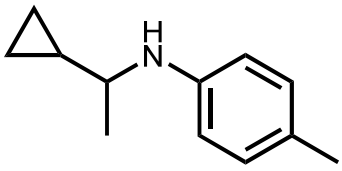
***N*-(1-Cyclopropyl-2-phenylethyl)-4-methylaniline (159a)[11m]**



$C_{18}H_{21}N$
251.37

General procedure M (60 °C) was used to synthesize **159a** from cyclopropylphenylacetylene and *p*-toluidine. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 20:1), **159a** (390 mg, 1.55 mmol, 78 %) was isolated as a yellow oil. R_f = 0.06 (SiO_2, PE/EtOAc, 20:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.41-7.34 (m, 2 H), 7.34-7.27 (m, 3 H), 7.09 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 6.63 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 3.65 (br. s, 1 H), 3.14-3.08 (m, 1 H), 3.06-3.01 (m, 2 H), 2.34 (s, 3 H), 0.91-0.82 (m, 1 H), 0.61-0.49 (m, 2 H), 0.40-0.34 (m, 1 H), 0.28-0.21 (m, 1 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 145.3 (C), 138.4 (C), 129.8 (CH), 129.7 (CH), 128.0 (CH), 126.2 (C), 126.0 (CH), 113.5 (CH), 58.2 (CH), 40.5 (CH_2), 20.3 (CH_3), 15.7 (CH), 3.7 (CH_2), 3.0 (CH_2) ppm.

***N*-(1-Cyclopropylethyl)-4-methylaniline (160b)[11m]**

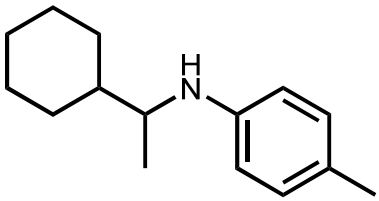


$C_{12}H_{17}N$
175.28 g/mol

General procedure M (60 °C) was used to synthesize **160b** from cyclopropylacetylene and *p*-toluidine. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 30:1), **160b** (290 mg, 1.65 mmol, 83 %) was isolated as a yellow oil. R_f = 0.15 (SiO_2, PE/MTBE, 30:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.00 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 6.56 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 3.53 (br. s, 1 H), 3.02-2.95 (m, 1 H), 2.27 (s, 3 H), 1.25 (d, 3 H), 1.00-0.89 (m, 1 H,), 0.56-0.46 (m, 2 H), 0.37-0.24 (m, 2 H)

ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 145.6 (C), 129.6 (CH), 126.2 (C), 113.6 (CH), 52.8 (CH), 20.3 (CH), 20.2 (CH_3), 17.9 (CH_3), 3.0 (CH_2), 2.5 (CH_2) ppm

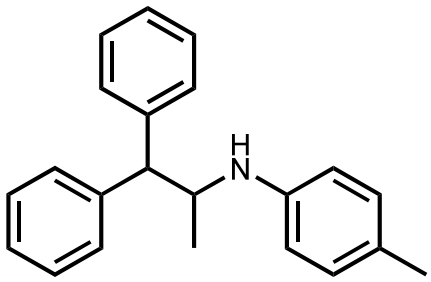
_N_-(1-Cyclohexylethyl)-4-methylaniline (161a)[11m]



$C_{15}H_{23}N$
217.36 g/mol

General procedure M (80 °C) was used to synthesize **161a** from cyclohexylacetylene and *p*-toluidine. After purification by flash chromatography (SiO_2, hexanes/MTBE, 30:1), **161a** (303 mg, 1.39 mmol, 70 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.16 (SiO_2, PE/MTBE, 30:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.97 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 6.50 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 3.37 (br. s, 1 H), 3.32-3.25 (m, 1 H), 2.23 (s, 3 H), 1.86-1.64 (m, 5 H), 1.49-1.40 (m, 1 H), 1.29-0.99 (m, 8 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 145.6 (C), 129.7 (CH), 125.7 (C), 113.2 (CH), 53.3 (CH), 42.9 (CH), 29.8 (CH_2), 28.3 (CH_2), 26.6 (CH_2), 26.5 (CH_2), 26.3 (CH_2), 20.3 (CH_3), 17.4 (CH_3) ppm.

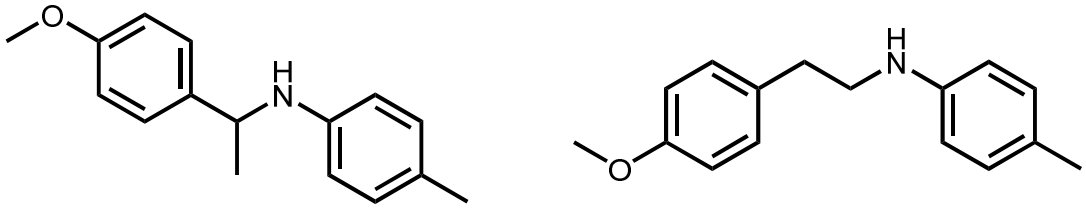
_N_-(2,2-Diphenyl-1-methylethyl)-4-methylaniline (162a)



$C_{22}H_{23}N$
301.43 g/mol

General procedure M (80 °C) was used to synthesize **162a** from 1,1-diphenylpropyne and *p*-toluidine. After purification by flash chromatography (SiO_2, hexanes/EtOAc, 20:1), **162a** (300 mg, 1.00 mmol, 50 %) was isolated as a yellow oil. R_f = 0.26 (SiO_2, hexanes/EtOAc, 20:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.32-7.24 (m, 8 H), 7.23-7.16 (m, 2 H), 6.98 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 6.51 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 4.24 (dq, J = 12.5, 6.2 Hz, 1 H), 4.01 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 3.38 (br. s, 1 H), 2.24 (s, 3 H), 1.15 (d, J = 6.2 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 145.0 (C), 142.8 (C), 141.9 (C), 129.8 (CH), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 126.5 (CH), 113.6 (CH), 57.4 (CH), 51.1 (CH), 20.4 (CH_3), 19.6 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 301 (1) $[M]^+$, 165 (5), 134 (100) $[C_9H_{12}N]^+$, 91 (10) $[C_7H_7]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{22}H_{23}N$) 301.1825, found 301.1826 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3402, 3024, 2887, 1739, 1614, 1516, 1493, 1451, 1377, 1308, 1261, 1229, 1183, 1141, 1030, 1003, 809, 762, 745, 701 cm^{-1}.

N-(1-(4-Methoxyphenyl)ethyl)-4-methylaniline (164a) and *N*-(2-(4-methoxyphenyl)ethyl)-4-methylaniline (164b)[9e]

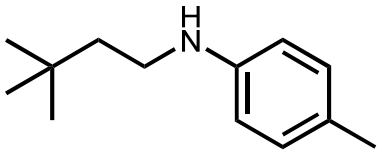


$C_{16}H_{19}NO$
241.33 g/mol

General procedure M (100 °C) was used to synthesize **164a** and **164b** from 4-methoxyphenylacetylene and *p*-toluidine. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE 2:1), **164a** (185 mg, 0.77 mmol, 38 %) and **164b** (94 mg, 0.38 mmol, 19 %) were isolated as colorless oils. **164a**: R_f = 0.16 (SiO_2, PE/MTBE, 2:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.28 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 6.91 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 6.85 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 6.46 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 4.42 (q, J = 6.7 Hz, 1 H), 3.79 (s, 3 H), 2.19 (s, 3 H), 1.49 (d, J = 6.7 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 158.4 (C), 144.7 (C), 137.2 (C), 129.6 (CH), 126.9 (CH), 126.6 (C), 113.9 (CH), 113.7 (CH), 55.2 (CH_3), 53.2 (CH), 24.9 (CH_3), 20.3 (CH_3) ppm. **164b**: R_f = 0.11 (SiO_2, PE/MTBE, 2:1). ^{1}H NMR (500 MHz,

$CDCl_3$): δ = 7.14 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 7.00 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 6.86 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 6.57 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 3.80 (s, 3 H), 3.35 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 2.86 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 2.25 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 158.2 (C), 145.5 (C), 131.3 (C), 129.8 (CH), 129.7 (CH), 126.9 (C), 114.0 (CH), 113.4 (CH), 55.3 (CH_3), 45.8 (CH_2), 34.5 (CH_2), 20.4 (CH_3) ppm.

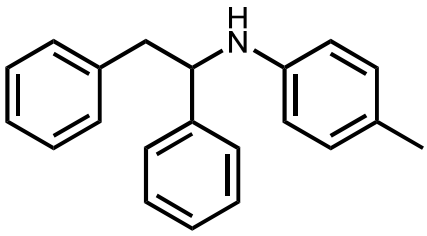
_N_-(3,3-Dimethylbutyl)-4-methylaniline (165a)[11m]



$C_{13}H_{21}N$
191.32 g/mol

General procedure M (80 °C) was used to synthesize **165a** from *tert*-butylacetylene and *p*-toluidine. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 30:1), **165a** (322 mg, 1.68 mmol, 84 %) was isolated as a yellow oil. R_f = 0.16 (SiO_2, PE/MTBE, 30:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.02 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 6.57 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 3.36 (br. s, 1 H), 3.16-3.10 (m, 2 H), 2.28 (s, 3 H), 1.58-1.52 (m, 2 H), 1.01 (s, 9 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.3 (C), 129.7 (CH), 126.3 (C), 113.0 (CH), 43.6 (CH_2), 40.7 (CH_2), 29.9 (C), 29.6 (CH_3), 20.3 (CH_3) ppm.

_N_-(1,2-Diphenylethyl)-4-methylaniline (166)[9e]

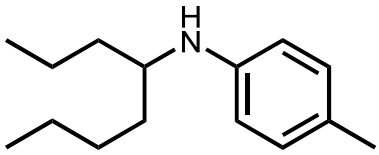


$C_{21}H_{21}N$
287.41 g/mol

General procedure M (80 °C) was used to synthesize **166** from 1,2-diphenylacetylene and *p*-toluidine. After purification by flash chromatography

(SiO_2, hexanes/MTBE, 20:1), **166** (448 mg, 1.56 mmol, 78 %) was isolated as an orange solid. R_f = 0.31 (SiO_2, hexanes/MTBE, 20:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.38-7.21 (m, 8 H), 7.18-7.13 (m, 2 H), 6.93-6.86 (m, 2 H), 6.45-6.39 (m, 2 H), 4.63-4.56 (m, 1 H), 4.05 (br. s, 1 H), 3.20-3.12 (m, 1 H), 3.08-2.99 (m, 1 H), 2.19 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 145.0 (C), 143.6 (C), 137.8 (C), 129.5 (CH), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 127.0 (CH), 126.6 (C), 126.6 (CH), 126.4 (CH), 113.7 (CH), 59.4 (CH), 45.2 (CH_2), 20.3 (CH_3) ppm.

N-(1-Propylpentyl)-4-methylaniline (167)[9e]



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

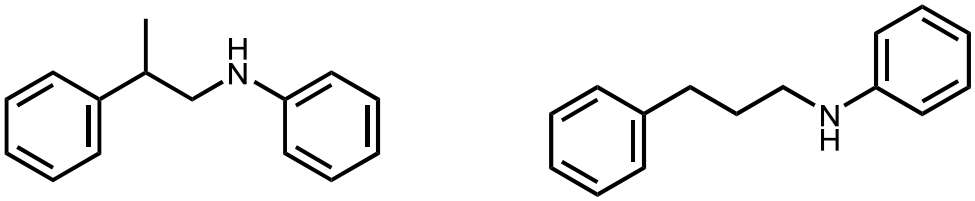
General procedure M (120 °C) was used to synthesize **167** from 4-octyne and *p*-toluidine. After purification by flash chromatography (SiO_2, hexanes/MTBE, 30:1), **167** (322 mg, 1.47 mmol, 73 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.33 (SiO_2, hexanes/MTBE, 30:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.03 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 6.56 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 3.40-3.33 (m, 1 H), 3.34 (br. s, 1 H), 2.29 (s, 3 H), 1.63-1.33 (m, 10 H), 0.98 (t, J = 7.2 Hz, 3 H), 0.96 (t, J = 7.1 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 145.9 (C), 129.7 (CH), 125.5 (C), 112.9 (CH), 52.8 (CH), 37.2 (CH_2), 34.6 (CH_2), 28.1 (CH_2), 22.8 (CH_2), 20.3 (CH_3), 19.1 (CH_2), 14.2 (CH_3), 14.1 (CH_3) ppm.

14.7 Products of intermolecular hydroaminoalkylation reactions of alkenes with *N*-methylanilines

General procedure N for the hydroaminoalkylation of alkenes with *N*-methylanilines

An oven dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred into a nitrogen-filled glovebox and charged with catalyst **VI** (77 mg, 0.10 mmol, 10 mol%) and toluene (1.0 mL). Afterwards, an alkene (1.50 mmol), a *N*-methylaniline (1.00 mmol) and toluene (1.0 mL) were added and the mixture was stirred at 140 °C for 48 hours. After the reaction mixture had been cooled to room temperature, the crude product was purified by flash chromatography (SiO_2).

N-(2-Phenylpropyl)aniline (16a) and *N*-(3-phenylpropyl)aniline (16b)[11g]

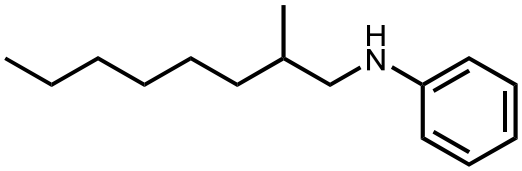


$C_{15}H_{17}N$
211.31 g/mol

General procedure N was used to synthesize **16a** and **16b** from styrene and *N*-methylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1), **16a** (0.17 g, 0.80 mmol, 80 %) and **16b** (0.02 g, 0.09 mmol, 9 %) were isolated as colorless oils. **16a**: R_f = 0.27 (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.39-7.32 (m, 2 H), 7.29-7.22 (m, 3 H), 7.21-7.15 (m, 2 H), 6.74-6.68 (m, 1 H), 6.63-6.57 (m, 2 H), 3.60 (br. s, 1 H), 3.36 (dd, J = 12.4, 6.2 Hz, 1 H), 3.26 (dd, J = 12.4, 8.3 Hz, 1 H), 3.13-3.04 (m, 1 H), 1.36 (d, J = 7.0 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.1 (C), 144.5 (C), 129.2 (CH), 128.6 (CH), 127.2 (CH), 126.6 (CH), 117.3 (CH), 112.9 (CH), 50.9 (CH_2), 39.2 (CH), 19.7 (CH_3) ppm. **16b**: R_f = 0.20 (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.36-7.27 (m, 2 H), 7.25-7.12 (m, 5 H), 6.69 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.59 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 3.16 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 2.74 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 1.96 (p, J = 7.3 Hz, 2 H) ppm.

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.3 (C), 141.7 (C), 129.2 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 126.0 (CH), 117.3 (CH), 112.8 (CH), 43.5 (CH_2), 33.4 (CH_2), 31.1 (CH_2) ppm.

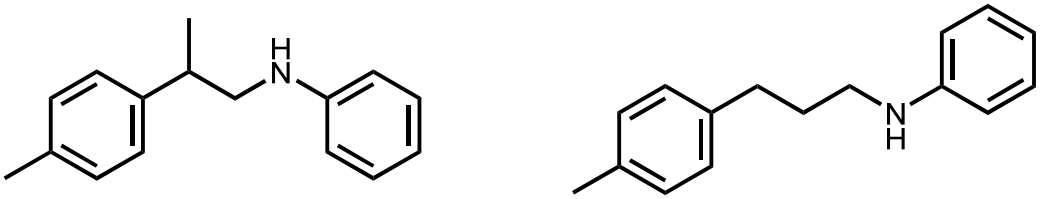
_N_-(2-Methyloctyl)aniline (15)[11g]



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

General procedure N was used to synthesize **15** from 1-octene and *N*-methylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1), **15** (0.21 g, 0.96 mmol, 96 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.39 (SiO_2, PE/EtOAc, 40:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.20-7.17 (m, 2 H), 6.69 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.62 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 3.71 (br. s, 1 H), 3.06 (dd, *J* = 12.2, 5.9 Hz, 1 H), 2.89 (dd, *J* = 12.2, 7.3 Hz, 1 H), 1.80-1.70 (m, 1 H), 1.48-1.26 (m, 10 H), 1.24-1.14 (m, 1 H), 0.98 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.91 (t, *J* = 6.8 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.6 (C), 129.2 (CH), 116.9 (CH), 112.6 (CH), 50.3 (CH_2), 34.8 (CH_2), 32.9 (CH), 31.9 (CH_2), 29.6 (CH_2), 26.9 (CH_2), 22.7 (CH_2), 18.1 (CH_3), 14.1 (CH_3) ppm.

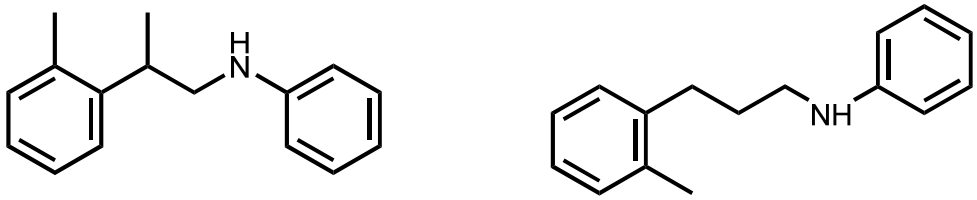
_N_-(2-(4-Methylphenyl)propyl)aniline (91a) and _N_-(3-(4-methylphenyl)propyl)-aniline (91b)[11d]



$C_{16}H_{18}N$
225.34 g/mol

General procedure N was used to synthesize **91a** and **91b** from 4-methylstyrene and *N*-methylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 40:1), **91a** (0.14 mg, 0.62 mmol, 62 %) and **91b** (0.02 g, 0.09 mmol, 9 %) were isolated as colorless oils. **91a**: R_f = 0.22 (SiO_2, PE/EtOAc, 40:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.36-7.23 (m, 6 H), 6.84 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.73 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 3.73 (br. s, 1 H), 3.48 (dd, *J* = 12.2, 6.1 Hz, 1 H), 3.37 (dd, *J* = 12.2, 8.4 Hz, 1 H), 3.23-3.13 (m, 1 H), 2.50 (s, 3 H), 1.48 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.1 (C), 141.4 (C), 136.1 (C), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 127.1 (CH), 117.2 (CH), 112.9 (CH), 50.9 (CH_2), 38.8 (CH), 21.0 (CH_3), 19.8 (CH_3) ppm. **91b**: R_f = 0.16 (SiO_2, PE/EtOAc, 40:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.35-7.24 (m, 6 H), 6.85 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.74 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 3.30 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 2.86 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 2.49 (s, 3 H), 2.13-2.05 (m, 2 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.4 (C), 138.5 (C), 135.4 (C), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.3 (CH), 117.2 (CH), 112.7 (CH), 43.4 (CH_2), 32.9 (CH_2), 31.2 (CH_2), 21.0 (CH_3) ppm.

_N_-(2-(2-Methylphenyl)propyl)aniline (92a) and _N_-(3-(2-methylphenyl)propyl)aniline (92b)[11m]

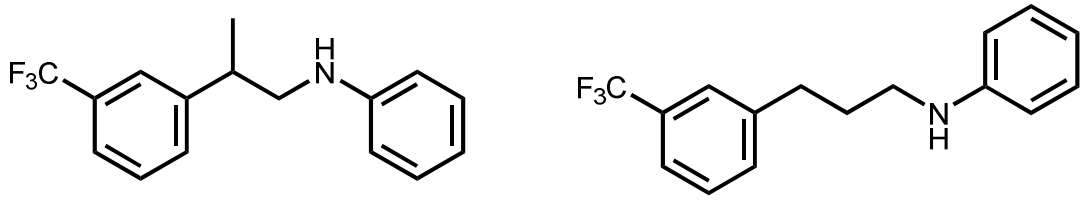


$C_{16}H_{18}N$
225.34 g/mol

General procedure N was used to synthesize **92a** and **92b** from 2-methylstyrene and *N*-methylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1), **92a** (0.06 g, 0.27 mmol, 27 %) and **92b** (0.01 g, 0.04 mmol, 4 %) were isolated as colorless oils. **92a**: R_f = 0.28 (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.29-7.13 (m, 6 H), 6.76-6.70 (m, 1 H), 6.65-6.59 (m, 2 H), 3.62 (br. s, 1 H), 3.44-3.29 (m, 3 H), 2.34 (s, 3 H), 1.33 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.2 (C), 142.6 (C), 136.1 (C), 130.5 (CH), 129.2 (CH), 126.5 (CH), 126.2 (CH), 125.3 (CH), 117.3 (CH), 112.9 (CH),

50.1 (CH_2), 34.1 (CH), 19.6 (CH_3), 19.5 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 225 (20) $[M]^+$, 106 (100) $[C_7H_8N]^+$, 77 (32) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{16}H_{20}N$) 226.1596, found 226.1606 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3403, 3051, 3019, 2928, 2862, 1601, 1505, 1429, 1320, 1257, 1178, 1029, 991, 865, 744, 691, 580, 552 cm^{-1}. **92b**: R_f = 0.24 (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 7.20-7.10 (m, 6 H), 6.73-6.68 (m, 1 H), 6.63-6.58 (m, 2 H), 3.19 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 2.75-2.69 (m, 2 H), 2.31 (s, 3 H), 1.96-1.88 (m, 2 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.2 (C), 139.8 (C), 135.9 (C), 130.3 (CH), 129.2 (CH), 128.8 (CH), 126.1 (CH), 126.0 (CH), 117.3 (CH), 112.8 (CH), 43.8 (CH_2), 30.7 (CH_2), 29.8 (CH_2), 19.3 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 225 (10) $[M]^+$, 106 (100) $[C_7H_8N]^+$, 77 (35) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{16}H_{20}N$) 226.1596, found 226.1597 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3415, 3050, 3020, 2963, 2926, 2868, 1601, 1504, 1458, 1430, 1378, 1319, 1256, 1179, 1070, 1014, 991, 866, 746, 727, 691, 580, 552 cm^{-1}.

N-(2-(3-Trifluoromethylphenyl)propyl)aniline (94a) and *N*-(3-(3-trifluoromethylphenyl)propyl)aniline (94b)[11j]

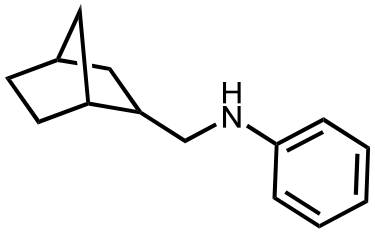


$C_{16}H_{16}F_3N$
279.31 g/mol

General procedure N was used to synthesize **94a** and **94b** from 3-trifluoromethylstyrene and *N*-methylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/CH_2Cl_2, 2:1), **94a** (0.13 g, 0.47 mmol, 47 %) and **94b** (0.07 mg, 0.25 mmol, 25 %) were isolated as colorless oils. **94a**: R_f = 0.21 (SiO_2, PE/CH_2Cl_2, 2:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.40-7.33 (m, 2 H), 7.32-7.23 (m, 2 H), 7.08-6.99 (m, 2 H), 6.63-6.54 (m, 1 H), 6.48-6.39 (m, 2 H), 3.38 (br. s, 1 H), 3.21 (dd, *J* = 12.8, 6.4 Hz, 1 H), 3.11 (dd, *J* = 12.7, 8.0 Hz, 1 H), 3.02-2.94 (m, 1 H), 1.20 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.7 (C), 145.6 (C), 130.9 (q, $J_{C,F}$ = 32 Hz, C), 130.7 (CH), 129.3 (CH), 129.0

(CH), 124.2 (q, $J_{C,F}$ = 272 Hz, C), 123.9 (q, $J_{C,F}$ = 4 Hz, CH), 123.5 (q, $J_{C,F}$ = 4 Hz, CH), 117.5 (CH), 112.9 (CH), 50.7 (CH_2), 39.1 (CH), 19.3 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 279 (5) $[M]^+$, 173 (3) $[C_9H_8F_3]^+$, 133 (4) $[C_9H_{11}N]^+$, 106 (100) $[C_7H_8N]^+$, 77 (21) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{16}H_{17}F_3N$) 280.1313, found 280.1320 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3416, 3054, 3020, 2968, 2932, 1602, 1505, 1449, 1324, 1256, 1162, 1117, 1072, 899, 802, 749, 703, 692, 658 cm^{-1}. **94b**: R_f = 0.15 (SiO_2, PE/ CH_2Cl_2, 2:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.52-7.47 (m, 2 H), 7.45-7.38 (m, 2 H), 7.23-7.18 (m, 2 H), 6.77-6.71 (m, 1 H), 6.65-6.60 (m, 2 H), 3.18 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 2.85-2.78 (m, 2 H), 2.04-1.94 (m, 2 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.1 (C), 142.5 (C), 131.8 (CH), 130.7 (q, $J_{C,F}$ = 32 Hz, C), 129.3 (CH), 128.8 (CH), 125.0 (q, $J_{C,F}$ = 3.9 Hz, CH), 124.3 (q, $J_{C,F}$ = 272 Hz, C), 122.9 (q, $J_{C,F}$ = 3.9 Hz, CH), 117.4 (CH), 112.8 (CH), 43.3 (CH_2), 33.1 (CH_2), 30.9 (CH_2) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.1 (C), 142.5 (C), 131.8 (CH), 130.7 (q, $J_{C,F}$ = 32 Hz, C), 129.3 (CH), 128.8 (CH), 125.0 (q, $J_{C,F}$ = 4 Hz, CH), 124.3 (q, $J_{C,F}$ = 272 Hz, C), 122.9 (q, $J_{C,F}$ = 4 Hz, CH), 117.4 (CH), 112.8 (CH), 43.3 (CH_2), 33.1 (CH_2), 30.9 (CH_2) ppm.

N-(Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ylmethyl)aniline (97)[11d]

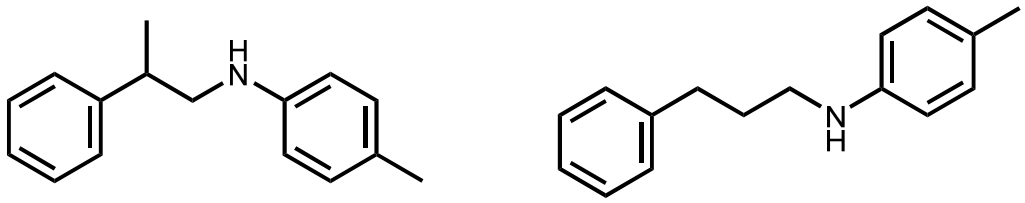


$C_{14}H_{19}N$
201.31 g/mol

General procedure N was used to synthesize **97** from norbonene and *N*-methylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 40:1), **97** (0.16 g, 0.79 mmol, 79 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.27 (SiO_2, PE/EtOAc, 40:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.22-7.15 (m, 2 H), 6.73-6.67 (m, 1 H), 6.66-6.60 (m, 2 H), 2.94 (dd, *J* = 11.7, 8.5 Hz, 1 H), 2.82 (dd, *J* = 11.8, 6.8 Hz, 1 H), 2.29-2.23 (m, 1 H), 2.17-2.13 (m, 1 H), 1.77-1.69 (m, 1 H), 1.60-1.45 (m, 3 H), 1.39-1.32 (m, 1 H), 1.24-1.08 (m, 4 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz,

DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.5 (C), 129.2 (CH), 117.1 (CH), 112.7 (CH), 49.4 (CH_2), 42.0 (CH), 39.3 (CH), 36.3 (CH), 35.9 (CH_2), 35.3 (CH_2), 29.9 (CH_2), 28.8 (CH_2) ppm.

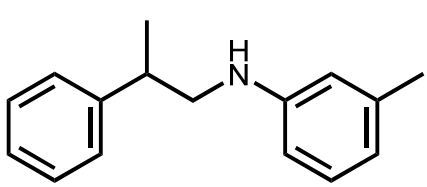
_N_-(2-Phenylpropyl)-4-methylaniline (107a)[12l] and _N_-(3-phenylpropyl)-4-methylaniline (107b)[11j]

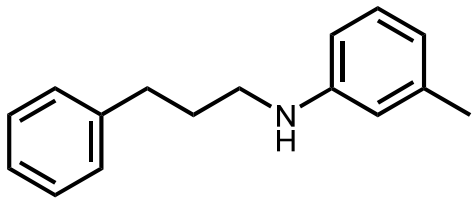


$C_{16}H_{19}N$
225.34 g/mol

General procedure N was used to synthesize **107a** and **107b** from styrene and 4,*N*-dimethylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1), **107a** (0.15 g, 0.67 mmol, 67 %) and **107b** (0.02 g, 0.09 mmol, 9 %) were isolated as colorless oils. **107a**: R_f = 0.21 (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.40-7.30 (m, 2 H), 7.30-7.22 (m, 3 H), 7.00 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 6.53 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 3.51 (br. s, 1 H), 3.35 (dd, *J* = 12.4, 6.2 Hz, 1 H), 3.24 (dd, *J* = 12.3, 8.3 Hz, 1 H), 3.14-3.02 (m, 1 H), 2.26 (s, 3 H), 1.35 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 145.8 (C), 144.6 (C), 129.7 (CH), 128.6 (CH), 127.3 (CH), 126.6 (CH), 126.6 (C) 113.2 (CH), 51.3 (CH_2), 39.2 (CH), 20.4 (CH), 19.7 (CH_3) ppm. **107b**: R_f = 0.16 (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.33-7.28 (m, 2 H), 7.24-7.19 (m, 3 H), 6.99 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 6.52 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 3.14 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 2.74 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 2.25 (s, 3 H), 1.99-1.92 (m, 2 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.1 (C), 141.7 (C), 129.7 (CH), 128.4 (CH), 126.4 (C), 125.9 (CH), 113.0 (CH), 43.8 (CH_2), 33.4 (CH_2), 31.1 (CH_2), 20.4 (CH_3) ppm.

***N*-(2-Phenylpropyl)-3-methylaniline (108a)[12l] and *N*-(3-phenylpropyl)-3-methylaniline (108b)[11j]**

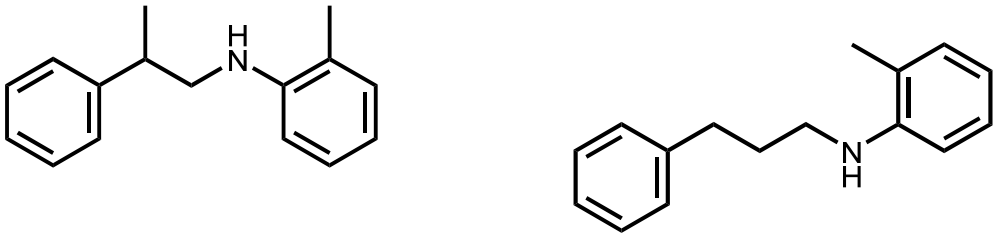




$C_{16}H_{19}N$
225.34 g/mol

General procedure N was used to synthesize **108a** and **108b** from styrene and 3,*N*-dimethylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1), **108a** (0.14 g, 0.62 mmol, 62 %) and **108b** (0.02 mg, 0.09 mmol, 9 %) were isolated as colorless oils. **108a**: R_f = 0.22 (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.38-7.32 (m, 2 H), 7.29-7.22 (m, 3 H), 7.10-7.04 (m, 1 H), 6.54 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.43-6.39 (m, 2 H), 3.54 (br. s, 1 H), 3.35 (dd, *J* = 12.3, 6.2 Hz, 1 H), 3.25 (dd, *J* = 12.3, 8.2 Hz, 1 H), 3.12-3.03 (m, 1 H), 2.28 (s, 3 H), 1.36 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.1 (C), 144.6 (C), 139.0 (C), 129.1 (CH), 128.6 (CH), 127.2 (CH), 126.6 (CH), 118.2 (CH), 113.7 (CH), 110.1 (CH), 50.9 (CH_2), 39.2 (CH), 21.6 (CH_3), 19.8 (CH_3) ppm. **108b**: R_f = 0.16 (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.37-7.30 (m, 2 H), 7.28-7.19 (m, 3 H), 7.10-7.03 (m, 1 H), 6.53 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 6.43-6.38 (m, 3 H), 3.16 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 2.75 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 2.28 (s, 3 H), 2.01-1.91 (m, 2 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.4 (C), 141.7 (C), 139.0 (C), 129.1 (CH), 128.4 (CH), 125.9 (CH), 118.2 (CH), 113.5 (CH), 109.9 (CH), 43.4 (CH_2), 33.4 (CH_2), 31.1 (CH_2), 21.6 (CH_3) ppm.

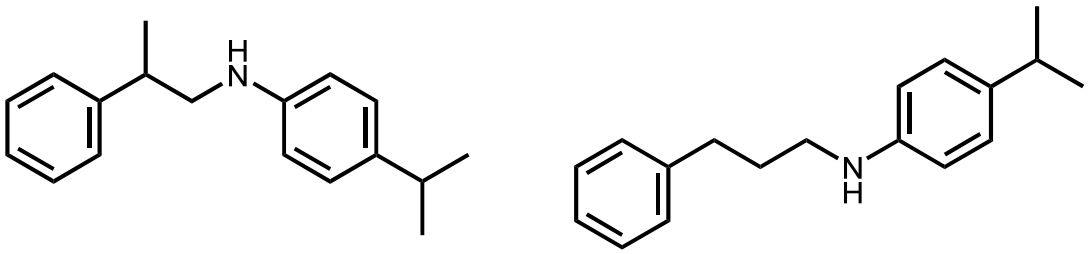
***N*-(2-Phenylpropyl)-2-methylaniline (109a) and *N*-(3-phenylpropyl)-2-methylaniline (109b)[11g]**



$C_{16}H_{19}N$
225.34 g/mol

General procedure N was used to synthesize **109a** and **109b** from styrene and 2,*N*-dimethylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 15:1), a mixture of **109a** and **109b** (0.02 g, 0.09 mmol, 9 %, **a**/**b** = 73:13) was isolated as a colorless oil. **109a**: R_f = 0.44 (SiO_2, PE/MTBE, 15:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.38-7.33 (m, 2 H), 7.28-7.23 (m, 3 H), 7.17-7.12 (m, 1 H), 7.02 (d, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 6.69-6.63 (m, 2 H), 3.44 (br. s, 1 H), 3.43 (dd, *J* = 12.1, 6.0 Hz, 1 H), 3.24 (dd, *J* = 12.1, 8.5 Hz, 1 H), 3.17-3.09 (m, 1 H), 1.94 (s, 3 H), 1.39 (d, *J* = 6.9 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.0 (C), 144.5 (C), 130.0 (CH), 128.7 (CH), 127.2 (CH), 127.1 (CH), 126.7 (CH), 122.0 (C), 116.8 (CH), 109.9 (CH), 50.9 (CH_2), 39.0 (CH), 19.5 (CH_3), 17.2 (CH_3) ppm. **109b**: R_f = 0.36 (SiO_2, PE/MTBE, 15:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.32-7.28 (m, 2 H), 7.23-7.18 (m, 3 H), 7.12-7.09 (m, 1 H), 7.06-7.03 (m, 1 H), 6.67-6.65 (m, 1 H), 6.60-6.56 (m, 1 H), 3.20 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 2.77 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 2.09 (s, 3 H), 2.06-1.98 (m, 2 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 144.5 (C), 141.7 (C), 130.0 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 127.1 (CH), 126.0 (CH), 121.8 (C), 116.7 (CH), 109.6 (CH), 43.4 (CH_2), 33.5 (CH_2), 31.0 (CH_2), 17.4 (CH_3) ppm.

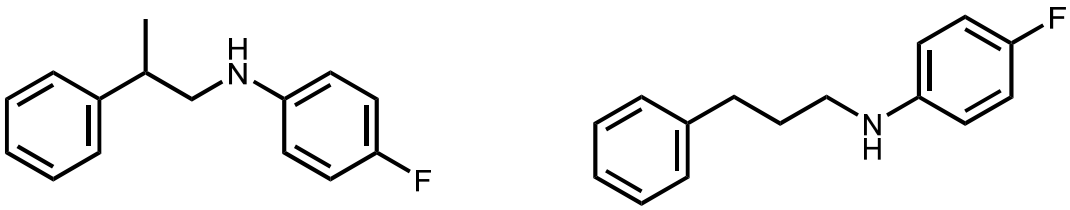
***N*-(2-Phenylpropyl)-4-*iso*-propylaniline (110a) and *N*-(3-phenylpropyl)-4-*iso*-propylaniline (110b)**



$C_{18}H_{23}N$
253.39 g/mol

General procedure N was used to synthesize **110a** and **110b** from styrene and 4-*iso*-propyl-*N*-methylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1), **110a** (0.14 g, 0.55 mmol, 55 %) and **110b** (0.02 g, 0.08 mmol, 8 %) were isolated as colorless oils. **110a**: R_f = 0.22 (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.35 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 7.28-7.22 (m, 3 H), 7.05 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 6.55 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 3.34 (dd, J = 12.2, 6.2 Hz, 1 H), 3.24 (dd, J = 12.2, 8.2 Hz, 1 H), 3.07 (sext, J = 7.1 Hz, 1 H), 2.82 (hept, J = 6.9 Hz, 1 H), 1.35 (d, J = 7.0 Hz, 3 H), 1.22 (d, J = 6.9 Hz, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.1 (C), 144.6 (C), 137.9 (C), 128.6 (CH), 127.2 (CH), 127.1 (CH), 126.6 (CH), 113.0 (CH), 51.2 (CH_2), 39.2 (CH), 33.1 (CH), 24.2 (CH_3), 19.8 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 253 $[M]^+$, 148 $[C_{10}H_{14}N]^+$, 91 $[C_7H_7]^+$, 77 $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{18}H_{24}N$) 254.1909, found 254.1901 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3408, 3060, 3026, 2957, 2926, 2868, 1615, 1518, 1493, 1453, 1410, 1380, 1316, 1289, 1254, 1185, 1051, 1016, 818, 762, 699 cm^{-1}. **110b**: R_f = 0.16 (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.32-7.28 (m, 2 H), 7.23-7.18 (m, 3 H), 7.05 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 6.56 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 3.14 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 2.86-2.77 (m, 1 H), 2.74 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 2.00-1.91 (m, 2 H), 1.22 (d, J = 6.9 Hz, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.3 (C), 141.7 (C), 137.8 (C), 128.4 (CH), 127.1 (CH), 125.9 (CH), 112.9 (CH), 43.8 (CH_2), 33.4 (CH_2), 33.1 (CH), 31.1 (CH_2), 24.2 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 253 $[M]^+$, 238 $[C_{17}H_{20}N]^+$, 148 $[C_{10}H_{14}N]^+$, 132, 91 $[C_7H_7]^+$, 77 $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{18}H_{24}N$) 254.1909, found 254.1921 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3408, 3061, 3025, 2956, 2927, 2865, 1615, 1518, 1496, 1453, 1316, 1288, 1255, 1185, 1051, 818, 746, 698 cm^{-1}.

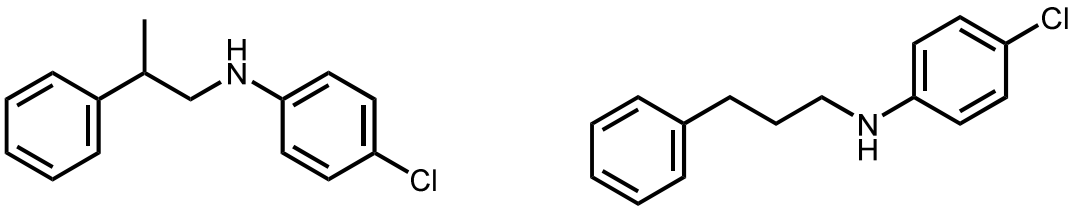
***N*-(2-Phenylpropyl)-4-fluoroaniline (111a)[12l] and *N*-(3-phenylpropyl)-4-fluoroaniline (111b)[11j]**



$C_{15}H_{16}FN$
229.30 g/mol

General procedure N was used to synthesize **111a** and **111b** from styrene and *N*-methyl-4-fluoroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 20:1 with 1 % Et_3N), **111a** (0.13 g, 0.57 mmol, 57 %) and **111b** (0.02 g, 0.09 mmol, 9 %) were isolated as colorless oils. **111a**: R_f = 0.23 (SiO_2, PE/MTBE, 20:1 with 1 % Et_3N). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.37-7.29 (m, 2 H), 7.28-7.21 (m, 3 H), 6.91-6.84 (m, 2 H), 6.53-6.46 (m, 2 H), 3.45 (br. s, 1 H), 3.31 (dd, J = 12.2, 6.0 Hz, 1 H), 3.20 (dd, J = 12.2, 8.4 Hz, 1 H), 3.10-3.00 (m, 1 H), 1.34 (d, J = 7.0 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 155.7 (d, $J_{C,F}$ = 235 Hz, C), 144.4 (C), 144.4 (C), 128.7 (CH), 127.2 (CH), 126.7 (CH), 115.6 (d, $J_{C,F}$ = 22 Hz, CH), 113.8 (d, $J_{C,F}$ = 7 Hz, CH), 51.6 (CH_2), 39.2 (CH), 19.8 (CH_3) ppm. **111b**: R_f = 0.15 (SiO_2, PE/MTBE, 20:1 with 1 % Et_3N). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.32-7.28 (m, 2 H), 7.23-7.18 (m, 3 H), 6.90-6.84 (m, 2 H), 6.52-6.48 (m, 2 H), 3.48 (br. s, 1 H), 3.11 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 2.74 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 1.99-1.90 (m, 2 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 155.7 (d, $J_{C,F}$ = 235 Hz, C), 144.7 (C), 141.6 (C), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 126.0 (CH), 115.6 (d, $J_{C,F}$ = 22 Hz, CH), 113.5 (d, $J_{C,F}$ = 7 Hz, CH), 44.1 (CH_2), 33.4 (CH_2), 31.0 (CH_2) ppm.

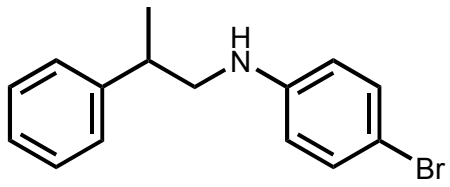
***N*-(2-Phenylpropyl)-4-chloroaniline (112a) and *N*-(3-phenylpropyl)-4-chloroaniline (112b)[11g]**

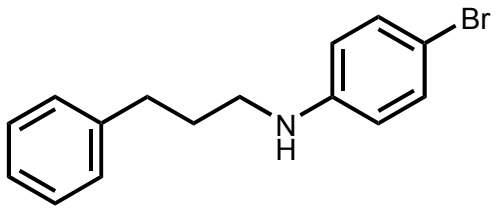


$C_{15}H_{16}ClN$
245.75 g/mol

General procedure N was used to synthesize **112a** and **112b** from styrene and *N*-methyl-4-chloroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **112a** (0.14 g, 0.57 mmol, 57 %) and **112b** (0.02 mg, 0.08 mmol, 8 %) were isolated as slightly yellow oils. **112a**: R_f = 0.25 (SiO_2, PE/MTBE, 15:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.40-7.35 (m, 2 H), 7.31-7.28 (m, 1 H), 7.27-7.23 (m, 2 H), 7.16-7.10 (m, 2 H), 6.57-6.51 (m, 2 H), 3.35 (dd, *J* = 12.4, 6.1 Hz, 1 H), 3.24 (dd, *J* = 12.4, 8.4 Hz, 1 H), 3.13-3.04 (m, 1 H), 1.37 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.4 (C), 144.2 (C), 129.0 (CH), 128.7 (CH), 127.2 (CH), 126.7 (CH), 122.1 (C), 114.2 (CH), 51.1 (CH_2), 39.1 (CH), 19.7 (CH_3) ppm. **112b**: R_f = 0.14 (SiO_2, PE/MTBE, 15:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.33-7.28 (m, 2 H), 7.24-7.18 (m, 3 H), 7.13-7.08 (m, 2 H), 6.52-6.46 (m, 2 H), 3.12 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 2.73 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 1.99-1.91 (m, 2 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.7 (C), 141.4 (C), 129.0 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 126.0 (CH), 121.8 (C), 113.8 (CH), 43.5 (CH_2), 33.3 (CH_2), 30.8 (CH_2) ppm.

***N*-(2-Phenylpropyl)-4-bromoaniline (113a)[11m] and *N*-(3-phenylpropyl)-4-bromoaniline (116F2)**

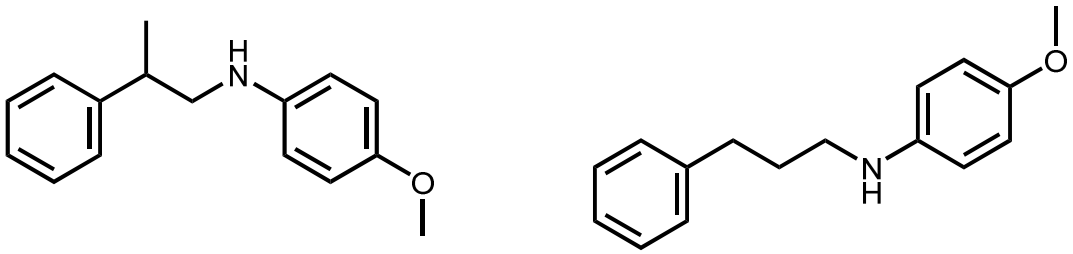




$C_{15}H_{16}BrN$
290.20 g/mol

General procedure N was used to synthesize **113a** and **113b** from styrene and *N*-methyl-4-bromoaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **113a** (0.15 g, 0.52 mmol, 52 %) and **113b** (0.02 g, 0.07 mmol, 7 %) were isolated as slightly yellow oils. **113a**: R_f = 0.23 (SiO_2, PE/MTBE, 15:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.39-7.33 (m, 2 H), 7.30-7.22 (m, 5 H), 6.49-6.43 (m, 2 H), 3.64 (br. s, 1 H), 3.33 (dd, J = 12.4, 6.1 Hz, 1 H), 3.22 (dd, J = 12.4, 8.4 Hz, 1 H), 3.10-3.02 (m, 1 H), 1.36 (d, J = 7.0 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.0 (C), 144.2 (C), 131.9 (CH), 128.7 (CH), 127.2 (CH), 126.7 (CH), 114.5 (CH), 108.8 (C), 50.9 (CH_2), 39.1 (CH), 19.7 (CH_3) ppm. **113b**: R_f = 0.14 (SiO_2, PE/MTBE, 15:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.32-7.27 (m, 2 H), 7.25-7.17 (m, 5 H), 6.46-6.41 (m, 2 H), 3.64 (br. s, 1 H), 3.11 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 2.73 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 1.98-1.90 (m, 2 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.2 (C), 141.4 (C), 131.9 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 126.0 (CH), 114.3 (CH), 108.7 (C), 43.4 (CH_2), 33.3 (CH_2), 30.8 (CH_2) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 291 (30) $[M(^{81}Br)]^+$, 289 (30) $[M(^{79}Br)]^+$, 186 (78) $[C_7H_7{}^{81}BrN]^+$, 184 (100) $[C_7H_7{}^{79}BrN]^+$, 105 (19) $[C_8H_9]^+$, 91 (40) $[C_7H_7]^+$, 77 (15) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{15}H_{17}BrN$) 290.0544, found 290.0545 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3414, 3025, 3934, 2856, 1594, 1494, 1398, 1317, 1292, 1253, 1177, 1121, 1071, 999, 810, 746, 698, 582, 552 cm^{-1}.

***N*-(2-Phenylpropyl)-4-methoxyaniline (114a) and *N*-(3-phenylpropyl)-4-methoxyaniline (114b)[11g]**



$C_{16}H_{19}NO$
241.33 g/mol

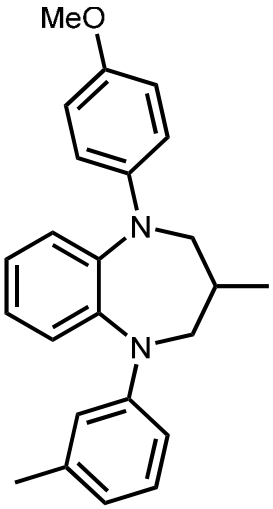
General procedure N was used to synthesize **114a** and **114b** from styrene and *N*-methyl-4-methoxyaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 15:1), **114a** (0.15 g, 0.62 mmol, 62 %) and **114b** (0.02 g, 0.08 mmol, 8 %) were isolated as slightly yellow oils. **114a**: R_f = 0.19 (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.36-7.29 (m, 2 H), 7.26-7.21 (m, 3 H), 6.79-6.75 (m, 2 H), 6.58-6.54 (m, 2 H), 3.74 (s, 3 H), 3.31 (dd, *J* = 12.2, 6.1 Hz, 1 H), 3.20 (dd, *J* = 12.2, 8.3 Hz, 1 H), 3.09-3.01 (m, 1 H), 1.33 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 152.2 (C), 144.6 (C), 142.1 (C), 128.7 (CH), 127.3 (CH), 126.6 (CH), 114.9 (CH), 114.5 (CH), 55.8 (CH_3), 52.1 (CH_2), 39.2 (CH), 19.8 (CH_3) ppm. **114b**: R_f = 0.11 (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.34-7.27 (m, 2 H), 7.23-7.18 (m, 3 H), 6.79-6.75 (m, 2 H), 6.58-6.54 (m, 2 H), 3.75 (s, 3 H), 3.11 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 2.73 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 1.98-1.90 (m, 2 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 152.1 (C), 142.5 (C), 141.7 (C), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 125.9 (CH), 114.9 (CH), 114.2 (CH), 55.8 (CH_3), 44.5 (CH_2), 33.4 (CH_2), 31.2 (CH_2) ppm.

14.8 Products of intermolecular hydroaminoalkylation reactions of allylamines with *N*-methylanilines and subsequent Buchwald-Hartwig amination

General procedure O for the one-pot synthesis of 1,5-benzodiazepines

An oven dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred into a nitrogen-filled glovebox and charged with catalyst **V** (109 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) and toluene (0.5 mL). Afterwards, the *N*-methylaniline (2.00 mmol), the tertiary *N*-allyl-2-bromoaniline (2.20 mmol) and toluene (0.5 mL) were added. After the mixture had been heated to 140 °C for 24 h, the Schlenk tube was cooled to room temperature and transferred back into a nitrogen-filled glovebox. Then, $Pd_2(dba)_3$ (46 mg, 0.05 mmol, 2.5 mol%), *rac*-BINAP (62 mg, 0.10 mmol, 5 mol%), NaO^{t}Bu (288 mg, 3.00 mmol) and toluene (5 mL) were added. After heating the mixture to 110 °C for additional 24 h, the crude product was purified by flash chromatography (SiO_2).

1-(4-Methoxyphenyl)-3-methyl-5-(3-methylphenyl)-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[*b*][1,4]diazepine (249)

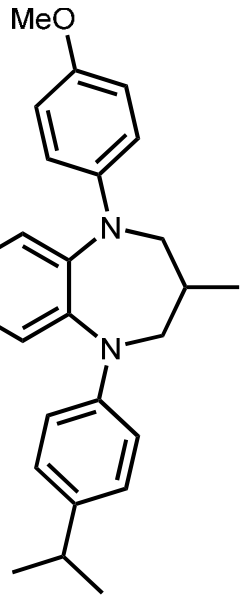


$C_{24}H_{26}N_2O$
358.49 g/mol

General procedure O was used to synthesize compound **249** from 2-bromo-*N*-allyl-*N*-(4-methoxyphenyl)aniline (**241**) and 3,*N*-dimethylaniline. After purification

by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **249** (523 mg, 1.46 mmol, 73 %) was isolated as a yellow oil. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.25 (dd, J = 7.7, 1.5 Hz, 1 H), 7.18 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.09-6.99 (m, 5 H), 6.99-6.88 (m, 2 H), 6.85-6.82 (m, 2 H), 6.70 (d, J = 7.4 Hz, 1 H), 3.94 (dd, J = 13.1, 4.4 Hz, 1 H), 3.84-3.81 (m, 4 H), 3.40 (dd, J = 12.4, 10.3 Hz, 1 H), 3.33 (dd, J = 12.7, 8.0 Hz, 1 H), 2.37 (s, 3 H), 2.28-2.22 (m, 1 H), 1.02 (d, J = 6.9 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 153.6 (C), 148.8 (C), 143.5 (C), 143.0 (C), 139.7 (C), 138.5 (C), 128.7 (CH), 127.8 (CH), 125.2 (CH), 124.7 (CH), 122.9 (CH), 120.5 (CH), 119.3 (CH), 116.6 (CH), 114.4 (CH), 113.3 (CH), 55.6 (CH_2), 55.5 (CH_3), 54.4 (CH_2), 31.1 (CH), 21.7 (CH_3), 16.5 (CH_3) ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 358 (100) $[M]^+$, 315 (95), 271 (15) 209 (20), 91 (20) $[C_7H_7]^+$, 77 (15) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{24}H_{26}N_2ONa$) 381.1943, found 381.1941 $[M+Na]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3059, 2947, 2923, 2868, 2829, 1580, 1488, 1457, 1349, 1240, 1170, 1038, 832, 754 cm^{-1}.

1-(4-*iso*-Propylphenyl)-5-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[*b*][1,4]diazepine (250)

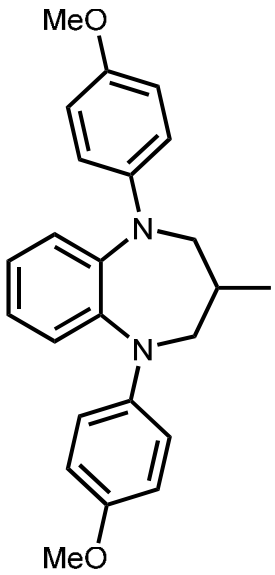


$C_{26}H_{30}N_2O$
386.54 g/mol

General procedure O was used to synthesize compound **250** from 2-bromo-*N*-allyl-*N*-(4-methoxyphenyl)aniline (**241**) and *N*-methyl-4-*iso*-propylaniline. After

purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **250** (463 mg, 1.20 mmol, 60 %) was isolated as a yellow oil. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.16 (dd, *J* = 7.5, 2.0 Hz, 1 H), 7.08 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.01-6.92 (m, 5 H), 6.88 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 6.83-6.80 (m, 2 H), 3.84 (dd, *J* = 12.9, 4.3 Hz, 1 H), 3.78 (s, 3 H), 3.75 (dd, *J* = 12.7, 4.0 Hz, 1 H), 3.32 (dd, *J* = 12.4, 10.4 Hz, 1 H), 3.26 (dd, *J* = 12.6, 8.3 Hz, 1 H), 2.84 (sept, *J* = 6.9 Hz, 1 H), 2.20-2.11 (m, 1 H), 1.24 (d, *J* = 6.8 Hz, 6 H), 0.95 (d, *J* = 6.9 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 153.5 (C), 146.9 (C), 143.2 (C), 143.0 (C), 140.3 (C), 139.0 (C), 127.4 (CH), 126.8 (CH), 125.6 (CH), 124.4 (CH), 123.1 (CH), 120.1 (CH), 116.4 (CH), 114.5 (CH), 55.6 (CH_3), 55.6 (CH_2), 54.6 (CH_2), 33.1 (CH), 31.2 (CH), 24.2 (CH_3), 24.1 (CH_3), 16.6 (CH_3) ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 386 (100) $[M]^+$, 343 (78), 225 (13), 186 (12), 77 (10) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{26}H_{30}N_2ONa$) 409.2256, found 409.2246 $[M+Na]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2957, 2873, 2834, 1507, 1456, 1349, 1242, 1195, 1039, 824, 741 cm^{-1}.

1,5-Bis(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[*b*][1,4]diazepine (251)

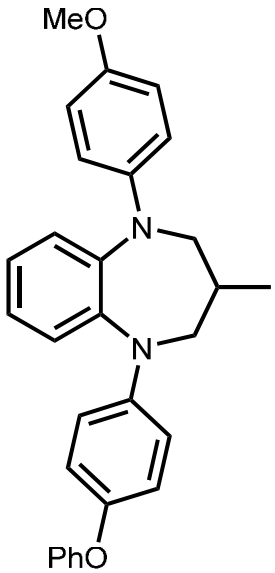


$C_{24}H_{26}N_2O_2$
374.48 g/mol

General procedure O was used to synthesize compound **251** from 2-bromo-*N*-allyl-*N*-(4-methoxyphenyl)aniline (**241**) and *N*-methyl-4-methoxyaniline. After

purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **251** (520 mg, 1.39 mmol, 69 %) was isolated as a brown solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.98 (dd, J = 6.1, 3.6 Hz, 2 H), 6.96-6.92 (m, 4 H), 6.88 (dd, J = 6.1, 3.6 Hz, 2 H), 6.84-6.79 (m, 4 H), 3.80 (dd, J = 13.2, 4.5 Hz, 2 H), 3.78 (s, 6 H), 3.33 (dd, J = 13.2, 8.4 Hz, 2 H), 2.20-2.09 (m, 1 H), 0.90 (d, J = 6.9 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 153.3 (C), 143.2 (C), 141.7 (C), 125.8 (CH), 123.2 (CH), 119.8 (CH), 114.5 (CH), 55.6 (CH_3), 55.4 (CH_2), 31.3 (CH), 16.6 (CH_3) ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 374 (85) $[M]^+$, 331 (100), 225 (35), 92 (10), 77 (20) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{24}H_{26}N_2O_2Na$) 397.1892, found 397.1895 $[M+Na]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3060, 3036, 2998, 2950, 2874, 2829, 1503, 1452, 1357, 1235, 1176, 1032, 826, 795, 756 cm^{-1}.

1-(4-Methoxyphenyl)-3-methyl-5-(4-phenoxyphenyl)-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[*b*][1,4]diazepine (252)

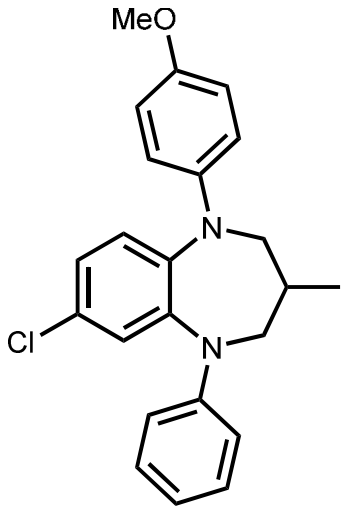


$C_{29}H_{28}N_2O_2$
436.56 g/mol

General procedure O was used to synthesize compound **252** from 2-bromo-*N*-allyl-*N*-(4-methoxyphenyl)aniline (**241**) and *N*-methyl-4-phenoxyaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **252** (547 mg, 1.25 mmol, 63 %) was isolated as a yellow oil. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.36-7.33 (m, 2 H), 7.22-7.20 (m, 1 H), 7.09-7.06 (m, 2 H), 7.05-6.94 (m, 10 H), 6.89-6.85 (m, 2 H), 3.88 (dd, J = 13.0, 4.2 Hz, 1 H), 3.84-3.81 (m, 4 H), 3.38-3.29 (m, 2

H), 2.26-2.19 (m, 1 H), 1.01 (d, *J* = 6.9 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, JMOD, $CDCl_3$): *δ* = 158.6 (C), 153.5 (C), 148.6 (C), 145.4 (C), 143.1 (C), 143.0 (C), 140.4 (C), 129.5 (CH), 127.3 (CH), 125.9 (CH), 124.6 (CH), 123.4 (CH), 122.1 (CH), 120.5 (CH), 119.9 (CH), 117.6 (CH), 117.4 (CH), 114.5 (CH), 55.6 (CH_2), 55.5 (CH_3), 54.9 (CH_2), 30.9 (CH), 16.5 (CH_3) ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 436 (20) $[M]^+$, 393 (20), 287 (10) $[C_{19}H_{15}N_2O]^+$, 225 (10) $[C_{14}H_{13}N_2O]^+$, 207 (20) $[C_{14}H_{11}N_2]^+$, 115 (15), 77 (100) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{29}H_{28}N_2O_2Na$) 459.2048, found 459.2036 $[M+Na]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3041, 2954, 2832, 1589, 1501, 1487, 1349, 1235, 1195, 1037, 826, 753, 732 cm^{-1}.

7-Chloro-1-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[*b*][1,4]diazepine (253)

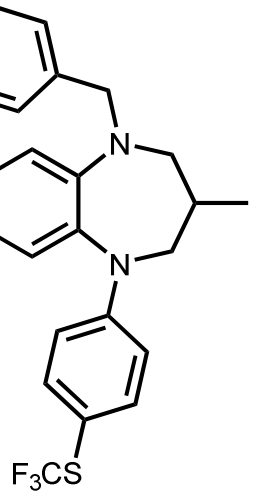


$C_{23}H_{23}ClN_2O$
378.90 g/mol

General procedure O was used to synthesize compound **253** from 2-bromo-4-chloro-*N*-allyl-*N*-(4-methoxyphenyl)aniline (**242**) and *N*-methylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **253** (419 mg, 1.11 mmol, 55 %) was isolated as a yellow oil. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): *δ* = 7.31-7.28 (m, 2 H), 7.18-7.17 (m, 1 H), 7.05-7.00 (m, 4 H), 6.95-6.94 (m, 2 H), 6.91-6.88 (m, 3 H), 3.91 (dd, *J* = 13.3, 4.5 Hz, 1 H), 3.83-3.79 (m, 4 H), 3.42 (dd, *J* = 13.3, 9.3 Hz, 1 H), 3.33 (dd, *J* = 13.0, 7.9 Hz, 1 H), 2.26-2.16 (m, 1 H), 0.97 (d, *J* = 6.9 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, JMOD, $CDCl_3$): *δ* = 154.0 (C), 148.3 (C), 142.6 (C), 141.7 (C), 140.6 (C), 129.1 (CH), 127.1 (C), 126.7 (CH), 126.1 (CH), 124.3 (CH), 120.8 (CH), 119.4 (CH), 117.1 (CH), 114.6 (CH), 55.5 (CH_2),

55.4 (CH_3), 54.4 (CH_2), 31.2 (CH), 16.5 (CH_3) ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 378 (30) $[M]^+$, 335 (35), 291 (10) $[C_{18}H_{12}{}^{35}ClN_2]^+$, 256 (5) $[C_{18}H_{12}N_2]^+$, 229 (15), 121 (10) $[C_7H_7NO]^+$, 91 (20) $[C_7H_7]^+$, 77 (100) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{24}H_{28}{}^{35}ClN_2O_2$) 411.1839, found 411.1853 $[M+MeOH+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3037, 2956, 2833, 1599, 1584, 1506, 1494, 1346, 1263, 1240, 1216, 1194, 1180, 1095, 1037, 814, 735, 695, 636 cm^{-1}.

1-Benzyl-3-methyl-5-(4-((trifluoromethyl)thio)phenyl)-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[*b*][1,4]diazepine (254)

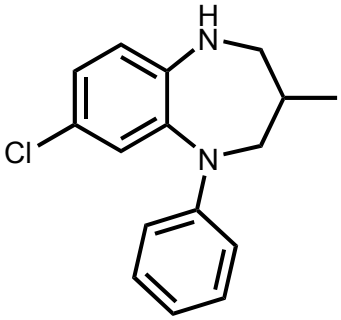


$C_{24}H_{23}F_3N_2S$
428.52 g/mol

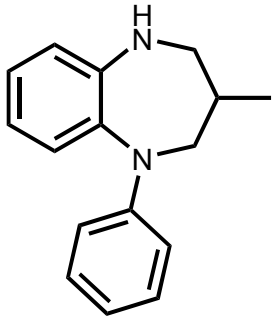
General procedure O was used to synthesize compound **254** from 2-bromo-*N*-allyl-*N*-benzylaniline and *N*-methyl-4-((trifluoromethyl)thio)aniline (**245**). After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 50:1), **254** (452 mg, 1.05 mmol, 53 %) was isolated as a yellow oil. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.48 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.33-7.23 (m, 3 H), 7.23-7.14 (m, 4 H), 6.99 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.93 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.78 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 4.52 (d, *J* = 15.4 Hz, 1 H), 4.42 (d, *J* = 15.3 Hz, 1 H), 4.04 (dd, *J* = 13.9, 4.2 Hz, 1 H), 3.32-3.17 (m, 2 H), 2.81 (dd, *J* = 12.8, 7.6 Hz, 1 H), 2.36-2.25 (m, 1 H), 0.97 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 151.0 (C), 148.0 (C), 138.7 (C), 137.8 (CH), 135.7 (C), 129.8 (q, $J_{C,F}$ = 308 Hz, C), 129.0 (CH), 128.4 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 126.9 (CH), 120.8 (CH), 118.8 (CH), 114.3 (CH), 109.4 (C), 58.2 (CH_2), 57.9 (CH_2), 54.2 (CH_2), 30.8 (CH), 16.1 (CH_3) ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 428

(9) $[M]^+$, 337 (8) $[C_{17}H_{16}F_3N_2S]^+$, 295 (8) $[C_{14}H_{10}F_3N_2S]^+$, 226 (10), 144 (10), 91 (100) $[C_7H_7]^+$, 65 (22). IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3032, 2956, 2874, 1585, 1495, 1453, 1349, 1243, 1147, 1113, 1094, 908, 820, 733, 632 cm^{-1}.

8-Chloro-3-methyl-1-phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[*b*][1,4]diazepine (257) and 3-methyl-1-phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[*b*][1,4]diazepine (258)



257
$C_{16}H_{17}ClN_2$
272.78 g/mol

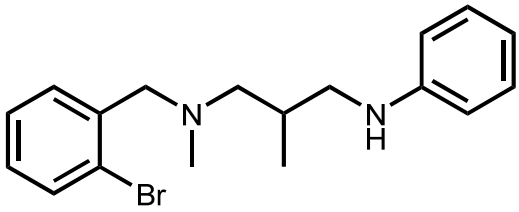


258
$C_{16}H_{18}N_2$
238.33 g/mol

Under an atmosphere of argon, a flame-dried Schlenk flask equipped with a rubber septum and a magnetic stirring bar was charged with Pd/C (11 mg, 1.1 mg Pd, 0.01 mmol, 1 mol%) and MeOH (5 mL). Then, compound **256** (370 mg, 1.02 mmol) was dissolved in a mixture of MeOH (15 mL) and HOAc (10 mL) and added by syringe. After the resulting mixture had been degassed (three freeze-pump-thaw cycles), the flask was flushed with H_2. The mixture was stirred under 1 atm H_2 at room temperature for 5.5 h. After filtration, concentration under vacuum and purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 30:1), **257** (171 mg, 0.63 mmol, 61 %) and **258** (29 mg, 0.12 mmol, 12 %) were isolated as a yellow oil and a colorless crystalline solid, respectively. **257**: ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.24-7.18 (m, 2 H), 7.03 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 6.93-6.85 (m, 3 H), 6.78 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.60 (d, J = 8.5 Hz, 1 H), 4.05 (dd, J = 14.9, 5.5 Hz, 1 H), 3.66 (br. s, 1 H), 3.37 (dd, J = 13.3, 4.3 Hz, 1 H), 3.26 (dd, J = 15.0, 10.4 Hz, 1 H), 2.72 (dd, J = 13.3, 3.9 Hz, 1 H), 2.32-2.20 (m, 1 H), 0.97 (d, J = 6.8 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, JMOD, $CDCl_3$): δ = 148.5 (C), 144.5 (C), 134.8 (C), 129.2 (CH), 127.9 (CH), 124.9 (CH), 123.4 (C), 119.5 (CH), 118.3 (CH), 115.5 (CH), 54.1 (CH_2), 50.1

(CH_2), 31.0 (CH), 16.2 (CH_3) ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 272 (35) $[M]^+$, 229 (100) $[C_{13}H_{10}{}^{35}ClN_2]^+$, 194 (15) $[C_{13}H_{10}N_2]^+$, 153 (15) $[C_7H_6{}^{35}ClN_2]^+$, 77 (60) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{16}H_{17}{}^{35}ClN_2Na$) 295.0978, found 295.0977 $[M+Na]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3409, 2953, 2868, 1686, 1588, 1492, 1382, 1347, 1313, 1298, 1270, 1231, 1098, 1067, 1019, 872, 804, 746, 692 cm^{-1}. **258**: ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.22-7.16 (m, 2 H), 7.08 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 1 H), 6.97 (td, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 1 H), 6.86 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 6.76-6.71 (m, 3 H), 4.09 (dd, *J* = 15.0, 5.3 Hz, 1 H), 3.39 (dd, *J* = 13.2, 4.2 Hz, 1 H), 3.26 (dd, *J* = 14.9, 10.6 Hz, 1 H), 2.71 (dd, *J* = 13.2, 4.2 Hz, 1 H), 2.36-2.27 (m, 1 H), 0.99 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, JMOD, $CDCl_3$): δ = 148.9 (C), 146.1 (C), 133.9 (C), 129.1 (CH), 128.7 (CH), 125.4 (CH), 119.3 (CH), 118.8 (CH), 117.5 (CH), 114.7 (CH), 54.1 (CH_2), 50.4 (CH_2), 31.0 (CH), 16.2 (CH_3) ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 238 (21) $[M]^+$, 195 (100), 167 (14), 119 (25), 92 (20), 77 (28) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{16}H_{18}N_2Na$) 261.1368, found 261.1366 $[M+Na]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3403, 3056, 3028, 2953, 2926, 2894, 2868, 1591, 1496, 1381, 1369, 1349, 1316, 1259, 1234, 1197, 1043, 849, 784, 745, 692 cm^{-1}.

N^1-(2-Bromobenzyl)-*N*^{1},2-dimethyl-*N*^{3}-phenylpropane-1,3-diamine (262)



$C_{18}H_{24}BrN_2$
347.30 g/mol

An oven dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred into a nitrogen-filled glovebox and charged with catalyst **V** (109 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) and toluene (0.5 mL). Afterwards, *N*-methylaniline (214 mg, 2.00 mmol), *N*-(2-bromobenzyl)-*N*-methyl-*N*-prop-2-enamine (**260**, 528 mg, 2.20 mmol) and toluene (0.5 mL) were added and the mixture was heated to 140 °C for 24 h. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1 with 1 % 7 N NH_3 in MeOH), **262** (540 mg, 1.55 mmol, 78 %) was isolated as a yellow solid. R_f = 0.21 (SiO_2, PE/MTBE, 40:1 with 1 % 7 N NH_3 in MeOH). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.56 (dd, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1 H),

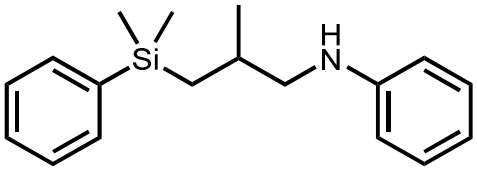
7.48 (dd, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 1 H), 7.28 (td, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1 H), 7.19-7.10 (m, 3 H), 6.67 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.62-6.56 (m, 2 H), 3.66 (d, *J* = 13.8 Hz, 1 H), 3.56 (d, *J* = 13.8 Hz, 1 H), 3.09 (dd, *J* = 12.0, 5.5 Hz, 1 H), 3.03 (dd, *J* = 12.0, 7.2 Hz, 1 H), 2.50 (dd, *J* = 12.4, 9.4 Hz, 1 H), 2.34 (dd, *J* = 12.4, 4.7 Hz, 1 H), 2.28 (s, 3H), 2.15-2.05 (m, 1 H), 0.97 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.9 (C), 138.3 (C), 132.8 (CH), 131.0 (CH), 129.1 (CH), 128.5 (CH), 127.2 (CH), 124.7 (C), 116.7 (CH), 112.7 (CH), 64.5 (CH_2), 62.4 (CH_2), 50.4 (CH_2), 42.7 (CH_3), 30.6 (CH), 17.5 (CH_3) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 348 (23) $[M(^{81}Br)]^+$, 346 (23) $[M(^{79}Br)]^+$, 214 (96) $[C_9H_{11}{}^{81}BrN]^+$, 212 (100) $[C_9H_{11}{}^{79}BrN]^+$, 188 (25), 177 (70) $[C_{11}H_{17}N_2]^+$, 171 (74) $[C_7H_6{}^{81}Br]^+$, 169 (75) $[C_7H_6{}^{79}Br]^+$, 146 (36), 132 (42) $[C_9H_{10}N]^+$, 106 (40) $[C_7H_8N]^+$, 91 (22) $[C_6H_5N]^+$, 77 (16) $[C_6H_5]^+$, 72 (16). HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{18}H_{23}N_2Br$) 346.1039, found 346.1027 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2954, 2800, 1739, 1601, 1506, 1461, 1438, 1319, 1257, 1137, 1022, 866, 745, 691, 662 cm^{-1}.

14.9 Products of intermolecular hydroaminoalkylation reactions of allylsilanes with *N*-methylanilines

General Procedure P for the hydroaminoalkylation of allylsilanes with *N*-methylanilines

An oven dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred into a nitrogen-filled glovebox and charged with catalyst **V** (109 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) and toluene (0.5 mL). Afterwards, the *N*-methylaniline (2.00 mmol), the allylsilane (2.20 mmol) and toluene (0.5 mL) were added and the mixture was heated to 140 °C for 24 h. After the reaction mixture had been cooled to room temperature, the crude product was purified by flash chromatography (SiO_2).

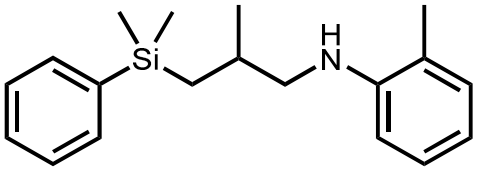
***N*-(2-Methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)propyl)aniline (269)**



$C_{18}H_{25}NSi$
283.49 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **269** from allyldimethylphenylsilane (**266**) and *N*-methylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **269** (509 mg, 1.80 mmol, 90 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.17 (SiO_2, PE/MTBE, 40:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.57-7.47 (m, 2 H), 7.38-7.32 (m, 3 H), 7.16-7.09 (m, 2 H), 6.65 (tt, *J* = 0.9, 7.3 Hz, 1 H), 6.50 (dd, *J* = 0.9, 8.4 Hz, 2 H), 3.65 (br. s, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 6.0, 12.3 Hz, 1 H), 2.84 (dd, *J* = 7.2, 12.3 Hz, 1 H), 1.95-1.84 (m, 1 H), 0.99 (dd, *J* = 4.6, 14.8 Hz, 1 H), 0.96 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 0.70 (dd, *J* = 8.9, 14.8 Hz, 1 H), 0.31 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.4 (C), 139.5 (C), 133.5 (CH), 129.2 (CH), 128.9 (CH), 127.8 (CH), 116.9 (CH), 112.6 (CH), 53.1 (CH_2), 29.5 (CH), 21.9 (CH_2), 21.0 (CH_3), −1.9 (CH_3), −2.3 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = −3.6 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 283 (3) $[M]^+$, 135 (33) $[C_8H_{11}Si]^+$, 106 (100) $[C_7H_8N]^+$, 77 (10) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{18}H_{25}NSi$) 283.1751, found 283.1750 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3417, 3066, 2955, 1602, 1505, 1427, 1320, 1249, 1179, 1111, 829, 791, 746, 690 cm^{-1}.

***N*-(2-Methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-2-methylaniline (278)**

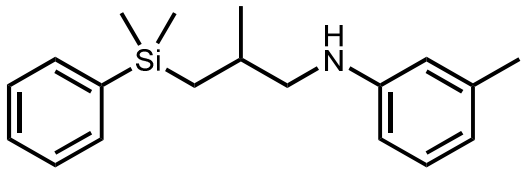


$C_{19}H_{27}NSi$
297.52 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **278** from allyldimethylphenylsilane (**266**) and 2,*N*-dimethylaniline. After purification by flash

chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **278** (351 mg, 1.18 mmol, 59 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.35 (SiO_2, PE/MTBE, 40:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.59-7.47 (m, 2 H), 7.38-7.31 (m, 3 H), 7.07 (dt, *J* = 1.3, 7.9 Hz, 1 H), 7.02 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.62 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.47 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 3.50 (br. s, 1 H), 3.02 (dd, *J* = 5.9, 12.1 Hz, 1 H), 2.89 (dd, *J* = 7.4, 12.1 Hz, 1 H), 2.09 (s, 3 H),1.98-1.89 (m, 1 H), 1.02 (dd, *J* = 4.5, 14.8 Hz, 1 H), 0.98 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 0.73 (dd, *J* = 9.0, 14.8 Hz, 1 H), 0.32 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.3 (C), 139.5 (C), 133.5 (CH), 130.0 (CH), 128.9 (CH), 127.8 (CH), 127.1 (CH), 121.6 (C), 116.5 (CH), 109.6 (CH), 53.1 (CH_2), 29.5 (CH), 22.0 (CH_2), 21.1 (CH_3), 17.4 (CH_3), −1.9 (CH_3), −2.2 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −3.7 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 297 (4) $[M]^+$, 135 (28) $[C_8H_{11}Si]^+$, 120 (100) $[C_7H_8Si]^+$, 91 (11) $[C_6H_5N]^+$, 77 (3) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{19}H_{27}NNaSi$) 320.1810, found 320.1810 $[M+Na]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3447, 3069, 3017, 2954, 2893, 2871, 1606, 1587, 1512, 1470, 1446, 1427, 1377, 1317, 1249, 1215, 1177, 1112, 1050, 985, 828, 789, 743, 714, 699, 633 cm^{-1}.

***N*-(2-Methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-3-methylaniline (282)**

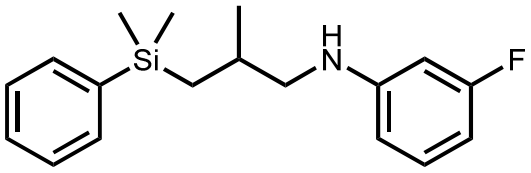


$C_{19}H_{27}NSi$
297.52 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **282** from allyldimethylphenylsilane (**266**) and 3,*N*-dimethylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **282** (475 mg, 1.60 mmol, 80 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.27 (SiO_2, PE/MTBE, 40:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.57-7.47 (m, 2 H), 7.39-7.30 (m, 3 H), 7.02 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 6.48 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.36-6.28 (m, 2 H), 3.95 (br. s, 1 H), 2.95 (dd, *J* = 6.0, 12.2 Hz, 1 H), 2.83 (dd, *J* = 7.3, 12.2 Hz, 1 H), 2.25 (s, 3 H), 1.96-1.83 (m, 1 H), 0.99 (dd, *J* = 4.6, 14.8 Hz, 1 H), 0.95 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 0.70 (dd, *J* = 8.9, 14.8 Hz, 1 H), 0.32 (s, 3 H), 0.31 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.5 (C), 139.6 (C), 138.9 (C), 133.5 (CH), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 127.8 (CH),

117.9 (CH), 113.5 (CH), 109.9 (CH), 53.2 (CH_2), 29.6 (CH), 22.0 (CH_2), 21.6 (CH_3), 21.1 (CH_3), –1.9 (CH_3), –2.3 (CH_3) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = –3.7 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 297 (4) $[M]^+$, 135 (28) $[C_8H_{11}Si]^+$, 120 (100) $[C_8H_{10}N]^+$, 105 (4) $[C_7H_7N]^+$, 91 (10) $[C_7H_7]^+$, 77 (2) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{19}H_{27}NNaSi$) 320.1810, found 320.1801 $[M+Na]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3412, 3044, 3014, 2954, 2920, 2896, 2870, 1605, 1589, 1509, 1490, 1427, 1376, 1327, 1303, 1248, 1215, 1180, 1111, 1033, 992, 827, 790, 767, 728, 691, 633 cm^{-1}.

N-(2-Methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-3-fluoroaniline (283)

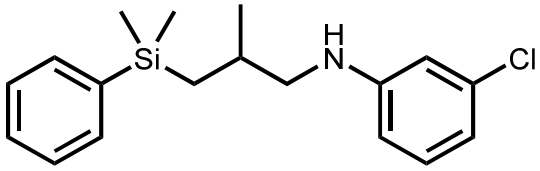


$C_{18}H_{24}FNSi$
301.48 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **283** from allyldimethylphenylsilane (**266**) and *N*-methyl-3-fluoroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 50:1), **283** (513 mg, 1.70 mmol, 85 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.25 (SiO_2, PE/MTBE, 50:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.56-7.46 (m, 2 H), 7.39-7.32 (m, 3 H), 7.04 (dd, *J* = 8.1, 15.0 Hz, 1 H), 6.33 (td, *J* = 8.2, 2.3 Hz, 1 H), 6.24 (dd, *J* = 1.9, 8.2 Hz, 1 H), 6.17 (dt, *J* = 11.8, 2.3 Hz, 1 H), 3.78 (br. s, 1 H), 2.91 (dd, *J* = 6.2, 12.3 Hz, 1 H), 2.82 (dd, *J* = 7.1, 12.3 Hz, 1 H), 1.93-1.80 (m, 1 H), 0.97 (dd, *J* = 4.6, 14.7 Hz, 1 H), 0.95 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.70 (dd, *J* = 8.9, 14.7 Hz, 1 H), 0.32 (s, 3 H), 0.31 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 164.1 (d, $J_{C,F}$ = 242 Hz, C), 149.4 (C), 139.4 (C), 133.5 (CH), 130.1 (d, $J_{C,F}$ = 10 Hz, CH), 129.0 (CH), 127.9 (CH), 108.5 (CH), 103.3 (d, $J_{C,F}$ = 21 Hz, CH), 99.2 (CH), 52.9 (CH_2), 29.4 (CH), 21.9 (CH_2), 21.1 (CH_3), –1.9 (CH_3), –2.4 (CH_3) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = –3.6 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 301 (31) $[M]^+$, 152 (1) $[C_9H_{11}NF]^+$, 135 (100) $[C_8H_{11}Si]^+$, 105 (23) $[C_6H_5Si]^+$, 95 (8) $[C_6H_4F]^+$, 77 (6) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{18}H_{25}NFSi$) 302.1740, found 302.1732 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3420, 3071, 2957, 2925, 2897, 2872, 1623, 1591, 1512, 1498, 1473, 1429, 1379,

1337, 1251, 1178, 1151, 1114, 998, 968, 946, 898, 827, 793, 757, 731, 701, 683, 634 cm^{-1}.

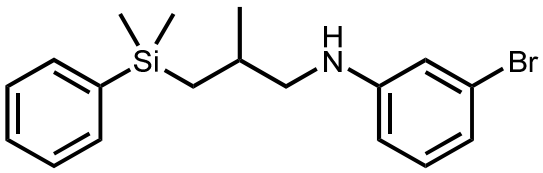
_N_-(2-Methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-3-chloroaniline (284)



$C_{18}H_{24}ClNSi$
317.93 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **284** from allyldimethylphenylsilane (**266**) and *N*-methyl-3-chloroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 50:1), **284** (570 mg, 1.79 mmol, 90 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.22 (SiO_2, PE/EtOAc, 50:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.55-7.47 (m, 2 H), 7.40-7.31 (m, 3 H), 7.01 (t, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.66-6.56 (m, 1 H), 6.45 (t, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 6.35 (dd, *J* = 2.0, 8.1 Hz, 1 H), 3.70 (br. s, 1 H), 2.91 (dd, *J* = 6.2, 12.3 Hz, 1 H), 2.82 (dd, *J* = 7.1, 12.3 Hz, 1 H), 1.92-1.80 (m, 1 H), 0.97 (dd, *J* = 4.6, 14.8 Hz, 1 H), 0.95 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.70 (dd, *J* = 8.8, 14.8 Hz, 1 H), 0.32 (s, 3 H), 0.31 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 149.5 (C), 139.4 (C), 134.9 (C), 133.5 (CH), 130.1 (CH), 129.0 (CH), 127.9 (CH), 116.7 (CH), 112.2 (CH), 110.9 (CH), 52.8 (CH_2), 29.4 (CH), 21.9 (CH_2), 21.1 (CH_3), −1.9 (CH_3), −2.4 (CH_3) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −3.6 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 317 (1) $[M(^{35}Cl)]^+$, 142 (13) $[C_7H_7N^{37}Cl]^+$, 140 (43) $[C_7H_7N^{35}Cl]^+$, 135 (100) $[C_8H_{11}Si]^+$, 91 (3) $[C_6H_5N]^+$, 77 (5) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{18}H_{25}NSi^{35}Cl$) 318.1445, found 318.1453 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3432, 3072, 2957, 2896, 2877, 1599, 1505, 1488, 1472, 1428, 1327, 1251, 1218, 1168, 1113, 1088, 989, 830, 794, 762, 729, 701, 683 cm^{-1}.

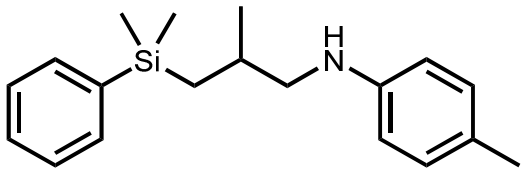
***N*-(2-Methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-3-bromoaniline (285)**



$C_{18}H_{24}BrNSi$
362.39 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **285** from allyldimethylphenylsilane (**266**) and *N*-methyl-3-bromoaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 50:1), **285** (610 mg, 1.68 mmol, 84 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.35 (SiO_2, PE/EtOAc, 50:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.55-7.48 (m, 2 H), 7.41-7.30 (m, 3 H), 6.95 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 6.75 (dq, J = 7.9, 0.9 Hz, 1 H), 6.62 (t, J = 2.0 Hz, 1 H), 6.37 (dd, J = 2.0, 8.2 Hz, 1 H), 3.68 (br. s, 1 H), 2.90 (dd, J = 6.2, 12.3 Hz, 1 H), 2.81 (dd, J = 7.1, 12.3 Hz, 1 H), 1.93-1.80 (m, 1 H), 1.00-0.89 (m, 4 H), 0.70 (dd, J = 8.8, 14.8 Hz, 1 H), 0.32 (s, 3 H), 0.31 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, JMOD, $CDCl_3$): δ = 149.6 (C), 139.4 (C), 133.5 (CH), 130.4 (CH), 129.0 (CH), 127.9 (CH), 123.2 (C), 119.6 (CH), 115.1 (CH), 111.3 (CH), 52.8 (CH_2), 29.4 (CH), 21.9 (CH_2), 21.1 (CH_3), −1.9 (CH_3), −2.4 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −3.6 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 361 (1) [M(^{79}Br)]$^+$, 186 (19), [$C_7H_7N^{81}Br$]$^+$, 184 (19) [$C_7H_7N^{79}Br$]$^+$, 135 (100) [$C_8H_{11}Si$]$^+$, 105 (32) [C_6H_5Si]$^+$, 77 (5) [C_6H_5]$^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{18}H_{25}NSi^{79}Br$) 362.0940, found 362.0931 [M+H]$^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3070, 2956, 2897, 2876, 1596, 1574, 1501, 1484, 1471, 1428, 1379, 1325, 1250, 1218, 1269, 1113, 1083, 1069, 987, 829, 792, 761, 727, 701, 682, 634 cm^{-1}.

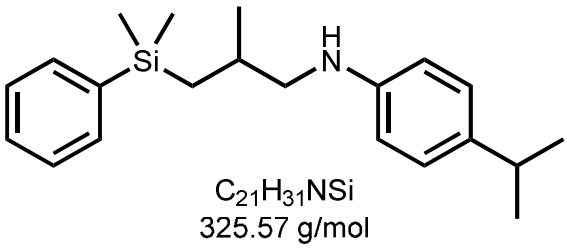
***N*-(2-Methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-4-methylaniline (286)**



$C_{19}H_{27}NSi$
297.52 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **286** from allyldimethylphenylsilane (**266**) and 4,*N*-dimethylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 60:1), **286** (570 mg, 1.92 mmol, 96 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.13 (SiO_2, PE/MTBE, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.57-7.46 (m, 2 H), 7.39-7.31 (m, 3 H), 6.95 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 6.43 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 2.94 (dd, *J* = 6.0, 12.2 Hz, 1 H), 2.82 (dd, *J* = 7.3, 12.3, 1 H), 2.22 (s, 3 H), 1.92-1.84 (m, 1 H), 0.98 (dd, *J* = 4.7, 14.8 Hz, 1 H), 0.95 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 0.69 (dd, *J* = 8.9, 14.8 Hz, 1 H), 0.31 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.2 (C), 139.6 (C), 133.5 (CH), 129.7 (CH), 128.9 (CH), 127.8 (CH), 126.1 (C), 112.8 (CH), 53.5 (CH_2), 29.5 (CH), 22.0 (CH_2), 21.1 (CH_3), 20.3 (CH_3), −1.9 (CH_3), −2.3 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −3.6 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 297 $[M]^+$, 135 (21) $[C_8H_{11}Si]^+$, 120 (100) $[C_8H_{10}N]^+$, 105 (4) $[C_6H_5Si]^+$, 91 (9) $[C_7H_7]^+$, 77 (3) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{19}H_{27}NNaSi$) 320.1810, found 320.1804 $[M+Na]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3420, 3068, 3048, 3016, 2953, 2919, 2895, 2869, 1618, 1589, 1520, 1472, 1457, 1427, 1405, 1376, 1318, 1302, 1248, 1215, 1182, 1111, 1084, 1035, 999, 828, 805, 728, 699, 631 cm^{-1}.

***N*-(2-Methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-4-*iso*-propylaniline (287)**

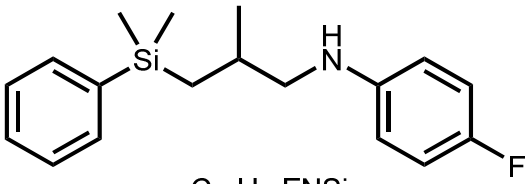


$C_{21}H_{31}NSi$
325.57 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **287** from allyldimethylphenylsilane (**266**) and *N*-methyl-4-*iso*-propylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 50:1), **287** (525 mg, 1.61 mmol, 81 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.22 (SiO_2, PE/EtOAc, 50:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.55-7.48 (m, 2 H), 7.39-7.32 (m, 3 H), 7.01 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.46 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 2.94 (dd, *J* = 12.1, 6.0 Hz, 1 H), 2.85-2.75 (m, 2 H), 1.94-1.82 (m, 1 H), 1.20 (d, *J* = 6.9 Hz, 6 H), 0.99 (dd, *J* = 14.8, 4.6 Hz, 1 H), 0.95 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 0.70 (dd, *J* = 14.8, 8.9 Hz, 1 H), 0.31 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR

(125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.4 (C), 139.6 (C), 137.5 (C), 133.5 (CH), 128.9 (CH), 127.8 (CH), 127.0 (CH), 112.7 (CH), 53.5 (CH_2), 33.1 (CH), 29.5 (CH), 24.2 (CH_3), 21.9 (CH_2), 21.1 (CH_3), −1.9 (CH_3), −2.3 (CH_3) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = −3.6 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 325 (5) $[M]^+$, 149 (10) $[C_9H_{13}Si]^+$, 148 (100) $[C_{10}H_{14}N]^+$, 135 (20) $[C_8H_{11}Si]^+$, 105 (5) $[C_7H_7N]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{21}H_{32}NSi$) 326.2304, found 326.2308 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2955, 2867, 1615, 1519, 1459, 1427, 1317, 1290, 1248, 1185, 1112, 816, 727, 699 cm^{-1}.

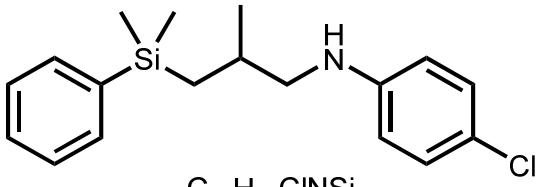
N-(2-Methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-4-fluoroaniline (288)



$C_{18}H_{24}FNSi$
301.48 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **288** from allyldimethylphenylsilane (**266**) and *N*-methyl-4-fluoroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **288** (526 mg, 1.74 mmol, 87 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.18 (SiO_2, PE/MTBE, 40:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.56-7.46 (m, 2 H), 7.39-7.31 (m, 3 H), 6.88-6.79 (m, 2 H), 6.45-6.37 (m, 2 H), 2.89 (dd, *J* = 6.2, 12.1 Hz, 1 H), 2.80 (dd, *J* = 7.2, 12.1 Hz, 1 H), 1.91-1.81 (m, 1 H), 0.98 (dd, *J* = 4.7, 14.8 Hz, 1 H), 0.95 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 0.70 (dd, *J* = 8.9, 14.8 Hz, 1 H), 0.31 (s, 6 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 155.6 (d, $J_{C,F}$ = 235 Hz, C), 144.8 (C), 139.5 (C), 133.5 (CH), 128.9 (CH), 127.8 (CH), 115.5 (d, $J_{C,F}$ = 22 Hz, CH), 113.4 (d, $J_{C,F}$ = 7 Hz, CH), 53.8 (CH_2), 29.5 (CH), 22.0 (CH_2), 21.1 (CH_3), −1.9 (CH_3), −2.3 (CH_3) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −3.6 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 301 (3) $[M]^+$, 195 (7) $[C_6H_4F]^+$, 135 (85) $[C_8H_{11}Si]^+$, 124 (100) $[C_7H_7NF]^+$, 105 (14) $[C_6H_5Si]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{18}H_{25}NFSi$) 302.1740, found 302.1731 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3068, 2953, 2895, 1614, 1509, 1472, 1427, 1403, 1377, 1318, 1249, 1218, 1155, 1111, 816, 791, 729, 699, 630, cm^{-1}.

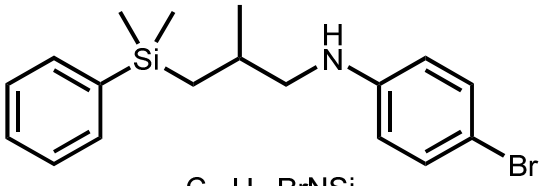
***N*-(2-Methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-4-chloroaniline (289)**



$C_{18}H_{24}ClNSi$
317.93 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **289** from allyldimethylphenylsilane (**266**) and *N*-methyl-4-chloroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 20:1), **289** (520 mg, 1.64 mmol, 82 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.35 (SiO_2, PE/MTBE, 20:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.54-7.48 (m, 2 H), 7.39-7.32 (m, 3 H), 7.08-7.03 (m, 2 H), 6.41-6.36 (m, 2 H), 2.90 (dd, J = 6.2, 12.3 Hz, 1 H), 2.81 (dd, J = 7.2, 12.3 Hz, 1 H), 1.91-1.82 (m, 1 H), 0.99-0.92 (m, 4 H), 0.69 (dd, J = 8.8, 14.8 Hz, 1 H), 0.32 (s, 3 H), 0.31 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 151.1 (C), 144.5 (C), 139.4 (C), 133.5 (CH), 128.9 (CH), 127.8 (CH), 113.7 (CH), 53.2 (CH_2), 29.3 (CH), 21.9 (CH_2), 21.1 (CH_3), −1.9 (CH_3), −2.3 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −3.6 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 317 (3) [M(^{35}Cl)]$^+$, 142 (24) [$C_7H_7N^{37}Cl]^+$, 140 (77) [$C_7H_7N^{35}Cl]^+$, 135 (100) [$C_8H_{11}Si]^+$, 105 (20) [$C_8H_5Si]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{18}H_{25}NSi^{35}Cl$) 318.1445, found 318.1445 [M+H]$^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3433, 3068, 2955, 2894, 2870, 1600, 1499, 1471, 1427, 1402, 1377, 1318, 1293, 1248, 1216, 1177, 1112, 1092, 1027, 1000, 828, 812, 726, 699, 639 cm^{-1}.

***N*-(2-Methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-4-bromoaniline (290)**

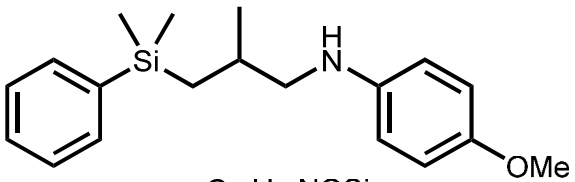


$C_{18}H_{24}BrNSi$
362.39 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **290** from allyldimethylphenylsilane (**266**) and *N*-methyl-4-bromoaniline. After purification by

flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 20:1), **290** (550 mg, 1.52 mmol, 76 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.30 (SiO_2, PE/MTBE, 20:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.55-7.46 (m, 2 H), 7.39-7.30 (m, 3 H), 7.22-7.13 (m, 2 H), 6.35-6.30 (m, 2 H), 3.64 (br. s, 1 H), 2.89 (dd, J = 6.2, 12.3 Hz, 1 H), 2.80 (dd, J = 7.2, 12.3 Hz, 1 H), 1.01-0.87 (m, 4 H), 0.69 (dd, J = 8.8, 14.9 Hz, 1 H), 0.31 (s, 3 H), 0.30 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.4 (C), 139.4 (C), 133.5 (CH), 131.8 (CH), 129.0 (CH), 127.9 (CH), 114.2 (CH), 108.4 (C), 53.0 (CH_2), 29.4 (CH), 21.9 (CH_2), 21.1 (CH_3), −1.9 (CH_3), −2.4 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −3.6 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 363 (1) [M(^{81}Br)]$^+$, 186 (27) [$C_7H_7N^{81}Br$]$^+$, 184 (31) [$C_7H_7N^{79}Br$]$^+$, 135 (100) [$C_8H_{11}Si$]$^+$, 105 (57) [C_6H_5Si]$^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{18}H_{25}NSi^{79}Br$) 362.0940, found 362.0947 [M+H]$^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3408, 3068, 2953, 2868, 2163, 1710, 1594, 1496, 1426, 1397, 1376, 1318, 1248, 1178, 1112, 1071, 999, 828, 809, 727, 699, 638, 601 cm^{-1}.

N-(2-Methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-4-methoxyaniline (291)

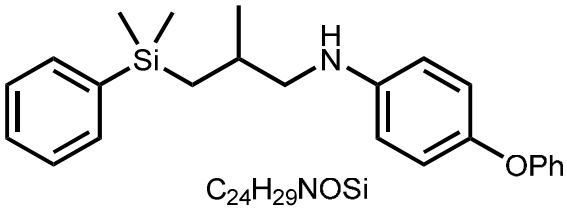


$C_{19}H_{27}NOSi$
313.52 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **291** from allyldimethylphenylsilane (**266**) and *N*-methyl-4-methoxyaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:3), **291** (490 mg, 1.56 mmol, 78 %) was isolated as a slightly green oil. R_f = 0.23 (SiO_2, PE/MTBE, 40:3). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.56-7.50 (m, 2 H), 7.38-7.33 (m, 3 H), 6.75 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 6.47 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 3.74 (s, 3 H), 2.92 (dd, J = 12.1, 6.0 Hz, 1 H), 2.82 (dd, J = 12.1, 7.1 Hz, 1 H), 1.94-1.84 (m, 1 H), 1.00 (dd, J = 14.8, 4.7 Hz, 1 H), 0.96 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 0.71 (dd, J = 14.8, 8.8 Hz, 1 H), 0.32 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 151.9 (C), 141.6 (C), 139.6 (C), 133.5 (CH), 128.9 (CH), 127.8 (CH), 114.9 (CH), 113.9 (CH), 55.9 (CH_3), 54.2 (CH_2), 29.6 (CH), 22.0 (CH_2), 21.1 (CH_3), −1.9 (CH_3), −2.2 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, $CDCl_3$):

δ = –3.7 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 313 (4) $[M]^+$, 136 (100) $[C_8H_{10}NO]^+$, 135 (25) $[C_8H_{11}Si]^+$, 121 (6) $[C_7H_7NO]^+$, 105 (3) $[C_6H_5Si]^+$, 77 (2) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{19}H_{27}NONaSi$) 336.1760, found 336.1750 $[M+Na]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3394, 2953, 2901, 2830, 1510, 1464, 1427, 1407, 1376, 1300, 1232, 1179, 1111, 1038, 815, 791, 728, 700, 630, 602 cm^{-1}.

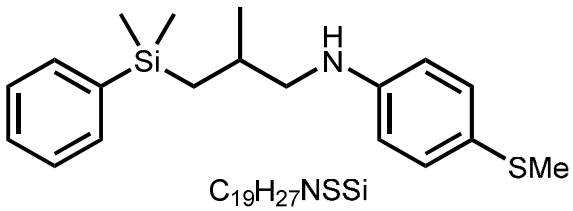
N-(2-Methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-4-phenoxyaniline (292)



$C_{24}H_{29}NOSi$
375.59 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **292** from allyldimethylphenylsilane (**266**) and *N*-methyl-4-phenoxyaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **292** (495 mg, 1.32 mmol, 66 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.16 (SiO_2, PE/MTBE, 40:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.57-7.51 (m, 2 H), 7.40-7.34 (m, 3 H), 7.31-7.25 (m, 2 H), 7.01 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.93 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 6.87 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.49 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 3.66 (br. s, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 6.1, 12.1 Hz, 1 H), 2.85 (dd, *J* = 7.1, 12.1 Hz, 1 H), 1.98-1.84 (m, 1 H), 1.04-0.96 (m, 4 H), 0.72 (dd, *J* = 8.9, 14.8 Hz, 1 H), 0.33 (s, 3 H), 0.33 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, JMOD, $CDCl_3$): δ = 159.2 (C), 147.3 (C), 145.0 (C), 139.5 (C), 133.5 (CH), 129.4 (CH), 128.9 (CH), 127.8 (CH), 121.8 (CH), 121.2 (CH), 117.0 (CH), 113.6 (CH), 53.7 (CH_2), 29.5 (CH), 21.9 (CH_2), 21.1 (CH_3), –1.9 (CH_3), –2.3 (CH_3) ppm. $^1H^{29}Si$ HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = –4.0 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 375 (4) $[M]^+$, 198 (100) $[C_{13}H_{12}NO]^+$, 135 (48) $[C_8H_{11}Si]^+$, 105 (20) $[C_6H_5Si]^+$, 77 (19) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{24}H_{30}NOSi$) 376.2097, found 376.2093 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3066, 2954, 2869, 1614, 1588, 1509, 1487, 1427, 1406, 1376, 1319, 1227, 1161, 1111, 1073, 1023, 867, 827, 790, 750, 729, 691, 647, 631, 607 cm^{-1}.

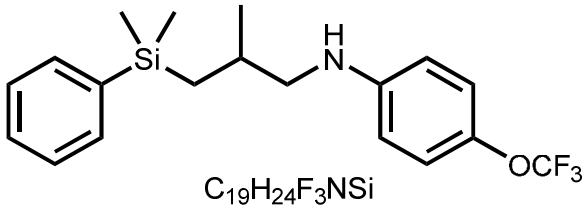
***N*-(2-Methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-4-(methylthio)aniline (293)**



$C_{19}H_{27}NSSi$
329.58 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **293** from allyldimethylphenylsilane (**266**) and *N*-methyl-4-(methylthio)aniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **293** (553 mg, 1.68 mmol, 84 %) was isolated as a slightly yellow liquid. R_f = 0.18 (SiO_2, PE/MTBE, 40:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.57-7.50 (m, 2 H), 7.41-7.34 (m, 3 H), 7.19 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 6.45 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 3.80 (br. s, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 12.3, 6.1 Hz, 1 H), 2.84 (dd, *J* = 12.3, 7.2 Hz, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 1.95-1.83 (m, 1 H), 1.03-0.93 (m, 4 H), 0.71 (dd, *J* = 14.8, 8.8 Hz, 1 H), 0.33 (s, 3 H), 0.33 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.2 (C), 139.4 (C), 133.5 (CH), 131.7 (CH), 128.9 (CH), 127.8 (CH), 123.6 (C), 113.2 (CH), 53.1 (CH_2), 29.4 (CH), 21.9 (CH_2), 21.0 (CH_3), 19.3 (CH_3), –1.9 (CH_3), –2.3 (CH_3) ppm. ^{1}H^{29}Si HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = –3.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 329 (15) $[M]^+$, 152 (100) $[C_8H_{10}NS]^+$, 135 (50) $[C_8H_{11}Si]^+$, 105 (15) $[C_7H_7N]^+$, 77 (5) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{19}H_{27}NSiS$) 329.1628, found 329.1623 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2954, 2919, 1598, 1501, 1471, 1426, 1314, 1289, 1247, 1182, 1111, 966, 813, 726, 700, 632 cm^{-1}.

***N*-(2-Methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-4-trifluormethoxyaniline (294)**

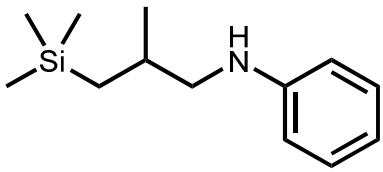


$C_{19}H_{24}F_3NSi$
367.49 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **294** from allyldimethylphenylsilane (**266**) and *N*-methyl-4-trifluoromethoxyaniline. After

purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:3), **294** (643 mg, 1.75 mmol, 87 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.45 (SiO_2, PE/MTBE, 40:3). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.55-7.46 (m, 2 H), 7.39-7.30 (m, 3 H), 6.97 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 6.44 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 2.90 (dd, J = 6.2, 12.3 Hz, 1 H), 2.82 (dd, J = 7.2, 12.2 Hz, 1 H), 1.95-1.82 (m, 1 H), 1.01-0.90 (m, 4 H), 0.70 (dd, J = 8.8, 14.8 Hz, 1 H), 0.31 (s, 3 H), 0.31 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.2 (C), 140.1 (C), 139.4 (C), 133.5 (CH), 129.0 (CH), 127.9 (CH), 122.3 (CH), 120.8 (q, $J_{C,F}$ = 255 Hz, C), 112.7 (CH), 53.2 (CH_2), 29.4 (CH), 22.0 (CH_2), 21.1 (CH_3), –1.9 (CH_3), –2.4 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = –3.6 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 367 (3) $[M]^+$, 190 (45) $[C_8H_7NOF_3]^+$, 135 (100) $[C_8H_{11}Si]^+$, 105 (17) $[C_6H_5Si]^+$, 77 (5) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{19}H_{25}NOF_3Si$) 368.1658, found 368.1654 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3069, 2955, 2874, 1623, 1514, 1472, 1427, 1409, 1325, 1246, 1200, 1154, 1111, 916, 827, 790, 727, 700, 670, 633, 613 cm^{-1}.

***N*-(2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propyl)aniline (265)**

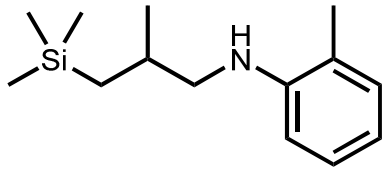


$C_{13}H_{23}NSi$
221.42 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **265** from allyltrimethylsilane and *N*-methylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 80:1), **265** (385 mg, 1.74 mmol, 87 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.50 (SiO_2, PE/MTBE, 80:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.23-7.11 (m, 2 H), 6.68 (dt, J = 0.9, 7.3 Hz, 1 H), 6.60 (d, J = 7.9 Hz, 2 H), 2.99 (dd, J = 5.8, 12.1 Hz, 1 H), 2.88 (dd, J = 7.4, 12.1 Hz, 1 H), 1.95-1.83 (m, 1 H), 1.00 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 0.73 (dd, J = 4.4, 14.6 Hz, 1 H), 0.45 (dd, J = 9.4, 14.6 Hz, 1 H), 0.03 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.3 (C), 129.2 (CH), 117.1 (CH), 112.8 (CH), 53.4 (CH_2), 29.6 (CH), 22.8 (CH_2), 20.9 (CH_3), –0.6 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 221 (4) $[M]^+$, 106 (100) $[C_7H_8N]^+$, 73 (25) $[C_3H_9Si]^+$. HRMS (ESI,

+): calcd. ($C_{13}H_{24}NSi$) 222.1678, found 222.1671 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3053, 3022, 2953, 2893, 1602, 1505, 1471, 1430, 1376, 1320, 1248, 1216, 1179, 1154, 1089, 1028, 992, 834, 785, 746, 689, 609 cm^{-1}.

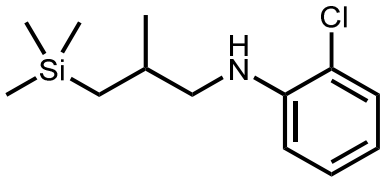
_N_-(2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propyl)-2-methylaniline (297)



$C_{14}H_{25}NSi$
235.45 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **297** from allyltrimethylsilane and 2,*N*-dimethylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 80:1) **297** (349 mg, 1.48 mmol, 74 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.24 (SiO_2, PE/MTBE, 80:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.16 (t, J = 7.7 Hz, 1 H), 7.09 (d, J = 7.2 Hz, 1 H), 6.68 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.63 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 3.60 (br. s, 1 H), 3.10 (dd, J = 12.0, 5.8 Hz, 1 H), 2.96 (dd, J = 12.0, 7.5 Hz, 1 H), 2.19 (s, 3 H), 2.04-1.92 (m, 1 H), 1.07 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 0.80 (dd, J = 14.7, 4.3 Hz, 1 H), 0.52 (dd, J = 14.6, 9.3 Hz, 1 H), 0.09 (s, 9 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.4 (C), 130.0 (CH), 127.1 (CH), 121.5 (C), 116.4 (CH), 109.5 (CH), 53.2 (CH_2), 29.6 (CH), 22.9 (CH_2), 21.0 (CH_3), 17.4 (CH_3), −0.7 (CH_3) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = 0.9 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 235 (10) $[M]^+$, 120 (100) $[C_8H_{10}N]^+$, 91 (10) $[C_7H_7]^+$, 73 (20) $[C_3H_9Si]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{14}H_{26}NSi$) 236.1835, found 236.1827 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2953, 2894, 1607, 1587, 1512, 1470, 1445, 1377, 1317, 1248, 1050, 833, 743, 690 cm^{-1}.

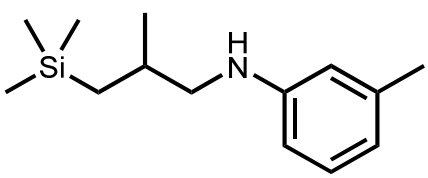
***N*-(2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propyl)-2-chloroaniline (299)**



$C_{13}H_{22}ClNSi$
255.86 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **299** from allyltrimethylsilane and *N*-methyl-2-chloroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 80:1), **299** (33 mg, 0.13 mmol, 6 %) was isolated as a slightly yellow liquid. R_f = 0.31 (SiO_2, PE/MTBE, 80:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.24 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 1 H), 7.15-7.10 (m, 1 H), 6.63 (dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 1 H), 6.60 (td, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1 H), 4.40 (br. s, 1 H), 3.05 (dd, *J* = 12.2, 5.9 Hz, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 12.2, 7.4 Hz, 1 H), 2.01-1.87 (m, 1 H), 1.03 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 0.75 (dd, *J* = 14.7, 4.3 Hz, 1 H), 0.48 (dd, *J* = 14.6, 9.3 Hz, 1 H), 0.04 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 144.2 (C), 129.1 (CH), 127.7 (CH), 119.0 (C), 116.7 (CH), 111.1 (CH), 52.9 (CH_2), 29.5 (CH), 22.7 (CH_2), 20.9 (CH_3), –0.7 (CH_3) ppm. ^{1}H^{29}Si HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.4 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 257 (1) [M(^{37}Cl)]$^+$, 255 (5) [M(^{35}Cl)]$^+$, 142 (22) [$C_7H_7N^{37}Cl$]$^+$, 140 (80) [$C_7H_7N^{35}Cl$]$^+$, 73 (100) [C_3H_9Si]$^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{13}H_{22}NSi^{35}Cl$) 255.1205, found 255.1197 [M]$^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3430, 2954, 2891, 1599, 1512, 1460, 1431, 1377, 1324, 1289, 1248, 1180, 1127, 1083, 1032, 835, 738, 689 cm^{-1}.

***N*-(2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propyl)-3-methylaniline (301)**

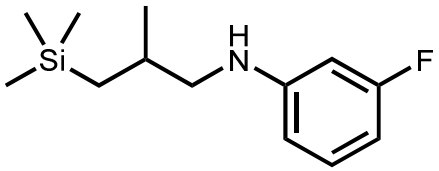


$C_{14}H_{25}NSi$
235.45 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **301** from allyltrimethylsilane and 3,*N*-dimethylaniline. After purification by flash

chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 80:1), **301** (387 mg, 1.64 mmol, 82 %) was isolated as a slightly yellow liquid. R_f = 0.19 (SiO_2, PE/MTBE, 80:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.06 (t, J = 7.6 Hz, 1 H), 6.51 (d, J = 7.4 Hz, 1 H), 6.45-6.39 (m, 2 H), 3.77 (br. s, 1 H), 2.99 (dd, J = 12.1, 5.8 Hz, 1 H), 2.87 (dd, J = 12.1, 7.4 Hz, 1 H), 2.27 (s, 3 H), 1.95-1.82 (m, 1 H), 1.00 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 0.73 (dd, J = 14.6, 4.4 Hz, 1 H), 0.44 (dd, J = 14.6, 9.3 Hz, 1 H), 0.03 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.5 (C), 139.0 (C), 129.1 (CH), 118.0 (CH), 113.5 (CH), 109.9 (CH), 53.4 (CH_2), 29.6 (CH), 22.8 (CH_2), 21.6 (CH_3), 20.9 (CH_3), –0.6 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = 0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 235 (7) $[M]^+$, 120 (100) $[C_8H_{10}N]^+$, 91 (12) $[C_7H_7]^+$, 73 (25) $[C_3H_9Si]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{14}H_{26}NSi$) 236.1835, found 236.1828 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2952, 2894, 1605, 1590, 1510, 1491, 1418, 1376, 1327, 1303, 1247, 1180, 1092, 992, 833, 765, 690 cm^{-1}.

N-(2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propyl)-3-fluoroaniline (302)

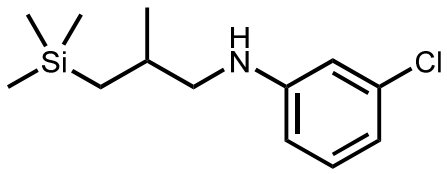


$C_{13}H_{22}FNSi$
239.41 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **302** from allyltrimethylsilane and *N*-methyl-3-fluoroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 80:1), **302** (425 mg, 1.78 mmol, 89 %) was isolated as a slightly yellow liquid. R_f = 0.18 (SiO_2, PE/MTBE, 80:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.09 (dd, J = 15.0, 8.1 Hz, 1 H), 6.41-6.34 (m, 2 H), 6.29 (dt, J = 11.8, 2.2 Hz, 1 H), 3.86 (br. s, 1 H), 2.98 (dd, J = 12.2, 5.9 Hz, 1 H), 2.88 (dd, J = 12.2, 7.3 Hz, 1 H), 1.96-1.85 (m, 1 H), 1.02 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 0.74 (dd, J = 14.6, 4.3 Hz, 1 H), 0.46 (dd, J = 14.6, 9.4 Hz, 1 H), 0.06 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 164.2 (d, $J_{C,F}$ = 242 Hz, C), 150.3 (d, $J_{C,F}$ = 11 Hz, C), 130.2 (d, $J_{C,F}$ = 10 Hz, CH), 108.5 (d, $J_{C,F}$ = 2 Hz, CH), 103.2 (d, $J_{C,F}$ = 22 Hz, CH), 99.1 (d, $J_{C,F}$ = 25 Hz, CH), 53.1 (CH_2), 29.6 (CH), 22.7 (CH_2), 20.8 (CH_3), –0.7 (CH_3) ppm. ^{1}H^{29}Si HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.5 ppm. GC/MS

(EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 239 (12) $[M]^+$, 124 (100) $[C_7H_7NF]^+$, 95 (10) $[C_6H_4F]^+$, 73 (78) $[C_3H_9Si]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{13}H_{22}NFSi$) 239.1500, found 239.1507 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3423, 2954, 2894, 2120, 2013, 1968, 1621, 1590, 1509, 1497, 1334, 1248, 1176, 1149, 1087, 996, 967, 830, 755, 681 cm^{-1}.

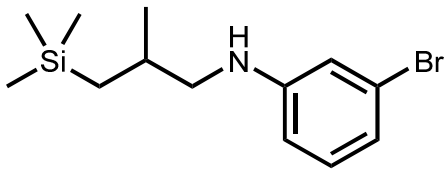
_N_-(2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propyl)-3-chloroaniline (303)



$C_{13}H_{22}ClNSi$
255.86 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **303** from allyltrimethylsilane and *N*-methyl-3-chloroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 80:1), **303** (456 mg, 1.78 mmol, 89 %) was isolated as a slightly yellow liquid. R_f = 0.23 (SiO_2, PE/MTBE, 80:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.05 (t, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.65-6.61 (m, 1 H), 6.56 (t, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 6.48-6.43 (m, 1 H), 3.87 (br. s, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 12.2, 6.0 Hz, 1 H), 2.87 (dd, *J* = 12.2, 7.3 Hz, 1 H), 1.95-1.80 (m, 1 H), 1.00 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 0.71 (dd, *J* = 14.6, 4.3 Hz, 1 H), 0.44 (dd, *J* = 14.6, 9.4 Hz, 1 H), 0.04 (s, 9 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 149.6 (C), 135.0 (C), 130.1 (CH), 116.8 (CH), 112.2 (CH), 111.0 (CH), 53.1 (CH_2), 29.6 (CH), 22.7 (CH_2), 20.8 (CH_3), –0.7 (CH_3) ppm. $^1H^{29}Si$ HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.4 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 257 (2) $[M(^{37}Cl)]^+$, 255 (6) $[M(^{35}Cl)]^+$, 142 (20) $[C_7H_7N^{37}Cl]^+$, 140 (60) $[C_7H_7N^{35}Cl]^+$, 105 (13) $[C_7H_7N]^+$, 73 (100) $[C_3H_9Si]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{13}H_{22}NSi^{35}Cl$) 255.1205, found 255.1208 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3424, 2953, 2894, 1597, 1503, 1487, 1418, 1325, 1248, 1166, 1085, 988, 832, 759, 681 cm^{-1}.

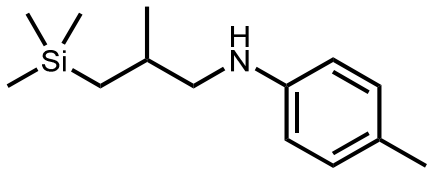
***N*-(2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propyl)-3-bromoaniline (304)**



$C_{13}H_{22}BrNSi$
300.32 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **304** from allyltrimethylsilane and *N*-methyl-3-bromoaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 80:1), **304** (522 mg, 1.74 mmol, 87 %) was isolated as a brownish liquid. R_f = 0.23 (SiO_2, PE/MTBE, 80:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.00 (t, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.81-6.75 (m, 1 H), 6.72 (t, *J* = 2.0 Hz, 1 H), 6.49 (dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, 1 H), 3.79 (br. s, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 12.2, 5.9 Hz, 1 H), 2.86 (dd, *J* = 12.2, 7.3 Hz, 1 H), 1.94-1.82 (m, 1 H), 1.00 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 0.72 (dd, *J* = 14.6, 4.3 Hz, 1 H), 0.44 (dd, *J* = 14.6, 9.4 Hz, 1 H), 0.04 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 149.8 (C), 130.4 (CH), 123.3 (C), 119.6 (CH), 115.1 (CH), 111.4 (CH), 53.0 (CH_2), 29.6 (CH), 22.7 (CH_2), 20.8 (CH_3), –0.7 (CH_3) ppm. ^{1}H^{29}Si HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.4 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 301 (2) [M(^{81}Br)]$^+$, 299 (2) [M(^{79}Br)]$^+$, 186 (25) [$C_7H_7N^{81}Br$]$^+$, 184 (30) [$C_7H_7N^{79}Br$]$^+$, 105 (20) [C_7H_7N]$^+$, 73 (100) [C_3H_9Si]$^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{13}H_{23}NSi^{79}Br$) 300.0783, found 300.0783 [M+H]$^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3424, 2953, 2895, 1595, 1573, 1499, 1482, 1470, 1416, 1377, 1323, 1247, 1166, 1067, 985, 834, 758, 680 cm^{-1}.

***N*-(2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propyl)-4-methylaniline (305)**

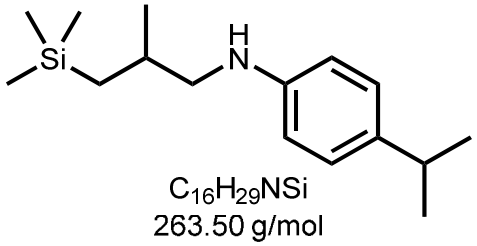


$C_{14}H_{25}NSi$
235.45 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **305** from allyltrimethylsilane and 4,*N*-dimethylaniline. After purification by flash

chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 80:1), **305** (414 mg, 1.76 mmol, 88 %) was isolated as a slightly yellow liquid. R_f = 0.14 (SiO_2, PE/MTBE, 80:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.98 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 6.55 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 2.98 (dd, J = 12.1, 5.8 Hz, 1 H), 2.85 (dd, J = 12.1, 7.4 Hz, 1 H), 2.23 (s, 3 H), 1.94-1.83 (m, 1 H), 0.99 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 0.73 (dd, J = 14.6, 4.4 Hz, 1 H), 0.43 (dd, J = 14.6, 9.3 Hz, 1 H), 0.02 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.3 (C), 129.7 (CH), 126.2 (C), 112.9 (CH), 53.7 (CH_2), 29.6 (CH), 22.8 (CH_2), 20.9 (CH_3), 20.3 (CH_3), −0.6 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = 0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 235 (5) $[M]^+$, 120 (100) $[C_8H_{10}N]^+$, 91 (10) $[C_7H_7]^+$, 73 (20) $[C_3H_9Si]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{14}H_{26}NSi$) 236.1835, found 236.1834 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2952, 2894, 1619, 1520, 1472, 1406, 1376, 1318, 1302, 1247, 1182, 1123, 1081, 1032, 834, 804, 759, 690 cm^{-1}.

_N_-(2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propyl)-4-_iso_-propylaniline (306)

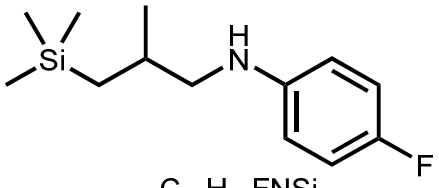


$C_{16}H_{29}NSi$
263.50 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **306** from allyltrimethylsilane and *N*-methyl-4-*iso*-propylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 80:1), **306** (467 mg, 1.77 mmol, 89 %) was isolated as a slightly yellow liquid. R_f = 0.23 (SiO_2, PE/MTBE, 80:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.05 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 6.56 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 3.63 (br. s, 1 H), 2.99 (dd, J = 12.0, 5.8 Hz, 1 H), 2.86 (dd, J = 12.0, 7.4 Hz, 1 H), 2.81 (hept, J = 7.0 Hz, 1 H), 1.94-1.83 (m, 1 H), 1.21 (d, J = 6.9 Hz, 6 H), 1.01 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 0.74 (dd, J = 14.6, 4.5 Hz, 1 H), 0.45 (dd, J = 14.6, 9.3 Hz, 1 H), 0.04 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.6 (C), 137.5 (C), 127.1 (CH), 112.7 (CH), 53.7 (CH_2), 33.1 (CH), 29.7 (CH), 24.3 (CH_3), 22.8 (CH_2), 21.0 (CH_3), −0.6 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = 0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 263 (6) $[M]^+$, 148 (100) $[C_{10}H_{14}N]^+$, 91 (4) $[C_6H_5N]^+$, 73 (28) $[C_3H_9Si]^+$. Elemental analysis: calcd. (%) for ($C_{16}H_{29}NSi$): C 72.93, H

11.09, N 5.32, found C 72.67, H 11.05, N 5.30. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2955, 2870, 1616, 1519, 1459, 1410, 1379, 1317, 1290, 1248, 1215, 1185, 1082, 1051, 835, 816, 759, 690 cm^{-1}.

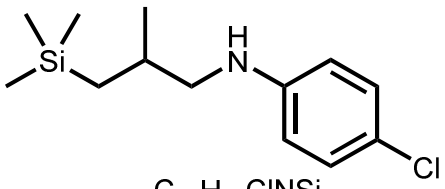
_N_-(2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propyl)-4-fluoroaniline (307)



$C_{13}H_{22}FNSi$
239.41 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **307** from allyltrimethylsilane and *N*-methyl-4-fluoroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 80:1), **307** (413 mg, 1.73 mmol, 86 %) was isolated as a slightly yellow liquid. R_f = 0.18 (SiO_2, PE/MTBE, 80:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.92-6.84 (m, 2 H), 6.56-6.49 (m, 2 H), 3.62 (br. s, 1 H), 2.95 (dd, J = 12.0, 5.9 Hz, 1 H), 2.85 (dd, J = 12.0, 7.3 Hz, 1 H), 1.94-1.82 (m, 1 H), 1.01 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 0.73 (dd, J = 14.6, 4.4 Hz, 1 H), 0.45 (dd, J = 14.6, 9.4 Hz, 1 H), 0.04 (s, 9 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 155.6 (d, $J_{C,F}$ = 234 Hz, C), 144.9 (C), 115.6 (d, $J_{C,F}$ = 23 Hz, CH), 113.4 (d, $J_{C,F}$ = 7 Hz, CH), 54.0 (CH_2), 29.6 (CH), 22.7 (CH_2), 20.9 (CH_3), –0.7 (CH_3) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = 0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 239 (6) $[M]^+$, 124 (100) $[C_7H_7NF]^+$, 95 (6) $[C_6H_4F]^+$, 73 (55) $[C_6H_4F]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{13}H_{23}NFSi$) 240.1584, found 240.1585 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2953, 2895, 1737, 1614, 1509, 1472, 1404, 1377, 1317, 1248, 1219, 1102, 835, 815, 761, 691 cm^{-1}.

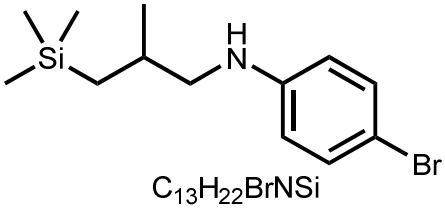
***N*-(2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propyl)-4-chloroaniline (308)**



$C_{13}H_{22}ClNSi$
255.86 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **308** from allyltrimethylsilane and *N*-methyl-4-chloroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 80:1), **308** (489 mg, 1.91 mmol, 96 %) was isolated as a slightly yellow liquid. R_f = 0.22 (SiO_2, PE/MTBE, 80:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.11 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 6.51 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 3.79 (br. s, 1 H), 2.96 (dd, J = 12.2, 5.9 Hz, 1 H), 2.86 (dd, J = 12.2, 7.3 Hz, 1 H), 1.93-1.83 (m, 1 H), 1.00 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 0.72 (dd, J = 14.6, 4.3 Hz, 1 H), 0.44 (dd, J = 14.6, 9.4 Hz, 1 H), 0.04 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.0 (C), 129.0 (CH), 121.5 (C), 113.7 (CH), 53.4 (CH_2), 29.6 (CH), 22.7 (CH_2), 20.8 (CH_3), –0.7 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = 0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 257 (3) $[M(^{37}Cl)]^+$, 255 (10) $[M(^{35}Cl)]^+$, 142 (30) $[C_7H_7N^{37}Cl]^+$, 140 (100) $[C_7H_7N^{35}Cl]^+$, 105 (15) $[C_7H_7N]^+$, 73 (88) $[C_3H_9Si]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{13}H_{23}NSi^{35}Cl$) 256.1288, found 256.1290 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3422, 2954, 2894, 2869, 1601, 1499, 1472, 1401, 1377, 1317, 1247, 1177, 1092, 835, 811, 760, 691 cm^{-1}.

***N*-(2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propyl)-4-bromoaniline (309)**

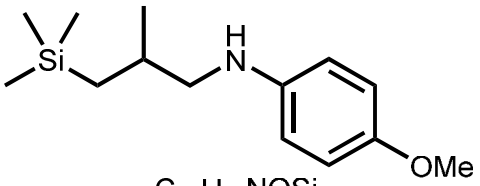


$C_{13}H_{22}BrNSi$
300.32 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **309** from allyltrimethylsilane and *N*-methyl-4-bromoaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 80:1), **309** (505 mg, 1.68 mmol, 84 %) was

isolated as a brownish liquid. R_f = 0.22 (SiO_2, PE/MTBE, 80:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.24 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 6.47 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 3.74 (br. s, 1 H), 2.96 (dd, J = 12.2, 5.9 Hz, 1 H), 2.86 (dd, J = 12.2, 7.3 Hz, 1 H), 1.94-1.82 (m, 1 H), 1.00 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 0.72 (dd, J = 14.6, 4.3 Hz, 1 H), 0.44 (dd, J = 14.6, 9.4 Hz, 1 H), 0.04 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.5 (C), 131.9 (CH), 114.2 (CH), 108.3 (C), 53.2 (CH_2), 29.6 (CH), 22.7 (CH_2), 20.8 (CH_3), –0.7 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = 0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 301 (4) [M(^{81}Br)]$^+$, 299 (4) [M(^{79}Br)]$^+$, 228 (2) [$C_{10}H_{13}N^{81}Br]^+$, 226 (2) [$C_{10}H_{13}N^{79}Br]^+$, 186 (46) [$C_7H_7N^{81}Br]^+$, 184 (50) [$C_7H_7N^{79}Br]^+$, 105 (20) [$C_7H_7N]^+$, 73 (100) [$C_3H_9Si]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{13}H_{23}NSi^{79}Br$) 300.0783, found 300.0789 [M+H]$^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3422, 2952, 2894, 1595, 1496, 1397, 1376, 1317, 1247, 1178, 1118, 1072, 999, 835, 809, 759, 690 cm^{-1}.

_N_-(2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propyl)-4-methoxyaniline (310)

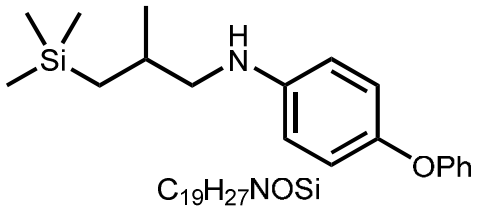


$C_{14}H_{25}NOSi$
251.45 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **310** from allyltrimethylsilane and *N*-methyl-4-methoxyaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 50:1), **310** (436 mg, 1.73 mmol, 87 %) was isolated as a slightly yellow liquid. R_f = 0.11 (SiO_2, PE/MTBE, 50:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.78 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 6.57 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 3.75 (s, 3 H), 2.96 (dd, J = 12.0, 5.9 Hz, 1 H), 2.84 (dd, J = 11.9, 7.3 Hz, 1 H), 1.93-1.82 (m, 1 H), 1.00 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 0.73 (dd, J = 14.6, 4.4 Hz, 1 H), 0.44 (dd, J = 14.6, 9.3 Hz, 1 H), 0.03 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 151.9 (C), 142.9 (C), 114.9 (CH), 114.0 (CH), 55.9 (CH_3), 54.4 (CH_2), 29.7 (CH), 22.8 (CH_2), 20.9 (CH_3), –0.6 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = 0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 251 (10) [M]$^+$, 136 (100) [$C_8H_{10}NO]^+$, 73 (25) [$C_3H_9Si]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{14}H_{25}NONaSi$) 274.1603, found 274.1601

[M+Na]$^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3412, 2952, 2895, 2830, 1619, 1510, 1465, 1408, 1376, 1299, 1245, 1232, 1179, 1038, 835, 815, 758, 690 cm^{-1}.

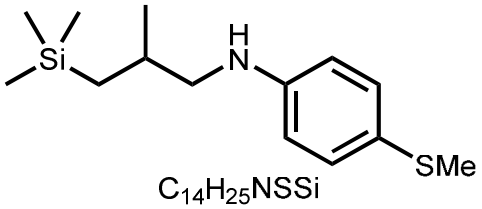
N-(2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propyl)-4-phenoxyaniline (311)



$C_{19}H_{27}NOSi$
313.52 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **311** from allyltrimethylsilane and *N*-methyl-4-phenoxyaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 60:1), **311** (531 mg, 1.69 mmol, 85 %) was isolated as a slightly yellow liquid. R_f = 0.17 (SiO_2, PE/MTBE, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.31-7.23 (m, 2 H), 7.00 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.96-6.87 (m, 4 H), 6.60 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 3.72 (br. s, 1 H), 2.99 (dd, *J* = 12.0, 5.9 Hz, 1 H), 2.89 (dd, *J* = 11.9, 7.3 Hz, 1 H), 1.97-1.84 (m, 1 H), 1.03 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 0.75 (dd, *J* = 14.6, 4.3 Hz, 1 H), 0.46 (dd, *J* = 14.6, 9.4 Hz, 1 H), 0.05 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 159.2 (C), 147.3 (C), 145.2 (C), 129.5 (CH), 121.8 (CH), 121.3 (CH), 117.0 (CH), 113.7 (CH), 53.9 (CH_2), 29.7 (CH), 22.8 (CH_2), 20.9 (CH_3), –0.6 (CH_3) ppm. ^{1}H^{29}Si HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.4 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 313 (25) [M]$^+$, 198 (100) [$C_{13}H_{12}NO$]$^+$, 105 (18) [C_7H_7N]$^+$, 73 (25) [C_3H_9Si]$^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{19}H_{27}NOSi$) 313.1856, found 313.1857 [M]$^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3431, 2955, 2893, 1616, 1591, 1511, 1490, 1408, 1378, 1321, 1228, 1164, 1075, 1025, 863, 832, 751, 692, 603 cm^{-1}.

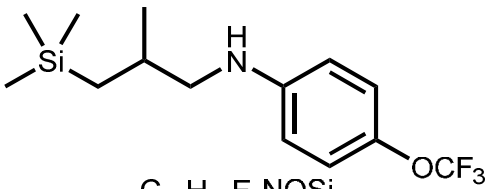
***N*-(2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propyl)-4-(methylthio)aniline (312)**



$C_{14}H_{25}NSSi$
267.51 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **312** from allyltrimethylsilane and *N*-methyl-4-(methylthio)aniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 60:1), **312** (465 mg, 1.74 mmol, 87 %) was isolated as a slightly yellow liquid. R_f = 0.16 (SiO_2, PE/MTBE, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.22 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 6.55 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 3.81 (br. s, 1 H), 2.98 (dd, J = 12.2, 5.9 Hz, 1 H), 2.87 (dd, J = 12.2, 7.4 Hz, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 1.95-1.82 (m, 1 H), 1.00 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 0.72 (dd, J = 14.6, 4.4 Hz, 1 H), 0.44 (dd, J = 14.6, 9.4 Hz, 1 H), 0.04 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.4 (C), 131.7 (CH), 123.6 (C), 113.2 (CH), 53.3 (CH_2), 29.6 (CH), 22.7 (CH_2), 20.8 (CH_3), 19.3 (CH_3), –0.7 (CH_3) ppm. ^{1}H^{29}Si HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.4 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 267 (18) $[M]^+$, 152 (100) $[C_8H_{10}NS]^+$, 105 (5) $[C_7H_7N]^+$, 73 (60) $[C_3H_9Si]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{14}H_{25}NSiS$) 267.1471, found 267.1468 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3431, 2955, 2921, 2893, 1600, 1503, 1473, 1316, 1291, 1248, 1184, 1081, 969, 836, 814, 762, 692 cm^{-1}.

***N*-(2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propyl)-4-trifluormethoxyaniline (313)**

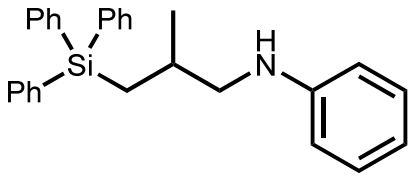


$C_{14}H_{22}F_3NOSi$
305.42 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **313** from allyltrimethylsilane and *N*-methyl-4-trifluormethoxyaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 80:1), **313** (529 mg, 1.73 mmol, 87 %) was

isolated as a colorless liquid. R_f = 0.23 (SiO_2, PE/MTBE, 80:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.02 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 6.54 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 3.79 (br. s, 1 H), 2.97 (dd, J = 12.1, 5.9 Hz, 1 H), 2.87 (dd, J = 12.1, 7.3 Hz, 1 H), 1.94-1.83 (m, 1 H), 1.01 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 0.73 (dd, J = 14.6, 4.4 Hz, 1 H), 0.45 (dd, J = 14.6, 9.4 Hz, 1 H), 0.04 (s, 9 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.3 (C), 140.1 (C), 120.7 (q, $J_{C,F}$ = 255 Hz, C) 122.4 (CH), 112.8 (CH), 53.5 (CH_2), 29.6 (CH), 22.7 (CH_2), 20.9 (CH_3), −0.7 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = 0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 305 (5) $[M]^+$, 190 (65) $[C_8H_7NOF_3]^+$, 115 (7) $[C_6H_{15}Si]^+$, 73 (100) $[C_3H_9Si]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{14}H_{23}NOF_3Si$) 306.1501, found 306.1512 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2955, 2896, 1613, 1515, 1409, 1378, 1246, 1220, 1200, 1156, 832, 791, 760, 691 cm^{-1}.

_N_-(2-Methyl-3-(triphenylsilyl)propyl)aniline (316)

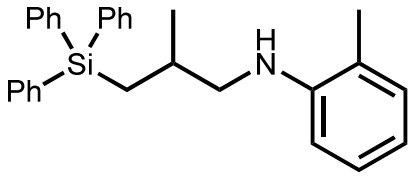


$C_{28}H_{29}NSi$
407.63 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **316** from allyltriphenylsilane (**267**) and *N*-methylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **316** (688 mg, 1.69 mmol, 84 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.26 (SiO_2, PE/MTBE, 40:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.58 (d, J = 6.9 Hz, 6 H), 7.43 (t, J = 7.3 Hz, 3 H), 7.37 (t, J = 7.1 Hz, 6 H), 7.13 (t, J = 7.8 Hz, 2 H), 6.67 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.44 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 3.72 (br. s, 1 H), 3.03 (dd, J = 12.3, 6.1 Hz, 1 H), 2.90 (dd, J = 12.3, 7.2 Hz, 1 H), 2.18-2.06 (m, 1 H), 1.66 (dd, J = 15.0, 4.6 Hz, 1 H), 1.34 (dd, J = 15.0, 8.3 Hz, 1 H), 0.93 (d, J = 6.6 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.2 (C), 135.7 (CH), 135.3 (C), 129.4 (CH), 129.1 (CH), 127.9 (CH), 116.9 (CH), 112.6 (CH), 53.1 (CH_2), 29.2 (CH), 21.4 (CH_3), 19.1 (CH_2) ppm. ^{1}H^{29}Si HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −12.3 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 407 (2) $[M]^+$, 330 (6) $[C_{22}H_{24}NSi]^+$, 259 (20) $[C_{18}H_{15}Si]^+$, 106 (100) $[C_7H_8N]^+$, 77 (12) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{28}H_{30}NSi$) 408.2148, found 408.2141 $[M+H]^+$. IR

(ATR, neat): λ^{-1} = 3425, 3067, 3048, 2872, 1602, 1505, 1427, 1321, 1262, 1180, 1108, 1027, 997, 867, 725, 696 cm^{-1}.

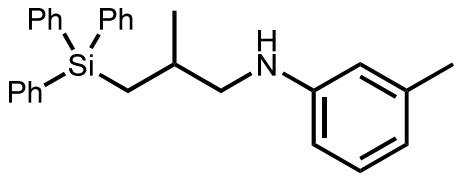
N-(2-Methyl-3-(triphenylsilyl)propyl)-2-methylaniline (317)



$C_{29}H_{31}NSi$
421.66 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **317** from allyltriphenylsilane (**267**) and 2,*N*-dimethylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 60:1) **317** (553 mg, 1.31 mmol, 66 %) was isolated as a slightly yellow oil. R_f = 0.16 (SiO_2, PE/MTBE, 60:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.58-7.53 (m, 6 H), 7.43-7.38 (m, 3 H), 7.38-7.31 (m, 6 H), 7.02 (t, *J* = 6.6 Hz, 2 H), 6.62 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.35 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 3.53 (br. s, 1 H), 3.07 (dd, *J* = 12.3, 5.9 Hz, 1 H), 2.92 (dd, *J* = 12.3, 7.3 Hz, 1 H), 2.18-2.09 (m, 1 H), 2.07 (s, 3 H), 1.68 (dd, *J* = 15.0, 4.5 Hz, 1 H), 1.33 (dd, *J* = 15.0, 8.5 Hz, 1 H), 0.91 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.1 (C), 135.7 (CH), 135.3 (C), 130.0 (CH), 129.4 (CH), 127.9 (CH), 127.1 (CH), 121.6 (C), 116.5 (CH), 109.6 (CH), 53.0 (CH_2), 29.1 (CH), 21.4 (CH_3), 19.1 (CH), 17.4 (CH_3) ppm. $^1H^{29}Si$ HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −12.3 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 422 (1) $[M]^+$, 259 (10) $[C_{18}H_{15}Si]^+$, 120 (100) $[C_8H_{10}N]^+$, 91 (18) $[C_7H_7]^+$. Elemental analysis: calcd. (%) for ($C_{29}H_{31}NSi$): C 82.61, H 7.41, N 3.32; found C 82.27, H 7.47, N 3.42. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3068, 2956, 1606, 1587, 1511, 1427, 1319, 1258, 1180, 1108, 831, 725, 697 cm^{-1}.

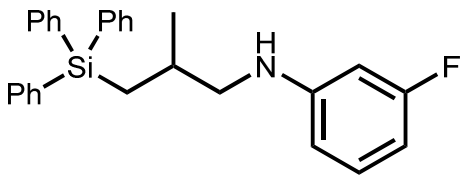
***N*-(2-Methyl-3-(triphenylsilylpropyl)-3-methylaniline (321)**



$C_{29}H_{31}NSi$
421.66 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **321** from allyltriphenylsilane (**267**) and 3,*N*-dimethylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 60:1), **321** (695 mg, 1.65 mmol, 82 %) was isolated as a slightly yellow oil. R_f = 0.16 (SiO_2, PE/MTBE, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.57 (d, J = 6.7 Hz, 6 H), 7.42 (t, J = 7.3 Hz, 3 H), 7.36 (t, J = 7.1 Hz, 6 H), 7.00 (t, J = 7.7 Hz, 1 H), 6.49 (d, J = 7.4 Hz, 1 H), 6.27 (s, 1 H), 6.24 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 3.60 (br. s, 1 H), 3.01 (dd, J = 12.3, 6.0 Hz, 1 H), 2.87 (dd, J = 12.3, 7.3 Hz, 1 H), 2.24 (s, 3 H), 2.15-2.05 (m, 1 H), 1.64 (dd, J = 15.0, 4.7 Hz, 1 H), 1.33 (dd, J = 15.0, 8.3 Hz, 1 H), 0.91 (d, J = 6.6 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.3 (C), 138.9 (C), 135.7 (CH), 135.3 (C), 129.4 (CH), 129.0 (CH), 127.9 (CH), 117.9 (CH), 113.4 (CH), 109.8 (CH), 53.1 (CH_2), 29.2 (CH), 21.6 (CH_3), 21.4 (CH_3), 19.2 (CH_2) ppm. ^{1}H^{29}Si HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −12.3 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 421 (2) $[M]^+$, 344 (3) $[C_{23}H_{26}NSi]^+$, 259 (12) $[C_{18}H_{15}Si]^+$, 120 (100) $[C_8H_{10}N]^+$, 105 (9) $[C_7H_7N]^+$, 91 (12) $[C_6H_5N]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{29}H_{31}NSi$) 421.2220, found 421.2218 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3045, 2920, 1604, 1589, 1510, 1487, 1427, 1377, 1327, 1304, 1260, 1181, 1108, 1028, 997, 843, 168, 725, 697 cm^{-1}.

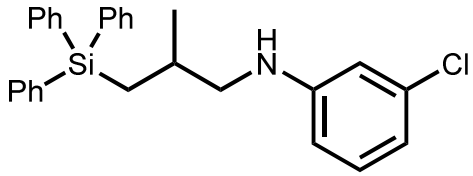
***N*-(2-Methyl-3-(triphenylsilylpropyl)-3-fluoroaniline (322)**



$C_{28}H_{28}FNSi$
425.62 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **322** from allyltriphenylsilane (**267**) and *N*-methyl-3-fluoroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 60:1), **322** (776 mg, 1.82 mmol, 91 %) was isolated as a slightly yellow oil. R_f = 0.19 (SiO_2, PE/MTBE, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.56 (dd, J = 7.9, 1.4 Hz, 6 H), 7.45-7.39 (m, 3 H), 7.39-7.32 (m, 6 H), 7.05-6.98 (m, 1 H), 6.33 (td, J = 8.2, 1.8 Hz, 1 H), 6.16 (dd, J = 8.2, 1.6 Hz, 1 H), 6.09 (dt, J = 11.8, 2.3 Hz, 1 H), 3.73 (br. s, 1 H), 2.96 (dd, J = 12.4, 6.3 Hz, 1 H), 2.86 (dd, J = 12.4, 7.0 Hz, 1 H), 2.13-2.04 (m, 1 H), 1.61 (dd, J = 15.0, 4.9 Hz, 1 H), 1.33 (dd, J = 15.0, 8.2 Hz, 1 H), 0.91 (d, J = 6.6 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 164.2 (d, $J_{C,F}$ = 253 Hz, C), 150.1 (d, $J_{C,F}$ = 11 Hz, C), 135.7 (CH), 135.2 (C), 130.1 (d, $J_{C,F}$ = 10 Hz, CH), 129.5 (CH), 128.0 (CH), 108.5 (CH), 103.3 (d, $J_{C,F}$ = 22 Hz, CH), 99.2 (d, $J_{C,F}$ = 25 Hz, CH), 52.9 (CH_2), 29.2 (CH), 21.5 (CH_3), 19.2 (CH_2) ppm. ^{1}H^{29}Si HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −12.3 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 425 (1) $[M]^+$, 348 (10) $[C_{22}H_{23}NFSi]^+$, 259 (63) $[C_{18}H_{15}Si]^+$, 124 (100) $[C_7H_7NF]^+$, 105 (45) $[C_7H_7N]^+$, 77 (10) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{28}H_{28}NFSi$) 425.1970, found 425.1976 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3434, 3068, 2956, 1621, 1588, 1509, 1496, 1427, 1334, 1254, 1176, 1149, 1108, 997, 828, 755, 724, 698, 681 cm^{-1}.

_N_-(2-Methyl-3-(triphenylsilyl)propyl)-3-chloroaniline (323)

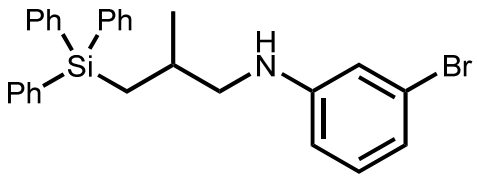


$C_{28}H_{28}ClNSi$
442.07 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **323** from allyltriphenylsilane (**267**) and *N*-methyl-3-chloroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 60:1), **323** (767 mg, 1.74 mmol, 87 %) was isolated as a slightly yellow oil. R_f = 0.25 (SiO_2, PE/MTBE, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.58-7.53 (m, 6 H), 7.45-7.39 (m, 3 H), 7.39-7.33 (m, 6 H), 6.99 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 6.63-6.58 (m, 1 H), 6.39 (t, J = 2.0 Hz, 1 H), 6.25 (dd, J = 8.2, 2.0 Hz, 1 H), 3.70 (br. s, 1 H), 2.95 (dd, J = 12.4, 6.2 Hz, 1 H), 2.85 (dd, J = 12.4,

7.0 Hz, 1 H), 2.14-2.03 (m, 1 H), 1.60 (dd, *J* = 15.0, 4.9 Hz, 1 H), 1.33 (dd, *J* = 15.0, 8.1 Hz, 1 H), 0.91 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): *δ* = 149.4 (C), 135.6 (CH), 135.1 (C), 134.9 (C), 130.0 (CH), 129.5 (CH), 128.0 (CH), 116.8 (CH), 112.2 (CH), 110.9 (CH), 52.8 (CH_2), 29.1 (CH), 21.5 (CH_3), 19.2 (CH_2) ppm. $^1H^{29}Si$ HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): *δ* = −12.4 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 443 (1) $[M(^{37}Cl)]^+$, 441 (1) $[M(^{35}Cl)]^+$, 366 (2) $[C_{22}H_{23}NSi^{37}Cl]^+$, 364 (6) $[C_{22}H_{23}NSi^{35}Cl]^+$, 259 (72) $[C_{18}H_{15}Si]^+$, 142 (30) $[C_7H_7N^{37}Cl]^+$, 140 (100) $[C_7H_7N^{35}Cl]^+$, 113 (6) $[C_6H_4{}^{37}Cl]^+$, 111 (13) $[C_6H_4{}^{35}Cl]^+$, 105 (70) $[C_7H_7N]^+$, 77 (27) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{28}H_{28}NSi^{35}Cl$) 441.1674, found 441.1680 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3429, 3068, 2956, 2871, 1597, 1503, 1485, 1427, 1326, 1261, 1108, 988, 909, 836, 725, 698 cm^{-1}.

_N_-(2-Methyl-3-(triphenylsilyl)propyl)-3-bromoaniline (324)

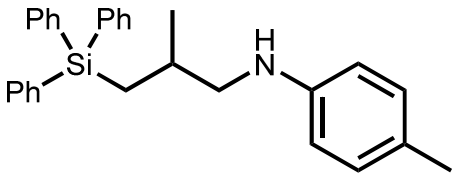


$C_{28}H_{28}BrNSi$
486.53 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **324** from allyltriphenylsilane (**267**) and *N*-methyl-3-bromoaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 60:1), **324** (897 mg, 1.84 mmol, 92 %) was isolated as a slightly yellow oil. R_f = 0.15 (SiO_2, PE/MTBE, 60:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): *δ* = 7.59-7.53 (m, 6 H), 7.45-7.40 (m, 3 H), 7.40-7.34 (m, 6 H), 6.93 (t, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.78-6.73 (m, 1 H), 6.55 (t, *J* = 2.0 Hz, 1 H), 6.29 (dd, *J* = 8.1, 2.2 Hz, 1 H), 3.66 (br. s, 1 H), 2.95 (dd, *J* = 12.3, 6.2 Hz, 1 H), 2.84 (dd, *J* = 12.3, 7.0 Hz, 1 H), 2.14-2.03 (m, 1 H), 1.60 (dd, *J* = 15.0, 5.0 Hz, 1 H), 1.33 (dd, *J* = 15.0, 8.1 Hz, 1 H), 0.92 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): *δ* = 149.5 (C), 135.6 (CH), 135.1 (C), 130.3 (CH), 129.5 (CH), 128.0 (CH), 123.2 (C), 119.6 (CH), 115.1 (CH), 111.3 (CH), 52.7 (CH_2), 29.2 (CH), 21.5 (CH_3), 19.2 (CH_2) ppm. $^1H^{29}Si$ HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): *δ* = −12.3 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 487 (1) $[M(^{81}Br)]^+$, 485 (1) $[M(^{79}Br)]^+$, 410 (3) $[C_{22}H_{23}NSi^{81}Br]^+$, 408 (3) $[C_{22}H_{23}NSi^{79}Br]^+$, 259 (80) $[C_{18}H_{15}Si]^+$, 185 (25)

$[C_7H_7N^{81}Br]^+$, 183 (26) $[C_7H_7N^{79}Br]^+$, 105 (100) $[C_7H_7N]^+$, 77 (19) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{28}H_{28}NSi^{79}Br$) 485.1169, found 485.1167 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3429, 3067, 2955, 2870, 1594, 1573, 1499, 1482, 1427, 1324, 1261, 1167, 1108, 1083, 1067, 985, 833, 758, 725, 697, 681 cm^{-1}.

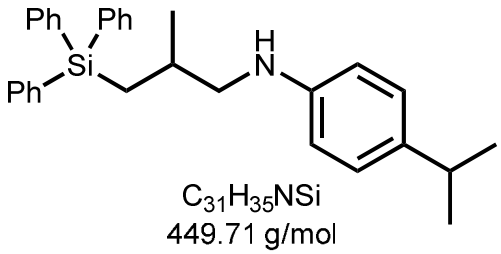
_N_-(2-Methyl-3-(triphenylsilyl)propyl)-4-methylaniline (325)



$C_{29}H_{31}NSi$
421.66 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **325** from allyltriphenylsilane (**267**) and 4,*N*-dimethylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 60:1), **325** (781 mg, 1.85 mmol, 93 %) was isolated as a slightly yellow oil. R_f = 0.14 (SiO_2, PE/MTBE, 60:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.56 (d, J = 7.3 Hz, 6 H), 7.45-7.28 (m, 9 H), 6.92 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 6.35 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 3.53 (br. s, 1 H), 2.99 (dd, J = 12.2, 6.0 Hz, 1 H), 2.85 (dd, J = 12.1, 7.2 Hz, 1 H), 2.23 (s, 3 H), 2.14-2.01 (m, 1 H), 1.63 (dd, J = 15.0, 4.6 Hz, 1 H), 1.32 (dd, J = 14.9, 8.3 Hz, 1 H), 0.90 (d, J = 6.5 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.0 (C), 135.7 (CH), 135.3 (C), 129.6 (CH), 129.4 (CH), 127.9 (CH), 126.1 (C), 112.8 (CH), 53.5 (CH_2), 29.2 (CH), 21.4 (CH_3), 20.3 (CH_3), 19.1 (CH_2) ppm. $^1H^{29}Si$ HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −13.3 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 421 (2) $[M]^+$, 344 (2) $[C_{23}H_{26}NSi]^+$, 259 (11) $[C_{18}H_{15}Si]^+$, 120 (100) $[C_8H_{10}N]^+$, 105 (7) $[C_7H_7N]^+$, 91 (10) $[C_6H_5N]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{29}H_{31}NSi$) 421.2220, found 421.2220 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3068, 2867, 1617, 1519, 1485, 1427, 1377, 1302, 1259, 1183, 1108, 1028, 998, 908, 807, 725, 698 cm^{-1}.

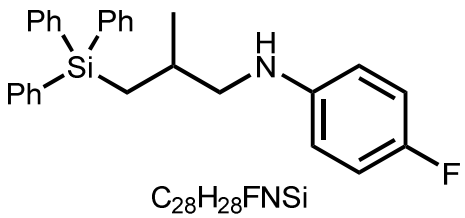
***N*-(2-Methyl-3-(triphenylsilyl)propyl)-4-*iso*-propylaniline (326)**



$C_{31}H_{35}NSi$
449.71 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **326** from allyltriphenylsilane (**267**) and *N*-methyl-4-*iso*-propylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **326** (743 mg, 1.65 mmol, 83 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.19 (SiO_2, PE/MTBE, 40:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.58-7.48 (m, 6 H), 7.44-7.38 (m, 3 H), 7.37-7.28 (m, 6 H), 6.98 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.40 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 2.99 (dd, *J* = 12.2, 6.1 Hz, 1 H), 2.87 (dd, *J* = 12.2, 7.1 Hz, 1 H), 2.79 (hept, *J* = 6.9 Hz, 1 H), 2.13-2.00 (m, 1 H), 1.65 (dd, *J* = 15.0, 4.7 Hz, 1 H), 1.31 (dd, *J* = 15.0, 8.4 Hz, 1 H), 1.20 (d, *J* = 6.9 Hz, 6 H), 0.90 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.4 (C), 137.4 (C), 135.7 (CH), 135.3 (C), 129.4 (CH), 127.9 (CH), 127.0 (CH), 112.7 (CH), 53.4 (CH_2), 33.1 (CH), 29.3 (CH), 24.3 (CH_3), 21.4 (CH_3), 19.2 (CH_2) ppm. ^{1}H^{29}Si HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −12.2 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 449 (2) $[M]^+$, 406 (1) $[C_{28}H_{28}NSi]^+$, 372 (1) $[C_{25}H_{30}NSi]^+$, 259 (15) $[C_{18}H_{15}Si]^+$, 148 (100) $[C_{10}H_{14}N]^+$, 105 (12) $[C_7H_7N]^+$, 77 (3) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{31}H_{35}NSi$) 449.2533, found 449.2532 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3378, 3045, 2954, 2892, 2867, 1614, 1518, 1470, 1427, 1313, 1244, 1187, 1109, 1050, 1024, 995, 909, 820, 724, 699 cm^{-1}.

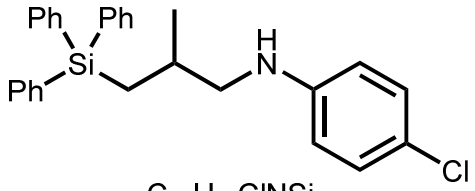
***N*-(2-Methyl-3-(triphenylsilyl)propyl)-4-fluoroaniline (327)**



$C_{28}H_{28}FNSi$
425.62 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **327** from allyltriphenylsilane (**267**) and *N*-methyl-4-fluoroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 60:1), **327** (803 mg, 1.89 mmol, 94 %) was isolated as a brownish oil. R_f = 0.07 (SiO_2, PE/MTBE, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.59-7.52 (m, 6 H), 7.46-7.39 (m, 3 H), 7.38-7.31 (m, 6 H), 6.85-6.76 (m, 2 H), 6.35-6.28 (m, 2 H), 3.55 (br. s, 1 H), 2.95 (dd, *J* = 12.3, 6.2 Hz, 1 H), 2.84 (dd, *J* = 12.3, 7.1 Hz, 1 H), 2.14-2.02 (m, 1 H), 1.62 (dd, *J* = 15.0, 5.0 Hz, 1 H), 1.33 (dd, *J* = 15.0, 8.1 Hz, 1 H), 0.92 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 155.6 (d, $J_{C,F}$ = 235 Hz, C), 144.6 (C), 135.7 (CH), 135.3 (C), 129.5 (CH), 127.9 (CH), 115.5 (d, $J_{C,F}$ = 22 Hz, CH), 113.4 (d, $J_{C,F}$ = 7 Hz, CH), 53.7 (CH_2), 29.2 (CH), 21.5 (CH_3), 19.2 (CH_2) ppm. ^{1}H^{29}Si HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −12.2 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 425 (1) $[M]^+$, 348 (8) $[C_{22}H_{23}NFSi]^+$, 259 (45) $[C_{18}H_{15}Si]^+$, 124 (100) $[C_7H_7NF]^+$, 105 (30) $[C_7H_7N]^+$, 77 (7) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{28}H_{28}NFSi$) 425.1970, found 425.1959 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3068, 2955, 2871, 1737, 1614, 1509, 1427, 1320, 1260, 1218, 1108, 998, 818, 725, 697 cm^{-1}.

***N*-(2-Methyl-3-(triphenylsilyl)propyl)-4-chloroaniline (328)**

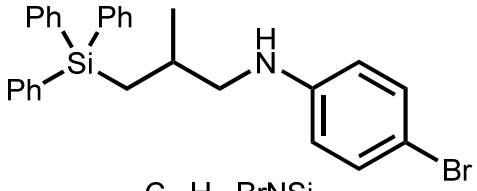


$C_{28}H_{28}ClNSi$
442.07 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **328** from allyltriphenylsilane (**267**) and *N*-methyl-4-chloroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 60:1), **328** (757 mg, 1.71 mmol, 86 %) was isolated as a brownish oil. R_f = 0.13 (SiO_2, PE/MTBE, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.57-7.52 (m, 6 H), 7.44-7.39 (m, 3 H), 7.38-7.32 (m, 6 H), 7.05-6.99 (m, 2 H), 6.30 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 2.95 (dd, *J* = 12.4, 6.1 Hz, 1 H), 2.84 (dd, *J* = 12.4, 7.2 Hz, 1 H), 2.14-2.01 (m, 1 H), 1.59 (dd, *J* = 15.1, 5.0 Hz, 1 H), 1.32 (dd, *J* = 15.0, 8.0 Hz, 1 H), 0.91 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.6 (C), 135.6 (CH), 135.2 (C), 129.5 (CH), 128.9 (CH), 127.9 (CH),

121.5 (C), 113.7 (CH), 53.1 (CH_2), 29.0 (CH), 21.5 (CH_3), 19.1 (CH_2) ppm. $^{1}H^{29}Si$ HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −12.3 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 443 (1) $[M(^{37}Cl)]^+$, 441 (2) $[M(^{35}Cl)]^+$, 259 (80) $[C_{18}H_{15}Si]^+$, 142 (32) $[C_7H_7N^{37}Cl]^+$, 140 (100) $[C_7H_7N^{35}Cl]^+$, 105 (50) $[C_7H_7N]^+$, 77 (19) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{28}H_{28}NSi^{35}Cl$) 441.1674, found 441.1666 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3429, 3067, 2870, 1599, 1499, 1427, 1400, 1378, 1319, 1261, 1177, 1108, 998, 814, 725, 697 cm^{-1}.

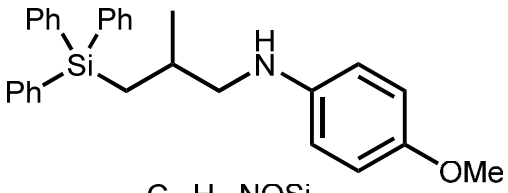
_N_-(2-Methyl-3-(triphenylsilyl)propyl)-4-bromoaniline (329)



$C_{28}H_{28}BrNSi$
486.53 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **329** from allyltriphenylsilane (**267**) and *N*-methyl-4-bromoaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 60:1), **329** (879 mg, 1.81 mmol, 90 %) was isolated as a brownish oil. R_f = 0.12 (SiO_2, PE/MTBE, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.58-7.52 (m, 6 H), 7.44-7.39 (m, 3 H), 7.36 (t, *J* = 7.2 Hz, 6 H), 7.16 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.24 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 3.67 (br. s, 1 H), 2.95 (dd, *J* = 12.5, 6.1 Hz, 1 H), 2.83 (dd, *J* = 12.4, 7.2 Hz, 1 H), 2.12-2.01 (m, 1 H), 1.59 (dd, *J* = 15.1, 5.0 Hz, 1 H), 1.33 (dd, *J* = 15.0, 8.0 Hz, 1 H), 0.91 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.2 (C), 135.7 (CH), 135.2 (C), 131.8 (CH), 129.5 (CH), 128.0 (CH), 114.2 (CH), 108.4 (C), 53.0 (CH_2), 29.1 (CH), 21.5 (CH_3), 19.2 (CH_2) ppm. $^{1}H^{29}Si$ HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −12.3 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 487 (1) $[M(^{81}Br)]^+$, 485 (1) $[M(^{79}Br)]^+$, 410 (2) $[C_{22}H_{23}NSi^{81}Br]^+$, 408 (2) $[C_{22}H_{23}NSi^{79}Br]^+$, 259 (85) $[C_{18}H_{15}Si]^+$, 186 (40) $[C_7H_7N^{81}Br]^+$, 184 (40) $[C_7H_7N^{79}Br]^+$, 105 (100) $[C_7H_7N]^+$, 77 (13) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{28}H_{28}NSi^{79}Br$) 485.1169, found 485.1165 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3431, 3069, 2957, 2872, 1596, 1498, 1429, 1400, 1321, 1263, 1180, 1110, 1073, 1000, 813, 726, 699 cm^{-1}.

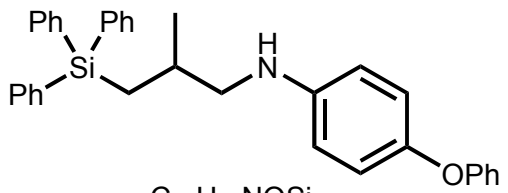
***N*-(2-Methyl-3-(triphenylsilyl)propyl)-4-methoxyaniline (330)**



$C_{29}H_{31}NOSi$
437.66 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **330** from allyltriphenylsilane (**267**) and *N*-methyl-4-methoxyaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 10:1), **330** (722 mg, 1.65 mmol, 82 %) was isolated as a slightly yellow oil. R_f = 0.23 (SiO_2, PE/MTBE, 10:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.57 (d, J = 7.2 Hz, 6 H), 7.42 (t, J = 6.9 Hz, 3 H), 7.36 (t, J = 7.4 Hz, 6 H), 6.73 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 6.39 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 3.75 (s, 3 H), 3.37 (br. s, 1 H), 2.97 (dd, J = 12.1, 6.1 Hz, 1 H), 2.85 (dd, J = 12.1, 7.1 Hz, 1 H), 2.15-2.04 (m, 1 H), 1.65 (dd, J = 15.0, 4.7 Hz, 1 H), 1.33 (dd, J = 15.0, 8.3 Hz, 1 H), 0.92 (d, J = 6.5 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 151.7 (C), 142.7 (C), 135.7 (CH), 135.3 (C), 129.4 (CH), 127.9 (CH), 114.9 (CH), 113.8 (CH), 55.9 (CH_3), 54.0 (CH_2), 29.2 (CH), 21.4 (CH_3), 19.1 (CH_2) ppm. ^{1}H^{29}Si HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −12.3 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 437 (2) $[M]^+$, 360 (1) $[C_{23}H_{26}NOSi]^+$, 259 (11) $[C_{18}H_{15}Si]^+$, 136 (100) $[C_8H_{10}NO]^+$, 105 (11) $[C_7H_7N]^+$, 77 (5) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{29}H_{31}NOSi$) 437.2169, found 437.2164 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3067, 2954, 1510, 1463, 1427, 1377, 1301, 1232, 1179, 1108, 1037, 998, 817, 726, 698 cm^{-1}.

***N*-(2-Methyl-3-(triphenylsilyl)propyl)-4-phenoxylaniline (331)**

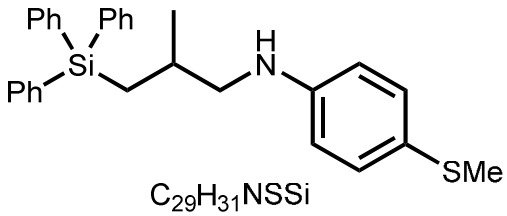


$C_{34}H_{33}NOSi$
499.73 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **331** from allyltriphenylsilane (**267**) and *N*-methyl-4-phenoxyaniline. After purification by flash

chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1), **331** (736 mg, 1.47 mmol, 74 %) was isolated as a slightly orange oil. R_f = 0.09 (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.59-7.53 (m, 6 H), 7.44-7.39 (m, 3 H), 7.38-7.33 (m, 6 H), 7.27 (dd, J = 8.0, 7.0 Hz, 2 H), 7.00 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.95-6.88 (m, 2 H), 6.83 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 6.41 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 2.98 (dd, J = 12.3, 6.2 Hz, 1 H), 2.88 (dd, J = 12.3, 7.0 Hz, 1 H), 2.15-2.04 (m, 1 H), 1.64 (dd, J = 15.1, 4.9 Hz, 1 H), 1.33 (dd, J = 15.0, 8.2 Hz, 1 H), 0.93 (d, J = 6.6 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 159.2 (C), 147.1 (C), 145.0 (C), 135.6 (CH), 135.2 (C), 129.4 (CH), 127.9 (CH), 121.7 (CH), 121.2 (CH), 116.9 (CH), 113.4 (CH), 53.5 (CH_2), 29.1 (CH), 21.4 (CH_3), 19.1 (CH_2) ppm. $^1H^{29}Si$ HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −12.3 ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 499 (70) $[M]^+$, 422 (6) $[C_{28}H_{28}NOSi]^+$, 259 (54) $[C_{18}H_{15}N]^+$, 198 (100) $[C_{13}H_{12}NO]^+$, 181 (10), 105 (6) $[C_7H_7N]^+$, 77 (2) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{34}H_{33}NOSi$) 499.2326, found 499.2326 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3068, 2955, 1614, 1588, 1509, 1487, 1427, 1314, 1227, 1108, 1024, 997, 908, 868, 831, 725, 698 cm^{-1}.

N-(2-Methyl-3-(triphenylsilyl)propyl)-4-(methylthio)aniline (332)

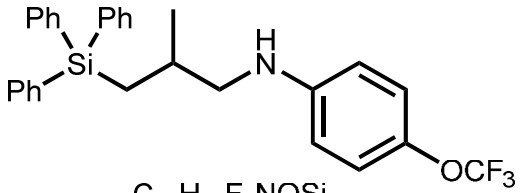


$C_{29}H_{31}NSSi$
453.72 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **332** from allyltriphenylsilane (**267**) and *N*-methyl-4-(methylthio)aniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1), **332** (670 mg, 1.48 mmol, 74 %) was isolated as a slightly yellow oil. R_f = 0.13 (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.61 (d, J = 7.6 Hz, 6 H), 7.49-7.33 (m, 9 H), 7.20 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 6.43-6.33 (m, 2 H), 3.80 (br. s, 1 H), 3.03 (dd, J = 12.4, 6.1 Hz, 1 H), 2.91 (dd, J = 12.3, 7.2 Hz, 1 H), 2.44 (s, 3 H), 2.20-2.06 (m, 1 H), 1.66 (dd, J = 15.0, 4.7 Hz, 1 H), 1.38 (dd, J = 15.0, 8.1 Hz, 1 H), 0.96 (d, J = 6.6 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.1 (C), 135.6 (CH), 135.2 (C), 131.6 (CH), 129.4 (CH), 127.9 (CH), 123.6 (C), 113.2 (CH), 53.0 (CH_2), 29.0 (CH),

21.4 (CH_3), 19.4 (CH_3), 19.0 (CH_2) ppm. $^1H^{29}Si$ HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −12.2 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 153 (4) $[M]^+$, 376 (1) $[C_{23}H_{26}NSiS]^+$, 259 (15) $[C_{18}H_{15}Si]^+$, 152 (100) $[C_8H_{10}NS]^+$, 105 (22) $[C_7H_7N]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{29}H_{31}NSiS$) 453.1941, found 453.1940 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3413, 3068, 3048, 3014, 2957, 2918, 2867, 1598, 1501, 1427, 1313, 1289, 1261, 1183, 1107, 998, 966, 814, 725, 698 cm^{-1}.

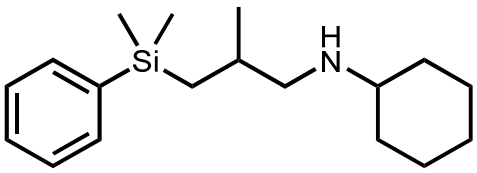
_N_-(2-Methyl-3-(triphenylsilyl)propyl)-4-trifluormethoxyaniline (333)



$C_{29}H_{28}F_3NOSi$
491.63 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **333** from allyltriphenylsilane (**267**) and *N*-methyl-4-trifluormethoxyaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 30:1), **333** (817 mg, 1.66 mmol, 83 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.25 (SiO_2, PE/MTBE, 30:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.66-7.59 (m, 6 H), 7.49-7.44 (m, 3 H), 7.44-7.36 (m, 6 H), 7.01 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.36 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 3.01 (dd, *J* = 12.4, 6.3 Hz, 1 H), 2.91 (dd, *J* = 12.4, 7.0 Hz, 1 H), 2.21-2.11 (m, 1 H), 1.67 (dd, *J* = 15.0, 5.0 Hz, 1 H), 1.40 (dd, *J* = 15.0, 8.0 Hz, 1 H), 0.98 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.0 (C), 140.0 (C), 135.6 (CH), 135.2 (C), 129.5 (CH), 127.9 (CH), 122.3 (CH), 120.7 (q, $J_{C,F}$ = 255 Hz, C), 112.7 (CH), 53.1 (CH_2), 29.0 (CH), 21.5 (CH_3), 19.1 (CH_2) ppm. $^1H^{29}Si$ HMBC NMR (500 MHz, 99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = −12.2 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 491 (5) $[M]^+$, 414 (13) $[C_{23}H_{23}NOF_3Si]^+$, 259 (90) $[C_{18}H_{15}Si]^+$, 190 (100) $[C_8H_7NOF_3]^+$, 105 (72) $[C_7H_7N]^+$, 77 (20) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{29}H_{28}NOF_3Si$) 491.1887, found 491.1886 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3069, 1612, 1514, 1428, 1248, 1221, 1200, 1153, 1108, 998, 915, 826, 725, 698 cm^{-1}.

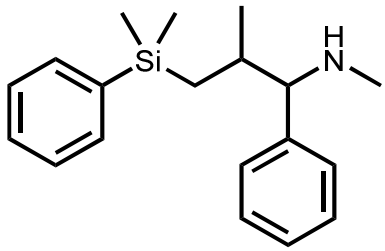
***N*-Cyclohexyl-*N*-(2-Methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)propyl)amine (338)**



$C_{18}H_{31}NSi$
289.54 g/mol

General procedure P with a reaction time of 48 h was used to synthesize compound **338** from allyldimethylphenylsilan (**266**) and *N*-methylcyclohexylamine. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc/NEt_3, 60:3:1), **338** (439 mg, 1.52 mmol, 76 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.16 (SiO_2, PE/EtOAc/NEt_3, 60:3:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.54-7.49 (m, 2 H), 7.36-7.32 (m, 3 H), 2.45 (dd, *J* = 11.4, 5.9 Hz, 1 H), 2.36 (dd, *J* = 11.4, 7.4 Hz, 1 H), 2.29 (tt, *J* = 10.5, 3.7 Hz, 1 H), 1.83-1.66 (m, 5 H), 1.63-1.56 (m, 1 H), 1.24-1.11 (m, 3 H), 1.06-0.96 (m, 2 H), 0.93-0.86 (m, 4 H), 0.62 (dd, *J* = 14.7, 9.0 Hz, 1 H), 0.30 (s, 3 H), 0.30 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 139.9 (C), 133.5 (CH), 128.7 (CH), 127.7 (CH), 56.7 (CH), 56.3 (CH_2), 33.6 (CH_2), 30.0 (CH), 26.2 (CH_2), 25.1 (CH_2), 22.1 (CH_2), 21.2 (CH_3), –1.9 (CH_3), –2.1 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –3.7 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 135 (15) $[C_8H_{11}Si]^+$, 112 (100) $[C_7H_{14}N]^+$, 83 (7) $[C_6H_{11}]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{18}H_{32}NSi$) 290.2304, found 290.2303 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2924, 2852, 1450, 1427, 1371, 1248, 1214, 1112, 828, 788, 724, 698 cm^{-1}.

***N*-Methyl-*N*-(2-methyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)-1-phenylpropyl)amine (339)**

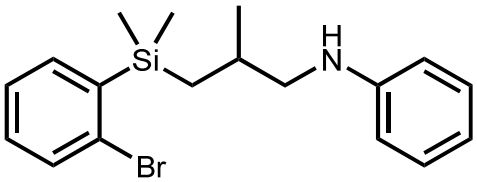


$C_{19}H_{27}NSi$
297.52 g/mol

General procedure P was used to synthesize compound **339** from allyldimethylphenylsilan (**266**) and *N*-methylbenzylamine. After purification by flash

chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1 + 2 % NEt_3), **339** (414 mg, 1.39 mmol, 70 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.06 (SiO_2, PE/EtOAc, 30:1 + 2 % NEt_3). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.48-7.42 (m, 2 H), 7.35-7.27 (m, 5 H), 7.25-7.21 (m, 1 H), 7.19 (d, J = 7.1 Hz, 2 H), 3.29 (d, J = 5.4 Hz, 1 H), 2.19 (s, 3 H), 1.94-1.84 (m, 1 H), 0.99 (dd, J = 14.7, 3.1 Hz, 1 H), 0.83 (d, J = 6.7 Hz, 3 H), 0.50 (dd, J = 14.6, 10.6 Hz, 1 H), 0.25 (d, J = 3.3 Hz, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 139.7 (C), 133.6 (C), 128.8 (CH), 128.2 (CH), 127.9 (CH), 127.7 (CH), 126.7 (CH), 72.3 (CH), 35.6 (CH), 34.9 (CH_3), 20.0 (CH_2), 18.7 (CH_3), −1.9 (CH_3), −2.3 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = −3.2 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 135 (10) $[C_8H_{11}Si]^+$, 120 (100) $[C_8H_{10}N]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{19}H_{28}NSi$) 298.1991, found 298.1985 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3070, 3025, 2956, 2790, 1493, 1476, 1454, 1428, 1376, 1250, 1219, 1114, 830, 726, 700 cm^{-1}.

N-(2-Methyl-3-(dimethyl(2-bromophenyl)silyl)propyl)aniline (342)



$C_{18}H_{24}BrNSi$
362.39 g/mol

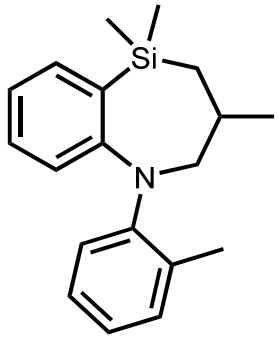
General procedure P was used to synthesize compound **342** from allyl-(2-bromophenyl)dimethylsilane (**268**) and *N*-methylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **342** (660 mg, 1.82 mmol, 91 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.27 (SiO_2, PE/MTBE, 40:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.53 (dd, J = 0.9, 8.0 Hz, 1 H), 7.43 (dd, J = 1.8, 7.3 Hz, 1 H), 7.30-7.26 (m, 1 H), 7.21 (td, J = 7.7, 1.9 Hz, 1 H), 7.15-7.08 (m, 2 H), 6.65 (tt, J = 0.9, 7.3 Hz, 1 H), 6.50 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 2.98 (dd, J = 6.1, 12.2 Hz, 1 H), 2.85 (dd, J = 6.1, 12.3 Hz, 1 H), 1.93-1.85 (m, 1 H), 1.21 (dd, J = 4.7, 14.9 Hz, 1 H), 0.95 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 0.88 (dd, J = 8.9, 14.9 Hz, 1 H), 0.42 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.4 (C), 140.3 (C), 136.4 (CH), 132.9 (CH), 130.8 (CH), 130.1 (C), 129.2 (CH), 126.5 (CH), 116.9 (CH), 112.7 (CH), 53.0 (CH_2), 29.7 (CH), 21.4 (CH_2), 20.9 (CH_3), −1.0 (CH_3), −1.3 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4

MHz, $CDCl_3$): δ = 0.1 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 363 (1) $[M(^{81}Br)]^+$, 361 (1) $[M(^{79}Br)]^+$, 215 (4) $[C_8H_{10}Si^{81}Br]^+$, 213 (4) $[C_8H_{10}Si^{79}Br]^+$, 106 (100) $[C_7H_8N]^+$, 91 (18) $[C_6H_5N]^+$, 77 (16) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{18}H_{25}NSi^{79}Br$) 362.0940, found 362.0938 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3421, 3051, 2954, 2906, 2868, 1602, 1553, 1505, 1470, 1451, 1410, 1376, 1320, 1250, 1179, 1153, 1122, 1102, 1017, 826, 794, 745, 690, 653, 631 cm^{-1}.

General procedure Q for the one-pot synthesis of 1,5-benzoazasilepines

An oven dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred into a nitrogen-filled glovebox and charged with catalyst **V** (109 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) and toluene (0.5 mL). Afterwards, the *N*-methylaniline (2.00 mmol), allyl-(2-bromophenyl)dimethylsilane (**268**, 562 mg, 2.20 mmol) and toluene (0.5 mL) were added. After the mixture had been heated to 140 °C for 24 h, the Schlenk tube was cooled to room temperature and transferred back into a nitrogen-filled glovebox. Then, $Pd_2(dba)_3$ (46 mg, 0.05 mmol, 2.5 mol%), RuPhos (66 mg, 0.10 mmol, 7 mol%), NaO^tBu (288 mg, 3.00 mmol) and toluene (5 mL) were added. After heating the mixture to 110 °C for additional 24 h, the crude product was purified by flash chromatography (SiO_2).

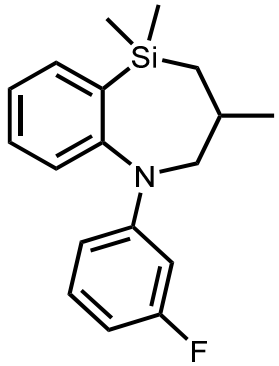
3,5,5-Trimethyl-1-(*o*-tolyl)-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[*b*][1,4]azasilepine (344)



$C_{19}H_{25}NSi$
295.50 g/mol

General procedure Q was used to synthesize compound **344** from allyl-(2-bromophenyl)dimethylsilane (**268**) and *2,N,*-dimethylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE), **344** (280 mg, 0.95 mmol, 47 %) was isolated as a slightly yellow solid. R_f = 0.30 (SiO_2, PE). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.41 (dd, *J* = 1.6, 7.3 Hz, 1 H), 7.27-7.19 (m, 2 H), 7.17 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.09-7.03 (m, 1 H), 6.99-6.92 (m, 1 H), 6.81 (td, *J* = 7.2, 0.9 Hz, 1 H), 6.21 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 3.84 (dd, *J* = 4.0, 14.5 Hz, 1 H), 3.63 (dd, *J* = 7.3, 14.5 Hz, 1 H), 2.16-2.08 (m, 1 H), 2.06 (s, 3 H), 1.18 (dd, *J* = 6.4, 14.6 Hz, 1 H), 0.91 (d, *J* = 6.9 Hz, 3 H), 0.86 (dd, *J* = 7.5, 14.6 Hz, 1 H), 0.36 (s, 3 H), 0.30 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, JMOD, $CDCl_3$): δ = 157.2 (C), 147.7 (C), 135.8 (CH), 135.2 (C), 131.6 (CH), 129.2 (CH), 127.2 (CH), 127.0 (C), 126.6 (CH), 124.7 (CH), 119.5 (CH), 117.3 (CH), 64.1 (CH_2), 31.7 (CH), 22.5 (CH_3), 21.3 (CH_2), 19.1 (CH_3), 0.9 (CH_3), –0.1 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = –4.1 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 295 (28) $[M]^+$, 280 (6) $[C_{18}H_{22}NSi]^+$, 113 (49) $[C_5H_{11}NSi]^+$, 91 (53) $[C_7H_7]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3061, 2953, 2905, 1584, 1557, 1488, 1471, 1428, 1377, 1354, 1292, 1247, 1208, 1155, 1122, 1070, 1047, 992, 865, 830, 783, 753, 728, 695, 673, 631, 622 cm^{-1}.

1-(3-Fluorophenyl)-3,5,5-trimethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[*b*][1,4]azasilepine (347)

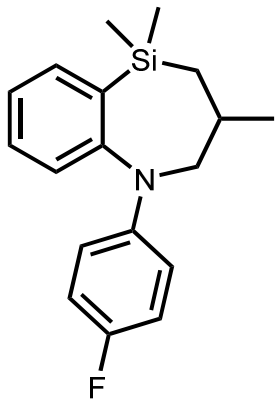


$C_{18}H_{22}FNSi$
299.46 g/mol

General procedure Q was used to synthesize compound **347** from allyl-(2-bromophenyl)dimethylsilane (**268**) and *N*-methyl-3-fluoroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE), **347** (467 mg, 1.56 mmol, 78 %) was isolated

as a colorless solid. R_f = 0.24 (SiO_2, PE). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.56 (dd, J = 7.3, 1.5 Hz, 1 H), 7.40 (td, J = 7.6, 1.6 Hz, 1 H), 7.29 (td, J = 7.3, 0.9 Hz, 1 H), 7.15 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.06 (td, J = 8.1, 7.3 Hz, 1 H), 6.36 (td, J = 8.3, 2.3 Hz, 1 H), 6.27 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 6.22 (d, J = 12.9 Hz, 1 H), 3.81 (d, J = 14.6 Hz, 1 H), 2.84 (dd, J = 14.6, 11.2 Hz, 1 H), 2.25-2.13 (m, 1 H), 1.03 (d, J = 6.7 Hz, 3 H), 0.91 (ddd, J = 14.3, 3.3, 2.4 Hz, 1 H), 0.47 (dd, J = 14.3, 12.1 Hz, 1 H), 0.28 (s, 3 H), –0.07 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 164.0 (d, $J_{C,F}$ = 242 Hz, C), 152.8 (C), 149.8 (d, $J_{C,F}$ = 11 Hz, C), 140.0 (C), 135.4 (CH), 130.9 (CH), 129.9 (d, $J_{C,F}$ = 10 Hz, CH), 127.6 (CH), 126.3 (CH), 108.4 (CH), 102.9 (d, $J_{C,F}$ = 22 Hz, CH), 99.6 (d, $J_{C,F}$ = 30 Hz, CH), 59.1 (CH_2), 29.7 (CH), 24.3 (CH_2), 22.8 (CH_3), –2.9 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –4.3 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 299 (100) $[M]^+$, 284 (100) $[C_{17}H_{19}NFSi]^+$, 257 (33) $[C_{15}H_{16}NFSi]^+$, 244 (75), 242 (53) $[C_{14}H_{13}NFSi]^+$, 200 (22), 180 (30), 162 (65), 139 (30), 121 (40), 91 (50), 77 (75). Elemental analysis: calcd. (%) for ($C_{18}H_{22}NFSi$): C 72.20, H 7.40, N 4.68; found C 71.98, H 7.45, N 5.02. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2948, 2896, 2867, 1619, 1584, 1561, 1490, 1468, 1431, 1371, 1352, 1294, 1258, 1190, 1149, 1127, 1093, 1074, 1027, 997, 974, 910, 826, 790, 753, 739, 717, 708, 683, 635 cm^{-1}.

1-(4-Fluorophenyl)-3,5,5-trimethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[*b*][1,4]azasilepine (348)

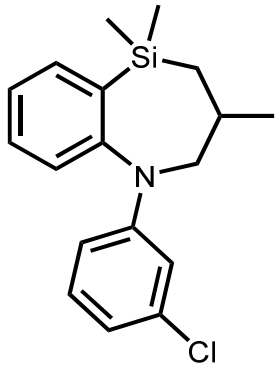


$C_{18}H_{22}FNSi$
299.46 g/mol

General procedure Q was used to synthesize compound **348** from allyl-(2-bromophenyl)dimethylsilane (**268**) and *N*-methyl-4-fluoroaniline. After purification

by flash chromatography (SiO_2, PE), **348** (388 mg, 1.30 mmol, 65 %) was isolated as a colorless solid. R_f = 0.30 (SiO_2, PE). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.54 (dd, J = 1.5, 7.3 Hz, 1 H), 7.33 (dt, J = 1.6, 7.6 Hz, 1 H), 7.22 (dt, J = 0.9, 7.3 Hz, 1 H), 7.09 (d, J = 7.9 Hz, 1 H), 6.88-6.75 (m, 2 H), 6.56-6.41 (m, 2 H), 3.76 (td, J = 2.1, 14.3 Hz, 1 H), 2.81 (dd, J = 11.1, 14.3 Hz, 1 H), 2.16-2.00 (m, 1 H), 1.01 (d, J = 6.8 Hz, 3 H), 0.89 (td, J = 2.1, 14.3 Hz, 1 H), 0.46 (dd, J = 12.1, 14.3 Hz, 1 H), 0.27 (s, 3 H), –0.04 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, JMOD, $CDCl_3$): δ = 155.3 (d, $J_{C,F}$ = 235 Hz, C), 153.8 (C), 144.5 (C), 139.9 (C), 135.3 (CH), 130.8 (CH), 127.3 (CH), 125.9 (CH), 115.3 (d, $J_{C,F}$ = 22 Hz, CH), 113.8 (d, $J_{C,F}$ = 7 Hz, CH), 59.4 (CH_2), 29.9 (CH), 24.2 (CH_2), 22.8 (CH_3), –2.7 (CH_3), –2.7 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = –4.4 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 299 (87) $[M]^+$, 284 (45) $[C_{17}H_{19}NFSi]^+$. HRMS (EI, 70 EV): calcd. ($C_{18}H_{22}NFSi$) 299.1500, found 299.1499 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2949, 2866, 1613, 1584, 1504, 1467, 1439, 1368, 1352, 1255, 1224, 1160, 1127, 1027, 945, 868, 815, 806, 789, 739, 712, 671, 643, 633, 619 cm^{-1}.

1-(3-Chlorophenyl)-3,5,5-trimethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[*b*][1,4]azasilepine (349)

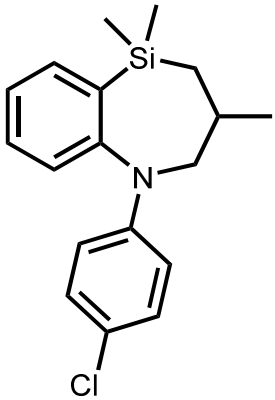


$C_{18}H_{22}ClNSi$
315.92 g/mol

General procedure Q was used to synthesize compound **349** from allyl-(2-bromophenyl)dimethylsilane (**268**) and *N*-methyl-3-chloroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE), **349** (443 mg, 1.40 mmol, 70 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.33 (SiO_2, PE). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.55 (dd, J = 1.5, 7.3 Hz, 1 H), 7.37 (dt, J = 1.5, 7.7 Hz, 1 H), 7.26 (dt, J = 0.9, 7.3 Hz, 1 H),

7.11 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.00 (t, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 6.64-6.59 (m, 1 H), 6.51 (t, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 6.37 (dd, *J* = 1.7, 8.3 Hz, 1 H), 3.79 (td, *J* = 2.2, 14.5 Hz, 1 H), 2.81 (dd, *J* = 11.2, 14.5 Hz, 1 H), 2.21-2.10 (m, 1 H), 1.02 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.90 (td, *J* = 2.2, 14.3 Hz, 1 H), 0.45 (dd, *J* = 12.1, 14.3 Hz, 1 H), 0.27 (s, 3 H), –0.07 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, JMOD, $CDCl_3$): δ = 152.7 (C), 149.1 (C), 139.9 (C), 135.4 (CH), 134.8 (C), 130.9 (CH), 129.8 (CH), 127.4 (CH), 126.3 (CH), 116.4 (CH), 112.3 (CH), 111.1 (CH), 59.0 (CH_2), 29.7 (CH), 24.3 (CH_2), 22.8 (CH_3), –2.8 (CH_3), –2.9 (CH_3) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = –4.3 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 317 (30) $[M(^{37}Cl)]^+$, 315 (98) $[M(^{35}Cl)]^+$, 302 (31) $[C_{17}H_{19}NSi^{37}Cl]^+$, 300 (88) $[C_{17}H_{19}NSi^{35}Cl]^+$, 259 (39) $[C_{14}H_{14}NSi^{35}Cl]^+$, 261 (23) $[C_{14}H_{14}NSi^{37}Cl]^+$, 162 (100) $[C_{10}H_{14}Si]^+$, 105 (55) $[C_6H_5Si]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{18}H_{22}NSi^{35}Cl$) 315.1205, found 315.1207 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2952, 2898, 2870, 1597, 1585, 1562, 1484, 1470, 1429, 1371, 1352, 1254, 1168, 1129, 1090, 988, 911, 885, 827, 792, 760, 740, 710, 685, 636, 602 cm^{-1}.

1-(4-Chlorophenyl)-3,5,5-trimethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[*b*][1,4]azasilepine (350)

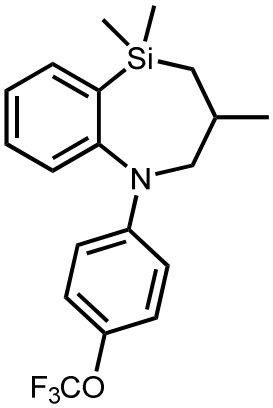


$C_{18}H_{22}ClNSi$
315.92 g/mol

General procedure Q was used to synthesize compound **350** from allyl-(2-bromophenyl)dimethylsilane (**268**) and *N*-methyl-4-chloroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE), **350** (467 mg, 1.48 mmol, 74 %) was isolated as a colorless solid. R_f = 0.33 (SiO_2, PE). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.59 (dd, *J* = 7.3, 1.5 Hz, 1 H), 7.41 (td, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1 H), 7.30 (td, *J* = 7.3, 0.9 Hz, 1 H), 7.15 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.10 (d, *J* = 9.1 Hz, 2 H), 6.48 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 3.83

(br. d, *J* = 14.5 Hz, 1 H), 2.85 (dd, *J* = 14.5, 11.1 Hz, 1 H), 2.23-2.10 (m, 1 H), 1.06 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.93 (ddd, *J* = 14.3, 3.3, 2.3 Hz, 1 H), 0.50 (dd, *J* = 14.3, 12.1 Hz, 1 H), 0.31 (s, 3 H), −0.04 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): *δ* = 153.1 (C), 146.6 (C), 139.9 (C), 135.4 (CH), 130.9 (CH), 128.7 (CH), 127.4 (CH), 126.2 (CH), 121.3 (C), 113.9 (CH), 59.1 (CH_2), 29.8 (CH), 24.3 (CH_2), 22.8 (CH_3), −2.8 (CH_3), −2.9 (CH_3) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): *δ* = −4.4 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 317 (35) $[M(^{37}Cl)]^+$, 315 (100) $[M(^{35}Cl)]^+$, 302 (28) $[C_{17}H_{19}NSi^{37}Cl]^+$, 300 (80) $[C_{17}H_{19}NSi^{35}Cl]^+$, 260 (70), 180 (55), 162 (81), 105 (71), 91 (55), 77 (47), 62 (80), 58 (80) $[C_2H_6Si]^+$. Elemental analysis: calcd. (%) for ($C_{18}H_{22}NSiCl$): C 68.44, H 7.02, N 4.43; found C 68.14, H 7.06, N 4.44. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3074, 2950, 2865, 1594, 1559, 1490, 1467, 1436, 1371, 1347, 1307, 1254, 1182, 1165, 1127, 1097, 1083, 1051, 1028, 998, 868, 824, 812, 789, 755, 739, 706, 685, 643, 631 cm^{-1}.

1-(4-Trifluoromethoxyphenyl)-3,5,5-trimethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[*b*][1,4]-azasilepine (352)

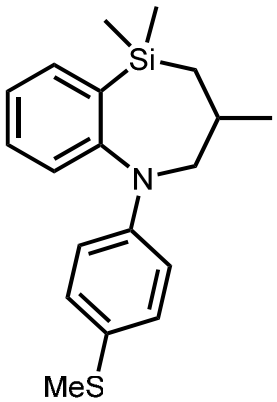


$C_{19}H_{22}F_3NSi$
365.47 g/mol

General procedure Q was used to synthesize compound **352** from allyl-(2-bromophenyl)dimethylsilane (**268**) and *N*-methyl-4-trifluoromethoxy-aniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE), **352** (612 mg, 1.67 mmol, 84 %) was isolated as a colorless solid. R_f = 0.37 (SiO_2, PE). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): *δ* = 7.58 (dd, *J* = 7.3, 1.5 Hz, 1 H), 7.41 (td, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1 H), 7.29 (td, *J* = 7.3, 0.9 Hz, 1 H), 7.15 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.01 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 6.50 (d, *J* = 9.1 Hz, 2 H), 3.83 (d, *J* = 14.5 Hz, 1 H), 2.86 (dd, *J* = 14.5, 11.2 Hz, 1 H), 2.24-2.10

(m, 1 H), 1.05 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.93 (ddd, *J* = 14.3, 3.3, 2.2 Hz, 1 H), 0.49 (dd, *J* = 14.3, 12.1 Hz, 1 H), 0.29 (s, 3 H), –0.05 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 153.2 (C), 146.8 (C), 140.0 (C), 139.9 (C), 135.4 (CH), 130.9 (CH), 127.4 (CH), 126.2 (CH), 121.9 (CH), 120.7 (q, $J_{C,F}$ = 255 Hz, C), 113.0 (CH), 59.2 (CH_2), 29.8 (CH), 24.3 (CH_3), 22.8 (CH_3), –2.8 (CH_3), –2.9 (CH_3) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –4.3 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 365 (60) $[M]^+$, 350 (50) $[C_{18}H_{19}NOF_3Si]^+$, 308 (60), 180 (30), 162 (55) $[C_{10}H_{12}NO]^+$, 113 (42), 77 (70), 69 (100) $[CF_3]^+$, 58 (60) $[C_2H_6Si]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{19}H_{22}NOF_3Si$) 365.1417, found 365.1414 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2953, 2877, 1610, 1586, 1506, 1467, 1375, 1247, 1205, 1163, 1120, 1028, 917, 828, 801, 788, 741, 706, 668, 632, 612 cm^{-1}.

3,5,5-Trimethyl-1-(4-thiomethylphenyl)-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[*b*][1,4]-azasilepine (353)



$C_{19}H_{25}NSSi$
327.56 g/mol

General procedure Q was used to synthesize compound **353** from allyl-(2-bromophenyl)dimethylsilane (**268**) and *N*-methyl-4-thiomethyl-aniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **353** (553 mg, 1.69 mmol, 84 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.36 (SiO_2, PE/MTBE, 40:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.59 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.40 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.28 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.21 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.16 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.54 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 3.86 (d, *J* = 14.4 Hz, 1 H), 2.87 (dd, *J* = 14.3, 11.2 Hz, 1 H), 2.43 (s, 3 H), 2.24-2.12 (m, 1 H), 1.06 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.98-0.90 (m, 1 H), 0.57-0.45 (m, 1 H), 0.31 (s, 3 H), –0.01 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz,

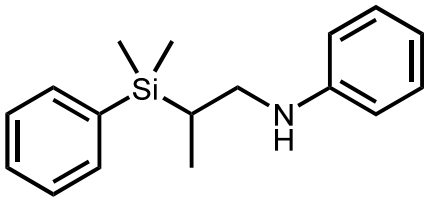
DEPT, $CDCl_3$): δ = 153.3 (C), 146.8 (C), 139.8 (C), 135.2 (CH), 130.9 (CH), 130.7 (CH), 127.4 (CH), 126.0 (CH), 123.5 (C), 113.6 (CH), 59.0 (CH_2), 29.9 (CH), 24.3 (CH_2), 22.7 (CH_3), 18.9 (CH_3), –2.8 (CH_3), –2.8 (CH_3) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –4.4 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 327 (100) $[M]^+$, 312 (35) $[C_{18}H_{22}NSiS]^+$, 270 (50), 225 (28), 162 (30), 135 (60), 105 (55), 91 (50), 77 (38), 58 (70) $[C_2H_6Si]^+$. Elemental analysis: calcd. (%) for ($C_{19}H_{25}NSiS$): C 69.67, H 7.69, N 4.28; found C 69.29, H 7.74, N 4.26. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3064, 2951, 2920, 2862, 1596, 1583, 1553, 1492, 1466, 1436, 1369, 1349, 1307, 1254, 1193, 1165, 1127, 1083, 1028, 965, 867, 822, 805, 789, 739, 706, 631 cm^{-1}.

14.10 Products of intermolecular hydroaminoalkylation reactions of vinylsilanes with *N*-methylanilines

General procedure R for the hydroaminoalkylation of vinylsilanes with *N*-methylanilines

An oven dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred into a nitrogen-filled glovebox and charged with catalyst **V** (109 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) and toluene (0.5 mL). Afterwards, the *N*-methylaniline (2.00 mmol), the vinylsilane (2.20 mmol) and toluene (0.5 mL) were added and the mixture was heated to 140 °C for 24 h. After the reaction mixture had been cooled to room temperature, the crude product was purified by flash chromatography (SiO_2).

***N*-(2-(Dimethyl(phenyl)silyl)propyl)aniline (355a)**[12c]

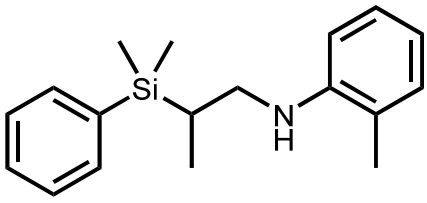


$C_{17}H_{23}NSi$
269.46 g/mol

General procedure R was used to synthesize compound **355a** from dimethylphenylvinylsilane (**354**) and *N*-methylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1), **355a** (288 mg, 1.07 mmol, 54 %) was

isolated as a colorless oil. In addition, a second fraction that contained a mixture of **355a** and **355b** (168 mg, 0.62 mmol, **355a**/**355b** = 61:39) was also isolated. R_f = 0.16 (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.57-7.48 (m, 2 H), 7.42-7.34 (m, 3 H), 7.17-7.09 (m, 2 H), 6.66 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.45 (d, J = 7.6 Hz, 2 H), 3.59 (br. s, 1 H), 3.25 (dd, J = 12.1, 5.1 Hz, 1 H), 2.96 (dd, J = 12.1, 9.1 Hz, 1 H), 1.33-1.25 (m, 1 H), 1.06 (d, J = 7.4 Hz, 3 H), 0.33 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.3 (C), 137.9 (C), 133.9 (CH), 129.1 (CH), 127.9 (CH), 117.0 (CH), 112.8 (CH), 46.8 (CH_2), 20.3 (CH), 13.1 (CH_3), –4.5 (CH_3), –5.2 (CH_3) ppm.

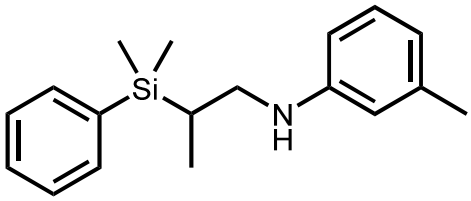
***N*-(2-(Dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-2-methylaniline (360a)**



$C_{18}H_{25}NSi$
283.49 g/mol

General procedure R was used to synthesize compound **360a** from dimethylphenylvinylsilane (**354**) and 2,*N*-dimethylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1), a 94:6 mixture of **360a** and **360b** (180 mg, 0.63 mmol, 32 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.21 (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.58-7.50 (m, 2 H), 7.41-7.35 (m, 3 H), 7.11-7.06 (m, 1 H), 7.00 (d, J = 7.0 Hz, 1 H), 6.62 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.50 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 3.42 (br. s, 1 H), 3.29 (dd, J = 12.0, 5.4 Hz, 1 H), 3.02 (dd, J = 11.9, 8.8 Hz, 1 H), 1.94 (s, 3 H), 1.41-1.31 (m, 1 H), 1.10 (d, J = 7.4 Hz, 3 H), 0.35 (s, 3 H), 0.35 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.2 (C), 137.9 (C), 133.9 (CH), 129.9 (CH), 129.1 (CH), 127.9 (CH), 127.0 (CH), 121.8 (C), 116.5 (CH), 109.5 (CH), 46.7 (CH_2), 20.1 (CH), 17.1 (CH_3), 13.3 (CH_3), –4.3 (CH_3), –5.2 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 283 (3) $[M]^+$, 148 (6), 135 (58) $[C_8H_{11}Si]^+$, 120 (100) $[C_8H_{10}N]^+$, 91 (24) $[C_7H_7]^+$, 77 (12) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{18}H_{25}NNaSi$) 306.1654, found 306.1648 $[M+Na]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3419, 3069, 2955, 2866, 1606, 1586, 1511, 1472, 1445, 1427, 1377, 1314, 1249, 1190, 1111, 1051, 985, 831, 812, 771, 743, 699 cm^{-1}.

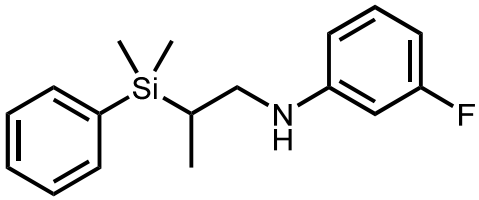
***N*-(2-(Dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-3-methylaniline (364a)**



$C_{18}H_{25}NSi$
283.49 g/mol

General procedure R was used to synthesize compound **364a** from dimethylphenylvinylsilane (**354**) and 3,*N*-dimethylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1), a 85:15 mixture of **364a** and **364b** (480 mg, 1.69 mmol, 85 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.17 (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.54-7.53 (m, 2 H), 7.41-7.36 (m, 3 H), 7.05-6.99 (m, 1 H), 6.49 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.27-6.28 (m, 2 H), 3.51 (br. s, 1 H), 3.24 (dd, *J* = 12.2, 5.0 Hz, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 12.1, 9.1 Hz, 1 H), 2.25 (s, 3 H), 1.25-1.31 (m, 1 H), 1.06 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 0.33 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.3 (C), 138.9 (C), 137.9 (C), 133.9 (CH), 129.1 (CH), 129.0 (CH), 127.9 CH), 117.9 (CH), 113.5 (CH), 109.9 (CH), 46.7 (CH_2), 21.6 (CH_3), 20.2 (CH), 13.1 (CH_3), –4.4 (CH_3), –5.3 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 283 (4) $[M]^+$, 135 (14) $[C_8H_{11}Si]^+$, 120 (100) $[C_8H_{10}N]^+$, 91 (18) $[C_7H_7]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{18}H_{25}NNaSi$) 306.1654, found 306.1652 $[M+Na]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3416, 3046, 2954, 2865, 2357, 1742, 1604, 1589, 1509, 1489, 1427, 1376, 1326, 1304, 1249, 1178, 1111, 991, 831, 812, 767, 734, 691 cm^{-1}.

***N*-(2-(Dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-3-fluoroaniline (365a)**

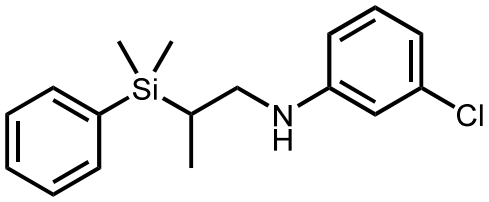


$C_{17}H_{22}FNSi$
287.45 g/mol

General procedure R was used to synthesize compound **365a** from dimethylphenylvinylsilane (**354**) and *N*-methyl-3-fluoroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1), a 82:18 mixture of **365a** and **365b** (508 mg, 1.77 mmol, 88 %) was isolated as a yellow oil. R_f = 0.19 (SiO_2,

PE/EtOAc, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.54-7.50 (m, 2 H), 7.44-7.34 (m, 3 H), 7.04 (td, *J* = 8.1, 6.7 Hz, 1 H), 6.35 (td, *J* = 8.3, 2.3 Hz, 1 H), 6.21 (dd, *J* = 8.1, 2.2 Hz, 1 H), 6.14 (dt, *J* = 11.6, 2.4 Hz, 1 H), 3.20 (dd, *J* = 12.2, 5.2 Hz, 1 H), 2.95 (dd, *J* = 12.2, 9.1 Hz, 1 H), 1.34-1.23 (m, 1 H), 1.07 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 0.34 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 164.1 (d, $J_{C,F}$ = 242 Hz, C), 150.0 (d, $J_{C,F}$ = 10 Hz, C), 137.7 (C), 133.9 (CH), 130.10 (d, $J_{C,F}$ = 10 Hz, CH), 129.3 (CH), 128.0 (CH), 108.6 (CH), 103.3 (d, $J_{C,F}$ = 22 Hz, CH), 99.1 (d, $J_{C,F}$ = 25 Hz, CH), 46.7 (CH_2), 20.2 (CH), 13.1 (CH_3), –4.4 (CH_3), –5.4 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 287 (5) $[M]^+$, 135 (100) $[C_8H_{11}Si]^+$, 124 (92) $[C_7H_7FN]^+$, 105 (17), 77 (9) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{17}H_{22}FNSi$) 287.1500, found 287.1508 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3427, 3069, 2955, 2900, 2867, 1620, 1588, 1509, 1496, 1427, 1335, 1249, 1175, 1149, 1112, 997, 830, 814, 773, 759, 735, 702, 683, 632 cm^{-1}.

***N*-(2-(Dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-3-chloroaniline (366a)**

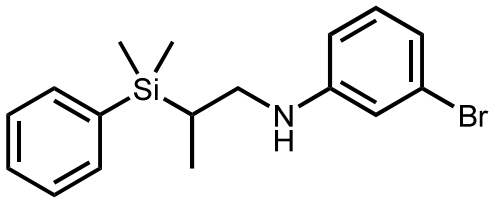


$C_{17}H_{22}ClNSi$
303.91 g/mol

General procedure R with complex **VI** (154 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) as the catalyst and a reaction temperature of 160 °C was used to synthesize compound **366a** from dimethylphenylvinylsilane (**354**) and *N*-methyl-3-chloroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1), a 95:5 mixture of **366a** and **366b** (498 mg, 1.64 mmol, 82 %) was isolated as a yellow oil. R_f = 0.22 (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.58-7.51 (m, 2 H), 7.45-7.37 (m, 3 H), 7.03 (t, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.62 (dd, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 1 H), 6.42 (t, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 6.30 (dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, 1 H), 3.69 (br. s, 1 H), 3.21 (dd, *J* = 12.2, 5.3 Hz, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 12.2, 9.0 Hz, 1 H), 1.29 (dqd, *J* = 8.7, 7.3, 5.2 Hz, 1 H), 1.08 (d, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 0.36 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 149.3 (C), 137.7 (C), 134.9 (C), 133.8 (CH), 130.0 (CH), 129.2 (CH), 128.0 (CH), 116.8 (CH), 112.2 (CH), 111.1 (CH), 46.7 (CH_2), 20.2 (CH), 13.1 (CH_3), –4.4 (CH_3), –5.4 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ =

–0.8 ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 305 (17) $[M(^{37}Cl)]^+$, 303 (52) $[M(^{35}Cl)]^+$, 246 (58), 142 (62) $[C_7H_7{}^{37}ClN]^+$, 140 (93) $[C_7H_7{}^{35}ClN]^+$, 135 (100) $[C_8H_{11}Si]^+$, 105 (28), 77 (7) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{17}H_{22}ClNSi$) 303.1205, found 303.1202 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3069, 2954, 2904, 2867, 1597, 1574, 1501, 1486, 1471, 1427, 1324, 1249, 1111, 1091, 1076, 987, 831, 812, 764, 734, 699, 680 cm^{-1}.

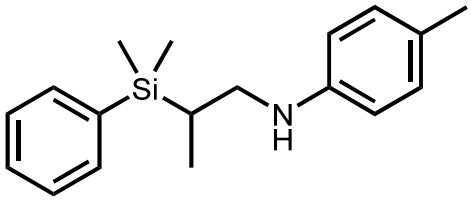
***N*-(2-(Dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-3-bromoaniline (367a)**



$C_{17}H_{22}BrNSi$
348.36 g/mol

General procedure R with complex **VI** (154 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) as the catalyst and a reaction temperature of 160 °C was used to synthesize compound **367a** from dimethylphenylvinylsilane (**354**) and *N*-methyl-3-bromoaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1), a 95:5 mixture of **367a** and **367b** (590 mg, 1.69 mmol, 85 %) was isolated as a yellow oil. R_f = 0.17 (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.59-7.51 (m, 2 H), 7.45-7.37 (m, 3 H), 6.97 (t, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.78 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 6.57 (t, *J* = 2.0 Hz, 1 H), 6.33 (dd, *J* = 8.4, 2.2 Hz, 1 H), 3.65 (br. s, 1 H), 3.20 (dd, *J* = 12.1, 5.1 Hz, 1 H), 2.95 (dd, *J* = 12.2, 8.9 Hz, 1 H), 1.34-1.22 (m, 1 H), 1.07 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 0.35 (s, 6 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 149.4 (C), 137.6 (C), 133.8 (CH), 130.3 (CH), 129.2 (CH), 128.0 (CH), 123.2 (C), 119.6 (CH), 115.0 (CH), 111.4 (CH), 46.6 (CH_2), 20.2 (CH), 13.1 (CH_3), –4.4 (CH_3), –5.4 (CH_3) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 349 (3) $[M(^{81}Br)]^+$, 347 (3) $[M(^{79}Br)]^+$, 186 (28) $[C_7H_7{}^{81}BrN]^+$, 184 (31) $[C_7H_7{}^{79}BrN]^+$, 135 (100) $[C_8H_{11}Si]^+$, 105 (14), 77 (3) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{17}H_{22}BrNSi$) 347.0699, found 347.0706 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3069, 3023, 2953, 2897, 2868, 1594, 1571, 1497, 1481, 1427, 1414, 1321, 1249, 1111, 1066, 984, 830, 811, 770, 734, 699, 680 cm^{-1}.

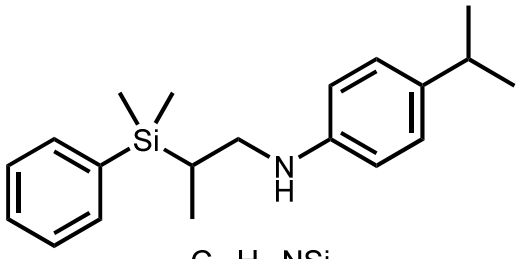
***N*-(2-(Dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-4-methylaniline (368a)**



$C_{18}H_{25}NSi$
283.49 g/mol

General procedure R was used to synthesize compound **368a** from dimethylphenylvinylsilane (**354**) and 4,*N*-dimethylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1), a 83:17 mixture of **368a** and **368b** (490 mg, 1.73 mmol, 86 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.11 (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.59-7.52 (m, 2 H), 7.42-7.41 (m, 3 H), 6.98 (d, *J* = 7.6 Hz, 3 H), 6.42 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 2 H), 3.45 (br. s, 1 H), 3.27 (dd, *J* = 11.7, 4.7 Hz, 2 H), 2.97 (dd, *J* = 12.0, 9.1 Hz, 1 H), 2.26 (s, 3 H), 1.38-1.25 (m, 1 H), 1.09 (d, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 0.36 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.0 (C), 137.9 (C), 133.9 (CH), 129.6 (CH), 129.1 (CH), 127.8 (CH), 126.2 (C), 113.0 (CH), 47.1 (CH_2), 20.3 (CH), 20.3 (CH_3) 13.1 (CH_3), –4.5 (CH_3), –5.2 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 283 (3) $[M]^+$, 148 (4), 135 (62) $[C_8H_{11}Si]^+$, 120 (100) $[C_8H_{10}N]^+$, 91 (18) $[C_7H_7]^+$, 77 (12) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{18}H_{25}NSi$) 283.1751, found 283.1751 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3414, 3068, 3048, 3019, 2953, 2921, 2866, 1617, 1519, 1472, 1427, 1316, 1301, 1248, 1182, 1111, 986, 831, 806, 771, 734, 700 cm^{-1}.

***N*-(2-(Dimethylphenylsilyl)propyl)-4-*iso*-propylaniline (369a)**

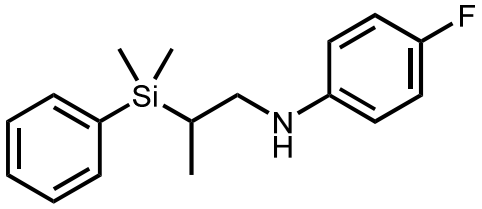


$C_{20}H_{29}NSi$
311.54 g/mol

General procedure R was used to synthesize compound **369a** from dimethylphenylvinylsilane (**354**) and *N*-methyl-4-*iso*-propylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1), **369a** (392 mg, 1.26 mmol, 63 %)

was isolated as a colorless oil. In addition, a second fraction that contained a mixture of **369a** and **369b** (133 mg, 0.43 mmol, **369a**/**369b** = 49:51) was also isolated. R_f = 0.17 (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.57-7.52 (m, 2 H), 7.42-7.37 (m, 3 H), 7.02 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 6.44 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 3.25 (dd, J = 12.0, 5.0 Hz, 1 H), 2.95 (dd, J = 12.0, 9.2 Hz, 1 H), 2.81 (hept, J = 6.9 Hz, 1 H), 1.34-1.25 (m, 1 H), 1.22 (d, J = 6.9 Hz, 6 H), 1.07 (d, J = 7.4 Hz, 3 H), 0.35 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.3 (C), 137.9 (C), 137.5 (C), 133.9 (CH), 129.1 (CH), 127.8 (CH), 127.0 (CH), 112.8 (CH), 47.0 (CH_2), 33.1 (CH), 24.2 (CH_3), 20.2 (CH), 13.1 (CH_3), –4.5 (CH_3), –5.2 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, $CDCl_3$): δ = –0.8 (s, 1 Si) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 311 (4) $[M]^+$, 148 (100) $[C_{10}H_{14}N]^+$, 135 (82) $[C_8H_{11}Si]^+$, 91 (13), 77 (5) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{20}H_{29}NSi$) 311.2064, found 311.2066 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3069, 3044, 3019, 2956, 2899, 2866, 1615, 1518, 1462, 1427, 1315, 1288, 1249, 1186, 1112, 813, 771, 734, 699 cm^{-1}.

_N_-(2-(Dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-4-fluoroaniline (370a)

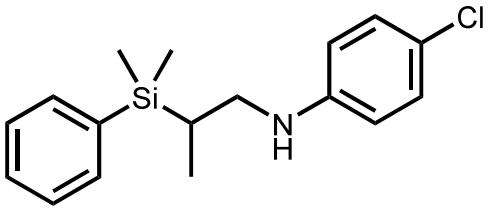


$C_{17}H_{22}FNSi$
287.45 g/mol

General procedure R was used to synthesize compound **370a** from dimethylphenylvinylsilane (**354**) and *N*-methyl-4-fluoroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1), **370a** (408 mg, 1.42 mmol, 71 %) was isolated as a colorless oil. In addition, a second fraction that contained a mixture of **370a** and **370b** (140 mg, 0.49 mmol, **370a**/**370b** = 34:66) was also isolated. R_f = 0.14 (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.56-7.50 (m, 2 H), 7.42-7.36 (m, 3 H), 6.88-6.80 (m, 2 H), 6.40-6.33 (m, 2 H), 3.45 (br. s, 1 H), 3.19 (dd, J = 12.0, 5.2 Hz, 1 H), 2.93 (dd, J = 12.0, 9.1 Hz, 1 H), 1.34-1.21 (m, 1 H), 1.07 (d, J = 7.4 Hz, 3 H), 0.34 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 155.6 (d, $J_{C,F}$ = 234 Hz, C), 144.6 (C), 137.8 (C), 133.9 (CH), 129.2 (CH), 127.9 (CH), 115.5 (d, $J_{C,F}$ = 22 Hz, CH), 113.4 (d, $J_{C,F}$ = 7 Hz, CH), 47.4 (CH_2), 20.2 (CH), 13.1 (CH_3), –4.4 (CH_3), –5.3 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR

(99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 287 $[M]^+$ (8), 135 $[C_8H_{11}Si]^+$ (25), 124 $[C_7H_7FN]^+$ (100), 105 $[C_7H_7N/C_6H_5Si]^+$ (7). HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{17}H_{22}FNNaSi$) 310.1403, found 310.1405 $[M+Na]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3068, 2954, 2901, 2868, 1509, 1474, 1427, 1314, 1250, 1218, 1111, 986, 813, 770, 734, 700 cm^{-1}.

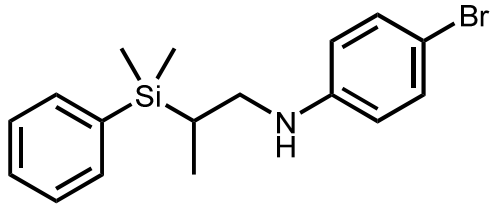
***N*-(2-(Dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-4-chloroaniline (371a)**



$C_{17}H_{22}ClNSi$
303.91 g/mol

General procedure R was used to synthesize compound **371a** from dimethylphenylvinylsilane (**354**) and *N*-methyl-4-chloroaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1), **371a** (383 mg, 1.26 mmol, 63 %) was isolated as a yellow oil. In addition, a second fraction that contained a mixture of **371a** and **371b** (165 mg, 0.54 mmol, **371a**/**371b** = 37:63) was also isolated. R_f = 0.16 (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.56-7.48 (m, 2 H), 7.45-7.32 (m, 3 H), 7.11-7.01 (m, 2 H), 6.41-6.31 (m, 2 H), 3.19 (dd, *J* = 12.2, 5.2 Hz, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 12.2, 9.1 Hz, 1 H), 1.27 (dqd, *J* = 8.8, 7.3, 5.2 Hz, 1 H), 1.06 (d, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 0.33 (s, 6 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 146.8 (C), 137.7 (C), 133.8 (CH), 129.2 (CH), 128.9 (CH), 127.9 (CH), 121.4 (C), 113.6 (CH), 46.8 (CH_2), 20.2 (CH), 13.1 (CH_3), –4.4 (CH_3), –5.4 (CH_3) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 305 (3) $[M(^{37}Cl)]^+$, 303 (10) $[M(^{35}Cl)]^+$, 135 (100) $[C_8H_{11}Si]^+$, 105 (16). HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{17}H_{23}ClNSi$) 304.1288, found 304.1283 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3069, 2955, 2902, 2868, 1600, 1498, 1427, 1315, 1249, 1176, 1110, 831, 810, 771, 734, 699 cm^{-1}.

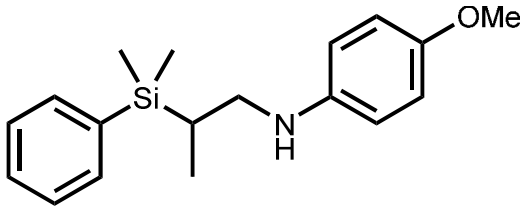
***N*-(2-(Dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-4-bromoaniline (372a)**



$C_{17}H_{22}BrNSi$
348.36 g/mol

General procedure R was used to synthesize compound **372a** from dimethylphenylvinylsilane (**354**) and *N*-methyl-4-bromoaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1), **372a** (394 mg, 1.14 mmol, 57 %) was isolated as a yellow oil. In addition, a second fraction that contained a mixture of **372a** and **372b** (240 mg, 0.69 mmol, **372a**/**372b** = 58:42) was also isolated. R_f = 0.29 (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.33–7.29 (m, 2 H), 7.20–7.15 (m, 3 H), 6.98 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 6.08 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 3.41 (br. s, 1 H), 2.97 (dd, *J* = 12.2, 5.3 Hz, 1 H), 2.72 (dd, *J* = 12.2, 9.0 Hz, 1 H), 1.11-1.01 (m, 1 H), 0.85 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 0.12 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.1 (C), 137.7 (C), 133.8 (CH), 131.8 (CH), 129.2 (CH), 127.9 (CH), 114.2 (CH), 108.5 (C), 46.8 (CH_2), 20.1 (CH), 13.1 (CH_3), –4.4 (CH_3), –5.4 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 349 (2) [M(^{81}Br)]$^+$, 347 (2) [M(^{79}Br)]$^+$, 186 (28) [$C_7H_7{}^{81}BrN]^+$, 184 (30) [$C_7H_7{}^{79}BrN]^+$, 135 (100) [$C_8H_{11}Si]^+$, 105 (23), 91 (12) [$C_6H_5N]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{17}H_{23}BrNSi$) 348.0783, found 348.0787 [M+H]$^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3422, 3072, 3050, 2957, 2932, 2903, 2871, 1596, 1497, 1429, 1399, 1316, 1295, 1251, 1179, 1113, 1074, 1000, 833, 811, 773, 737, 702, 650, 614 cm^{-1}.

***N*-(2-(Dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-4-methoxyaniline (373a)**

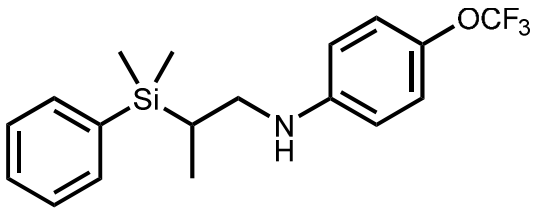


$C_{18}H_{25}NOSi$
299.49 g/mol

General procedure R was used to synthesize compound **373a** from dimethylphenylvinylsilane (**354**) and *N*-methyl-4-methoxyaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 20:1), **373a** (383 mg, 1.28 mmol, 64 %)

was isolated as a yellow oil. In addition, a second fraction that contained a mixture of **373a** and **373b** (69 mg, 0.23 mmol, **373a**/**373b** = 7:93) was also isolated. R_f = 0.10 (SiO_2, PE/MTBE, 20:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.53-7.51 (m, 2 H), 7.39-7.35 (m, 3 H), 6.74 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 6.43 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 3.73 (s, 3 H), 3.42 (br. s, 1 H), 3.20 (dd, J = 12.1, 5.0 Hz, 1 H), 2.91 (dd, J = 11.9, 9.2 Hz, 1 H), 1.27 (ddq, J = 9.1, 7.2, 5.0 Hz, 1 H), 1.05 (d, J = 7.4 Hz, 3 H), 0.32 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 151.9 (C), 142.6 (C), 138.0 (C), 133.9 (CH), 129.1 (CH), 127.9 (CH), 114.9 (CH), 114.0 (CH), 55.9 (CH_3), 47.7 (CH_2), 20.2 (CH), 13.1 (CH_3), –4.4 (CH_3), –5.2 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 299 (4) $[M]^+$, 135 (100) $[C_8H_{11}Si]^+$, 107 (12) $[C_7H_7O]^+$, 77 (7) $[C_6H_5]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{18}H_{26}NOSi$) 300.1784, found 300.1783 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3395, 3070, 2955, 2902, 2869, 2833, 1590, 1512, 1466, 1429, 1408, 1309, 1234, 1181, 1113, 1040, 988, 814, 774, 736, 702 cm^{-1}.

***N*-(2-(Dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-4-trifluoromethoxyaniline (374a)**

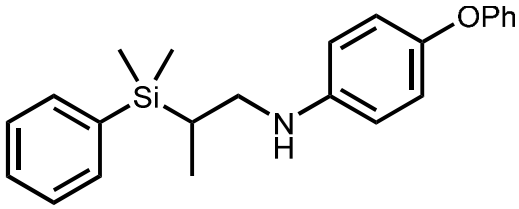


$C_{18}H_{22}F_3NOSi$
353.46 g/mol

General procedure R was used to synthesize compound **374a** from dimethylphenylvinylsilane (**354**) and *N*-methyl-4-trifluormethoxyaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1), **374a** (474 mg, 1.34 mmol, 67 %) was isolated as a colorless oil. In addition, a second fraction that contained a mixture of **374a** and **374b** (162 mg, 0.46 mmol, **374a**/**374b** = 60:40) was also isolated. R_f = 0.16 (SiO_2, PE/EtOAc, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.56-7.52 (m, 2 H), 7.43-7.37 (m, 3 H), 6.99 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 6.37 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 3.61 (br. s, 1 H), 3.21 (dd, J = 12.1, 5.3 Hz, 1 H), 2.95 (dd, J = 12.1, 9.0 Hz, 1 H), 1.33-1.24 (m, 1 H), 1.08 (d, J = 7.4 Hz, 3 H), 0.35 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 147.0 (C), 140.1 (C), 137.7 (C), 133.9 (CH), 129.2 (CH), 127.9 (CH), 122.3 (CH), 120.7 (q, $J_{C,F}$ = 255 Hz, C), 112.7 (CH), 46.94 (CH_2), 20.2 (CH), 13.1 (CH_3), –4.4 (CH_3), –5.4 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4

MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –0.8 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 353 (6) $[M]^+$, 296 (6), 190 (48) $[C_8H_7F_3NO]^+$, 135 (100) $[C_8H_{11}Si]^+$, 105 (12). HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{18}H_{23}F_3NOSi$) 354.1501, found 354.1493 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3423, 3070, 2957, 2872, 1613, 1514, 1428, 1248, 1220, 1199, 1153, 1110, 916, 829, 812, 772, 735, 700, 670 cm^{-1}.

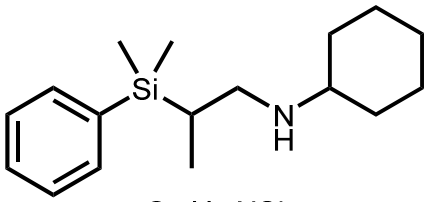
***N*-(2-(Dimethylphenylsilyl)propyl)-4-phenoxyaniline (375a)**



$C_{23}H_{27}NOSi$
361.56 g/mol

General procedure R was used to synthesize compound **375a** from dimethylphenylvinylsilane (**354**) and *N*-methyl-4-phenoxyaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 40:1), **375a** (491 mg, 1.36 mmol, 68 %) was isolated as a colorless oil. In addition, a second fraction that contained a mixture of **375a** and **375b** (96 mg, 0.27 mmol, **375a**/**375b** = 27:73) was also isolated. R_f = 0.20 (SiO_2, PE/EtOAc, 40:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.55-7.51 (m, 2 H), 7.41-7.35 (m, 3 H), 7.29-7.23 (m, 2 H), 7.00 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.91 (dd, *J* = 8.6, 0.9 Hz, 2 H), 6.86 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.45 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 3.22 (dd, *J* = 12.0, 5.0 Hz, 1 H), 2.95 (dd, *J* = 12.0, 9.3 Hz, 1 H), 1.33-1.24 (m, 1 H), 1.08 (d, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 0.34 (s, 6 H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 159.2 (C), 147.3 (C), 145.0 (C), 137.9 (C), 133.9 (CH), 129.4 (CH), 129.2 (CH), 127.9 (CH), 121.8 (CH), 121.1 (CH), 117.1 (CH), 113.6 (CH), 47.3 (CH_2), 20.3 (CH), 13.1 (CH_3), –4.4 (CH_3), –5.2 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = -0.8 (s, 1 Si) ppm. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 361 (4) $[M]^+$, 198 (50) $[C_{13}H_{12}NO]^+$, 135 (100) $[C_8H_{11}Si]^+$, 105 (13), 77 (21) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{23}H_{27}NOSi$) 361.1846, found 361.1846 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3068, 2956, 2903, 2867, 1613, 1589, 1509, 1487, 1427, 1315, 1226, 1161, 1110, 869, 828, 812, 771, 749, 734, 700, 690 cm^{-1}.

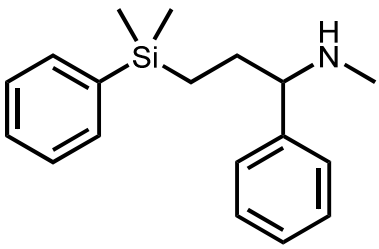
***N*-(2-(Dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-*N*-cyclohexylamine (376a)**



$C_{17}H_{29}NSi$
275.51 g/mol

General procedure R was used to synthesize compound **376a** from dimethylphenylvinylsilane (**354**) and cyclohexylmethylamine. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 30:1 with 2 % NEt_3) and subsequent Kugelrohr distillation (5 × 10^{-1} mbar, b.p. 170 °C), **376a** (303 mg, 1.10 mmol, 55 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.20 (SiO_2, PE/MTBE, 30:1 with 2 % NEt_3). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.54-7.48 (m, 2 H), 7.37-7.32 (m, 3 H), 2.76 (dd, J = 11.5, 4.7 Hz, 1 H), 2.46 (dd, J = 11.5, 9.5 Hz, 1 H), 2.31 (tt, J = 10.4, 3.7 Hz, 1 H), 1.82-1.72 (m, 2 H), 1.71-1.65 (m, 2 H), 1.63-1.55 (m, 1 H), 1.28-0.95 (m, 6 H), 0.98 (d, J = 7.3 Hz, 3 H), 0.28 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 138.4 (C), 133.9 (CH), 128.8 (CH), 127.7 (CH), 56.6 (CH), 49.4 (CH_2), 33.8 (CH_2), 33.4 (CH_2), 26.3 (CH_2), 25.1 (CH_2), 25.0 (CH_2), 20.6 (CH), 13.1 (CH_3), –4.5 (CH_3), –4.8 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –0.9 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 275 (1) $[M]^+$, 190 (5), 135 (55) $[C_8H_{11}Si]^+$, 112 (100) $[C_7H_{14}N]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{17}H_{29}NSi$) 275.2064, found 275.2066 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2926, 2852, 1449, 1427, 1247, 1111, 831, 812, 770, 732, 698 cm^{-1}.

***N*-(1-Phenyl-3-(dimethyl(phenyl)silyl)propyl)-*N*-methylamine (368b)**

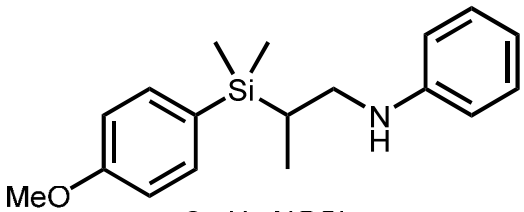


$C_{18}H_{25}NSi$
283.49 g/mol

General procedure R was used to synthesize compound **368b** from dimethylphenylvinylsilane (**354**) and benzylmethylamine. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 30:1 with 2 % NEt_3), **368b** (305 mg, 1.08 mmol,

54 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.22 (SiO_2, PE/MTBE, 30:1 with 2 % NEt_3). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.44-7.39 (m, 2 H), 7.35-7.30 (m, 5 H), 7.22-7.18 (m, 3 H), 3.33 (t, J = 6.8 Hz, 1 H), 2.21 (s, 3 H), 1.74-1.65 (m, 1 H), 1.65-1.56 (m, 1 H), 0.76-0.66 (m, 1 H), 0.58-0.49 (m, 1 H), 0.20 (s, 3 H), 0.19 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 143.8 (C), 139.1 (C), 133.5 (CH), 128.8 (CH), 128.3 (CH), 127.7 (CH), 127.4 (CH), 126.9 (CH), 68.1 (CH), 34.5 (CH_3), 31.9 (CH_2), 12.1 (CH_2), –3.2 (CH_3), –3.3 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –2.6 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 135 (10) $[C_8H_{11}Si]^+$, 120 (100) $[C_8H_{10}N]^+$. HRMS (ESI, +): calcd. ($C_{18}H_{26}NSi$) 284.1835, found 284.1835 $[M+H]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2952, 2786, 1452, 1427, 1248, 1113, 814, 775, 759, 728, 698 cm^{-1}.

***N*-(2-((4-Methoxyphenyl)dimethylsilyl)propyl)aniline (380a)**

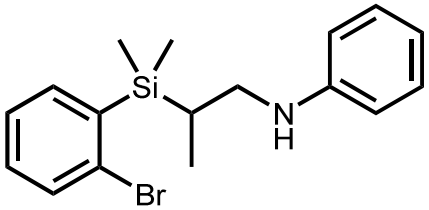


$C_{18}H_{25}NOSi$
299.49 g/mol

General procedure R was used to synthesize compound **380a** from dimethyl-(4-methoxyphenyl)vinylsilane (**357**) and *N*-methylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 40:1), **380a** (384 mg, 1.28 mmol, 64 %) was isolated as a light yellow oil. In addition, a second fraction that contained a mixture of **380a** and **380b** (215 mg, 0.72 mmol, **380a**/**380b** = 58:42) was also isolated. R_f = 0.13 (SiO_2, PE/MTBE, 40:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.49 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.16 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 6.97 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 6.69 (t, J = 7.2 Hz, 1 H), 6.49 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 3.85 (s, 3 H), 3.58 (br. s, 1 H), 3.27 (dd, J = 12.1, 5.0 Hz, 1 H), 2.98 (dd, J = 11.9, 9.3 Hz, 1 H), 1.34-1.22 (m, 1 H), 1.08 (d, J = 7.4 Hz, 3 H), 0.34 (s, 6 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 160.5 (C), 148.3 (C), 135.3 (CH), 129.1 (CH), 128.5 (C), 116.9 (CH), 113.6 (CH), 112.6 (CH), 55.0 (CH_3), 46.7 (CH_2), 20.4 (CH), 13.1 (CH_3), –4.3 (CH_3), –5.1 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –1.2 ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 299 (14) $[M]^+$, 242 (25), 191 (14), 165 (85) $[C_9H_{13}OSi]^+$, 106 (100) $[C_7H_8N]^+$, 77 (7) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{18}H_{25}NOSi$) 299.1700, found 299.1701 $[M]^+$.

IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3410, 3049, 3018, 2952, 2903, 2864, 2835, 1594, 1564, 1502, 1463, 1313, 1276, 1245, 1181, 1110, 1030, 990, 867, 808, 769, 747, 691 cm^{-1}.

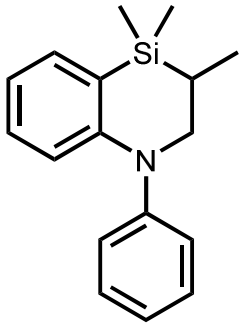
***N*-(2-((2-Bromophenyl)dimethylsilyl)propyl)aniline (384a)**



$C_{17}H_{22}BrNSi$
348.36 g/mol

General procedure R was used to synthesize compound **384a** from (*ortho*-bromophenyl)dimethylvinylsilane (**356**) and *N*-methylaniline. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/MTBE, 60:1), **384a** (432 mg, 1.24 mmol, 62 %) was isolated as a colorless oil. In addition, a second fraction that contained a mixture of **384a** and **384b** (148 mg, 0.42 mmol, **384a**/**384b** = 33:66) was also isolated. R_f = 0.27 (SiO_2, PE/MTBE, 60:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.55 (dd, *J* = 7.9, 0.9 Hz, 1 H), 7.41 (dd, *J* = 7.3, 1.8 Hz, 1 H), 7.29 (td, *J* = 7.3, 1.1 Hz, 1 H), 7.23 (td, *J* = 7.6, 1.8 Hz, 1 H), 7.13 (dd, *J* = 8.4, 7.4 Hz, 2 H), 6.66 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.48 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 3.20 (dd, *J* = 12.1, 5.6 Hz, 1 H), 2.98 (dd, *J* = 12.1, 9.5 Hz, 1 H), 1.88-1.78 (m, 1 H), 1.05 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 0.42 (s, 3 H), 0.42 (s, 3 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 148.3 (C), 139.4 (C), 136.8 (CH), 133.0 (CH), 131.0 (CH), 130.5 (C), 129.1 (CH), 126.5 (CH), 117.0 (CH), 112.8 (CH), 46.9 (CH_2), 19.0 (CH), 13.1 (CH_3), –3.7 (CH_3), –4.1 (CH_3) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = 3.1 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 349 (4) $[M(^{81}Br)]^+$, 347 (4) $[M(^{79}Br)]^+$, 212 (10) $[C_8H_{10}{}^{81}BrSi]^+$, 210 (11) $[C_8H_{10}{}^{79}BrSi]^+$, 133 (11), 106 (100) $[C_7H_8N]^+$, 91 (20), 77 (10) $[C_6H_5]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{17}H_{22}BrNSi$) 347.0699, found 347.0707 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 3054, 2949, 1601, 1504, 1410, 1316, 1250, 1120, 1103, 1017, 835, 811, 771, 744, 690 cm^{-1}.

3,4,4-Trimethyl-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[*b*][1,4]azasiline (385a)

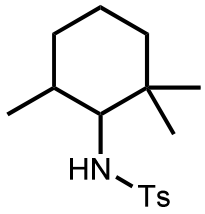


$C_{17}H_{21}NSi$
267.45 g/mol

An oven dried Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was transferred into a nitrogen-filled glovebox and charged with catalyst **V** (109 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) and toluene (0.5 mL). Afterwards, *N*-methylaniline (214 mg, 2.00 mmol), (*ortho*-bromophenyl)dimethylvinylsilane (**356**, 531 mg, 2.20 mmol) and toluene (0.5 mL) were added. After the mixture had been heated to 140 °C for 24 h, the Schlenk tube was cooled to room temperature and transferred back into a nitrogen-filled glovebox. Then, $Pd_2(dba)_3$ (46 mg, 0.05 mmol, 2.5 mol%), RuPhos (66 mg, 0.10 mmol, 7 mol%), NaO^{t}Bu (288 mg, 3.00 mmol) and toluene (5 mL) were added and the mixture was heated to 110 °C for additional 24 h. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE), **385a** (420 mg, 1.57 mmol, 79 %) was isolated as a colorless oil. R_f = 0.20 (SiO_2, PE). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.39 (dd, *J* = 7.2, 1.5 Hz, 1 H), 7.32 (t, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.16 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.10-7.03 (m, 2 H), 6.83 (td, *J* = 7.2, 0.6 Hz, 1 H), 6.66 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 3.85 (dd, *J* = 13.1, 3.6 Hz, 1 H), 3.55 (dd, *J* = 13.1, 9.6 Hz, 1 H), 1.30-1.23 (m, 1 H), 1.04 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H), 0.28 (s, 3 H), 0.26 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 154.1 (C), 149.6 (C), 135.1 (CH), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 124.7 (CH), 123.6 (C), 123.1 (CH), 119.2 (CH), 117.8 (CH), 57.5 (CH_2), 17.9 (CH), 13.0 (CH_3), –1.7 (CH_3), –4.4 (CH_3) ppm. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.4 MHz, INEPT, $CDCl_3$): δ = –8.1 ppm. GC/MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 267 (40) $[M]^+$, 225 (100) $[C_{14}H_{15}NSi]^+$, 210 (40), 180 (8), 105 (11) $[C_7H_7N]^+$, 91 (5) $[C_6H_5N]^+$. HRMS (EI, 70 eV): calcd. ($C_{17}H_{21}NSi$) 267.1438, found 267.1440 $[M]^+$. IR (ATR, neat): λ^{-1} = 2948, 2864, 1585, 1557, 1494, 1472, 1431, 1340, 1248, 1175, 1129, 1088, 835, 808, 750, 722, 696, 610 cm^{-1}.

14.11 Products of intramolecular hydroaminoalkylation reactions of aminoalkenes

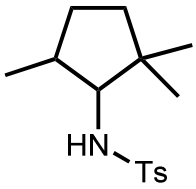
N-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)-4-toluenesulfonamide (387)[11b]



$C_{16}H_{25}NO_2S$
295.44 g/mol

General procedure L with $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 5 mol%) as the catalyst was used to synthesize **387** from 2,2-dimethylhept-6-en-1-amine (**59**) within 72 h at 140 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1), **387** (479 mg, 1.62 mmol, 81 %, *cis*/*trans* = 14:86) was isolated as a slightly yellow solid. ***trans* isomer**: R_f = 0.16 (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.73 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.26 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 4.04 (d, *J* = 9.5 Hz, 1 H), 2.80 (dd, *J* = 10.7, 9.9 Hz, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 1.74-1.67 (m, 1 H), 1.46-1.30 (m, 4 H), 1.26-1.19 (m, 1 H), 1.04-0.94 (m, 1 H), 0.78 (s, 3 H), 0.75 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 0.72 (s, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 142.7 (C), 139.6 (C), 129.3 (CH), 126.9 (CH), 67.6 (CH), 40.6 (CH_2), 35.9 (C), 35.4 (CH_2), 34.7 (CH), 30.4 (CH_3), 21.5 (CH_3), 21.4 (CH_2), 20.1 (CH_3), 19.4 (CH_3) ppm. ***cis*-isomer**: R_f = 0.13 (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.74 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.26 (d, *J* = 8.3 Hz, 3 H), 4.37 (d, *J* = 9.7 Hz, 1 H), 3.10 (dd, *J* = 9.7, 3.2 Hz, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 1.95-1.84 (m, 1 H), 1.47-1.36 (m, 3 H), 1.20-1.11 (m, 2 H), 0.95 (s, 3 H), 0.90-0.85 (m, 1 H), 0.73 (s, 3 H), 0.63 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 142.7 (C), 139.4 (C), 129.3 (CH), 127.0 (CH), 63.5 (CH), 35.1 (C), 34.1 (CH_2), 30.9 (CH), 29.1 (CH_3), 28.9 (CH_2), 25.8 (CH_3), 21.5 (CH_3), 21.0 (CH_2), 19.0 (CH_3) ppm.

N-(2,2,5-Trimethylcyclopentyl)-4-toluenesulfonamide (9)[11a]



$C_{15}H_{23}NO_2S$
281.41 g/mol

General procedure L with $Ti(NMe_2)_4$ (22 mg, 0.1 mmol, 5 mol%) as the catalyst was used to synthesize **9** from 2,2-dimethylhex-5-en-1-amine (**7**) within 72 h at 140 °C. After purification by flash chromatography (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1), **9** (118 mg, 0.42 mmol, 21 %, *cis*/*trans* = 33:66) was isolated as a slightly yellow solid. ***trans*-isomer**: R_f = 0.14 (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.78 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.26 (d, J = 7.9 Hz, 2 H), 4.78 (br. s, 1 H), 2.82-2.72 (m, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 1.82-1.63 (m, 2 H), 1.48-1.34 (m, 2 H), 1.15-1.01 (m, 1 H), 0.82 (s, 3 H), 0.80 (s, 3 H), 0.76-0.69 (m, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 142.9 (C), 139.1 (C), 129.4 (CH), 127.1 (CH), 70.0 (CH), 40.7 (C), 39.6 (CH), 38.0 (CH_2), 28.7 (CH_2), 27.8 (CH_3), 23.0 (CH_3), 21.4 (CH_3), 18.2 (CH_3) ppm. ***cis*-isomer (spectrum contains *trans*-isomer)**: R_f = 0.16 (SiO_2, PE/EtOAc, 10:1). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.76 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.27 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 4.50 (d, J = 10.3 Hz, 1 H), 3.29-3.21 (m, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 2.20-2.09 (m, 1 H), 1.84-1.75 (m, 1 H), 1.47-1.41 (m, 1 H), 1.36-1.29 (m, 1 H), 1.26-1.17 (m, 1 H), 0.88 (s, 3 H), 0.82 (s, 3 H), 0.75 (d, J = 7.2 Hz, 3 H) ppm. ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 143.0 (C), 138.6 (C), 129.5 (CH), 127.1 (CH), 65.5 (CH), 41.7 (C) 38.0 (CH_2), 35.0 (CH), 30.4 (CH_2), 28.7 (CH_3), 23.7 (CH_3), 21.5 (CH_3), 16.6 (CH_3) ppm.

15 Literaturverzeichnis

[1] R. N. Salvatore, C. H. Yon, K. W. Jung, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7785-7811.

[2] a) E. Reeder, L. H. Sternbach (F. Hoffmann-La Roche AG), US-A 3109843, **1963**; b) J. Kariss, H. L. Newmark (F. Hoffmann-La Roche AG), US-A 3116203, **1963**.

[3] W. Kiess u. a. (Hrsg.): *Therapie in der Kinder- und Jugendmedizin: Strategien für Klinik und Praxis*, Elsevier, München **2007**, S. 284.

[4] J. M. Vela, H. Buschmann, J. Holenz, A. Párraga, A. Torrens, *Antidepressants, Antipsychotics, Anxiolytics: From Chemistry and Pharmacology to Clinical Application*, Wiley-VCH, Weinheim **2007**.

[5] J. P. Gerling, *Erdöl-Reserven, Ressourcen und Reichweiten. Eine Situationsbeschreibung aus Sicht der BGR,* Hannover **2005**.

[6] S. Nishimura, *Handbook of heterogeneous hydrogenation for organic synthesis*, John Wiley & Sons, New York, **2001**, 226-251.

[7] Übersichtsartikel zur Hydroaminierung von Alkinen und Alkenen: a) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675-703; b) J. J. Brunet, D. Neibecker, in *Catalytic Heterofunctionalization* (Eds.: A. Togni, H. Grützmacher), Wiley-VCH: Weinheim, **2001**, pp. 91-141; c) F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 104-114; d) F. Alonso, I. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079-3160; e) K. C. Hultzsch, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 367-391; f) K. C. Hultzsch, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1819-1824; g) R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1407-1420; h) J.-J. Brunet, N.-C. Chu, M. Rodriguez-Zubiri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4711-4722; i) T. E. Müller, K. C. Hultzsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795-3892; j) Sven Doye, in *Science of Synthesis, Vol. 40a*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2009**, pp 241-304; k) K. D. Hesp, M. Stradiotto, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1192-1207; l) J. Hannedouche, E. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4972-4985; m) J. Hannedouche, in *Science of Synthesis Knowledge Update 2013/4* (Eds.: K. Banert, E. M. Carreira, I. Marek, H.-U. Reissig, P. G. Steel), Thieme: Stuttgart, **2013**, pp. 1-126; n) J. C.-H. Yim, L. L. Schafer, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *31*, 6825-6840.

[8] Übersichtsartikel zu Gruppe-4-metallkatalysierten Hydroaminierungen: a) I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935-946; b) S. Doye, *Synlett*

2004, 1653-1672; c) A. V. Lee, L. L. Schafer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2243-2255; d) S. A. Ryken, L. L. Schafer, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2576-2586.

[9] Ausgewählte Beispiele für titankatalysierte Hydroaminierungsreaktionen: a) E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3584-3586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3389-3391; b) J. S. Johnson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2923-2924; c) A. Heutling, F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3059-3071; d) J. A. Bexrud, J. D. Beard, D. C. Leitch, L. L. Schafer, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1959-1962; e) C. Brahms, P. Tholen, W. Saak, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7583-7592; f) E. Chong, S. Qayyum, L. L. Schafer, R. Kempe, *Organometallics* **2013**, *32*, 1858-1865.

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

[11] Titankatalysatoren für die Hydroaminoalkylierung: a) C. Müller, W. Saak, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2731-2739; b) R. Kubiak, I. Prochnow, S. Doye, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1173-1176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1153-1156; c) I. Prochnow, R. Kubiak, O. N. Frey, R. Beckhaus, S. Doye, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 162-172; d) R. Kubiak, I. Prochnow, S. Doye, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2683-2686; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2626-2629; e) I. Prochnow, P. Zark, T. Müller, S. Doye, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6525-6529; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6401-6405; f) D. Jaspers, W. Saak, S. Doye, *Synlett* **2012**, 2098-2102; g) J. Dörfler, S. Doye, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1851-1854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1806-1809; h) T. Preuß, W. Saak, S. Doye, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3833-3837; i) E. Chong, L. L. Schafer, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 6002-6005; j) J. Dörfler, T. Preuß, A. Schischko, M. Schmidtmann, S. Doye, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8052-8056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7918-7922; k) J. Dörfler, T. Preuß, C. Brahms, D. Scheuer, S. Doye, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12149-12168; l) J. Dörfler, B. Bytyqi, S. Hüller, N. M. Mann, C. Brahms, M. Schmidtmann, S. Doye, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2265-2276; m) L. H. Lühning, C. Brahms, J. P. Nimoth, M. Schmidtmann, S. Doye, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2071-2082; n) M. Weers, L. H. Lühning, V. Lührs, C. Brahms, S. Doye, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1237-1240. o) L. H. Lühning, J. Strehl, M.

Schmidtmann, S. Doye, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4197-4202. p) L. H. Lühning, M. Rosien, S. Doye, *Synlett* **2017**, manuscript in preparation.

[12] Gruppe-5-Metallkatalysatoren für die Hydroaminoalkylierung: a) M. G. Clerici, F. Maspero, *Synthesis* **1980**, 305-306; b) W. A. Nugent, D. W. Ovenall, S. J. Holmes, *Organometallics* **1983**, *2*, 161-162; c) S. B. Herzon, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6690-6691; d) S. B. Herzon, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14940-14941; e) 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; f) P. Eisenberger, L. L. Schafer, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1503-1515; g) G. Zi, F. Zhang, H. Song, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6296-6298; h) A. L. Reznichenko, T. J. Emge, S. Audörsch, E. G. Klauber, K. C. Hultzsch, B. Schmidt, *Organometallics* **2011**, *30*, 921-924; i) A. L. Reznichenko, K. C. Hultzsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3300-3311; j) P. Garcia, Y. Y. Lau, M. R. Perry, L. L. Schafer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9314-9318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9144-9148; k) Z. Zhang, J.-D. Hamel, L. L. Schafer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8751-8754; l) J. Dörfler, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2790-2797; m) E. Chong, J. W. Brandt, L. L. Schafer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10898-10901.

[13] Übersichtsartikel zur Hydroaminoalkylierung von Alkenen: a) P. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4988-4991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4892-4894; b) T.-Q. He, X.-J. Zheng, H. Cai and Z.-L. Xue, *Chin. J. Inorg. Chem.* **2014**, *30*, 53-61; c) E. Chong, P. Garcia, L. L. Schafer, *Synthesis* **2014**, *46*, 2884-2896.

[14] Rutheniumkatalysatoren für die Hydroaminoalkylierung: a) C.-H. Jun, D.-C. Hwang, S.-J. Na, *Chem. Commun.* **1998**, 1405-1406; b) N. Chatani, T. Asaumi, S. Yorimitsu, T. Ikeda, F. Kakiuchi, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10935-10941.

[15] Iridiumkatalysatoren für die Hydroaminoalkylierung: S. Pan, K. Endo, T. Shibata, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4692-4695.

[16] Zirconiumkatalysatoren für die Hydroaminoalkylierung: J. A. Bexrud, P. Eisenberger, D. C. Leitch, P. R. Payne, L. L. Schafer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2116-2118.

[17] M. Manßen, N. Lauterbach, J. Dörfler, M. Schmidtmann, W. Saak, S. Doye, R Beckhaus, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4458-4462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* ,4383-4387.

[18] R. Kempe, *Z. Kristallogr. New. Cryst. Struct.* **1997**, *212*, 477-478.

[19] J. Dörfler, *Dissertation* **2015**, Universität Oldenburg.

[20] T. Elkin, N. V. Kulkarni, B. Tumanskii, M. Botoshansky, L. J. W. Shimon, M. S. Eisen, *Organometalics* **2013**, *32*, 6337-6352.

[21] a) J. C. Venter, L. C. Harrison in *Receptor Biochemistry and Methodology*, *Vol. 5* (Eds.: R. W. Olsen, J. C. Venter), Alan R. Liss, New York **1986**; b) E. Beubler, *Kompendium der Pharmakologie*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Wien **2011**.

[22] a) K. H. Weber, H. Merz, K. Zeile (C. H. Boehringer Sohn AG & Co. KG), DE-A1 1934607, **1970**; b) A. Bauer, H. Merz, K. Zeile, P. Dannemann, K. H. Weber, R. Giesemann (C. H. Boehringer Sohn AG & Co. KG), DE-A1 1929656, **1970**; c) P. Aastha, K. Navneet, A. Anshu, S. Pratima, K. Dharma, *Res. J. Chem. Sci.* **2013**, *3*, 90-103; d) E. Ferreira da Silva Jr., D. Lira da Silva, T. Mendonça de Aquino, Ê. A. N. Ribeiro, N. S. J. Serra, J. Xavier de Araújo Jr., *Pinnacle Med. Med. Sci.* **2014**, *1*, Article ID pmms_136, 239-248.

[23] Übersichtsartikel für Organosiliciumverbindungen mit medizinischer Anwendung: a) J. S. Mills, G. A. Showell, *Expert Opin. Investig. Drugs* **2004**, *13*, 1149-1157; b) A.K. Franz, S. O. Wilson, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 388-405.

[24] Ausgewählte Beispiele für die Synthese neuer Organosiliciumverbindungen a) R. Tacke, H. Linoh, H. Zilch, J. Wess, U. Moser, E. Mutschler, G. Lambrecht, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2223-2228; b) R. Tacke, K. Mahner, C. Strohmann, B. Forth, E. Mutschler, T. Friebe, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 339-353; c) R. Tacke, T. Heinrich, R. Bertermann, C. Burschka, A. Hamacher, M. U. Kassack, *Organometallics* **2004**, *23*, 4468-4477; d) G. Liu, S. M. Sieburth, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 665-668; e) J. O. Daiss, C. Burschka, J. S. Mills, J. G. Montana, G. A. Showell, I. Fleming, C. Gaudon, D. Ivanova, H. Gronemeyer, R. Tacke, *Organometallics* **2005**, *24*, 3192-3199; f) J. O. Daiss, C. Burschka, J. S. Mills, J. G. Montana, G. A. Showell, J. B. H. Warneck, R. Tacke, *Organometallics* **2006**, *25*, 1188-1198; g) G. A. Showell, M. J. Barnes, J. O. Daiss, J. S. Mills, J. G. Montana,

R. Tacke, J. B. Warneck, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 2555-2558; h) M. W. Büttner, M. Penka, L. Doszczak, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics* **2007**, *26*, 1295-1298; i) R. Tacke, B. Nguyen, C. Burschka, W. P. Lippert, A. Hamacher, C. Urban, M. U. Kassack, *Organometallics* **2010**, *29*, 1652-1660; j) S. Dörrich, S. Falgner, S. Schweeberg, C. Burschka, P. Brodin, B. M. Wissing, B. Basta, P. Schell, U. Bauer, R. Tacke, *Organometallics* **2012**, *31*, 5903-5917; k) M. Geyer, J. A. Baus, O. Fjellstrom, E. Wellner, L. Gustafsson, R. Tacke, *ChemMedChem* **2015**, *10*, 2063-2070; l) M. Geyer, O. Karlsson, J. A. Baus, E. Wellner, R. Tacke, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5804-5811.

[25] S. Sugden, H. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1291-1298.

[26] Y. Chauvin, B. Gilbert, I Guibard, *J. Chem. Soc. Commun.* **1990**, 1715-1716.

[27] R. T. Carlin, R. A. Osteryoung, *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, 125-129.

[28] Übersichtsartikel zu ionischen Flüssigkeiten: a) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926-3945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772-3789; b) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102,* 3667-3692; c) L. Vidal, M.-L. Riekkola, A. Canals, *Anal. Chim. Acta.* **2012**, *715*, 19-41; d) K. Goossens, K. Lava, C. W. Bielawski, K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4643-4807.

[29] R. A. Sheldon, *Chem. Ind.* (London), **1992**, 903-906.

[30] B. H. Lipshutz, S. Ghorai, *Green Chem.* **2014**, *16*, 3660-3679.

[31] L. H. Lühning, *Masterarbeit* **2013**, Universität Oldenburg.

[32] I. Okamoto, M. Terashima, H. Masu, M. Nabeta, K. Ono, N. Morita, K Katagiri, I. Azumaya, O. Tamura, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8536-8543.

[33] Übersichtsartikel zur Buchwald-Hartwig Aminierung: a) J. F. Hartwig, *Nature* **2008**, *455*, 314-322; b) D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6438-6461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6338-6361; c) B. Schlummer, U. Scholz, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1599-1626; d) R. Elkema, H. L. Anderson, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9930-9933.

[34] C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1070-1071.

[35] S. Nicolai, J. Waser, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6324-6327.

[36] G.-Q. Liu, W. Li, Y.-M. Wang, Z.-Y. Ding, Y.-M. Li, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4393-4396.

[37] D. M. Krein, T. L. Lowary, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4965-4967.

[38] S. Liu, W.-H. Sun, Y. Zeng, D. Wang, W. Zhang, Y. Li, *Organometallics* **2010**, *29*, 2459-2464.

[39] D. R. Reddy, M. A. Iqbal, R. L. Hudkins, P. A. Messina-McLaughlin, J. P. Mallamo, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43,* 8063-8066.

[40] R. C. Fuson, J. Corse, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2063-2066.

[41] G. Ishii, R. Harigae, K. Moriyama, H. Togo, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 1462-1469.

[42] H. E. Zieger, S. Wo, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3838-3840.

[43] J. N. Moorthy, N. Singhal, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1926-1929.

[44] A. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 2441-2443.

[45] a) P. G. Hayes, G. C. Welch, D. J. H. Emslie, C. L. Noack, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2003**, *22*, 1577-1579; b) J. Long, H. Gao, K. Song, F. Liu, H. Hu, L. Zhang, F. Zhu, Q. Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4296-4305; c) L. Zhang, X. Luo, W. Gao, J. Zhang, Y. Mu, *Organometallics* **2013**, *32*, 6277-6285.

[46] K. Koyano, C. McArthur, *Can. J. Chem.* **1937**, *51*, 333-337.

[47] P.-S. Lai, J. Dubland, M. G. Sarwar, M. G. Chudzinski, M. S. Taylor, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 7586-7592.

[48] J. Obenauf, W. P. Kretschmer, T. Bauer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 537-544.

[49] R. T. Boeré, V. Klassen, G. Wolmershäuser, *J. Chem. Soc*., *Dalton Trans*. **1998**, 4147-4154.

[50] P. Oxley, D. A. Peak, W. F. Short, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1618-1619.

[51] M. Warsitz, *Forschungspraktikum* **2016**, Universität Oldenburg.

[52] G. Jin, C. Jones, P. C. Junk, K.-A. Lippert, R. P. Roseab, A. Stascha, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 64-75.

[53] E. W. Thomas, E. E. Nishizawa, D. C. Zimmermann, D. J. Williams, *J. Med. Chem.* **1989***, 32*, 228-236.

[54] C. Brahms, *Dissertation in Ausarbeitung*, Universität Oldenburg.

[55] H. Siebeneicher, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem*. **2003**, *115*, 3151-3153; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3042-3044.

[56] M. Weers, *Forschungspraktikum* **2016**, Universität Oldenburg.

[57] V. Lührs, *Bachelorarbeit* **2016**, Universität Oldenburg.

[58] S.-Y. Liu, S. Xu, R. C. Kwong (University of Oregon Eugene), WO 2014/004985, **2014**.

[59] J. Lv, Q. Liu, J. Tang, F. Perdih, K. Kranjc, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 5248-5252.

[60] T. Liang, C. N. Neumann, T. Ritter, *Angew. Chem.* **2013**, *125,* 8372-8423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8214-8264.

[61] J. Berluenga, A. M. Bayón, G. Asensio, *Chem. Commun.* **1983**, 1109-1110.

[62] G. Wu, Q. Liu, Y. Shen, W. Wu, L. Wu, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5831-5834.

[63] K. Jouvin, C. Matheis, L. J. Goossen, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14324-14327.

[64] C. Lindemann, C. Schneider, *Synthesis* **2016**, *48*, 828-844.

[65] J. M. M. Verkade, L. J. C. van Hemert, P. J. L. M. Quaedflieg, P. L. Alsters, F. L. van Delft, F. P. J. T. Rutjes, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 8109-8113.

[66] H.-U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, H. Steiner, M. Studer, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2001**, *173*, 3-18.

[67] L. E. Peisino, A. B. Pierini, *J. Org. Chem.* **2013**, *78* , 4719-4729.

[68] S. V. Kirpichenko, A. T. Abrosimova, A. I. Albanov, M. G. Voronkov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2001**, *71*, 1874-1878.

[69] M. Geyer, O. Karlsson, J. A. Baus, E. Wellner, R. Tacke, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5804-5811.

[70] J. A. Soderquist, A. Hassner, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1801-1810.

[71] A. K. Sahoo, T. Oda, Y. Nakao, T. Hiyama, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1715-1727.

[72] K. Ouyang, Y. Liang, Z. Xi, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4572-4575.

[73] J. Strehl, *Bachelorarbeit* **2016**, Universität Oldenburg.

[74] a) M. Tominaga, H. Masu, K. Katagiri, T. Kato, I. Azumaya, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3785-3787; b) V. Peesapati, U. N. Rao, R. A. Pethrick, *J. Ind. Chem. Soc.* **1991**, *68*, 389-392.

[75] Michael Rosien, *Masterarbeit* **2017**, Universität Oldenburg.

[76] J. H. Ross, T. Preuß, C. Brahms, S. Doye, *Z. Anorg. Allg. Chem* ***2014***, *640*, 118-121.

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

[78] J. H. Ross, S. H. Rohjans, M. Schmidtmann, S. Doye, *ARKIVOC* **2015**, *(ii)*, 76-92.

[79] a) T. Aoyama, Y. Sato, T. Suzuki, H. J. Shirai, *Org. Chem.* **1978**, *153*, 193-207. b) C. Francois, T. Boddaert, M. Durandetti, O. Querolle, L. Van Hijfte, L. Meerpoel, P. Angibaud, J. Maddaluno, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2074-2077; c) T. Boddaert, C Francois, L. Mistico, O. Querolle, L. Meerpoel, P. Angibaud, M. Durandetti, J. Maddaluno, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10131-10139.

[80] M. C. Crimmin, M. Arrowsmith, A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9670-9685.

[81] M. R. Gagne, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275-294.

[82] E. Ciganek, J. M. ReadJr., J. C. Calabrese, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5795-5802.

[83] Z. Chai, D Hua, K. Li, J. Chua, G. Yang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 177-179.

[84] Z. Liu, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1570-1571.

[85] F. Li, J. Xie, H. Shan, C. Suna, L Chen, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8645-8652.

[86] M. E. Buden, V. A. Vaillard, S. E. Martin, R. A. Rossi, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4490-4498.

[87] G. Iakobson, J. Du, A. M. Z. Slawin, P. Beier, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 1494-1502.

[88] C. J. Smith, C. D. Smith, N. Nikbin, S. V. Ley, V. Steven, I. R. Baxendale, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1927-1937.

[89] M. L. Conner, Y. Xu, M. K. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3482-3485.

[90] J. Merten, A. Hennig, P. Schwab, R. Fröhlich, S. V. Tokalov, H. O. Gutzeit, P. Metz, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1144-1161.

[91] L. Struk, J. G. Sośnicki, T. J. Idzik, G. Maciejewska, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 1292-1304.

[92] X.-N. Zhao, H.-C. Hu, F.-J. Zhang, Z.-H. Zhang, *Appl. Catal., A* **2014**, *482*, 258-265.

[93] X. Zhang, J. Sun, Y. Ding, L. Yu, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5840-5842.

[94] R. J. Abraham, L. Griffiths, M. Perez, *Magn. Reson. Chem.* **2013**, *51*, 143-155.

[95] T. Muraki, H. Togo, M. Yokoyama, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2883-2889.

[96] J. T. Reeves, C. A. Malapit, F. G. Buono, K. P. Sidhu, M. A. Marsini, C. A. Sader, K. R. Fandrick, C. A. Busacca, C. H. Senanayake, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9481-9488.

[97] Q. Su, P. Li, M. He, Q. Wu, L. Ye, Y. Mu, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 18-21.

[98] X. Ji, W. Yao, X. Luo, W. Gao, Y. Mu, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 2071-2078.

[99] C. Zhang, Z. Zhan, M. Lei, L. Hu, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 8817-8821.

[100] X. Wang, R. Qiu, C Yan, V. P. Reddy, L. Zhu, X. Xu, S.-F. Yin, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1970-1973.

[101] K. Nozawa-Kumada, J. Kadokawa, T. Kameyama, Y. Kondo, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4479-4481.

[102] G. Hong, A. N. Aruma, X. Zhu, S. Wu, L. Wang, *Synthesis* **2016**, *48*, 1147-1158.

[103] N. Panda, R. Mothkuri, D. K. Nayak, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 1602-1605.

[104] A. G. Giumanini, G. Verardo, M. Polana, *J. Prakt. Chem.* **1988**, *330*, 161-174.

[105] Y. Ding, X. Zhang, D. Zhang, Y. Chen, Z. Wu, P. Wang, W. Xue, B Song, S. Yang, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 831-833.

[106] S. Rasheed, D. N. Rao, A. S. Reddy, R. Shankar, P. Das, *RSC Advances* **2015**, *5*, 10567-10574.

[107] R. Das, D. Chakraborty, *Synthesis* **2011**, *10*, 1621-1625.

[108] E. K. J. Lui, L. L. Schafer, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 713-718.

[109] T. Van Dijk, M. K. Rong, J. E. Borger, M. Nieger, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Organometallics* **2016**, 35, 827-835.

[110] J. S. Quesnel, B. A. Arndtsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16841-16844.

[111] P. W. Groundwater, R. Lewis, *J. Chem. Res.* **1995**, 1477-1486.

[112] X. Pang, C. Chen, X. Su, M. Li, L Wen, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6228-6231.

[113] G. A. Russell, R. Rajaratnam, P. Chen, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 528-532.

[114] K. F. Kalz, A. Hausmann, S. Dechert, S. Meyer, M. John, F. Meyer, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18190-18196.

[115] Y. Luo, X. Wang, J. Chen, C. Luo, Y. Zhang, Y. Yao, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1289-1296.

[116] R. T. Boere, V. Klassen, G. Wolmershaeuser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, *24*, 4147-4154.

[117] M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *13*, 2662-2672.

[118] Q. Li, S Wang, S. Zhou, G. Yang, X. Zhu, Y. Liu, *J. Org. Chem* ***2007***, *72*, 6763-6767.

[119] L. Xu, Z. Wang, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11941-11948.

[120] Y. Hong, Y. Zheng, M. Xue, Y. Yao, Y. Zhang, Q. Shen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1230-1237.

[121] E. W. Thomas, E. E. Nishizawa, D. C. Zimmermann, D. J. Williams, *Eur. J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 228-236.

[122] M. L. Kantam, S. Priyadarshini, P. J. A. Joseph, P. Srinivas, A. Vinu, K. J. Klabunde, Y. Nishina, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5730-5737.

[123] A. Baishya, M. K. Barman, T. Peddarao, S. Nembenna, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *769*, 112-118.

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

[125] J. Clayden, S. A. Yasin, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 191-192.

[126] J. E. Baeckvall, H. E. Schink, Z. D. Renko, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 826-831.

[127] E. G. Occhiato, C. Prandi, A. Ferrali, A. Guarna, P. Venturello, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9728-9741.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Außerdem versichere ich, dass ich die allgemeinen Prinzipien wissenschaftlicher Arbeit und Veröffentlichung, wie sie in den Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg festgelegt sind, befolgt habe.

Oldenburg den, 22.05.2017

_____

Lars Henrik Lühning