

Einbindung von heteroarylisch substituierten Edukten in die intermolekulare titankatalysierte Hydroaminoalkylierung von Alkenen mit sekundären Aminen zur Generierung neuer Strukturmotive

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. Stefan Heinrich Rohjans geboren am 19.09.1989 in Papenburg

Erstgutachter: Zweitgutachter: Tag der Disputation Prof. Dr. Sven Doye Prof. Dr. Jürgen Martens 09.08.2018

Kurzfassung

Einbindung von heteroarylisch substituierten Edukten in die intermolekulare titankatalysierte Hydroaminoalkylierung von Alkenen mit sekundären Aminen zur Generierung neuer Strukturmotive

In dieser Arbeit konnten. ausgehend von Indenylethylaminen, neuartige Dimethyltitankomplexe dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Die erhaltenen Titankomplexe konnten erfolgreich als Katalysatoren der in intermolekularen Hydroaminoalkylierung von 1-Octen mit N-Methylanilin eingesetzt werden. Abhängig vom Substituenten am Stickstoffatom des Indenylethylamins zeigten die Komplexe unterschiedliche katalytische Aktivitäten in verschiedenen interund intramolekularen Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen. Anschließend konnte das Ligandensystem auf das Gruppe-IV-Metall Zirconium Komplex übertagen und der dargestellte erfolgreich als Katalysator in Hydroaminierungsreaktionen eingesetzt werden.

Zudem wurden α -Thienylmethylamine, mit verschiedenen funktionellen Gruppen (o-, m-, p-Me, p-F, p-Cl, p-Br, p-OMe), mit Styrol zu den linearen intermolekularen Hydroaminoalkylierungsprodukten umgesetzt (140 °C, 96 h). Als Katalysator diente hierbei ein 1:1 Gemisch aus Ti(NMe₂)₄ und 2-Methylaminopyridin. Auch 2- und 3-Vinylthiophen und 4-Vinylpyridin konnten mit *N*-Methylanilin, in Abhängigkeit vom Katalysator, zu den linearen oder verzweigten Hydroaminoalkylierungsprodukten umgesetzt werden (140 °C, 96 h). Außerdem konnten 2-Allylfuran, 2-Allylthiophen und furyl-, thienyl und benzothienylsubstituierte Allyl- und Vinylsilane mit *N*-Methylanilinen in der intermolekularen Hydroaminoalkylierung umgesetzt werden (160 °C, 24 h). Hierbei wurden unterschiedliche funktionelle Gruppen (o-, m-, p-Me, p-F, p-Cl, p-Br, p-OMe, p-SMe) toleriert. Darüber hinaus wurde ein Bromsubstituent am Heteroaromaten toleriert, sodass die entsprechenden Hydroaminoalkylierungsprodukte in einer anschließenden Buchwald-Hartwig-Aminierung umgesetzt werden konnten. Auf diese Weise konnten in einem Eintopfverfahren bisher literaturunbekannte anellierte Ringsysteme erzeugt werden.

Abstract

Integration of heteroaryl substituted starting materials in the intermolecular titanium-catalyzed hydroaminoalkylation of alkenes with secondary amines to generate new structural motifs

In this work novel dimethyl titanium complexes were prepared and fully characterized, starting from indenylethylamines. The resulting titanium complexes have been successfully used as catalysts in the intermolecular hydroaminoalkylation of 1-octene with *N*-methylaniline. Depending on the substituent on the nitrogen atom of indenylethylamine, the complexes showed different catalytic activities in various interand intramolecular hydroamination and hydroaminoalkylation reactions. Subsequently, the ligand system was transferred to the group-IV-metal zirconium and this complex was also successfully used as a catalyst in hydroamination reactions.

In addition, α -thienyl amines with different functional groups (*o*-, *m*-, *p*-Me, *p*-F, *p*-Cl, *p*-Br, *p*-OMe) were reacted with styrene to give the linear intermolecular hydroaminoalkylation products (140 °C, 96 h). A 1:1 mixture of Ti(NMe₂)₄ and 2-methylaminopyridine was used as catalyst system. Furthermore, 2- and 3-vinylthiophene and 4-vinylpyridine were reacted with *N*-methylaniline to form the linear or branched hydroaminoalkylations products, depending on the catalyst (140 °C, 96 h). 2-Allylfuran and 2-allylthiophene and furyl, thienyl and benzothienyl substituted allyl and vinyl silanes were also reacted with *N*-methylanilines in an intermolecular hydroaminoalkylation reaction (160 °C, 24 h). Various functional groups (*o*-, *m*-, *p*-Me, *p*-F, *p*-Cl, *p*-Br, *p*-OMe, *p*-SMe) were tolerated. An additional bromo substituent on the heteroaromatic system was tolerated, too. The hydroaminoalkylation products resulting from the bromo substituted alkenes were reacted in a Buchwald-Hartwig-amination. In this way, it was possible to produce literature-unknown fused ring systems in a one-pot procedure.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Sven Doye an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit von Oktober 2015 bis Juni 2018 angefertigt.

Ich danke herzlichst Herrn Prof. Dr. Doye für die interessante Themenstellung, die Handlungsfreiheit bei der Durchführung von Versuchen sowie für Anregungen und Unterstützung während meiner Zeit im Arbeitskreis.

Herrn Prof. Dr. Martens danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. Beckhaus für die Übernahme der Aufgaben des Drittprüfers.

Auch möchte ich mich bei Herrn Fabbretti, Herrn Neemeyer, Frau Tschirne, Herrn Schmidtmann und Herrn Schmidt für die Durchführung analytischer Arbeiten bedanken.

Ganz besonders möchte ich den ehemaligen (Dr. Jaika Dörfler, Dr. Till Preuß, Dr. Lars Lühning, Jan Roß und Christian Brahms) und aktuellen Mitarbeiten (Jessica Reimer, Jens Bielefeld, Michael Rosien, Michael Warsitz) des Arbeitskreises danken. Hierbei blicke ich nicht nur auf viele gemeinsame Stunden im Labor, sondern auch auf viele schöne Erlebnisse und Unternehmungen außerhalb der Universität zurück. Für die Übernahme präparativer Aufgaben möchte ich Jessica Reimer und den Auszubildenden, die während meiner Zeit im Arbeitskreis waren, noch einmal gesondert danken. Des Weiteren danke ich meinen Forschungspraktikanten Julia Strehl, Vanessa Lührs und Steffen Mannhaupt.

Ein sehr großer Dank geht an meine Eltern, die durch ihre Unterstützung mein Studium erst ermöglicht haben. Auch meinen Geschwistern, der Krimidinnergruppe und dem Wolfpack danke ich sehr, dass sie mir eine schöne Zeit in Oldenburg bereitet haben. Meiner Freundin Hanna Wimberg möchte ich danken für ihre Geduld und Unterstützung während des Studiums und der Promotion und für die schöne Zeit, die wir miteinander geteilt haben.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Aminogruppen als wichtige Bausteine biologisch aktiver Verbindungen	1
1.2	Biologisch aktive Amine mit heteroarylischen Strukturmotiven	2
1.3	Titankatalysierte Hydroaminoalkylierung von Alkenen	3
1.4	Indenylethylamidotitankomplexe	9
1.5	Eintopfverfahren mit Ti-Hydroaminoalkylierung und Buchwald-Hartwig- Aminierung	12
2.	Zielsetzung	14
3.	Ergebnisse und Diskussion	16
3.1	Indenylethylamidotitankomplexe	16
3.1.1	Synthese von Indenylethylaminen als Ligandenvorstufen	16
3.1.2	Synthese von Indenylethylamidodichlorotitankomplexen	19
3.1.3	Synthese von Indenylethylamidodimethyltitankomplexen	27
3.1.4	Synthese von Indenylethylamidozirconiumkomplexen	31
3.1.5	Indenylethylamidometallkomplexe als Katalysatoren	33
3.2	Heteroarylisch substituierte Amine für die Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen	45
3.2.1	Synthese heteroaromatisch substituierter Amine	46
3.2.2	Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen mit heteroarylisch substituierten Aminen	52
3.3	Alkene mit heteroarylischen Substituenten für die Ti-Hydroaminoalkylierung	63
3.3.1	Synthese heteroarylisch substituierter Alkene	63
3.3.2	Ti-Hydroaminoalkylierung von heteroarylisch substituierten Alkenen	68
3.4	Kombination von Ti-Hydroaminoalkylierung und Buchwald-Hartwig- Aminierung in einem Eintopfverfahren	82
		~~

4. Zusammenfassung und Ausblick

90

5.	Experimental Section	93	
5.1	General Remarks	93	
5.2	Synthesis of Ligand Precursor	95	
5.3	Synthesis of Group IV Metal Complexes	99	
5.4	Syntheses of Amines	110	
5.5	Syntheses of Alkenes	125	
5.6	Hydroamination and Hydroaminoalkylation Products	137	
5.7	One-Pot Reaction Products	255	
6.	Crystallographic Data	271	
7.	Literatur	273	
8.	Abkürzungsverzeichnis	279	

1. Einleitung

1.1 Aminogruppen als wichtige Bausteine biologisch aktiver Verbindungen

Bereits seit mehr als 5000 Jahren nutzt der Mensch Mohnkulturen als Quelle für Opium. Dieses wird durch Trocknung des aus dem Mohn gewonnenen Milchsafts erhalten. Opium stellt ein Gemisch verschiedener biologisch aktiver Alkaloide dar, die für die Wirkung im menschlichen Körper verantwortlich sind.^[1] Das gewonnene Opium wurde und wird bis heute zur Linderung von Schmerzen und zum Erreichen von Rauschzuständen eingesetzt.^[2] Obwohl das Wissen über chemische Strukturen und funktionelle Gruppen noch nicht gegeben war, so wurde schon die Wirkung bioaktiver Amine genutzt.^[3] Durch spätere Untersuchungen konnten die bioaktiven Verbindungen des Opiums identifiziert werden. Zu diesen gehören unter anderem Thebain, Codein und vor allem Morphin (Abbildung 1.1.1). Morphin ist bis heute ein sehr wichtiges und häufig eingesetztes Schmerzmittel. Durch intensive Untersuchungen am Morphin konnten Beziehungen zwischen Struktur und Wirkung nachvollzogen werden. Beim Morphin besteht der Pharmakophor, also die für die pharmakologische Aktivität relevante Teilstruktur, aus dem Phenylring und dem Piperidinring. Diese Strukturmotive sorgen für die Bindung an die entsprechenden Rezeptoren und somit für die Wirkung im menschlichen Körper.^[2] Im Organismus des Menschen sind Moleküle mit Aminogruppen für sehr viele und sehr unterschiedliche Aufgaben zuständig. Wichtige Beispiele sind die Neurotransmitter Dopamin, welches umgangssprachlich auch als Glückshormon bezeichnet wird, oder Adrenalin, das in Stresssituationen ausgeschüttet wird (Abbildung 1.1.1).^[4]



Abbildung 1.1.1: Natürlich vorkommende bioaktive Amine.^[4]

Durch Zufuhr von körperfremden Aminen wie Morphin kann die Wirkung körpereigener Botenstoffe imitiert oder gehemmt werden, was zu entsprechenden Reaktionen im menschlichen Körper führt.^[5] Aber auch synthetische Amine können vergleichbare Reaktionen im menschlichen Organismus auslösen. Aus diesem Grund sind Aminogruppen wichtige Strukturelemente bei der Entwicklung neuer bioaktiver Verbindungen und daher in vielen Medikamenten vertreten.^[6]

1.2 Biologisch aktive Amine mit heteroarylischen Strukturmotiven

In vielen biologisch aktiven Verbindungen treten neben den Aminogruppen weitere funktionelle Gruppen und Strukturmotive auf. Neben Sauerstofffunktionalitäten, wie die Hydroxygruppen in den Verbindungen aus Abbildung 1.1.1, sind aromatische oder heteroaromatische Reste in vielen bioaktiven Verbindungen anzutreffen. Im menschlichen Körper weisen unter anderem Serotonin und Vitamin B₁ (Abbildung 1.2.1) neben der Aminogruppe einen heteroaromatischen Rest auf.^[4,7] Auch in anderen Organismen treten ähnliche Kombinationen auf. In der Tabakpflanze besitzt das Nicotin die Verknüpfung eines Heteroaromaten und einer Aminogruppe (Abbildung 1.2.1).^[8]



Abbildung 1.2.1: Natürlich vorkommende bioaktive Amine mit heteroaromatischen Strukturmotiven.^[7-8]

In vielen synthetisch hergestellten Pharmaka sind diese Strukturmotive ebenfalls verbunden. Die Thrombozytenaggregationshemmer Clopidogrel^[9] und Ticlopidin^[9] tragen neben der Aminogruppe einen Thienylrest (Abbildung 1.2.2). Allein mit dem Wirkstoff Clopidogrel-Hydrogensulfat (Plavix[®]) erwirtschaftete die Firma Sanofi im Jahr 2016 einen Umsatz von 1544 Mio Euro.^[10] Das atypische Neuroleptikum Olanzapin (Zyprexa[®])^[9] brachte dem Unternehmen Eli Lilly and Company im Jahr 2016 einen Umsatz von 655.5 Mio US Dollar ein (Abbildung 1.2.2).^[11]



Bei der Erforschung neuer Pharmaka zeigt das 2-Aminothiophen-Strukturmotiv großes Potenzial. So ist der selektive Androgenrezeptor-Modulator **NEP28** ein vielversprechender Kandidat für die Linderung von Symptomen verschiedener Krankheiten, wie Osteoporose oder der Alzheimer-Krankheit (Abbildung 1.2.3).^[12] Im Bereich der Fungizide werden Anilinderivate mit einem Heteroarylrest als Fungizide untersucht (Abbildung 1.2.3).^[13]



Abbildung 1.2.3: In der Erforschung befindliche Amine.^[12-13]

1.3 Titankatalysierte Hydroaminoalkylierung von Alkenen

Aufgrund der zuvor beschriebenen Bioaktivität vieler Amine und dem damit verbundenen Potenzial als Pharmaka ist die Erforschung neuer Synthesewege zu Aminen von großem wirtschaftlichen und akademischen Interesse.^[6,14] Eine Möglichkeit zur Synthese von komplexen Aminen ist die katalytische Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen, die in der Vergangenheit bereits ausgiebig erforscht wurde.^[15] Bei dieser Reaktion findet eine Substitution eines an ein Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms statt, wobei der Substitutionsgrad des Amins erhöht wird. Eine alternative Möglichkeit zur Darstellung komplexer Amine ist die katalytische Hydroaminoalkylierung von Alkenen, die erst in den letzten Jahren intensiver

untersucht wurde. Bei der Hydroaminoalkylierung wird eine Alkylierung eines Amins in der α-Position zum Stickstoffatom durchgeführt.^[16] Hierdurch bleibt der Substitutionsgrad des Amins erhalten.

Obwohl die Hydroaminoalkylierung von Alkenen bereits Anfang der 1980er Jahre von Maspero^[17] und Nugent^[18] entdeckt wurde, geriet sie zunächst nicht in den Fokus akademischer Forschung. Erst vor gut einem Jahrzehnt entwickelte sich ein weltweites Interesse an der Erforschung dieser Reaktion, als Hartwig und Herzon die tantalkatalysierte α-Alkylierung von *N*-Arylaminen beschrieben.^[19] Ein großer Vorteil dieser Reaktion ist, dass durch eine C–H-Aktivierung und die Verwendung von Alkenen als Alkylierungsreagenz ein 100 % atomökonomischer Zugangsweg zu komplexen Aminen gegeben ist.^[20]

Als Katalysatoren für die Hydroaminoalkylierung von Alkenen können unter anderem Komplexe der späten Übergangsmetalle Iridium^[21] und Ruthenium^[22] eingesetzt werden. Neben den hohen Preisen der Metalle, sind vor allem die als Edukte eingesetzten Amine von großem Nachteil. Die Eduktamine benötigen entweder eine dirigierende Gruppe oder eine sehr spezielle Struktur, was zu einem stark eingeschränkten Substratspektrum führt. Neuste Forschungen haben gezeigt, dass Cobalt^[23] und Scandium^[24] für die Hydroaminoalkylierung von tertiären Aminen eingesetzt werden können. Alternativen für die Umsetzung von primären und sekundären Aminen bieten Komplexe der frühen Übergangsmetalle Titan,^[25] Zirconium,^[26] Tantal^[19,27] oder Niob,^[28] die ebenfalls als Katalysatoren für die Hydroaminoalkylierung von Alkenen fungieren können.^[16b] Besonders hervorzuheben sind hierbei Titan und Tantal, da Komplexe dieser Metalle für die inter- und intramolekulare Umsetzung eines breiten Spektrums an Edukten eingesetzt werden können.

Titan bietet zudem den Vorteil, dass es von den frühen Übergangsmetallen, die die Hydroaminoalkylierung katalysieren, am häufigsten in der Erdkruste vorkommt. Zudem sind Titan und das bei der Aufarbeitung entstehende Titandioxid unbedenklich, im Hinblick auf die Toxizität.^[29] Die titankatalysierte Hydroaminoalkylierung (Ti-Hydroaminoalkylierung) von Alkenen wurde erst 2008 entdeckt.^[25a,26] Nachdem die Ti-Hydroaminoalkylierung zunächst intramolekular bei der Cyclisierung von primären Aminoalkenen eingesetzt wurde, wurden später vermehrt Alkene intermolekular mit sekundären Aminen hydroaminoalkyliert. Die leicht zugänglichen Edukte für die Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen führen zu einer hohen Flexibilität der Reaktion.

4

Bei der intermolekularen Ti-Hydroaminoalkylierung können aus unsymmetrisch substituierten Alkenen zwei Produkte gebildet werden, abhängig davon, an welchem Kohlenstoffatom der Doppelbindung die neue C–C-Bindung (rote Bindung) ausgebildet wird. Die beiden möglichen Produkte werden allgemein als verzweigtes und lineares Produkt bezeichnet (Schema 1.3.1).^[25a,25b,25e-g,25i,25m]



Schema 1.3.1: Allgemeine Reaktionsgleichung der intermolekularen Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen mit sekundären Aminen.^[25a]

Durch die intensive Erforschung der Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen durch die Arbeitskreise Doye und Schafer,^[25d,25h,26] konnten in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt werden. Bereits 2011 konnte der Mechanismus der intramolekularen Ti-Hydroaminoalkylierung von Aminoalkenen experimentell belegt werden.^[25c] Angelehnt an diese Ergebnisse ist für den intermolekularen Fall ein analoger Mechanismus allgemein akzeptiert (Schema 1.3.2).

Zunächst findet ein Ligandenaustausch am Titankomplex A statt, wobei ein labiler Ligand, wie eine Methyl- oder eine Dimethylaminogruppe, gegen das Eduktamin Ea ausgetauscht wird. Der entstandene Titankomplex B reagiert unter C-H-Aktivierung (rote Bindung) in α -Position zum Stickstoffatom zum Titanaaziridin **C**. Im Anschluss kann das Alken **Eb** auf zwei Weisen in die Ti-C-Bindung des Dreirings insertieren, sodass das Titanapyrrolidin D1, beziehungsweise D2, entsteht. Abhängig von der Insertion entsteht am Ende des Katalysecyclus das lineare oder das verzweigte Produkt. Als nächstes wird durch das Eduktamin Ea eine Aminolyse vollzogen, sodass der Komplex F1, beziehungsweise F2, entsteht. Der letzte Schritt beinhaltet wieder eine C–H-Aktivierung in α -Position zum Stickstoffatom. Hierbei wird aus dem Komplex F1 das verzweigte Produkt Pa und aus dem Komplex F2 das lineare Produkt Pb freigesetzt und das Titanaaziridin C erneut gebildet. Die zurückgebildete aktive Spezies kann nun den Katalysecyclus erneut durchlaufen. In Zusammenarbeit der Arbeitskreise Doye und Beckhaus konnten Titanaazirinide und Titanapyrrolidine isoliert und deren Struktur durch Einkristallröntgendiffraktometrie eindeutig belegt werden. Die erhaltenen Titanacyclen stellen wichtige Zwischenprodukte im

Katalysecyclus dar und untermauern so den allgemein akzeptierten Mechanismus der intermolekularen Hydroaminoalkylierung von Alkenen.^[30]

In dieser Arbeit sind alle Edukte, die für Katalysereaktionen eingesetzt wurden, mit **E** und einer Zahl bezeichnet. Produkte von Katalyseversuchen wurden mit **P** und einer Zahl bezeichnet. Bei Hydroaminoalkylierungsprodukten wurden die verzweigten Produkte zudem mit einem **a** und die linearen Produkte mit einem **b** versehen. Metallkomplexe, die als Katalysatoren eingesetzt wurden, wurden mit römischen Ziffern abgekürzt. Ligandenvorstufen wurden mit **L** und einer Zahl bezeichnet.



Schema 1.3.2: Allgemein akzeptierter Mechanismus der intermolekularen Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen.

Neben der Aufklärung des Mechanismus wurde intensiv an der Erforschung neuer katalytisch aktiver Titankomplexe gearbeitet. Für die Ti-Hydroaminoalkylierung haben sich Aminopyridine als sehr gute Ligandenvorstufen für Titankatalysatoren erwiesen. Hierbei besonders hervorzuheben sind die Komplexe I und II. Aber auch andere Ligandensysteme, wie bei Komplex III, haben sich bewährt. (Abbildung 1.3.1). Ein großes Ziel bei der Erforschung der Ti-Hydroaminoalkylierung ist die Steuerung der

Selektivität von verzweigtem zu linearem Produkt. Bei der intermolekularen Ti-Hydroaminoalkylierung von alkylsubstituierten Alkenen wird von den bekannten Katalysatoren das verzweigte Produkt als Hauptprodukt gebildet.



Abbildung 1.3.1: Katalysatoren für die Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen.^[25f,25i,31]

Bei der Verwendung von Styrol (E1), also einem arylsubstituierten Alken, werden von vielen Titankatalysatoren Produktgemische gebildet. Erstmals durch die Verwendung des Titankatalysators I konnte bei der Umsetzung von Styrol (E1) mit *N*-Methylanilin (E2) das lineare Hydroaminoalkylierungsprodukt P1b in sehr guten Selektivitäten und guten Ausbeuten isoliert werden (Schema 1.3.3).^[25f]



Schema 1.3.3: Umsetzung von Styrol (**E1**) mit *N*-Methylanilin (**E2**) zum linearen Ti-Hydroaminoalkylierungsprodukt mit dem Katalysator I.^[25f]

Darüber hinaus haben sich die Titankatalysatoren II^[25i,25]] und III^[25g,25j,25k,25n] in den letzten Jahren als besonders aktive Katalysatoren erwiesen. Der Komplex III wurde erstmals vom Arbeitskreis Eisen synthetisiert und dort für Polymerisationsreaktionen eingesetzt.^[31] Im Arbeitskreis Doye wurde der Komplex III erstmals in der Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen eingesetzt, wodurch 1,1- und 1,2-disubstituierte Alkene,^[25g] wie Alken **E3**, und Dimethylamin (**E4**)^[25n] als Edukte eingesetzt werden konnten (Schema 1.3.4).



Schema 1.3.4: Umsetzungen von 1,2-disubstituiertem Alken **E3** und Dimethylamin (**E4**) mit dem Katalysator **III**.^[25g,25n]

Heteroarylisch substituierte Edukte wurden bisher selten erfolgreich in der Ti-Hydroaminoalkylierung eingesetzt. Das thienylsubstituierte Dien E6 konnte in einer mittleren Ausbeute mit *N*-Methylanilin (**E2**) unter der Verwendung von Bisindenyldimethyltitan (Ind₂TiMe₂) als Katalysator umgesetzt werden (Schema 1.3.5).^[32] Ansonsten sind heteroarylische Strukturen vor allem in Liganden, die am Titankatalysator gebundenen sind, vertreten.



Schema 1.3.5: Ti-Hydroaminoalkylierung des heteroarylisch substituierten Diens **E6** mit Amin **E2** und Ind₂TiMe₂ als Katalysator.^[32]

1.4 Indenylethylamidotitankomplexe

Übergangsmetallkomplexe mit Indenylliganden finden in einer breiten Anzahl von katalytischen Reaktionen Anwendung.^[33] Besonders interessant an Indenylliganden ist die Koordination des Liganden an das Metallzentrum. Durch die Struktur des Indenylrings wird der Wechsel zwischen einer η^3 - und η^5 -Koordination des koordinierenden Fünfrings ermöglicht. Die Triebkraft für diese Veränderung stellt der anellierte Sechsring dar, der beim Wechsel zur η^3 -Koordination aromatisiert wird. Bei der η^5 -Koordination hingegen ist der Führing aromatisiert.^[33] Durch den fehlenden Sechsring ist beim Cyclopentadienylliganden der Wechsel zwischen den Koordinationsformen weniger begünstigt (Schema 1.4.1).^[34] Hieraus resultiert oft eine Vergleich Indenylkomplexen erhöhte Reaktivität von im zu analogen Cyclopentadienylkomplexen. Dieser Effekt wird als Indenyl-Effekt bezeichnet.^[35]



Schema 1.4.1: Wechsel zwischen η^3 - und η^5 -Koordination beim Indenyl- (Ind) und Cyclopendadienylliganden (Cp).

Auch in der Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen zeigte sich ein deutlicher Unterschied in den katalytischen Aktivitäten der Komplexe Dimethyltitanocen (Cp₂TiMe₂) und Ind₂TiMe₂. Der Katalysator Ind₂TiMe₂ liefert ausgezeichnete Ausbeuten und exzellente Regioselektivitäten bei der Umsetzung von 1-Octen (**E5**) mit *N*-Methylanilin (**E2**) bei nur 105 °C und kurzen Reaktionszeiten von sechs Stunden (Schema 1.4.2).^[25m]



Schema 1.4.2: Umsetzung von 1-Octen (**E5**) und *N*-Methylanilin (**E2**) mit Ind₂TiMe₂ als Katalysator.^[36]

Der Nachteil von Ind₂TiMe₂ als Katalysator ist, dass nur *N*-Methylanilinderivate gut in der intermolekularen Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen umgesetzt werden können. Zudem werden nur wenige funktionelle Gruppen am Phenylring des *N*-Methylanilins toleriert.^[25m] Als Grund für die stark unterschiedliche Aktivität des Katalysators bei der Umsetzung unterschiedlicher Amine wird angenommen, dass während der Reaktion ein Indenylligand durch ein Eduktamin ausgetauscht wird. Dies würde dazu führen, dass die Struktur des im Katalysecyclus gebildeten Titanaaziridins vom Eduktamin abhängig ist. Einen ähnlichen Austauschprozess beobachtete die Gruppe um Bergman bei der Umsetzung von Cp₂TiMe₂ mit Anilin (**1**). Hierbei wurde, neben den Methylgruppen, einer der beiden Cp-Liganden durch das Anilin (**1**) ausgetauscht (Schema 1.4.3).^[37]

Bergman et al.:



Postulierte Reaktion von Ind₂TiMe₂:



Schema 1.4.3: Ergebnisse von Bergman *et al.* im Vergleich zur postulierten Reaktion von Ind₂TiMe₂.

Um den Austausch eines Indenylligandens durch das Eduktamin zu umgehen, wurden im Arbeitskreis Doye Indenylethylamine als verbrückende Ligandenvorstufen für Titankomplexe synthetisiert. Der chelatisierende Ligand soll bei der Reaktion permanent am Titanzentrum gebunden bleiben und so verhindern, dass die Struktur des gebildeten Titanaaziridins vom Edukt abhängt. Ausgehend von Inden (**2**) wurde über zwei Synthesestufen der Aldehyd **3** erhalten (Schema 1.4.4).^[38]



Schema 1.4.4: Zweistufige Synthese des Aldehyds 3 aus Inden (2).^[38]

Daraufhin wurden aus Verbindung **3** durch reduktive Aminierung verschiedene Indenylethylamine erhalten. Anschließend wurde ausgehend von Amin L1 als Ligandenvorstufe der Dichlorotitankomplex IV synthetisiert. Der Komplex IV konnte so in einer Ausbeute von 33 % erhalten werden (Schema 1.4.5).^[38]



Schema 1.4.5: Darstellung des Titankomplexes IV aus der Ligandenvorstufe L1.^[38]

Ausgehend von Amin L2 konnte ich in meiner Masterarbeit, auf die gleiche Weise wie in Schema 1.4.5 bereits beschrieben, den Titankomplex V in einer Ausbeute von 49 % erhalten. Im Anschluss konnte der Titankomplex V methyliert werden, sodass der Komplex VI in einer Ausbeute von 97 % erhalten wurde (Schema 1.4.6).^[39]



Schema 1.4.6: Synthese der Titankomplexe V und VI.^[39]

Erste Untersuchungen zeigten, dass der Komplex VI die Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (E5) mit *N*-Methylanilin (E2) katalysiert.

1.5 Eintopfverfahren mit Ti-Hydroaminoalkylierung und Buchwald-Hartwig-Aminierung

Neben der Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen existieren weitere Reaktionen zur Modifikation von Aminen. Für die Arylierung von Aminen hat sich die palladiumkatalysierte Buchwald-Hartwig-Aminierung (BHA) einen Namen gemacht.^[40] Arylhalogenide lassen sich hierbei mit primären und sekundären Aminen aminieren. Als Katalysator dienen Palladium(0)-komplexe, welche in den meisten Fällen Phosphinliganden enthalten. Bekannte Phosphinliganden, die für die BHA eingesetzt werden, sind unter anderem *rac*-BINAP^[41] oder RuPhos^[42] (Abbildung 1.5.1).^[40,43]



Abbildung 1.5.1: Phosphinliganden für die Buchwald-Hartwig-Aminierung.

Untersuchungen im Arbeitskreis Doye zeigten, dass die Buchwald-Hartwig-Aminierung in einem Eintopfverfahren mit der Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen kombiniert werden kann. Dies wurde genutzt, um verschiedene benzoanellierte Sechsund Siebenringe zu erzeugen.^[25]-I] Zunächst wurde die Ti-Hydroaminoalkylierung eines Alkens durchgeführt. Wichtig ist dabei, dass das Alken einen aromatischen Rest mit einem *ortho*-Brom Substituenten für die BHA beinhaltet. Anschließend wurde im selben Reaktionsgefäß die BHA durchgeführt. Die Aufreinigung des Produkts fand erst nach Abschluss beider Reaktionen statt (Schema 1.5.1).



Schema 1.5.1: Ti-Hydroaminoalkylierung (rote Bindung) von Alken **E7** mit Amin **E2** und anschließender BHA (blaue Bindung) als Eintopfreaktion.^[25k]

Durch die Wahl des eingesetzten Alkens kann die Größe des Rings, der bei der BHA gebildet wird, bestimmt werden. Durch das Einfügen von verschiedenen Heteroatomen in das Alken können zudem verschiedenste Heterocyclen erzeugt werden. Publiziert wurden Synthesen für 1,5-Benzodiazepine, 1,5-Benzoazasilepine und 1,4-Benzoazasiline (Abbildung 1.5.2).^[25j-I]



Abbildung 1.5.2: Im Eintopfverfahren durch Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen (rote Bindung) und anschließender BHA (blaue Bindung) erzeugte Ringsysteme.^[25j-I]

2. Zielsetzung

Wie zuvor verdeutlicht wurde, stellt die Kombination von Aminogruppen und heteroarylischen Resten ein interessantes Strukturmotiv für die Synthese potenziell biologisch aktiver Verbindungen dar. Aus diesem Grund besteht ein großes wirtschaftliches und wissenschaftliches Interesse an der Erforschung neuer Syntheserouten als Zugang zu Verbindungen mit eben diesem Strukturmotiv. Besonders interessant ist dafür die Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen, da diese Reaktion einen einfachen und 100 % atomökonomischen Zugang zu komplexen Aminen bietet.

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit sollte daher die Integration heteroarylisch substituierter Edukte in die intermolekulare Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen sein. Auf diesem Weg sollte ein einfacher Zugang zu potenziell pharmakologisch relevanten Strukturen geschaffen werden.

Um dieses Ziel zu erreichen, sollte die Toleranz der Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen gegenüber verschiedenen Heteroarylresten untersucht werden. Sowohl die als Edukt eingesetzten Amine als auch die Alkene sollten dabei mit heteroarylischen Resten versehen werden. Als Katalysatoren sollten die Komplexe **II** und **III** besondere Aufmerksamkeit finden, da diese in bisherigen Arbeiten im Arbeitskreis Doye eine sehr hohe katalytische Aktivität zeigten. Bei erfolgreicher Umsetzung der heteroaromatisch substituierten Edukte sollte zudem die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen untersucht werden, um das Potenzial für Folgereaktionen zu evaluieren. Wenn möglich, sollte die palladiumkatalysierte Buchwald-Hartwig-Aminierung eingesetzt werden, um interessante Strukturmotive darzustellen.

Neben der Erweiterung des Substratspektrums sollte auch der Katalysatorentwicklung in dieser Arbeit Beachtung geschenkt werden. Wie einleitend bereits ausgeführt wurde, stellen Indenylethylamine interessante Ligandenvorstufen für die Synthese neuartiger Titankomplexe dar. In meiner Masterarbeit konnte der Indenylethylamidotitan-komplex VI synthetisiert und erfolgreich als Katalysator für die Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen eingesetzt werden. Aufbauend auf diese Ergebnisse sollten Ligandenvorstufen mit unterschiedlich substituierten Aminogruppen genutzt werden, um mit der zuvor etablierten Syntheseroute weitere Titankomplexe zu generieren. Die erhaltenen Titankomplexe sollten anschließend

14

hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen untersucht werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Indenylethylamidotitankomplexe

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese neuartiger Titankomplexe bearbeitet. Wie einleitend bereits ausgeführt wurde, handelt es sich bei Ind₂TiMe₂ um einen in der Ti-Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (E5) mit N-Methylanilin (E2) sehr aktiven Katalysator. Die katalytische Aktivität von Ind2TiMe2 zeigt jedoch eine starke Abhängigkeit vom eingesetzten Amin. Als Grund hierfür wird eine Ligandenaustauschreaktion zwischen einem Indenylliganden und dem Substratamin vermutet. Um die Aktivität des Komplexes vom eingesetzten Eduktamin zu entkoppeln, sollten chelatisierende Liganden entwickelt werden, die den Austausch des Ligandens gegen das Eduktamin verhindern. Die Verbrückung von Aminen mit Inden über eine Kohlenstoffbrücke bietet einen Zugang zu neuartigen chelatisierenden Liganden, die diesen Austausch verhindern könnten. Aufbauend auf die Ergebnisse meiner Masterarbeit wurden deshalb Indenylethylamine als Ligandenvorstufen für die Synthese neuartiger Titankomplexe eingesetzt.

3.1.1 Synthese von Indenylethylaminen als Ligandenvorstufen

Für die Synthese der Indenylethylamidotitankomplexe wurden zunächst die entsprechenden Ligandenvorstufen benötigt. Die Synthese der als Ligandenvorstufen verwendeten Indenylethylamine wurde in Zusammenarbeit mit Jan H. Roß entwickelt optimiert. Als zentrale Ausgangsverbindung für die Synthese von und Indenylethylaminen hat sich der Aldehyd **3** als besonders geeignet erwiesen. Durch die reduktive Aminierung des Aldehyds **3** mit verschiedenen primären Aminen lassen sich schnell und sehr flexibel verschiedene Indenylethylamie erhalten. Der für die Synthese der Ligandenvorstufen benötigte Aldehyd 3 wurde analog zu Schema 1.4.3 dargestellt. Hierfür wurde ausgehend von Inden und dem Bromacetal 4 zunächst das Acetal 5 synthetisiert. Im nächsten Schritt wurde durch eine iodkatalysierte Entschützung der Aldehyd 3 erhalten. Bei der reduktiven Aminierung wurde darauf geachtet, dass unterschiedlich substituierte Amine verwendet werden. Neben den einfachen, alkylsubstituierten Aminen wie *iso*-Propylamin (7) und Cyclohexylamin (9) wurde auch das sterisch anspruchsvollere tert-Butylamin (8) verwendet. Weiterhin wurden arylsubstituierte Amine wie Anilin (6) und das sehr elektronenreiche paraMethoxyanilin (**10**) eingesetzt. Außerdem wurde das enantiomerenreine Phenylethylamin **11** verwendet, um eine enantiomerenreine Ligandenvorstufe zu erhalten. Für die vorliegende Arbeit wurden die in Schema 3.1.1 gezeigten Indenvlethylamine anhand der Literaturvorschrift synthetisiert.^[38] Hierfür wurden das entsprechende Amin und der Aldehyd 3 in Methanol vorgelegt und kurz gerührt. trockenem Anschließend wurde eine Lösung Zinkchlorid aus und Natriumcyanoborhydrid in Methanol zugegeben. Durch die Verwendung von Zinkchlorid kann das in situ gebildete Iminiumion selektiv in Gegenwart des Aldehyds von Natriumcyanoborhydrid reduziert werden.



Schema 3.1.1: Als Ligandenvorstufen synthetisierte Indenylethylamine L1-L6.

Die Indenylethylamie **L1-L6** konnten in guten Ausbeuten erhalten werden. Das cyclohexylsubstituierte Amin **L4** wurde in einer Ausbeute von 65 % und damit in der geringsten aller isolierten Ausbeuten erhalten. Die Ausbeute an Amin **L2** konnte gegenüber der Literaturausbeute von 51 % auf 73 % gesteigert werden. Dies wurde dadurch erreicht, dass abweichend von der Literaturvorschrift 2.3 anstatt 1.5 Äquivalente des Amins **7** für die Reaktion eingesetzt wurden. Aufgrund des niedrigen Siedepunkts des Amins **7** sollten so Verluste an Amin durch Verdunstung kompensiert werden. Die übrigen Amine **L1**, **L3**, **L5** und **L6** konnten in guten Ausbeuten von über 80 % isoliert werden. Bei den Synthesen, in denen die alkylsubstituierten Amine **7-9**

eingesetzt wurden, wurden selektiv die 3-Isomere L2, L3 und L4 als Produkte erhalten. Die stark basischen Amine 7-9 sind in der Lage, die bei der Reaktion gebildeten Indenylethylamine am Indenylring teilweise zu deprotonieren, was zur Isomerisierung des Produkts führt. Die weniger stark basischen Arylamine 6 und 10 führen hingegen zur Bildung der 1-Isomere L1 und L5. Die Arylamine 6 und 10 können die bei der Reaktion gebildeten Indenylethylamine nicht deprotonieren und führen somit auch zu keiner Isomerisierung. Das benzylische Amin 11 führte zu einer unvollständigen Isomerisierung des Produkts. Daher wurde in diesem Fall das Gemisch L6, bestehend aus dem 1- und 3-Isomer, isoliert. Das Verhältnis der Isomere im Gemisch L6 zeigte eine Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und Reaktionszeit. Lange Reaktionszeiten und erhöhte Reaktionstemperaturen förderten die Bildung des 3-Isomers. Um zu untersuchen, ob bei der Synthese des Isomerengemischs L6 die Stereoinformation erhalten geblieben ist, wurde das Gemisch L6 durch Zugabe von Triethylamin vollständig zum 3-Isomer L6³ isomerisiert (Schema 3.1.2).^[38]



Schema 3.1.2: Isomerisierung des Gemischs L6 zum 3-Isomer L6³.

Anschließend wurde der Drehwert der Verbindung gemessen und zudem das Amin L6³ ins Hydrochlorid überführt. Kristalle des Amins L6³-HCI konnten aus einer gesättigten Lösung der Verbindung in Dichlormethan durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen werden. Die erhaltenen Einkristalle wurden röntgenspektroskopisch untersucht (Abbildung 3.1.1). Der erhaltene Drehwert und die Molekülstruktur bestätigten, dass keine Racemisierung stattfand und die Stereoinformation erhalten geblieben ist.



Abbildung 3.1.1: Molekülstruktur des Hydrochlorids **L6³-HCI**. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber, teilweise weggelassen. (grau, C; weiß, H; grün, Cl; blau, N).^[44]

Für die Synthese der Titankomplexe werden die Indenylethylamine am Indenylring deprotoniert. Hierbei führen sowohl das 1- als auch das 3-Isomer zum selben Zwischenprodukt und somit auch zum selben Titankomplex. Aus diesem Grund konnten für die Synthese der Titankomplexe die 1- und 3-Isomere und auch Isomerengemische problemlos eingesetzt werden (Schema 3.1.3).



Schema 3.1.3: Deprotonierung des Isomerengemischs **L6** zur Synthese von Titankomplexen.

3.1.2 Synthese von Indenylethylamidodichlorotitankomplexen

Titankomplexe, die für die Hydroaminoalkylierung oder Hydroaminierung eingesetzt werden sollen, benötigen labile Liganden, die durch das Eduktamin ausgetauscht werden können. Als besonders geeignet haben sich dabei Methylliganden erwiesen.^[25c,25e-g,25i,25m,45] Methylliganden bieten hierbei zwei Vorteile. Zum einen

können die Methylgruppen leicht durch das Eduktamin abgespalten werden und zum anderen entsteht bei dieser Abspaltung Methan, das aus der Reaktionslösung ausgast und somit die Reaktion nicht weiter beeinflusst. Der Nachteil von Methyltitankomplexen ist die thermodynamische Labilität der Methylliganden. Bei zu hohen Temperaturen kann Methan aus dem Titankomplex abgespalten werden. Aus diesem Grund wurde zunächst die Synthese von Indenylethylamidodichlorotitankomplexen angestrebt, um thermisch stabilere Komplexe zu erhalten, die sich besser lagern und analysieren lassen. Zudem lassen sich aus den Dichlorokomplexen leicht die entsprechenden Dimethylkomplexe erhalten.

Für die Synthese der Dichlorotitankomplexe wurde der in Zusammenarbeit mit Jan H. Roß entwickelte Syntheseweg für den Komplex IV angewendet (Schema 1.5.1).^[38] Hierfür wurde die entsprechende Ligandenvorstufe in Diethylether vorgelegt und bei -78 °C mit zwei Äquivalenten n-Butyllithium doppelt deprotoniert. Um eine vollständige Deprotonierung der Ligandenvorstufe zu gewährleisten, wurde das Reaktionsgemisch im Anschluss über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene, leicht bräunliche Dilithiumsalz konnte bei Raumtemperatur in Diethylether ohne Zersetzung erhalten werden. Versuche, das Lösungsmittel zu entfernen und das Dilithiumsalz zu isolieren, scheiterten jedoch. Beim Entfernen des Ethers zersetzt sich das Dilithiumsalz unter Bildung einer dunkelbraunen öligen Substanz. Daher wurde für die Synthese der Komplexe das Dilithiumsalz als Suspension in Diethylether verwendet. Zudem wurde die Reaktionszeit für die Deprotonierung auf zwei Stunden verringert, da nach diesem Zeitraum bereits das bräunliche Dilithiumsalz ausgefallen war. In einem separaten Kolben wurde Titantetrachlorid bei –78 °C in Diethylether gegeben, wobei sich ein gelber Niederschlag aus TiCl₄-Et₂O-Komplex bildete.^[46] Die niedrige Temperatur von -78 °C war hier notwendig, weil sich bei zu hohen Temperaturen durch die Etherdämpfe der TiCl₄-Et₂O-Komplex bereits an der Kanüle bildet und diese verstopft. Die erhaltene Suspension wurde 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich der gelbe Niederschlag auflöste und eine klare gelbe Lösung entstand. Die Suspension, bestehend aus der deprotonierten Ligandenvorstufe in Diethylether, wurde bei -30 °C mit der TiCl₄-Et₂O-Lösung vereint. Anschließend wurde die entstandene dunkelbraune Mischung zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Schema 3.1.4). Nach der Entfernung des Lösungsmittels wurde ein brauner Feststoff erhalten, welcher ein Gemisch aus Produkt, Nebenprodukten und Lithiumchlorid darstellt. Das erhaltene Rohprodukt wurde anschließend in eine Glovebox überführt

und dort mit der dreifachen Menge an getrocknetem Natriumsulfat gemörsert und in eine Extraktionsapparatur überführt. Die Produkte wurden letztendlich durch kontinuierliche Extraktion mit *n*-Pentan über einen Zeitraum von zwölf Stunden aus dem Feststoffgemisch extrahiert. Allgemein zeigen alle dargestellten Komplexe eine schlechte Löslichkeit in n-Pentan, die mit der Größe der Komplexe zunehmend schlechter wird. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass möglichst viele Extraktionscyclen durchgeführt werden, um den Verlust an Produkt zu minimieren. Neben *n*-Pentan wurden auch andere Lösungsmittel wie Toluol oder Benzol für die Extraktion des Produkts ausprobiert, um eine höhere Ausbeute zu erhalten und den Extraktionszeitraum zu verkürzen. Die Produkte zeigen eine deutlich bessere Löslichkeit in diesen aromatischen Lösungsmitteln, aber auch unerwünschte Nebenprodukte lösen sich in diesen Lösungsmitteln besser. Die mit Benzol und Toluol erhaltenen Extrakte waren deshalb mit Nebenprodukten verunreinigt. Aus diesem Grund wurden die Produkte mit n-Pentan extrahiert und so analysenrein erhalten. Die bei der Synthese erreichten Ausbeuten von 32-60 % für die Komplexe IV, V, VII und **VIII** liegen in einem guten Bereich.



Schema 3.1.4: Synthese der Titankomplexe IV, V, VII und VIII.

Für die Synthese des Diastereomerengemischs **IX** wurde das Ligandenvorstufengemisch **L6** eingesetzt (Schema 3.1.5). Das Isomerengemisch **L6** bestand aus dem 1- und dem 3-Isomer. Beide Isomere wurden in enantiomerenreiner Form eingesetzt. Die doppelte Deprotonierung der Ligandenvorstufe führt zum selben Dilithiumsalz, sodass aus beiden Isomeren derselbe Titankomplex entsteht. Die Synthese des Komplexgemischs **IX** ist dabei analog zu der Synthese der Komplexe aus Schema 3.1.4.



Schema 3.1.5: Synthese des Titankomplexdiastereomerengemischs IX.

Das Komplexdiastereomerengemisch IX konnte lediglich in einer schlechten Ausbeute von 9 % isoliert werden. Dies könnte auf die schlechte Löslichkeit des Komplexes in *n*-Pentan und somit auf Verluste bei der Extraktion zurückzuführen sein. Aufgrund der chelatisierenden Bindung der Indenylliganden über das Stickstoffatom und den Indenylring an das Titanzentrum liegt bei den Komplexen IV, V und VII-IX eine planare Chiralität vor. Bei der Synthese des Komplexgemischs IX wurde zudem das chirale Isomerengemisch L6 eingesetzt. Weil der Ligand ein Chiralitätszentrum und der Komplex IX zusätzlich eine Chiralitätsebene besitzt, ist die Bildung von Diastereomeren möglich. Die Verwendung der enantiomerenreinen Ligandenvorstufe führt dazu, dass die beiden gebildeten Diastereomere jeweils in enantiomerenreiner Form vorliegen. Um das Verhältnis der Diastereomere zu untersuchen, wurde das Komplexgemisch IX NMR-spektroskopisch untersucht. Die Diastereomere IXa und **IXb** sind im ¹H NMR-Spektrum deutlich zu erkennen, da viele Signale doppelt auftreten (Spektrum 3.1.1). Es sind zwei Dupletts zwischen 1.0 und 1.5 ppm zu erkennen, die der Methylgruppe (Kreis) zugeordnet werden können. Das Verhältnis der beiden Signale liegt bei 1.0 zu 0.9. Dies zeigt, dass im isolierten Produkt keines der beiden Diastereomere stark bevorzugt ist, zumal Ungenauigkeiten beim Integrieren der Signale auftreten können. Somit verteilt sich die Ausbeute von 9 % fast gleichmäßig auf die zwei Diastereoemere IXa und IXb.



Spektrum 3.1.1: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) des Diastereomerengemischs **IX**.

Im Bereich von 2.5 bis 4.5 ppm sind die Signale der Wasserstoffatome der C₂-Brücke zu erkennen (Dreieck und Viereck). Auch diese Signale treten erwartungsgemäß doppelt auf. Da sich viele Signale überlagern und die Integrale der Signale nur geringe Abweichungen aufweisen, konnte keine genaue Zuordnung der Signale zu den Komplexen **IXa** und **IXb** gemacht werden. Die Signale der Wasserstoffatome im aromatischen Bereich sowie die Signale der Wasserstoffatome am Chiralitätszentrum weisen nur geringe Unterschiede bei der chemischen Verschiebung auf und überlagern daher sehr stark.

Von den Komplexen V, VII und VIII konnten durch langsames Verdampfen von Lösungsmittel aus gesättigten Benzol-Lösungen Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von Komplex IV wurde bereits von Jan H. Roß durchgeführt und publiziert.^[38] Der Vollständigkeit halber sind alle vier Molekülstrukturen in Abbildung 3.1.2 dargestellt.



Abbildung 3.1.2: Molekülstrukturen der Komplexe IV, V, VII und VIII. Die Molekülstruktur von Komplex IV wurde bereits publiziert.^[38] Der Übersichtlichkeit halber wurden bei Komplex VIII Wasserstoffatome teilweise weggelassen. Ellipsoiddarstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeitslevel. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1: V 1.8691(11), VII 1.9230(7), VIII 1.8663(8), IV 1.8935(6); N1-Ti1-Cl1: V 105.72(3), VII 108.26(2), VIII 105.58(2), IV 105.526(16); N1-Ti1-Cl2: V 103.25(3), VII 108.852(19), VIII 105.45(2), IV 104.864(16); Cl1-Ti1-Cl2: V 104.078(14), VII 102.597(8), VIII 104.721(11), IV 103.813(8); Ct-Ti1-N1: V 105.1, VII 106.8, VIII 104.6, IV 104.7; Ct-Ti1-Cl1: V 118.8, VII 113.9, VIII 116.6, IV 118.3; Ct-Ti1-Cl2: V 118.2, VII 116.2, VIII 118.7, IV 118.3; Ti1-N1-C11: V 129.22(8), VII 123.01(5), VIII 130.60(6), IV 127.63(4); Ti1-N1-C12: V 113.27(8), VII 124.90(5), VIII 111.93(5), IV 116.82(3); C11-N1-C12: V 116.72(10), VII 112.08(6), VIII 117.14(6), IV 114.63(4).^[27a,47]

Auch aus dem Diastereomerengemisch IX konnte ein Einkristall für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden, indem langsam Lösungsmittel aus einer Benzol-Lösung des Komplexgemischs IX verdampft wurde (Abbildung 3.1.3). Die Analyse zeigte, dass in dem vermessenen Kristall nur eines der beiden Diastereomere vertreten ist, welches als **IXa** bezeichnet wurde. An der Substitution des Stickstoffatoms ist nochmal deutlich zu erkennen, dass bei der Synthese des Ligandengemischs **L6** vom Amin **11** ausgegangen wurde.



Abbildung 3.1.3: Molekülstruktur des Diastereomers IXa aus dem Komplexgemisch IX. Der Übersichtlichkeit halber wurden Wasserstoffatome, mit Ausnahme an C12, weggelassen. Ellipsoiddarstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeitslevel. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.8807(20), N1-Ti1-Cl1 105.62(7), N1-Ti1-Cl2 104.66(7), Cl1-Ti1-Cl2 102.81(3), Ct-Ti1-N1 104.8, Ct-Ti1-Cl1 116.8, Ct-Ti1-Cl2 120.7, Ti1-N1-C11 129.38(16), Ti1-N1-C12 115.39(16), C11-N1-C12 114.54(19).^[48]

Die Titanzentren der dargestellten Komplexe IV, V, VII, VIII und IXa weisen alle eine pseudo tetraedrische Koordinationsumgebung auf. Die Ti–N-Bindungen (Ti1–N1: V 1.8691(11) Å, VII 1.9230(7) Å, VIII 1.8663(8) Å, IV 1.8935(6) Å, IXa 1.8807(20) Å) sind im Vergleich zu einer Ti–N-Einfachbindung (1.94 Å) leicht verkürzt.^[49] Diese Verkürzung der Bindung deutet auf eine p_{π} -d $_{\pi}$ Donor Wechselwirkung hin, die weiterhin durch die trigonal planare Koordinationsumgebung der Stickstoffatome N1 ($\sum \Delta N1$: V 359 °, VII 360 °, VIII 360 °, IV 359 °, IXa 359 °) bestätigt wird. Wie bereits in der Einleitung ausgeführt wurde, kann bei einem Indenylliganden sowohl eine η^3 - als auch eine η^5 -Koordination des koordinierenden Fünfrings vorliegen (Schema 1.4.1). Aus den Daten der Röntgendiffraktometrie lassen sich Informationen über die Koordination des Indenylrests an das Titanzentrum gewinnen. Um einschätzen zu können, ob eine η^3 - oder η^5 -Koordination des Fünfrings vorliegt, werden die sogenannten Slip-Parameter Ω und Δ_{M-C} verwendet. Bei dem Parameter Δ_{Ti-C} handelt es um die Differenz der durchschnittlichen Ti–C-Abstände von C4 und C9 zu denen von C1, C2 und C3 (Formel 3.1.1).

$$\Delta_{Ti-C} = \frac{(Ti1 - C4) + (Ti1 - C9)}{2} - \frac{(Ti1 - C1) + (Ti1 - C2) + (Ti1 - C3)}{3}$$

Formel 3.1.1: Berechnung von $\Delta_{Ti-C.}$

Der Parameter Ω beschreibt den Abknickwinkel. Dabei handelt es sich um den Winkel Zwischen den Ebenen C1-C3-C4-C9 und C1-C2-C3 (Abbildung 3.1.4). Eine η^{5} -Koordination des Fünfrings wird dabei für Werte von $\Omega < 8^{\circ}$ und $\Delta_{\text{Ti-C}} < 0.3 \text{ Å}$ angenommen.^[50] Weiterhin deuten lokalisierte Doppelbindungen im Sechsring auf nicht vorhandene Aromatizität und somit auf eine η^{5} -Koordination hin.



Abbildung 3.1.4: Skizze zur Bestimmung der Slip-Parameter Ω und Δ_{Ti-C} .^[50]

In Tabelle 3.1.1 sind die Werte der einzelnen Komplexe zusammengetragen. Neben den Slip-Parametern Δ_{Ti-C} und Ω sind auch die Bindungslängen der C–C-Bindungen des anellierten Sechsrings aufgelistet. Bei allen vier Komplexen liegt der Wert für Δ_{Ti-C} zwischen 0.08 Å und 0.13 Å und somit deutlich unter dem Grenzwert von 0.3 Å. Für Ω liegen die Werte im Bereich von 3.6 ° bis 4.5 ° und somit liegen auch diese Werte deutlich unter dem Grenzwert von 8°. Da die Grenzwerte deutlich unterschritten werden, ist der koordinierende Fünfring des Indenylligandens bei den Komplexen IV, V, VII, VIII und IX über eine n^5 -Koordination an das Titanzentrum gebunden. Weiterhin spricht für die η^5 -Koordination des Indenylrings, dass die Bindungslängen C5–C6 und C7–C8 bei 1.36-1.37 Å liegen und somit nah an der mittleren C=C-Doppelbindungslänge von 1.34 Å.^[51] Die Bindungslängen der Bindungen C4–C5, C6– C7 und C8–C9 liegen bei 1.42-1.43 Å und sind somit deutlich länger im Vergleich zu den Bindungen C5-C6 und C7-C8. Der Mittelwert für eine Csp²-Csp²-Einfachbindung, liegt bei 1.47 Å.^[52] Die erhaltenen Bindungslängen sprechen somit für eher lokalisierte C=C-Doppelbindungen zwischen C5-C6 und C7-C8 und somit ebenfalls für eine n^5 -Koordination des Fünfrings.

	0						
Kamplay	olex Ω[°]	[°] Δ _{Τί-C} [Å]	C4–C5	C5–C6	C6–C7	C7–C8	C8–C9
Komplex			[Å]	[Å]	[Å]	[Å]	[Å]
V	3.9	0.09	1.42	1.37	1.43	1.36	1.42
VII	4.2	0.13	1.42	1.37	1.43	1.37	1.42
VIII	4.5	0.12	1.42	1.37	1.42	1.37	1.42
IV	3.6	0.08	1.42	1.37	1.43	1.37	1.42
IXa	3.8	0.10	1.42	1.37	1.42	1.36	1.42

Tabelle 3.1.1: Slip-Parameter und Bindungslängen zur Bestimmung der Koordination des Fünfrings.

3.1.3 Synthese von Indenylethylamidodimethyltitankomplexen

Nachdem die Dichlorotitankomplexe IV, V, VII, VIII und IX erfolgreich isoliert und charakterisiert werden konnten, sollten die entsprechenden Dimethyltitankomplexe dargestellt werden. Der Austausch der Chloroliganden gegen Methylgruppen ist wichtig, da für die Hydroaminoalkylierung und Hydroaminierung labile Liganden benötigt werden, die zu Beginn der Reaktion gegen das Eduktamin ausgetauscht werden können.

Da das Komplexgemisch IX aus zwei Diastereomeren besteht und nur in einer sehr geringen Ausbeute isoliert werden konnte, wurde die Methylierung beim Diastereomerengemisch IX nicht durchgeführt. Von den Komplexen IV, V, VII und VIII wurde hingegen genügend Substanz erhalten, um eine Methylierung und anschließend Katalyseversuche durchführen zu können. Die Komplexe wurden für die Methylierung bei –78 °C in Diethylether vorgelegt und mit zwei Äquivalenten Methyllithium versetzt. Anschließend wurde die Lösung zwei Stunden bei -30 °C gerührt. Bei der Methylierung ist die Temperatur sehr wichtig. Bei Temperaturen unter -30 °C konnte beobachtet werden, dass die Methylierung nicht vollständig beziehungsweise sehr langsam ablief. Bei zu hohen Temperaturen kann es bei den gebildeten Dimethylkomplexen zur unerwünschten α-Eliminierung kommen. Nach der Reaktion wurde der Ether ebenfalls bei -30 °C entfernt und das Produkt in kaltem n-Hexan aufgenommen und filtriert. Um das n-Hexan möglichst vollständig aus dem Produkt zu entfernen, wurde das Produkt zeitweise etwas erwärmt. Es wurde jedoch darauf geachtet, dass eine Temperatur von -10 °C nicht überschritten wurde. Durch

diese Maßnahmen konnte die Eliminierung von Methan aus dem Molekül unterdrückt werden (Schema 3.1.4).



Schema 3.1.4: Methylierung der Titankomplexe IV, V, VII und VIII.

Die drei alkylsubstituierten Komplexe X, XI und XII konnten in guten bis exzellenten Ausbeuten von 54-97 % isoliert werden. Um eine Zersetzung der Produkte zu verhindern, wurden die Dimethylkomplexe X, XI und XII unter einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre bei -30 °C gelagert. Der Komplex XIII konnte nach der Methylierung nicht analysenrein erhalten werden. Neben dem Produkt waren noch Verunreinigungen vorhanden, die nicht entfernt werden konnten. Aus diesem Grund wurde für die am Stickstoffatom arylsubstituierten Ligandenvorstufen L1 und L5 in Zusammenarbeit mit Jan H. Roß eine alternative Syntheseroute entwickelt. Bei dieser Syntheseroute wurde auf die Synthese der Dichlorotitankomplexe als Zwischenprodukte verzichtet und direkt die Synthese der Dimethylkomplexe XIII und **XIV** aus den Ligandenvorstufen angestrebt. Wie bei der Synthese der Dichlorokomplexe wurden zunächst die Ligandenvorstufen mit zwei Äquivalenten n-Butyllithium doppelt deprotoniert. In einem separaten Kolben wurde Titantetrachlorid bei –78 °C in Diethylether vorgelegt, mit zwei Äquivalenten Methyllithium versetzt und eine Stunde bei -30 °C gerührt. Hierbei war eine Farbveränderung von gelb, was dem TiCl₄-Et₂O-Komplex entspricht, zu orange-rot zu erkennen. Die orange-rote Färbung zeigt die Bildung von Chlormethyltitanverbindungen an.^[53] Anschließend wurden beide Reaktionsmischungen bei -30 °C vereint und weitere zwei Stunden gerührt (Schema 3.1.5).



Schema 3.1.5: Direkte Synthese der Komplexe XIII und XIV aus den Ligandenvorstufen L1 und L5.

Das Lösungsmittel wurde ebenfalls bei –30 °C entfernt und der erhaltene Feststoff wurde möglichst schnell in eine Glovebox transferiert. Das Rohprodukt wurde bei Raumtemperatur mit der dreifachen Menge trockenem Natriumsulfat gemörsert und in eine Extraktionsapparatur überführt. Um eine Zersetzung des Produkts zu verhindern, wurden diese Arbeiten so schnell wie möglich durchgeführt. Das Gemisch aus Rohprodukt und Natriumsulfat wurde zwölf Stunden bei –5 °C kontinuierlich mit *n*-Pentan bei vermindertem Druck extrahiert (Abbildung 3.1.5). Hierbei wurde der Rückflusskühler mit einem Kryostaten auf –25 °C heruntergekühlt und der Rundkolben mit dem Extrakt wurde mit einem Kryostaten auf –5 °C abgekühlt. Anschließend wurde mit einer Vakuumpumpe der Druck in der Apparatur solange verringert, bis das *n*-Pentan gleichmäßig am Rückflusskühler kondensierte. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels, konnten die Produkte analysenrein aus dem Extrakt isoliert werden. Durch den neuen einstufigen Syntheseweg konnte der Komplex XIV mit dem *p*-Methoxysubstituenten konnte in einer guten Ausbeute von 52 % isoliert werden. Um
die Zersetzung der erhaltenen Produkte zu verhindern, wurden diese bei –30 °C unter einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre gelagert.



Abbildung 3.1.5: Extraktionsapparatur für Extraktionen bei tiefen Temperaturen.

Die fünf methylierten Komplexe X-XIV wurden vollständig durch ¹H und ¹³C NMR, MS, HRMS und IR charakterisiert. Der Komplex XIII konnte zudem von Jan H. Roß kristallisiert und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse analysiert werden (Abbildung 3.1.6). Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sind in der CCDC hinterlegt.^[54] Der Vergleich der Kristallstrukturen des Dichlorokomplexs IV mit der Kristallstruktur des methylierten Komplexs XIII zeigt nur geringfügige Unterschiede. Die Titanzentren beider Komplexe zeigen eine pseudo tetraedrische Koordinationsumgebung. Der Austausch der Chloroliganden gegen die Methylliganden führt zu einer Verlängerung der Ti-N Bindung (Ti1-N1: IV 1.8935(6) Å, XIII 1.9360(25) Å). Die Koordinationsumgebung des Stickstoffatoms bleibt unverändert, sodass es weiterhin trigonal planar koordiniert ist (∑∠N1: IV 359 °, XIII 357 °). Die Unterschiede in der Bindungslänge der Ti1-N1-Bindung kann dadurch begründet sein, dass die stark elektronegativen Chloroliganden das Elektronendefizit am Titanzentrum verstärken und so die p_{π} -d_{\pi} Donor Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom und dem Titanzentrum intensivieren. Dies hat eine Kontraktion der Ti-N-Bindung zur Folge.



Abbildung 3.1.6: Vergleich der Molekülstrukturen von IV und XIII. Ellipsoiddarstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeitslevel. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von XIII: Ti1–N1 1.9360(25), Ti1–C19 2.0994(32), Ti1–C18 2.1085(37), C11-N1-C12 114.8(2), T1-N1-C11 122.9(2), Ti1-N1-C12 119.48(19), N1-Ti1-C18 110.39(12), N1-Ti1-C19 103.78(12), C18-Ti1-C19 103.03(13), Ct-Ti1-C18 115.0, Ct-Ti1-C19 117.1, Ct-Ti1-N1 107.0.^[47b, 54]

Die Koordinationsumgebung des Titanzentrums und die Koordination des Indenylrings ist unverändert. Auch bei dem methylierten Komplex **XIII** liegt eine η^5 -Koordination des Fünfrings des Indenylligandens vor. Die ermittelten Parameter Δ_{Ti-C} und Ω liegen auch in diesem Fall deutlich unter den Grenzwerten. Die Bindungslängen des anellierten Sechsrings sind bei beiden Komplexen nahezu identisch (Tabelle 3.1.2).

aorrao			iganaono r	en reemple,	· / · · · ·		
Komplay	O [0]	ο ι α ι Åι	C4–C5	C5–C6	C6–C7	C7–C8	C8–C9
Komplex	<u>1</u> 2[]	Δτι–ς [Α]	[Å]	[Å]	[Å]	[Å]	[Å]
IV	3.6	0.08	1.42	1.37	1.43	1.37	1.42
XIII	3.3	0.11	1.43	1.36	1.43	1.37	1.41

Tabelle 3.1.2: Slip-Parameter Δ_{Ti-C} und Ω und C–C-Bindungslängen zur Bestimmung der Koordination des Indenylligandens von Komplex **XIII**.

3.1.4 Synthese von Indenylethylamidozirconiumkomplexen

Neben Titankomplexen können auch Zirconiumkomplexe für die intramolekulare Hydroaminoalkylierung von Aminoalkenen eingesetzt werden. Der Arbeitskreis um Schafer zeigte hier 2009 erste Beispiele.^[26] Aus diesem Grund wurde versucht, nachdem verschiedene Indenylethylamidotitankomplexe erfolgreich synthetisiert werden konnten, die Synthese auf das Gruppe-4-Metall Zirconium zu übertragen. Als Erstes wurde versucht, Zirconiumtetrachlorid in Diethylether mit der zweifach deprotonierten Ligandenvorstufe **L2** umzusetzen (Schema 3.1.6). Das Rohprodukt wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln wie *n*-Hexan, Benzol und Diethylether extrahiert. In keinem der Extrakte konnte das Produkt **XV** nachgewiesen werden. Aus den Extrakten konnten lediglich geringe Mengen der freien Ligandenvorstufe **L2** reisoliert werden. Alternativ wurde versucht eine Synthese von der Arbeitsgruppe um Eisch für Ind₂ZrCl₂ auf das Ligandensystem zu übertragen.^[55] Hierzu wurde das Zirconiumtetrachlorid zunächst mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium umgesetzt, um *in situ n*-Bu₂ZrCl₂ zu generieren. Das so in eine molekulare Form überführte Zirconium wurde mit der Ligandenvorstufe **L2** umgesetzt ohne die Ligandenvorstufe vorher zu deprotonieren (Schema 3.1.6). Auch in diesem Fall konnte nach der Extraktion nur die Ligandenvorstufe **L2** und nicht das Produkt **XV** isoliert werden.



Schema 3.1.6: Fehlgeschlagene Syntheseversuche für Komplex XV.

Erst als die Zirconiumquelle von Zirconiumtetrachlorid auf Zr(NMe₂)₄ geändert wurde, konnte eine Reaktion mit der Ligandenvorstufe herbeigeführt werden. Wie in Kapitel 3.1.2 bereits erwähnt wurde, sind Dimethylamidoliganden ebenfalls als labile Liganden in der Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung geeignet, da sie bei der Reaktion mit dem Eduktamin als Dimethylamin abgespalten werden.^[25e-g,25i-k,45b] Dimethylamin besitzt einen sehr niedrigen Siedepunkt und wird deshalb bei hohen

ausreichendem Reaktionstemperaturen und Reaktorvolumen aus der Reaktionslösung verdrängt, sodass das Dimethylamin die Reaktion nicht zu stark stört.[25n] Die Synthese wurde der analog zu Synthese von ansa-Bis(indenyl)zirconiumverbindungen nach Jorden et al. durchgeführt.^[56] Das Zr(NMe₂)₄ wurde zunächst in Toluol vorgelegt und anschließend die Ligandenvorstufe L2 hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 42 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels konnte der Komplex XVI analysenrein und in einer sehr guten Ausbeute von 93 % isoliert werden (Schema 3.1.7). Zu erwähnen ist hierbei, dass bei der Umsetzung von Ti(NMe₂)₄ mit der Ligandenvorstufe L2 die Bildung des entsprechenden Chelatkomplexes nicht beobachtet werden konnte.



Schema 3.1.7: Reaktion von Zr(NMe₂)₄ mit der Ligandenvorstufe L2 zur Synthese von Komplex XVI.

3.1.5 Indenylethylamidometallkomplexe als Katalysatoren

Nachdem die fünf Titankomplexe X-XIV und der Zirconiumkomplex XVI erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden konnten, sollte die Eignung der Komplexe als Katalysatoren getestet werden. Titan- und Zirconiumkomplexe sind in der Lage, verschiedene Reaktionen zu katalysieren. In der Literatur gibt es verschiedene Beispiele, in denen Titankomplexe als Katalysatoren für die inter- und intramolekulare Hydroaminoalkylierung von Alkenen, die intermolekulare Hydroaminierung von Alkenen eingesetzt werden. Und auch Zirconiumkomplexe wurden erfolgreich als Katalysatoren für die intramolekulare Hydroaminoalkylierung von Alkenen, die intermolekulare Hydroaminierung von Alkenen eingesetzt werden. Und auch Zirconiumkomplexe wurden erfolgreich als Katalysatoren für die intramolekulare Hydroaminoalkylierung von Alkenen, die intermolekulare Hydroaminierung von Alkenen eingesetzt. Aus diesem Grund wurden verschiedene Testreaktionen ausgewählt, in denen die katalytische Aktivität der synthetisierten Komplexe getestet werden sollte. Zu diesen Testreaktionen gehören die intermolekulare Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (E5)

mit *N*-Methylanilin (**E2**), die Umsetzung der Aminoalkene **E8** und **E9**, wobei hier theoretisch die intramolekulare Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung ablaufen können, und die intermolekulare Hydroaminierung von 1-Phenylpropin (**E10**) mit *para*-Toluidin (**E11**). Die Aminoalkene **E8** und **E9** wurden nach einer Literaturvorschrift dargestellt und waren bereits im Arbeitskreis vorhanden.^[57] Die Katalyseversuche zur Umsetzung der Aminoalkene **E8** und **E9** sowie die Umsetzung von 1-Phenylpropin (**E10**) mit den Titankomplexen **X-XIV** als Katalysatoren wurden in Zusammenarbeit mit Lars H. Lühning angefertigt.

Zunächst wurde die katalytische Aktivität der Komplexe in der intermolekularen Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (E5) untersucht. Als Amin wurde N-Methylanilin (E2) eingesetzt. Neben dem Katalysator wurde auch die Reaktionstemperatur verändert. Die Reaktionszeit wurde für alle Versuche auf 96 Stunden festgelegt. Um eine Vergleichbarkeit mit anderen Experimenten aus dem Arbeitskreis Doye zu gewährleisten, wurde eine Katalysatorladung von 10 Mol% eingesetzt (Tabelle 3.1.3).

Untersuchungen von Raphael Kubiak zur Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (**E5**) mit *N*-Methylanilin (**E2**) und Ind₂TiMe₂ als Katalysator haben gezeigt, dass bereits 5 Mol% Katalysator, eine Reaktionstemperatur von 105 °C und sechs Stunden Reaktionszeit ausreichen, um selektiv das verzweigte Hydroaminoalkylierungsprodukt **P5a** in einer Ausbeute von 96 % zu isolieren (Tabelle 3.1.3, Eintrag 1).^[36] Die Bildung des linearen Hydroaminoalkylierungsprodukts **P5b** war nicht zu beobachten. Bei der Verwendung von Ind₂TiMe₂ als Katalysator spielt zudem die Reaktionstemperatur eine wichtige Rolle. Reaktionstemperaturen die 105 °C deutlich überschreiten führen dazu, dass die isolierten Ausbeuten an Produkt bei der Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (**E5**) stark einbrechen.^[36] Auffällig ist, dass die synthetisierten Komplexe **X-XIV** bei einer Reaktionstemperatur von 105 °C und einer Reaktionszeit von 96 Stunden keine Aktivität in der Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (**E5**) zeigten. In der Tabelle 3.1.3 sind diese Ergebnisse unter Eintrag 2 festgehalten. Bei Reaktionstemperaturen von 160 °C oder höher konnte die Bildung von Hydroaminoalkylierungsprodukten beobachtet werden.

r	D-C ₆ H ₁₃ + ^H E5 E	10 Mol% Katalysator `Ph Toluol :2 <i>T</i> , 96 h	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ P5a + <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ P5b	[−] N Ph N N Ph
Nr.	Katalysator	<i>T</i> [°C]	Ausbeute [%] ^[a]	P5a/P5b ^[b]
1	Ind ₂ TiMe ₂	105	97 ^[25m]	>99:1
2	X-XIV	105	-	n.b. ^[c]
3	X	160	41	96:4
4	XI	160	77	90:10
5	XII	160	32	97:3
6	XIII	160	31	97:3
7	XIII	180	41	97:3
8	XIV	160	10	97:3
9	XIV	180	35	96:4
10	XVI	105/140/160/180	-	n.b. ^[c]

Tabelle 3.1.3: Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (**E5**) mit *N*-Methylanilin (**E2**) mit den Titankomplexen **X-XIV** und dem Zirconiumkomplex **XVI** als Katalysatoren.

L

. .

[a] Reaktionsbedingungen: *N*-Methylanilin (**E2**, 214 mg, 2.00 mmol), 1-Octen (**E5**, 337 mg, 3.00 mmol), Katalysator (0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), *T*, 96 h. Gesamtausbeute an isoliertem Produkt (**P5a+P5b**). [b] GC-FID Analyse vor Säulenchromatographie. [c] Nicht bestimmt.

Die Komplexe X und XII-XIV zeigten nur geringe katalytische Aktivitäten in der Ti-Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (E5), wobei die isolierten Ausbeuten (P5a+P5b) 41 % nicht überschritten (Tabelle 3.1.3, Eintrag 3,5,6,8). Auch die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 160 °C auf 180 °C führte bei der Verwendung von Komplex XII und XIV als Katalysatoren nur zu einer geringfügigen Steigerung der Ausbeute (Tabelle 3.1.3, Eintrag 7,9). Die beste Ausbeute wurde bei der Verwendung von Komplex XI als Katalysator erhalten, wobei ein Gemisch der Produkte P5a und P5b in einer Ausbeute von 77 % isoliert werden konnte (Tabelle 3.1.3, Eintrag 4). Die deutlich höhere katalytische Aktivität von Komplex XI im Vergleich zu den Komplexen X und XII-XIV könnte durch den sterischen Anspruch des *tert*-Butylsubstituenten begründet sein. Betrachtet man die Molekülstrukturen der analogen Dichlorokomplexe IV, V, VIII und IX, so ist bei allen Komplexen zu erkennen, dass vom Substituenten, der an das Stickstoffatom gebunden ist, maximal ein Wasserstoffatom in Richtung des Titanzentrums orientiert ist (Abbildung 3.1.2). Hierdurch wird das aktive Titanzentrum sterisch wenig beeinflusst. Auch wenn es sich bei den Komplexen IV, V, VIII und IX um die Dichlorokomplexe handelt, sollten die analogen Dimethylkomplexe eine vergleichbare Struktur aufweisen, wie der Vergleich der Komplexe IV und XIII verdeutlicht. Die Unterschiede in der katalytischen Aktivität der Komplexe X und XII-XIV in der Ti-Hydroaminoalkylierung scheinen somit auf den elektronischen Einfluss der Substituenten am Stickstoffatom zurückzuführen zu sein. Die Molekülstruktur von Dichlorokomplex VII in Abbildung 3.1.2 lässt erkennen, dass eine Methylgruppe des *tert*-Butylrests in Richtung des Titanzentrums zeigt. Eine analoge Ausrichtung des *tert*-Butylrests beim Dimethylkomplex XI könnte die Bildung des Titanaaziridins im Katalysecyclus (vgl. Schema 1.3.2) aus sterischen Gründen begünstigen und somit eine erhöhte katalytische Aktivität in der Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (E5) bewirken. Insgesamt konnten die Komplexe X-XIV die katalytische Aktivität von Ind₂TiMe₂ nicht erreichen.

Die Selektivitäten bezogen auf das verzweigte und lineare Hydroaminoalkylierungsprodukt **P5a** und **P5b** sind bei allen getesteten Katalysatoren ähnlich und liegen im Bereich von 96:4 zugunsten des verzweigten Produkts **P5a**. Lediglich bei der Verwendung von Katalysator **XI** wird das lineare Produkt **P5b** zu 10 % gebildet. Auch die Selektivität des Katalysators Ind₂TiMe₂ von >99:1 bezogen auf das verzweigte Hydroaminoalkylierungsprodukt **P5a** ist deutlich besser als die Selektivitäten der dargestellten Katalysatoren **X-XIV**. Der Zirconiumkomplex **XVI** zeigte bei den getesteten Temperaturen von 140 °C, 160 °C und 180 °C keine Aktivität in der Hydroaminoalkylierung von Alken **E5**. Dies ist nicht ungewöhnlich, da bisher noch kein Zirconiumkomplex in der Literatur beschrieben wurde, der als Katalysator in der intermolekularen Hydroaminoalkylierung von Alkenen aktiv ist.^[16b]

Um zu untersuchen, ob durch die chelatisierenden Indenylethylamidoliganden der dargestellten Titankatalysatoren X-XIV die Ergebnisse der Hydroaminoalkylierung vom Eduktamin entkoppelt werden konnten, wurde 1-Octen (E5) mit verschiedenen Aminen umgesetzt. Da von den dargestellten Katalysatoren X-XIV der Katalysator XI die besten Ausbeuten bei der Umsetzung von 1-Octen (E5) mit *N*-Methylanilin (E2) geliefert hat, wurde dieser Katalysator für die Umsetzung von 1-Octen (E5) mit weiteren sekundären *N*-Methylaminen ausgewählt. Neben den beiden *N*-Methylanilinderivaten E43 und E67 wurde auch das Dialkylamin E69 umgesetzt. Die

Reaktionsbedingungen von Eintrag 4 aus Tabelle 3.1.3 wurden beibehalten, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten (Schema 3.1.8).



E5E2, R = PhP5a+P5b, R = Ph, 77 % (a/b 90:10)E43, R = p-ClC $_6H_4$ P5a2+P5b2, R = p-ClC $_6H_4$, 24 % (a/b 88:12)E67, R = p-OMeC $_6H_4$ P5a3+P5b3, R = p-OMeC $_6H_4$, 27 % (a/b 92:8)E69, R = CyP5a4+P5b4, R = Cy, 16 % (a/b 66:34)

Schema 3.1.8: Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (E5) mit den sekundären *N*-Methylaminen E2, E43, E67 und E69 und mit Titankomplex XI als Katalysator.

Die Ergebnisse aus Schema 3.1.8 zeigen, dass die isolierten Ausbeuten der Hydroaminoalkylierungsreaktionen von 1-Octen (E5) unter Verwendung von Katalysator XI weiterhin stark vom Eduktamin abhängig sind. Von den getesteten Aminen konnte nur das Amin E2 in einer guten Ausbeute von 77 % umgesetzt werden. Die isolierten Ausbeuten der Umsetzungen der *N*-Methylanilinderivate E43 und E67 fielen mit 24 % und 27 % deutlich geringer aus. Lediglich die Verhältnisse zwischen verzweigtem und linearem Produkt sind annäherungsweise gleichgeblieben. Bei der Umsetzung des Dialkylamins E69 konnten die Produkte nur noch in einer Gesamtausbeute von 16 % isoliert werden. Zudem hat sich das Verhältnis von verzweigtem und linearem Produkt verändert, wobei das lineare Produkt mit einem Anteil von 34 % vermehrt gebildet wurde.

Die Ergebnisse aus Tabelle 3.1.3 und Schema 3.1.8 zeigen nicht die angestrebte Verbesserung des Katalysatorsystems. Die unterschiedlichen Aktivitäten der Komplexe **X-XIV** in der Hydroaminoalkylierung von Alken **E5** weisen auf eine Abhängigkeit vom Liganden hin. Dies spricht dafür, dass der Ligand während der Reaktion am Titanzentrum verbleibt. Trotzdem zeigen die Ergebnisse aus Schema 3.1.8, dass die isolierten Ausbeuten der Hydroaminoalkylierungsreaktionen weiterhin stark vom Eduktamin abhängig sind. Wie bereits einleitend erwähnt wurde,

ist der Indenylligand in der Lage, zwischen der n^{5} - und n^{3} -Koordination zu wechseln (vgl. Schema 1.4.1). Dies könnte der Grund für die außergewöhnlich hohe Aktivität von Ind₂TiMe₂ in der Ti-Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (E5) mit *N*-Methylanilin (E2) sein. Ein Grund für die deutlich geringere Aktivität der verbrückten Komplexe X-XIV in dieser Reaktion könnte sein, dass die Verbrückung den Wechsel zwischen den Koordinationsformen n⁵ und n³ erschwert. Es könnte auch die aufgestellte These, dass der Austausch eines Indenylligandens gegen ein Eduktamin negativ ist, falsch sein. Denn gerade die sehr aktiven Komplexe II und Ш besitzen drei Dimethylamidoliganden, die durch das Eduktamin ausgetauscht werden können. In Zusammenarbeit mit Lars H. Lühning wurde auch die katalytische Aktivität der

Komplexe in der Umsetzung von Aminoalkenen untersucht. Zunächst wurde das Aminoalken **E8** als Edukt eingesetzt (Tabelle 3.1.4). Da aus sterischen Gründen bei der titankatalysierten intramolekularen Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung die Bildung der verzweigten Produkte begünstigt ist, führt die Hydroaminierung des Aminoalkens **E8** zu dem sterisch weniger günstigen 7-Ring **P7** und die Hydroaminoalkylierung zu dem sterisch begünstigten 6-Ring **P8**.

Tabelle 3.1.4:	Intramolekulare	Hydroaminierung-	beziehungsweise	Hydroamino-
alkylierung des	Aminoalkens E8.			

	M ₃ NH	1) 5 Mol% Toluol 140 °C H ₂ 2) TsCl NaOH	% Kat. c, 72 h → , CH ₂ Cl ₂	N Ts	+ HN Ts
	E8	25 C,	10 11	P7	P8
Nr.	Katalysator	cis/trans ^[d]	Selektivität	P7/P8	Ausbeute [%] ^[a]
1	Х	1:4	0:100		56 (P8) ^[b]
2	XI	1:4	0:100)	9 (P8) ^[b]
3	XII	1:4	0:100)	48 (P8) ^[b]
4	XIII	1:4	0:100)	43 (P8) ^[b]
5	XIV	n.b. ^[e]	0:100)	< 5 (P8) ^[b]
6	XVI	-	100:0) 2	20 (P7) (30 bei 160 °C) ^[c]

[a] Reaktionsbedingungen: 1) 1-Amino-2,2-dimethyl-6-hepten (**E8**, 2.00 mmol, 283 mg), Katalysator (0.10 mmol, 5 Mol%), Toluol (1 mL), 140 °C, 72 h. 2) TsCl (570 mg, 3.00 mmol), NaOH (2 N, 5 mL), CH₂Cl₂ (50 mL), 25 °C, 16 h. [b] Isolierte Ausbeute an **P8**. [c] Isolierte Ausbeute an **P7**. [d] Bestimmt durch NMR Spektroskopie. [e] Nicht bestimmt.

Für die Reaktion wurde eine Katalysatorladung von 5 Mol% verwendet. Nachdem das Reaktionsgemisch 72 Stunden bei 140 °C gerührt worden war, wurde das Rohprodukt einer Tosylierung unterzogen. Die Tosylierung sollte die Aufreinigung der Produkte vereinfachen, indem die Flüchtigkeit der Produkte verringert und die UV-Detektierbarkeit verbessert wird.

Bei den fünf getesteten Titankomplexen X-XIV wurde selektiv die Bildung des sterisch begünstigten intramolekularen Hydroaminoalkylierungsprodukts P8 beobachtet. Die Titankomplexe X, XII und XIII zeigten bei der Umsetzung des Aminoalkens E8 eine mittlere Aktivität. Mit Ausbeuten im Bereich von 43-56 % wurde das intramolekulare Hydroaminoalkylierungsprodukt **P8** isoliert (Tabelle 3.1.4, Eintrag 1,3,4). Die Komplexe XI und XIV zeigten hingegen eine deutlich schlechtere Aktivität, wobei die Ausbeuten an Produkt P8 bei maximal 9 % lagen (Tabelle 3.1.4, Eintrag 2,5). Auch bei dieser Reaktion scheinen sowohl sterische als auch elektronische Einflüsse des Stickstoffsubstituentens eine Auswirkung auf die katalytische Aktivität zu haben. Die elektronenreiche p-Methoxygruppe und der sterisch anspruchsvolle tert-Butylrest wirken sich negativ auf die isolierte Ausbeute an Produkt P8 aus. Die mit den getesteten Katalysatoren erzielten Ausbeuten können von bereits bekannten Katalysatoren übertroffen werden. Unter identischen Reaktionsbedingungen wie in Tabelle 3.1.4 und mit 5 Mol% Ti(NMe₂)₄ als Katalysator, kann das Hydroaminoalkylierungsprodukt P8 in einer Ausbeute von 81 % isoliert werden.^[58] Durch weitere Modifikationen am Stickstoffsubstituenten besteht jedoch die Möglichkeit, ähnliche Ausbeuten zu erreichen. Die neuen Komplexe X-XIV übertreffen jedoch die Aktivität von Ind₂TiMe₂ bei der Umsetzung des Aminoalkens **E8**. Die Verwendung von als Katalysator unter ähnlichen Reaktionsbedingungen (160 °C, Ind₂TiMe₂ 72 Stunden) führte zu einer Ausbeute von 46 % an Produkt P8.[25a, 59] Die cis/trans Selektivität war bei den Komplexen X-XII und Ind₂TiMe₂ nahezu identisch und lag bei 20:80 zugunsten des trans-Produkts.

Der Zirconiumkomplex XVI bildet im Gegensatz zu den Titankomplexen X-XIV selektiv den sterisch ungünstigeren Siebenring P7 in einer Hydroaminierungsreaktion. Hierbei konnte das Hydroaminierungsprodukt P7 mit einer mäßigen Ausbeute von 20 % isoliert werden (Tabelle 3.1.4, Eintrag 5). In der Literatur sind viele Zirconiumkomplexe beschrieben. die die intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen katalysieren.^[60] Hingegen ist nur ein Beispiel für einen Zirconiumkomplex beschrieben, der bei der Umsetzung des Aminoalkens E8 die intramolekulare

39

Hydroaminoalkylierung der intramolekularen Hydroaminierung vorzieht und so das 6-Ringprodukt **P8** bildet.^[26] Die Hydroaminierung zum 7-Ringprodukt **P7** ist für Titankomplexe bereits bekannt,^[58] für Zirconiumkomplexe hingegen ist lediglich die Hydroaminierung des analogen 2,2-diphenylsubstituierten Aminoalkens zum entsprechenden 7-Ringprodukt literaturbekannt.^[61]

Anschließend wurde das Aminoalken **E9** als Edukt eingesetzt (Tabelle 3.1.5). Beim Edukt **E9** würde die intramolekulare Hydroaminoalkylierung aus sterischen Gründen zu einem Vierringprodukt führen, was aufgrund der Ringspannung sehr ungünstig ist. Die intramolekulare Hydroaminierung hingegen führt zum Fünfringprodukt **P9**, weshalb diese Reaktion sterisch stark begünstigt ist. Wie bei der Umsetzung des Aminoalkens **E8**, wurde auch in diesem Fall eine Katalysatorladung von 5 Mol% eingesetzt. Die Reaktion wurde bei einer Reaktionstemperatur von 105 °C in Toluol durchgeführt und bereits nach acht Stunden beendet. Längere Reaktionszeiten führten zur quantitativen Umsetzung des Edukts **E9**, wodurch keine Vergleichbarkeit der katalytischen Aktivität möglich war.

	Ph Ph NH ₂	5 Mol% Katalysator Toluol 105 °C, 8 h	Ph Ph N H	
	E9		P9	
Nr.	Katalysator		Ausbeute [%] ^[a]	
1	Х		72	
2	XI		68	
3	XII		71	
4	XIII		81	
5	XIV		88	
6	XVI		80	

 Tabelle 3.1.5: Umsetzung des Aminoalkens E9.

[a] Reaktionsbedingungen: 1-Amino-2,2-diphenyl-4-penten (E9, 475 mg, 2.00 mmol), Katalysator (0.10 mmol, 5 Mol%), Toluol (2 mL), 105 °C, 8 h, isolierte Ausbeute an P9.

Bei der Umsetzung des Aminoalkens E9 lieferten alle Titankomplexe das Produkt P9 in guten Ausbeuten von 68-88 %. Der Titankomplex XIV mit der zeigt elektronenschiebenden para-Methoxygruppe für die intramolekulare Hydroaminierung vom Aminoalken E9 die beste Aktivität (Tabelle 3.1.5, Eintrag 5). Die Ausbeute am Produkt P9 bei identischen Reaktionsbedingungen und mit 5 Mol% Ind₂TiMe₂ als Katalysator liegt lediglich bei 65 %.^[62] Auch hier konnte also eine Verbesserung der Aktivität im Gegensatz zu Ind₂TiMe₂ erreicht werden. Jedoch auch bei der Umsetzung des Aminoalkens E9 gibt es aktivere Katalysatoren, wie der Komplex II der das Produkt P9 bereits bei 25 °C nach acht Stunden quantitativ bildet.^[25i] Auch der Zirconiumkomplex XVI katalysiert die Hydroaminierung von Aminoalken E9, wobei das Produkt P9 in einer guten Ausbeute von 80 % isoliert werden konnte. In der Literatur sind weitere Zirconiumkomplexe beschrieben, die die Umsetzung Aminoalken **E9** in ähnlichen oder besseren von Ausbeuten katalysieren.[60b,60c,63]

Zuletzt wurde die Aktivität der Katalysatoren in der intermolekularen Hydroaminierung von Alkin E10 getestet. Hierbei kam neben 1-Phenylprop-1-in (E10), para-Toluidin (E11) als Edukt zum Einsatz. Die Reaktion wurde mit einer Katalysatorladung von 5 Mol% bei 60 °C und einer Reaktionszeit von 24 Stunden in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt. Bei dieser Reaktion musste die Reaktionstemperatur der Reaktivität der Katalysatoren angepasst werden. Die Reaktionstemperatur von 60 °C wurde gewählt, um eine quantitative Umsetzung der Edukte zu vermeiden und so eine Vergleichbarkeit der katalytischen Aktivitäten zu ermöglichen. Als Reaktionsprodukte der titan- beziehungsweise zirconiumkatalysierten Hydroaminierung von Alkinen entstehen zunächst Enamine, welche im Gleichgewicht mit den tautomeren Iminen stehen. Bei einer säulenchromatographischen Aufreinigung der Rohprodukte könnten gebildeten Produkte durch Feuchtigkeit und Kieselgel leicht zu den die entsprechenden Carbonylverbindungen und Aminen reagieren. Um diese ungewollte Reaktion zu verhindern, wurden die bei der Reaktion gebildeten Produkte zu Aminen reduziert. Die Reduktion wurde mit Natriumcyanoborhydrid unter Zugabe von Zinkchlorid in Methanol durchgeführt. Anschließend wurden die gebildeten Amine durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Tabelle 3.1.6).

Die am Amin alkylsubstituierten Titankomplexe X-XII zeigen unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine schlechte Aktivität in der Hydroaminierung von Alkin E10 (Tabelle 3.1.6, Eintrag 1-3). Mit diesen Katalysatoren konnten die Produkte P10a und P10b nur in Ausbeuten von maximal 13 % isoliert werden (Tabelle 3.1.6, Eintrag 1). Die am Amin arylsubstituierten Titankomplexe XIII und XIV hingegen lieferten gute Ausbeuten von 75 % beziehungsweise 78 % (Tabelle 3.1.6, Eintrag 4-5). Alle

41

Titankomplexe führten zu sehr guten Selektivitäten von ≥97:3 zugunsten des Produkts **P10a**. Die von den Titankomplexen **XIII** und **XIV** erreichten Ausbeuten in Kombination mit den sehr guten Selektivitäten zugunsten von Produkt **P10a**, sind auch im Vergleich mit literaturbekannten Katalysatorsystemen gut.^[25i,45,64]





[a] Reaktionsbedingungen: 1) 1-Phenylprop-1-in (**E10**, 232 mg, 2.00 mmol), *p*-Toluidin (**E11**, 235 mg, 2.20 mmol), Katalysator (0.10 mmol, 5 Mol%), Toluol (1 mL), 60 °C, 24 h. 2) NaBH₃CN (251 mg, 4.00 mmol), ZnCl₂ (273 mg, 2.00 mmol), trockenes MeOH (10 mL), 25 °C, 24 h. Isolierte Ausbeute an **P10a** und **P10b**. [b] GC-FID Analyse vor Säulenchromatographie.

Eine bessere Ausbeute von 91 %, unter den gleichen Reaktionsbedingungen, liefert unter anderem der von Lars H. Lühning getestete Mono(amidat)-Titankomplex **XVII**, jedoch mit einer etwas schlechterten Selektivität von 93:7 zugunsten des Produkts **P10a** (Abbildung 3.1.7).^[58]



Abbildung 3.1.7: Mono(amidat)-Titankomplex XVII.^[58]

Der Zirconiumkomplex **XVI** zeigte unter den getesteten Reaktionsbedingungen keine Aktivität in der Hydroaminierung von Alkin **E10**. Erst eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 105 °C führte zu einer geringen Produktbildung, die in der GC-Analyse beobachtet werden konnte. In der Literatur sind Zirconiumkomplexe beschrieben, die die in Tabelle 3.1.6 beschriebene Reaktion katalysieren, jedoch benötigen auch diese Komplexe höhere Reaktionstemperaturen als 60 °C.^[15b,65]

Insgesamt konnten ausgehend von den Indenylethylaminen L1-L4 und L6 die fünf Dichlorotitankomplexe IV, V und VII-IX in guten Ausbeuten synthetisiert und vollständig charakterisiert werden (Schema 3.1.4 und 3.1.5). Aus den Kristallstrukturen der Dichlorokomplexe IV, V und VII-IX konnten zudem Informationen über die Koordination des Indenylrings gewonnen und so die η^5 -Koordination des koordinierenden Fünfrings belegt werden (Tabelle 3.1.1). Anschließend konnten die Komplexe V, VII und VIII methyliert werden, sodass die Dimethylkomplexe X-XII erhalten wurden (Schema 3.1.4). Für die arylsubstituierten Ligandenvorstufen L1 und L5 wurde zudem eine direkte Synthese der Dimethyltitankomplexe XIII und XIV entwickelt, um hier die Methylierung der Dichlorokomplexe zu umgehen (Schema 3.1.5). Anschließend wurde das Ligandensystem auf das Gruppe-IV-Metall Zirconium übertragen und der Komplex XVI in sehr guten Ausbeuten dargestellt (Schema 3.1.7). Alle dargestellten Komplexe sind planar chiral und bieten daher die Möglichkeit, in enantiomerenreiner Form als Katalysatoren für enantioselektive Reaktionen eingesetzt zu werden. Die fünf Dimethyltitankomplexe X-XIV und der Bis(dimethylamido)zirconiumkomplex XVI wurden anschließend erfolgreich in verschiedenen Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen als Katalysatoren eingesetzt. Hierbei zeigte sich, dass der an das Stickstoffatom gebundene Substituent die katalytische Aktivität der dargestellten Komplexe stark beeinflusst. Für die intermolekulare Hydroaminoalkylierung von 1-Octen (E5) hat sich

der Komplex XI mit dem sterisch anspruchsvollen tert-Butylrest hervorgetan und die mit Abstand besten Ergebnisse geliefert (Tabelle 3.1.3). Der Zirconiumkomplex XVI zeigte unter den getesteten Reaktionsbedingungen keine Umsetzung von Alken E5 (Tabelle 3.1.3). Bei der Umsetzung von Aminoalken E8 hat sich der Komplex X mit dem iso-Propylrest am Stickstoffatom als am effektivsten erwiesen und das entsprechende intramolekulare Hydroaminoalkylierungsprodukt P8 geliefert (Tabelle 3.1.4). Im Gegensatz dazu hat der Zirconiumkomplex XVI zur intramolekularen Hydroaminierung geführt und so das 7-Ringprodukt P7 gebildet (Tabelle 3.1.4). Für die intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalken E9 und die intermolekulare Hydroaminierung von 1-Phenylprop-1-in (E10) erwies sich der Komplex XIV mit dem para-Methoxylphenylrest am Stickstoffatom als bester Katalysator (Tabelle 3.1.5 und 3.1.6). Unter den getesteten Reaktionsbedingungen hat der Zirconiumkomplex die Hydroaminierung von Alkin XVI nicht katalysiert, lieferte aber bei der intramolekularen Hydroaminierung des Aminoalkens E9 gute Ausbeuten (Tabelle 3.1.5 und 3.1.6).

Das Ziel, durch einen verbrückenden Liganden die hohe Aktivität von Ind2TiMe2 in der intermolekularen Hydroaminoalkylierung von Alkenen zu konservieren und zugleich die Ligandenstruktur des gebildeten Titanaaziridins vom Eduktamin zu entkoppeln, konnte nur bedingt erfüllt werden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Ligand während der Hydroaminoalkylierungsreaktion am Titanzentrum verbleibt und so die Ligandenstruktur des Titanaaziridins vom Eduktamin entkoppelt ist. Hierdurch ist nur noch das Substitutionsmuster des Titanaaziridins vom Eduktamin abhängig. Trotzdem konnte gezeigt werden, dass das eingesetzte Eduktamin immer noch eine starke Auswirkung auf die isolierte Ausbeute der Hydroamioalkylierungsreaktion hat. Außerdem hat die Verbrückung eine starke Auswirkung auf die Aktivität des Komplexes, sodass die hohe Aktivität von Ind2TiMe2 in der intermolekularen Hydroaminoalkylierung von Alkenen nicht konserviert werden konnte. Dennoch wurde ein neues und vielseitiges Katalysatorsystem geschaffen, das in verschiedenen Hydroaminierungs- und Hydroaminoalkylierungsreaktionen erfolgreich als Katalysator eingesetzt werden konnte. Die katalytische Aktivität der Komplexe in den einzelnen Reaktionen wurde durch den Substituenten am Stickstoffatom bestimmt.

3.2 Heteroarylisch substituierte Amine für die Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen

diesem Teil vorliegenden die Ti-In der Arbeit wird intermolekulare Hydroaminoalkylierung mit heteroarylisch substituierten Edukten untersucht. Hierzu musste zunächst eine Strategie festgelegt werden, wie sich die Edukte mit heteroarylischen Resten kombinieren lassen. Die für die Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen am häufigsten verwendeten Edukte stellen sekundäre N-Methylamine dar, wobei hier vor allem die Substanzklasse der *N*-Methylaniline zum Einsatz kommt. Diese Edukte lassen sich sehr gut an der Methylgruppe C–H-aktivieren. Alternativ lässt sich die C-H-Aktivierung auch bei Benzylaminderivaten sehr gut durchführen, wobei hier die CH₂-Gruppe zwischen Aminogruppe und Aromat besonders aktiviert ist. Für die Synthese der heteroarylisch substituierten Amine, die für die Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen eingesetzt werden sollen, sollten diese beiden Positionen berücksichtigt werden.

Deshalb sollten unter anderem *N*-Methylheteroarylamine dargestellt werden, sodass Hydroaminoalkylierungsreaktionen analog zu Schema 3.2.1 durchgeführt werden können. Arbeiten von Jaika Dörfler im Arbeitskreis Doye zeigten bereits, dass 2-Aminopyridine sehr gute Liganden für Titankomplexe darstellen, aber als Edukte bisher nicht umgesetzt werden konnten.^[66] Durch die Entwicklungen in der Katalysatorforschung wurden neue Titankatalysatoren für die Hydroaminoalkylierung entdeckt, die in der Lage sein könnten *N*-Methylaminopyridine umzusetzen. Als Katalysatoren sind die Titankomplexe **II** und **III** besonders interessant.



Schema 3.2.1: Mögliche heteroaromatisch substituierte Amine für die Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen.

Neben Pyridin wären auch Fünfringheteroaromaten wie Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol oder Imidazol als Substituenten möglich.

Außerdem sollten vom Benzylamin abgeleitete Amine mit heteroaromatischen Resten dargestellt und in der Ti-Hydroaminoalkylierung eingesetzt werden (Schema 3.2.2). Auch hier könnten verschiedene heteroaromatische Reste zum Einsatz kommen. Zudem bietet der Rest am Amin (R²) weitere Möglichkeiten zur Derivatisierung (Schema 3.2.2).



Schema 3.2.2: Heteroaromatische Analoga von sekundären Benzylaminen für die Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen.

3.2.1 Synthese heteroaromatisch substituierter Amine

Im Arbeitskreis vorhanden waren bereits *N*-Methyl-2-aminopyridin (E12, 2-MeAP-H), *N*-Methyl-3-aminopyridin (E13) und *N*-Methyl-4-aminopyridin (E14). Alle anderen Amine mussten synthetisiert werden. Zunächst wurde *N*-Methyl-2-aminothiazol E15 in einer Ausbeute von 83 % durch die Methylierung von 2-Aminothiazol 12 dargestellt (Schema 3.2.3).



Schema 3.2.3: Synthese von N-Methyl-2-aminothiazol E15.

Die für diese Reaktion verwendeten Reaktionsbedingungen hatten sich bereits im Arbeitskreis Doye für die Methylierung von Anilinderivaten etabliert.^[67] Das Amin **12** wurde in einer Lösung aus Natriummethanolat in Methanol vorgelegt und anschließend wurde Paraformaldehyd hinzugegeben. Anschließend wurde das *in situ* gebildete Imin mit Natriumborhydrid reduziert.

Eine Literaturrecherche zeigte, dass 2- und 3-Aminothiophen sehr empfindliche Verbindungen darstellen und dass 2- und 3-Aminofuran nicht isolierbar sind.^[68] In der Literatur häufig vertreten sind hingegen Aminothiophene und -furane mit einem elektronenziehenden Rest zur Stabilisierung. Gruppen, die hierbei verwendet werden wie Carbonylgruppen oder Nitrile, sind bisher mit der Ti-Hydroaminoalkylierung nicht kompatibel.^[12] Aus diesem Grund wurde trotz der Empfindlichkeit von 2-Aminothiophen (13) eine Synthese des Amins 13 angestrebt. Zunächst wurde eine Nitrierung von Thiophen (14) durchgeführt, wobei ein Gemisch aus 2- und 3-Nitrothiophen (15) im Verhältnis 86:14 in einer Ausbeute von 67 % erhalten wurde.^[69] Die Nitrierung wurde in Essigsäure mit Salpetersäure und Essigsäureanhydrid durchgeführt, um die Selektivität zum 2-Nitrothiophen hin zu verschieben.^[70] Anschließend wurde versucht, die Nitrogruppe zu reduzieren, um das Amin 13 zu erhalten. Für die Reduktion wurden verschiedene Wege ausprobiert, wie die Umsetzung mit Zinn und HCl^[71] oder die Umsetzung mit Eisen in Essigsäure.^[72] Da bei keinem der Versuche das Produkt 13 isoliert werden konnte, wurde ein alternativer Syntheseweg ausgetestet. Hierfür wurde die Nitroverbindung 15 mit Wasserstoff und 10 Mol% Pd/C (10 wt% Pd) in einem Gemisch aus Ethanol und Ethylacetat (EtOH/EtOAc 2:1) reduziert und vor der Aufarbeitung durch die Zugabe von Boc₂O abgefangen. Die Reduktion der Nitrogruppe wurde durch GC-Analysen verfolgt. Die Analysen zeigten die Bildung eines nicht identifizierten Nebenprodukts, dessen Anteil mit steigender Reaktionszeit zunahm. Daher wurde die Reaktion nach 60 Stunden beendet. So konnte das Boc-geschützte Amin 16 in einer Ausbeute von 23 % erhalten werden.^[73] Anschließend wurde versucht, das Boc-geschützte Amin mit Methyliodid zu methylieren und anschließend die Schutzgruppe mit HCl in Diethylether zu entfernen, wobei das gewünschte Produkt 17 jedoch nicht erhalten werden konnte (Schema 3.2.4).^[74] Wegen der Empfindlichkeit der Aminothiophene wurde verstärkt die Synthese der Amine mit heteroarylischem Rest in α-Position zum Stickstoffatom vorangetrieben. Da hier die Aminogruppe nicht direkt an den Heteroaromaten

gebunden ist, können in diesem Fall problemlos Thiopen- und Furanderivate erzeugt werden.



Schema 3.2.4: Durchgeführte Versuche zur Synthese von *N*-Methyl-2-aminothiophen (**17**).

Für die Synthese der Amine mit heteroarylischem Rest in α-Position zum Stickstoffatom wurden die entsprechenden heteroarylisch substituierten Aldehyde durch eine reduktive Aminierung in die gewünschten Amine überführt. Die hierfür eingesetzten Aldehyde waren alle kommerziell erwerblich. Aus Kostengründen wurde jedoch aus *N*-Methylindol (**18**) der Aldehyd **19** synthetisiert. Hierzu wurde Verbindung **18** in Diethylether vorgelegt und mit *n*-Butyllithium in 2-Position lithiiert. Anschließend wurde DMF zugegeben und nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden bei 35 °C wurde die Reaktionslösung mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Nach der Aufarbeitung konnte der Aldehyd **19** in einer Ausbeute von 75 % isoliert werden (Schema 3.2.5).^[75]



Schema 3.2.5: Synthese des Aldehyds 19 aus N-Methylindol (18).

Für die reduktive Aminierung wurden die Aldehyde **19-25** jeweils mit Anilin (**6**) in trockenem Methanol vorgelegt und mit einer Lösung aus Natriumcyanoborhydrid und Zinkchlorid in trockenem Methanol versetzt (Schema 3.2.6). Durch die Verwendung von Zinkchlorid ist es möglich, die intermediär gebildeten Iminiumionen selektiv in Gegenwart der Aldehyde mit Natriumcyanoborhydrid zu reduzieren. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden bei Raumtemperatur wurden die Reaktionslösungen mit Natronlauge versetzt und aufgearbeitet.^[76] Die Produkte **E16-E22** konnten in guten Ausbeuten von 79-99 % isoliert werden.



Schema 3.2.6: Synthese der α-Heteroarylmethylamine **E16-E22** aus den entsprechenden Aldehyden **19-25**.

Um die Toleranz der Ti-Hydroaminoalkylierung gegenüber funktionellen Gruppen testen zu können, wurde Benzaldehyd (**26**) mit unterschiedlich substituierten Anilinen reduktiv aminiert (Schema 3.2.7). Die Reaktionsführung wurde dabei analog zu Schema 3.2.6 durchgeführt.^[76] Hierbei wurden die Reaktionszeiten jedoch an die jeweils eingesetzten Amine **27-33** angepasst. Durch die funktionellen Gruppen und deren elektronenschiebenden oder -ziehenden Effekt läuft die Reduktion unterschiedlich schnell ab, daher lagen die Reaktionszeiten zwischen zwei und zwölf Stunden.





Die Benzylphenylaminderivate **E23-E29** konnten in sehr guten Ausbeuten von 91-98 % isoliert werden. Anschließend wurde Thiophen-2-aldehyd (**34**) mit unterschiedlich substituierten Anilinen reduktiv aminiert (Schema 3.2.8). Die Reaktionsführung wurde analog zu Schema 3.2.6 durchgeführt.^[76]



Schema 3.2.8: Synthese der α -Thienylmethylamine E30-E37 aus den entsprechenden Anilinen 27-33 und 35.

Die α-Heteroarylmethylamine E30-E37 konnten in guten Ausbeuten von 76-98 % isoliert werden. Anschließend wurden die drei α-Heteroarylmethylamine E38-E40 dargestellt, um die Auswirkung des Substituenten am Stickstoffatom auf die Ti-Hydroaminoalkylierung zu untersuchen. Das Amin E38 wurde analog zu den anderen α-Thienylmethylaminen Thiophen-2-aldehyd (34) aus und *iso*-Propylamin (7) dargestellt. Zunächst wurden die Reaktionbedingungen Schema 3.2.6 aus

ausprobiert. Abweichend von den vorherigen Ergebnissen, konnte nur das entsprechende Imin und nicht das Amin **E38** isoliert werden. Natriumcyanoborhydrid stellt in diesem Fall ein zu schwaches Reduktionsmittel dar, welches nicht in der Lage ist, das gebildete Iminiumion zu reduzieren. Aus diesem Grund wurde anschließend Natriumborhydrid für die Reduktion eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen wurden angepasst, um die Reduktion des Aldehyds zu verhindern. Zunächst wurden der Aldehyd **34** und das Amin **7** mit Zinkchlorid in Methanol vorgelegt, sodass sich das entsprechende Imin bilden konnte. Anschließend wurde Natriumborhydrid zugegeben, um das Imin zum Amin **E38** zu reduzieren (Schema 3.2.9).



Schema 3.2.9: Synthese des α -Heteroarylmethylamins E38 aus dem Aldehyd 34 und Amin 7.

Durch den Wechsel des Reduktionsmittels konnte das Amin **E38** in einer guten Ausbeute von 91 % isoliert werden. Die Amine **E39** und **E40** wurden aus Methylaminhydrochlorid dargestellt, da Methylamin selbst bei Raumtemperatur gasförmig ist. Aus diesem Grund mussten die Reaktionsbedingungen so angepasst werden, dass während der Reaktion Methylamin aus dem entsprechenden Hydrochlorid freigesetzt wird. Zunächst wurde Methylaminhydrochlorid mit Kaliumcarbonat als Base und dem Aldehyd **34** beziehungsweise **36** in Methanol umgesetzt, sodass sich die entsprechenden Imine bilden konnten. Anschließend wurde Natriumborhydrid zugegeben, um die Imine zu den entsprechenden Aminen **E39** und **E40** zu reduzieren (Schema 3.2.10).^[77]



Schema 3.2.10: Synthese der α -Heteroarylmethylamine E39 und E40 aus den Aldehyden 34 und 36.

Durch die angepassten Reaktionsbedingungen konnte das Amin **E39** mit 63 % und Amin **E40** mit 58 % Ausbeute isoliert werden.

3.2.2 Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen mit heteroarylisch substituierten Aminen

Für die Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen mit heteroarylisch substituierten Aminen wurden zunächst die *N*-Methylheteroarylamine eingesetzt. Hierfür wurden die bereits im Arbeitskreis Doye vorhandenen Amine **E12-E14** und das zuvor dargestellte *N*-Methyl-2-aminothiazol (**E15**) als Edukte ausgetestet. Als Alkene wurden das alkylsubstituierte 1-Octen (**E5**) und das arylsubstituierte Styrol (**E1**) für die Reaktion eingesetzt. Neben den Komplexen **II** und **III** wurde auch der Titankomplex **I** als Katalysator eingesetzt. Bei allen Reaktionen wurden schrittweise von 120 °C bis auf 180 °C erhöht. Als Lösungsmittel für die Reaktion wurde Toluol verwendet. Bei den Reaktionszeiten wurden 24 und 96 Stunden angesetzt (Tabelle 3.2.1).

Unter keiner der getesteten Reaktionsbedingungen konnten Hydroaminoalkylierungsprodukte isoliert werden. Bei den Aminen **E15** und **E12** könnte dies auf die Koordination des Heteroaromaten und die Bindung der Aminofunktion an den Titankomplex zurückzuführen sein, was zu einer Deaktivierung führt.

R ¹	+	10 N Katalı H Toluc	/lol% ysator // >>	R^{1} N R^{2} H	² + R ¹	N ⁻ R ² H
E1, E5	E12	2-E15				
R ¹	Alken	R ²	Amin	Katalysator	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]
Ph	E1	2-Thiazolyl	E15	I, II, III	120/140/160/180	24/96
Ph	E1	2-Pyridinyl	E12	I, II, III	120/140/160/180	24/96
Ph	E1	3-Pyridinyl	E13	I, II, III	120/140/160/180	24/96
Ph	E1	4-Pyridinyl	E14	I, II, III	120/140/160/180	24/96
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	E5	2-Thiazolyl	E15	I, II, III	120/140/160/180	24/96
<i>п</i> -C ₆ H ₁₃	E5	2-Pyridinyl	E12	I, II, III	120/140/160/180	24/96
<i>п</i> -С₀H ₁₃	E5	3-Pyridinyl	E13	I, II, III	120/140/160/180	24/96
<i>п</i> -С ₆ Н ₁₃	E5	4-Pyridinyl	E14	I, II, III	120/140/160/180	24/96

Tabelle 3.2.1: *N*-Methylheteroarylamine als Edukte für die Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen.

Reaktionsbedingungen: Amin **E12-E15** (2.00 mmol), Alken **E1** oder **E5** (3.00 mmol), Katalysator (0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), *T*, *t*.

Bei Temperaturen ab 160 °C war in der GC-Analyse zu erkennen, dass die Menge an Amin **E15** abnahm, jedoch keine Produktbildung stattfand. Dies spricht für eine Zersetzung des Edukts **E15**. Bei den Aminen **E13** und **E14** ist lediglich die Koordination über den Pyridinring oder die Bindung der Aminogruppe an das Titanzentrum möglich. Dennoch wurde auch hier in der GC-Analyse keine Produktbildung beobachtet. Untersuchungen von Jens Bielefeld zeigten, dass die Ti-Hydroaminoalkylierung grundsätzlich in Pyridin als Lösungsmittel möglich ist. Daher scheint in diesem Fall eher der elektronische Einfluss des Pyridinrings auf die Aminogruppe von Verbindung **E13** und **E14** der Grund für die Inaktivität zu sein.

Anschließend wurden die dargestellten α-Heteroarylmethylamine **E16-E22** für die Ti-Hydroaminoalkylierung von Alkenen eingesetzt. Durch den Einsatz der α-Heteroarylmethylamine könnten Strukturen aufgebaut werden, die dem Fungizid-Grundgerüst aus Abbildung 1.2.3 ähnlich sind. Bei der Aktivierung der benzylischen Position zeigten Arbeiten von Jaika Dörfler, dass ein 1:1-Gemisch aus 2-MeAP-H und Ti(NMe₂)₄ sehr gut als Katalysator geeignet ist. Das 1:1-Gemisch hatte zudem eine höhere katalytische Aktivität als das 2:1-Gemisch aus 2-MeAP-H und Ti(NMe₂)₄.^[25e,66] Neben diesem System wurden auch Ti(NMe₂)₄ und die Komplexe I, II und III als Katalysatoren für die Hydroaminoalkylierung von Styrol (E1) mit α-Heteroarylmethylaminen eingesetzt (Tabelle 3.2.2). Zunächst wurde Styrol (E1) verwendet, da die Vorarbeiten von Jaika Dörfler zeigten, dass das Alken E1 gut umgesetzt werden kann und zudem gute Selektivitäten zugunsten des linearen Hydroaminoalkylierungsprodukts liefert. Die Reaktionszeit von 96 Stunden, Toluol als Lösungsmittel und die Reaktionstemperatur von 140 °C wurden aus den Versuchen von Jaika Dörfler übernommen. Neben den dargestellten Heteroarylmethylaminen E16-E22 wurde auch N-Phenylbenzylamin (E41) eingesetzt, um eine Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen von Jaika Dörfler zu erlangen. Die Reaktionstemperaturen wurden erhöht, wenn bei 140 °C keine Produktbildung in der GC-Analyse zu erkennen war. Die Katalysatorladung betrug 10 Mol%. Im Fall von Ti(NMe₂)₄/2-MeAP-H wurden zunächst 10 Mol% Ti(NMe₂)₄ vorgelegt und dann 10 Mol% der Ligandenvorstufe 2-MeAP-H zugegeben, sodass sich der Katalysator in situ bilden konnte. Untersuchungen von Jaika Dörfler zum 1:1-Gemisch aus Ti(NMe2)4 und 2-MeAP-H zeigten, dass sich hier ein 1:1:1-Gemisch aus Ti(NMe₂)₄, dem 1:1 Komplex Ti(NMe₂)₃(MeAP) und dem 1:2 Komplex Ti(NMe₂)₂(MeAP)₂ bildet.

Bei der Umsetzung der Heteroarylmethylamine E16-E22 zeigte sich, dass die ansonsten sehr aktiven Komplexe II und III bei keinem der eingesetzten Amine zu einer Produktbildung führten. Auch die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 140 °C bis auf 180 °C führte zu keiner Umsetzung der Edukte. Ebenso waren der Komplex I und das 1:1-Gemisch aus 2-MeAP-H und Ti(NMe₂)₄ nicht in der Lage die Amine E16 E19-E22 weder bei 140 °C noch bei 160 °C. und umzusetzen. Benzylphenylamin (E41) konnte, wie zuvor erwähnt, bereits von Jaika Dörfler umgesetzt werden. Mit Ti(NMe2)4/2-MeAP-H als Katalysator wurde das lineare Produkt P13b in einer Ausbeute von 93 % isoliert, dieser Wert liegt über der von Jaika Dörfler isolierten Ausbeute von 85 % an Produkt P13a+P13b (Tabelle 3.2.2, Eintrag 8). Der Grund für diesen Unterschied könnte sein, dass für die Katalyseversuche Ti(NMe₂)₄ verwendet wurde, welches von Jens Bielefeld synthetisiert wurde und sich durch eine besonders hohe Reinheit auszeichnete. Vorherige Versuche im Arbeitskreis Doye wurden mit kommerziell erworbenem Ti(NMe₂)₄ durchgeführt, dessen Reinheit laut NMR-Spektroskopie geringer war. Zudem wurde eine leicht verbesserte Selektivität von 6:94 im Vergleich zur Literatur von 8:92 zugunsten des linearen Produkts P13b erhalten.

Tabelle 3.2.2: Umsetzung von Amin **E41** sowie der α-Heteroarylmethylamine **E16**-**E22** in der Ti-Hydroaminoalkylierung von Styrol (**E1**).

			10 Mol% Katalysate	or	$R \rightarrow N_{Ph} + R \rightarrow R$	− N ∖_ph	
Ph	` ' К <u></u>	^N `Ph	Toluol T. 96 h		Ph	Ph	
E	E1 E16-E2	22, E41	.,		P13a P11b-	P13b	
Nr.	R	Amin	Katalysator	<i>T</i> [°C]	Ausbeute [%] ^[a]	a/b ^[b]	
1	2- <i>N</i> -	F16	Ti(NMe ₂) ₄	140/160	_	n h ^[c]	
	Methylindolyl	L10	2-MeAp-H	140/100		n.o.,	
2	2-Thienvl	F17	Ti(NMe ₂) ₄	140	77 (P11 h)	6.94	
2	2 michyr	L 17	2-MeAp-H	140	77 (1116)	0.04	
З	3-Thienvl	F18	Ti(NMe ₂) ₄	140	77 (P12 b)	6.04	
5	3-Theny	L10	2-MeAp-H	140	77 (1 126)	0.94	
Δ	2-Furvl	F19	Ti(NMe ₂) ₄	140/160		n.b. ^[c]	
7	Z-i diyi		2-MeAp-H	140/100	_		
5	2- <i>N</i> -	E20	Ti(NMe ₂) ₄	1/0/160	_	n h ^[c]	
0	Methylpyrrolyl	LZU	2-MeAp-H	140/100			
6	2-Pyridinyl	2-Pyridinyl F21		140/160		n h ^[c]	
U	2 i ynantyr		2-MeAp-H	140/100		11.0.	
7	4-Pyridinyl	F22	Ti(NMe ₂) ₄	140/160	-	n h ^[c]	
'	4 i ynannyr		2-MeAp-H	140/100	100		
8	Phenyl	F41	Ti(NMe ₂) ₄		93 (P13b)	6.94	
0	i nonyi	641	2-MeAp-H	140	(85 P13a+P13b) ^[d]	0.04	
9	2- <i>N</i> -	F16	1.0.00	140/160	-	n h ^[c]	
Ū	Methylindolyl		-,,	1 10/ 100			
10	2-Furyl	E19	I, II, III	140/160) -	n.b. ^[c]	
11	2- <i>N</i> -	E20		140/160	-	n.b. ^[c]	
	Methylpyrrolyl		-,,				
12	2-Pyridinyl	E21	I, II, III	140/160) –	n.b. ^[c]	
13	4-Pyridinyl	E22	I, II, III	140/160) –	n.b. ^[c]	
14	2-Thienyl	E17	I	140	43 (P11b)	5:95	
15	Phenvl	E41	1	140	78 (P13b)	5:95	
	гнену	11 0 11yı E41	-		(87 P13a+P13b) ^[d]) ^[d]	

16	2-Thienyl	E17	II, III	140/160/180	-	n.b. ^[c]
17	Phenyl	E41	II, III	140/160/180	-	n.b. ^[c]

[a] Reaktionsbedingungen: Amin **E16-E22** oder **E41** (2.00 mmol), Styrol (**E1**, 312 mg, 3.00 mmol), Katalysator (0.20 mmol, 10 Mol%) oder Ti(NMe₂)₄ (45 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%) und 2-MeAP-H (22 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), *T*, 96 h. Gesamtausbeute an isoliertem Produkt **b**. [b] GC-FID Analyse vor Säulenchromatographie. [c] Nicht bestimmt. [d] Von Frau Dr. Dörfler isolierte Ausbeute an Produkt **P13a+P13b**.^[66]

Bei der Verwendung des Komplexes I hingegen wurden statt der in der Literatur angegebenen 87 % Ausbeute an Produkt P13a+P13b nur 78 % an Produkt P13b isoliert (Tabelle 3.2.2, Eintrag 15). Die erhaltenen Selektivitäten von 5:95 zugunsten des linearen Produkts P13b stimmen hingegen mit der Literatur überein. In diesem Fall ist die Abweichung zum einen darauf zurückzuführen, dass im Gegensatz zur Literatur nur das lineare Produkt P13b isoliert wurde und zum anderen darauf, dass eine andere Katalysatorcharge verwendet wurde. Das Amin E17 wurde ebenfalls vom Katalysator I umgesetzt, wobei das Produkt P11b in einer Ausbeute von 43 % erhalten wurde (Tabelle 3.2.2, Eintrag 14). Die GC-Analyse vor der Aufarbeitung ergab, dass das Verhältnis vom verzweigten Produkt P11a zum linearen Produkt P11b bei 5:95 lag. Das Gemisch aus Ti(NMe₂)₄/2-MeAP-H führte zu einer vergleichbaren Selektivität, jedoch lag die Ausbeute an Produkt P11b mit 77 % noch einmal deutlich höher (Tabelle 3.2.2, Eintrag 2). Außerdem wurde das Amin E18 mit gleicher Ausbeute und Selektivität wie das Amin E17 von dem Katalysatorgemisch umgesetzt (Tabelle 3.2.2, Eintrag 3). Da die Versuche aus Tabelle 3.2.2 gezeigt haben, dass von den Heteroarylresten lediglich der Thienylrest toleriert wird, wurden die anschließenden Versuche nur mit α -thienyl- und benzylsubstituierten Aminen durchgeführt.

Da die Amine **E17**, **E18** und **E41** erfolgreich in der Ti-Hydroaminoalkylierung von Alken **E1** eingesetzt werden konnten, wurde anschließend die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen getestet. Hierzu wurde zunächst die Ti-Hydroaminoalkylierung von Styrol (**E1**) mit den Benzylphenylaminderivaten **E23-E29** durchgeführt. Da das Katalysatorsystem aus Ti(NMe₂)₄/2-MeAP-H zuvor die besten Ergebnisse geliefert hat, wurde dieses System weiterhin verwendet. Die Reaktionsbedingungen aus Tabelle 3.2.2 wurden weitestgehend beibehalten, wobei die Reaktionstemperatur für alle Versuche auf 140 °C festgelegt wurde (Tabelle 3.2.3).

Alle Substituenten führten zu einer Verschlechterung der Ausbeute im Vergleich zum unsubstituierten Produkt **P13b**. Dennoch wurden die linearen Hydroaminoalkylierungsprodukte **P14b-P19b** in guten Ausbeuten zwischen 76-86 %

isoliert (Tabelle 3.2.3). Lediglich das Amin **E28** mit dem *para*-Bromsubstituenten konnte nicht zum Produkt umgesetzt werden (Tabelle 3.2.3, Eintrag 7). Sehr erstaunlich ist, dass das Amin **E23** mit der *ortho*-Methylgruppe in sehr guter Ausbeute umgesetzt wurde (Tabelle 3.2.3, Eintrag 2), denn die Nähe der sterisch anspruchsvollen *ortho*-Methylgruppe zum Reaktionszentrum führt oft zu schlechten Ausbeuten. So führt die Hydroaminoalkylierung von einfachen Alkenen mit *N*,2-Dimethylanilin (**E42**) oft zu deutlich schlechteren Ausbeuten als die entsprechende Hydroaminoalkylierung mit *N*-Methylanilin (**E2**).^[251,58,66] Auch im Fall des *para*-Chlor substituierten Amins **E27** ist der Einbruch in der Ausbeute weniger stark im Vergleich zur Umsetzung von 4-Chlor-*N*-methylanilin (**E43**) (Tabelle 3.2.3, Eintrag 6).^[25e]

Tabelle 3.2.3:	Ti-Hydroaminoalkylierung	von St	tyrol (E1) ı	mit den	Benzylphenylami	n -
derivaten E23-	E29.					

Ph´	→ +	Ph N R H R E23-E29, E41	10 Mol% Ti(NMe ₂₎₄ 10 Mol% 2-MeAP-H Toluol 140 °C, 96 h	Ph Ph N H R P13b-P19b
Nr.	R	Amin	Ausbeute [%] ^[a]	verzweigt/linear ^[b]
1	-	E41	93 (P13b)	6:94
2	<i>o</i> -Me	E23	80 (P14b)	4:96
3	<i>m</i> -Me	E24	76 (P15b)	6:94
4	<i>p</i> -Me	E25	83 (P16b)	6:94
5	<i>p</i> -F	E26	79 (P17b)	6:94
6	<i>p</i> -Cl	E27	81 (P18b)	6:94
7	<i>p</i> -Br	E28	-	-
8	<i>p</i> -OMe	E29	86 (P19b)	6:94

[a] Reaktionsbedingungen: Amin **E23-E29** oder **E41** (2.00 mmol), Styrol (**E1**, 312 mg, 3.00 mmol), Ti(NMe₂)₄ (45 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), 2-MeAp-H (22 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 140 °C, 96 h. Gesamtausbeute an isoliertem Produkt **b**. [b] GC-FID Analyse vor Säulenchromatographie.

Die Selektivität bezüglich des linearen Hydroaminoalkylierungsprodukts bleibt durch die Substituenten unverändert. Ausgenommen ist die sterisch anspruchsvolle *ortho*-Methylgruppe, die die Selektivität geringfügig weiter in Richtung des linearen Hydroaminoalkylierungsprodukts **P14b** verschiebt (Tabelle 3.2.3, Eintrag 2). Da alle funktionellen Gruppen außer dem *para*-Bromsubstituenten vom Katalysatorsystem gut

toleriert wurden, wurde anschließend die Ti-Hydroaminoalkylierung von Styrol (E1) mit den entsprechend funktionalisierten α-Thienylmethylaminen E30-E37 durchgeführt (Tabelle 3.2.4). Für diese Reaktionen wurden die Reaktionsbedingungen aus Tabelle 3.2.3 übernommen.

Tabelle 3.2.4:	Ti-Hydroaminoalkylierung	von	Styrol (E1)	mit	den	α-Thienyl-
methylaminen E	E30-E37 und E17.					

Ph 🤇	+	S N H R	10 Mol% Ti(NMe ₂) ₄ 10 Mol% 2-MeAP-H	Ph S H R
E1	l	E17, E30-E37		P11b, P20b-P26b
Nr.	R	Amin	Ausbeute [%] ^[a]	verzweigt/linear ^[b]
1	-	E17	77 (P11b)	6:94
2	<i>o</i> -Me	E30	17 (P20b)	n.b. ^[c]
3	<i>m</i> -Me	E31	46 (P21b)	6:94
4	<i>p</i> -Me	E32	66 (P22b)	6:94
5	<i>p</i> -F	E33	74 (P23b)	6:94
6	<i>p</i> -Cl	E34	67 (P24b)	6:94
7	<i>p</i> -Br	E35	30 (P25b)	6:94
8	<i>p</i> -OMe	E36	71 (P26b)	6:94
9	<i>p</i> -CF₃	E37	-	-

[a] Reaktionsbedingungen: Amin **E17** oder **E30-E37** (2.00 mmol), Styrol (**E1**, 312 mg, 3.00 mmol), Ti(NMe₂)₄ (45 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), 2-MeAP-H (22 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 140 °C, 96 h. Gesamtausbeute an isoliertem Produkt **P11b** oder **P20b-P26b**. [b] GC-FID Analyse vor Säulenchromatographie. [c] Nicht bestimmt.

Aus Tabelle 3.2.4 ist zu entnehmen, dass die *para*-Substitution mit F, Cl, Me und OMe sehr gut toleriert wird und Ausbeuten an isoliertem linearen Produkt zwischen 66 % und 74 % erreicht werden (Tabelle 3.2.4, Eintrag 4-6, 8). Auch die *meta*-Methylgruppe wird gut toleriert, sodass das lineare Produkt **P21b** noch mit 46 % Ausbeute isoliert werden konnte (Tabelle 3.2.4, Eintrag 3). Der *para*-Bromsubstituent hingegen sorgt für eine deutliche Verschlechterung der Ausbeute, sodass das Produkt **P25b** nur noch mit 30 % Ausbeute isoliert wurde (Tabelle 3.2.4, Eintrag 7). Dennoch sorgt der Heteroarylrest dafür, dass der Bromsubstituent toleriert wird. Bei der Umsetzung von Amin **E28** konnte zuvor keine Produktbildung beobachtet werden. Auch die sterisch anspruchsvolle Methylgruppe in *ortho*-Position lässt die Ausbeute an Produkt **P20b**

auf 17 % einbrechen (Tabelle 3.2.4, Eintrag 2). Dies war bei der Umsetzung von Amin **E23** nicht zu beobachten. Das Amin **E27** mit der *para*-Triflourmethylgruppe konnte nicht umgesetzt werden (Tabelle 3.2.4, Eintrag 9).

Als nächstes wurde untersucht, welche Auswirkung der Austausch des am Stickstoffatom des Amins gebundenen Phenylrests gegen einen Alkylrest hat. Hierfür wurden das *iso*-propylsubstituierte Amin **E38** und die methylsubstituierten Amine **E39** und **E40** eingesetzt (Schema 3.2.11). Durch die Methylgruppe am Stickstoffatom bei den Aminen **E39** und **E40** wäre theoretisch auch an dieser Position die C–H-Aktivierung möglich. Auch bei dieser Reaktion wurden die Reaktionsbedingungen aus Tabelle 3.2.3 beibehalten.



Schema 3.2.11: Ti-Hydroaminoalkylierung von Styrol (E1) mit den Aminen E38-E40 und E17.

Die Amine **E38** und **E40** konnten unter den getesteten Reaktionsbedingungen nicht in der Ti-Hydroaminoalkylierung von Styrol (**E1**) umgesetzt werden. Bei der GC-Analyse der Reaktionslösungen war keine Produktbildung zu beobachten. Beim Amin **E39** konnte Produktbildung beobachtet werden. Obwohl die C–H-Aktivierung bei Amin **E39** theoretisch auch an der Methylgruppe stattfinden könnte, wurde die Alkylierung ausschließlich an der CH₂-Gruppe zwischen Amin und Aromat beobachtet. Die GC-Analyse zeigte, dass das lineare Hydroaminoalkylierungsprodukt **P27b** mit einer Selektivität von 93:7 gebildet wurde. Das Produkt **P27b** konnte anschließend in einer Ausbeute von 36 % isoliert werden. Da die Amine **E39** und **E40** sowohl an der CH₂-Gruppe als auch an der Methylgruppe C–H-aktiviert werden können, wurde auch Komplex **III** als Katalysator eingesetzt (Schema 3.2.12). Die Reaktionsbedingungen aus Schema 3.2.11 wurden ansonsten beibehalten. Der Komplex **III** zeigte bei der Umsetzung von Amin **E39** mit Styrol (**E1**) eine mit dem 1:1-Gemisch aus Ti(NMe₂)₄ und 2-MeAP-H vergleichbare katalytische Aktivität. Jedoch wurde das lineare

Produkt **P27b** nur noch mit einer Selektivität von 79:21 gebildet. Die C–H-Aktivierung an der Methylgruppe konnte auch hier nicht beobachtet werden. Dennoch hat der Wechsel vom Phenylrest zur Methylgruppe die Umsetzung des Amins mit Komplex **III** als Katalysator ermöglicht. Auch der Komplex **III** konnte unter den getesteten Reaktionsbedingungen die Amine **E38** und **E40** nicht umsetzen.



Schema 3.2.12: Umsetzung der Amine E38-E40 mit Alken E1.

Zuletzt wurden verschiedene Alkene mit dem Amin E17 umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen aus den vorhergehenden Versuchen wurden weiterhin beibehalten. Neben Styrol (E1) wurden die heteroarylisch substituierten Alkene 2-Vinylthiophen (E44) und 3-Vinylthiophen (E45) sowie das alkylsubstituierte Alken 1-Octen (E5) eingesetzt (Tabelle 3.2.5). Die Synthese der Alkene E44 und E45 ist in Kapitel 3.3.1 beschrieben.

Tabelle 3.2.5: Umsetzung von Amin E17 mit verschiedenen Alkenen in der Ti

 Hydroaminoalkylierung.

R	Ph + N H	10 Mol% Ti(NMe ₂ 10 Mol% 2-MeAP Toluol 140 °C, 96 h	P - H $P h $ $N $ $S $ H S H H S H S H S H S H S H S H H S H S H S H H S H S H	+ Ph S H
E1, E5 E44, E4	5 E17 I5	,	P11a P28a-P30a	P11b P28b-P30b
Nr.	R	Alken	Ausbeute [%] ^[a]	a/b ^[b]
1	Ph	E1	77 (P11b)	6:94
2	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	E5	53 (P28a)	81:19
3	2-Thienyl	E44	58 (P29b)	7:93
4	3-Thienyl	E45	53 (P30b)	9:91

[a] Reaktionsbedingungen: Amin **E17** (379 mg, 2.00 mmol), Alken **E1**, **E5**, **E44** oder **E45** (3.00 mmol), Ti(NMe₂)₄ (45 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), 2-MeAP-H (22 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 140 °C, 96 h. Gesamtausbeute an isoliertem Produkt. [b] GC-FID Analyse vor Säulenchromatographie.

Die eingesetzten Alkene mit einem arylischen Substituenten neigen alle zur Bildung des linearen Hydroaminoalkylierungsprodukts als Hauptprodukt (Tabelle 3.2.5, Eintrag 1,3,4). Die Selektivitäten zugunsten des linearen Produkts unterscheiden sich nur geringfügig. Die isolierte Ausbeute verschlechtert sich bei der Verwendung der Vinylthiophene E44 und E45. Mit Styrol (E1) als Edukt wurde eine Ausbeute von 77 % an Produkt P11b erzielt, mit 2-Vinylthiophen (E44) als Edukt liegt die Ausbeute an Produkt P29b noch bei 58 % und mit 3-Vinythiophen (E45) als Edukt konnte Produkt **P30b** nur noch in einer Ausbeute von 53 % isoliert werden (Tabelle 3.2.5, Eintrag 1,3,4). Bei der Umsetzung von 1-Octen (E5) konnte das Produkt P28a in einer Ausbeute von 53 % isoliert werden (Tabelle 3.2.5, Eintrag 2). Im Gegensatz zu den arylsubstituierten Alkenen wurde beim alkylsubstituierten Alken E5 das verzweigte Produkt P28a und nicht das lineare Produkt P28b mit 81:19 stark bevorzugt. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von Jaika Dörfler überein, die bei der Amin E41 ebenfalls Umsetzung von mit 1-Octen (**E5**) das verzweigte Hydroaminoalkylierungsprodukt als Hauptprodukt erhalten hat.^[66] Beim verzweigten Produkt P28a kommt hinzu, dass Diastereomere gebildet werden können, da zwei Chiralitätszentren im Molekül vorhanden sind. Sowohl im ¹H als auch im ¹³C NMR sind nur Signale für ein verzweigtes Produkt zu erkennen. Ebenso ist in der GC-Analyse des verzweigten Produkts P28a lediglich ein Signal vorhanden. Dies spricht dafür, dass bei der Reaktion lediglich ein Diastereomer gebildet wurde.

Die Umsetzung von N-Heteroaryl-N-methylaminen in der Ti-Hydroaminoalkylierung hat sich als problematisch herausgestellt. Ein Grund hierfür sind die zum Teil empfindlichen Edukte wie Aminothiophen und Aminofuran. Dies erschwert nicht nur die Synthese der Edukte, sondern bereitet auch Probleme bei der Aufreinigung der Produkte. Die Aminopyridine E12-E14 und das Aminothiazol E15 hingegen lassen sich problemlos darstellen, jedoch konnten diese Edukte nicht in der Ti-Hydroaminoalkylierung umgesetzt werden. Ein Grund hierfür könnte die Koordination der Edukte an das Titanzentrum sein, was zu einer Deaktivierung führt. Auch die Umsetzung von α-Heteroarylmethylaminen in der Ti-Hydroaminoalkylierung verlief nicht problemlos. Von den eingesetzten heteroarylischen Substituenten wurde nur der Thienylrest toleriert. Dennoch konnte durch die Verwendung von α-Heteroarylmethylaminen ein Weg gefunden werden, um thienylsubstituierte Amine in der Ti-Hydroaminoalkylierung umzusetzen. Die Amine E30-E36 und E17 konnten erfolgreich mit Styrol (E1) zu den linearen Hydroaminoalkylierungsprodukten P20b-

61

P26b und **P11b** sowie **P12b** umgesetzt werden, wobei verschiedene funktionelle Gruppen toleriert wurden. Außerdem konnte das Amin **E17** mit verschiedenen arylund alkylsubstituierten Alkenen umgesetzt werden. Und auch das Amin **E39** mit dem Methylsubstituenten am Stickstoffatom konnte als Edukt erfolgreich eingesetzt werden.

3.3 Alkene mit heteroarylischen Substituenten für die Ti-Hydroaminoalkylierung

Weil neben den Aminen auch Alkene für die Ti-Hydroaminoalkylierung benötigt werden, besteht auch hier die Möglichkeit, heteroarylische Substituenten einzuführen. Hierbei gibt es die Möglichkeit, den Heteroaromaten in unterschiedlichen Entfernungen zum Alken zu platzieren. Befindet sich der Heteroaromat direkt am Alken, also in vinylischer Position, erhält man Verbindungen die dem Styrol (E1) ähneln. Abhängig vom Heteroaromaten und dessen Aromatizität kann das Verhalten in der Ti-Hydroaminoalkylierung von Styrol (E1) abweichen. Bei Alkenen mit einem Heteroarylrest in allylischer Position sollte das Verhalten eher dem von alkylsubstituierten Alkenen entsprechen. Außerdem besteht die Möglichkeit, Heteroatome zwischen der Alkenfunktion und dem Heteroaromaten einzufügen, um so interessante Bausteine für Folgereaktionen zu erhalten. Durch einen zusätzlichen Bromsubstituenten am Heteroaromaten besteht zudem die Möglichkeit, durch eine anschließende BHA anellierte Ringsysteme zu erzeugen, analog zu den vorherigen Ergebnissen aus dem Arbeitkreis Doye, die einleitend ausgeführt wurden (Vgl. Abschnitt 1.5).[25j-I]

3.3.1 Synthese heteroarylisch substituierter Alkene

Zunächst wurden Alkene mit einem Heteroaromaten in vinylischer Position dargestellt, um zum Styrol (E1) analoge Verbindungen zu erhalten. Für die Synthese der Alkene E44-E47 wurde eine Wittig-Reaktion der entsprechenden Aldehyde 19-22 durchgeführt. Hierfür konnten die Aldehyde, die für die Synthese der Amine E16-E19 verwendet wurden, eingesetzt werden. Für die Synthese wurde Methyltriphenylphosphoniumbromid mit *n*-Butyllithium deprotoniert, um das entsprechende Phosphorylid zu erzeugen. Anschließend wurde der entsprechende Aldehyd zugegeben und in einer Wittig-Reaktion zum Alken umgesetzt (Schema 3.3.1).^[32,78]



Schema 3.3.1: Wittig-Reaktion zur Synthese der Alkene E44-E47.

Zur Aufreinigung der Produkte wurde eine Säulenchromatographie durchgeführt. Die Alkene **E44** und **E45**, welche einen Thienylrest tragen, konnten problemlos an Kieselgel aufgereinigt werden und wurden in sehr guten Ausbeuten von 90 % erhalten. Bei der Aufreinigung von 2-Vinyl-*N*-methylindol (**E46**) und 2-Vinylfuran (**E47**) führte die Säulenchromatographie an Kieselgel zur Zersetzung der Produkte. Deshalb wurde die Säulenchromatographie in darauffolgenden Versuchen an neutralem Aluminiumoxid durchgeführt. Auf diese Weise konnte das Alken **E46** in einer guten Ausbeute von 86 % isoliert werden. 2-Vinylfuran (**E47**) hat bei Normaldruck einen niedrigen Siedepunkt von 98-99 °C, was zu Verlusten bei der Aufarbeitung und der geringen Ausbeute von 20 % führte.^[79] 2-Vinylpyridin (**E48**) und 4-Vinylpyridin (**E49**) konnten zudem aus kommerziellen Quellen erworben werden. Die beiden Vinylpyridine **E48** und **E49** wurden vor der Verwendung als Edukte in der Ti-Hydroaminoalkylierung bei reduziertem Druck destilliert.

Die Allylheteroaromaten **E50** und **E51** wie auch die silylsubstituierten Aromaten **E52**-**E57** wurden direkt aus den unsubstituierten Heteroaromaten dargestellt. Hierzu wurden Furan (**37**), Thiophen (**38**) und Benzo[*b*]thiophen (**39**) mit *n*-Butyllithium in 2-Position metalliert und anschließend mit Allylbromid (**40**)^[34,80] oder Dimethylvinylchlorsilan (**41**) oder Dimethylallylchlorsilan (**41**)^[81] versetzt (Tabelle 3.3.1).

Bei der Verwendung von Furan (**37**) und Thiophen (**38**) ist neben der Bildung der gewünschten Produkte auch die Bildung der in 2- und 5-Position doppelt funktionalisierten Produkte zu erkennen (Tabelle 3.3.1, Eintrag 1-4,6,7).

		2) Hal-R (4	<mark>0-42)</mark> 〔〔	R	
37 , X = O, Furan 38 , X = S, Thiophen 39 , X = S, Benzo[<i>b</i>]thiophen			E50, E52, E55, X = O E51, E53, E56, X = S E54, E57, X = S (Benzanelliert)		
Nr.	Aromat	R	Hal-R	Ausbeute [%] ^[a]	
1	37	John Market Ma	40 (Hal = Br)	44 (E50)	
2	38	Jon	40 (Hal = Br)	71 (E51)	
3	37	Si	41 (Hal = Cl)	88 (E52)	
4	38	°,√Si_∕∕∕	41 (Hal = Cl)	77 (E53)	
5	39	sy Si	41 (Hal = Cl)	99 (E54)	
6	37	5. Si	42 (Hal = Cl)	86 (E55)	
7	38	Si Si	42 (Hal = Cl)	71 (E56)	
8	39	say Si	42 (Hal = Cl)	70 (E57)	

Tabelle 3.3.1: Synthese der Alkene E50-E57 aus dem Heteroaromaten 37-39.

1) *n*-BuLi, THF

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Heteroaromat **37-39** (50.0 mmol), *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 20.0 mL, 50.0 mmol), THF (50 mL), 0 $^{\circ}$ C, 1 h, 2) Chlorsilan **41** oder **42** oder Alken **40** (50.0 mmol), 0-25 $^{\circ}$ C, 2 h. Gesamtausbeute an isoliertem Produkt.

Bei Aromat **39** ist die entsprechende Position bereits durch den anellierten Benzolring blockiert, sodass die Doppelsubstitution nicht stattfindet (Tabelle 3.3.1, Eintrag 5,8). Nach einer destillativen Aufreinigung konnten die Alkene in mittleren bis sehr guten Ausbeuten von 44-99 % isoliert werden. Um, wie zuvor bereits beschrieben, die Möglichkeit für eine an die Ti-Hydroaminoalkylierung anschließende BHA zu erhalten, muss ein Bromsubstituent am Heteroaromaten vorhanden sein. Das für die Synthese benötigte 3-Bromthiophen (**43**) konnte aus kommerziellen Quellen erworben werden. 3-Brombenzo[*b*]thiophen (**44**) war ebenfalls aus kommerziellen Quellen erhältlich, wurde aus Kostengründen jedoch durch die Bromierung von Benzo[*b*]thiophen (**39**)

65
selbst hergestellt. Um die Bromierung von Verbindung **39** selektiv in 3-Position durchführen zu können, wurde NBS als Bromierungsreagenz verwendet. Die Reaktion wurde in einem Gemisch aus Chloroform und Essigsäure durchgeführt (Schema 3.3.2).^[82]



Schema 3.3.2: Bromierung von Benzo[*b*]thiophen (**39**) mit NBS zur Synthese von 3-Brombenzo[*b*]thiophen (**44**).

Bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs konnte beobachtet werden, dass die benötigte Reaktionszeit für die Bromierung stark schwankte. Daher wurde die Bromierung des Aromaten **39** per GC-Analyse verfolgt und bei optimaler Ausbeute beendet. Die Reaktionszeiten schwankten dabei zwischen 24 und 48 Stunden. Wird die Reaktion zu spät beendet, kommt es vermehrt zur Bildung des doppelt bromierten Produkts **45** (Abbildung 3.3.1).



Abbildung 3.3.1: Bei der Bromierung von Aromat 39 entstehendes Nebenprodukt 45.

Im besten Fall konnte das bromierte Produkt **44** nach 24 Stunden Reaktionszeit in einer Ausbeute von 96 % isoliert werden. Für die Synthese von Alken **E58** wurde zunächst der in 3-Position bromierte Aromat **43** lithiiert und anschließend mit Chlorsilan **42** versetzt (Schema 3.3.3). Um einen Halogen-Metall-Austausch bei der Metallierung des bromierten Aromaten **43** zu verhindern, wurde zunächst Lithiumhexamethyldisilazid (LiHMDS) verwendet. Neben dem Produkt **E58** war zudem die Verbindung **46** als Nebenprodukt entstanden. Das Nebenprodukt **46** ließ sich unter den getesteten Bedingungen weder destillativ, chromatographisch noch durch einen Säure-Base-Trennungsgang vom Produkt **E58** trennen. Deshalb wurde in den darauffolgenden Versuchen Lithiumdiisopropylamid (LDA) verwendet.



Schema 3.3.3: Bei der Synthese von Alken E58 mit LiHMDS entstandenes Nebenprodukt 46.

Der bromierte Aromat **43** wurde mit LDA metalliert und anschließend mit einem Äquivalent Chlorsilan **42** versetzt (Schema 3.3.4).



Schema 3.3.4: Synthese von Alken E58 mit einem Äquivalent Silan 42.

Bei dieser Reaktionsführung war neben der Bildung des Produkts **E58** auch die Bildung der Nebenprodukte **47** und **48** zu erkennen. Das Nebenprodukt **48** lies sich durch Destillation problemlos abtrennen. Das Produkt **E58** konnte weder destillativ noch säulenchromatographisch vom Nebenprodukt **47** abgetrennt werden. Durch eine Erhöhung der Menge an zugegebenem Silan **42** auf 1.3 Äquivalente konnte die Bildung des Nebenprodukts **47** unterdrückt werden. Auf diese Weise wurde jedoch das in 2- und 5-Position disilylierte Produkt **48** vermehrt gebildet. Diese Reaktionsbedingungen wurden für die Umsetzung von Aromat **43** mit Allylbromid (**40**) und dem Chlorsilan **42** zur Synthese von Alken **E59** und **E60** übernommen (Tabelle 3.3.2, Eintrag 1,2,4). Bei der Synthese der Benzo[*b*]thiophenderivate **E61** und **E62** wurden die Chlorsilane **41** und **42** in äquimolaren Mengen eingesetzt, da hier nur die Substitution in 2-Position möglich ist (Tabelle 3.3.2, Eintrag 3,5).

	~	∖ 2) Hal-R (40 Br	- 42)	\ Br
	43 , 3-Bromthiophen 44 , 3-Brombenzo[<i>b</i>]thiophen		E58-E60 E61, E62, (Benzanelliert)	
Nr.	Aromat	R	Hal	Ausbeute [%]
1	43	No contraction of the second s	40 (Hal = Br)	59 (E59) ^[a]
2	43	Si Si	41 (Hal = Cl)	69 (E58) ^[a]
3	44	state Si	41 (Hal = Cl)	85 (E61) ^[b]
4	43	^x y Si	42 (Hal = Cl)	64 (E60) ^[a]
5	44	^x _y Si	42 (Hal = Cl)	87 (E62) ^[b]

1) LDA, THF

Tabelle 3.3.2: Synthese der bromierten Alkene E58-E62.

Aufgrund der bereits beschriebenen Nebenreaktionen konnten die Benzo[*b*]thiophenderivate **E61** und **E62** in deutlich besseren Ausbeuten, als die entsprechenden Thiophenderivate **E58-E60** isoliert werden. Dennoch konnten alle Produkte in Ausbeuten von 59-87 % isoliert werden.

3.3.2 Ti-Hydroaminoalkylierung von heteroarylisch substituierten Alkenen

Zuerst wurden die Vinylheteroaromaten in der Ti-Hydroaminoalkylierung eingesetzt. Neben den synthetisierten Alkenen **E44-E47** wurden auch die kommerziell erworbenen Alkene **E48** und **E49** als Edukte eingesetzt. Als Amin für die Testreaktion wurde *N*-Methylanilin (**E2**) als Standardsubstrat verwendet. Als Katalysatoren wurden die Titankomplexe **I**, **II** und **III** verwendet.

[[]a] Reaktionsbedingungen: 1) *i*-Pr₂NH (2.96 g, 50.0 mmol), *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 20.0 mL, 50.0 mmol), THF (50 mL), 0 °C, 1 h; 2) 3-Bromthiophen (**43**, 8.15 g, 50.0 mmol), 0 °C, 1 h; 3) Chlorsilan **41** oder **42** oder Alken **40** (65.0 mmol), 0-25 °C, 2 h. [b] Reaktionsbedingungen: 1) *i*-Pr₂NH (2.96 g, 50.0 mmol), *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 20.0 mL, 50.0 mmol), THF (50 mL), 0 °C, 1 h; 2) 3-Brombenzo[*b*]thiophen (**44**, 10.65 g, 50.0 mmol), 0 °C, 1 h; 3) Chlorsilan **41** oder **42** oder Alken **40** (50.0 mmol), 0 °C, 1 h; 3) Chlorsilan **41** oder **42** oder Alken **40** (50.0 mmol), 0 °C, 1 h; 3) Chlorsilan **41** oder **42** oder Alken **40** (50.0 mmol), 0 °C, 1 h; 3) Chlorsilan **41** oder **42** oder Alken **40** (50.0 mmol), 0 °C, 1 h; 3) Chlorsilan **41** oder **42** oder Alken **40** (50.0 mmol), 0 °C, 1 h; 3) Chlorsilan **41** oder **42** oder Alken **40** (50.0 mmol), 0 °C, 2 h.

Zunächst wurden die Alkene **E46-E48** unter variierenden Reaktionsbedingungen in der Ti-Hydroaminoalyklierung umgesetzt (Schema 3.3.5).



Schema 3.3.5: Ti-Hydroaminoalkylierung der Alkene E46-E48 mit *N*-Methylanilin (E2) unter Verwendung der Katalysatoren I, II und III.

Für die Umsetzung wurden Reaktionstemperaturen zwischen 140-180 °C und Reaktionszeiten von 24 und 96 Stunden ausprobiert. Hierbei wurden die Komplexe I, II und III als Katalysatoren eingesetzt. Keine der getesteten Reaktionsbedingungen führte zur Bildung von Hydroaminoalkylierungsprodukten. Daher wurden zusätzlich die Komplexe Ti(NMe₂)₄, Ind₂TiMe₂ und Ti(NMe₂)₂(MeAP)₂ als Katalysatoren für die Reaktion ausgetestet. Im Fall von Ind₂TiMe₂ wurde zudem eine Reaktionstemperatur von 105 °C ausgetestet. Aber auch unter den geänderten Bedingungen konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Bei der Verwendung von Alken E47 als Edukt könnte durch Diels-Alder-Reaktionen das Edukt verbraucht werden und somit nicht mehr für die Ti-Hydroaminoalkylierung zur Verfügung stehen.^[83] Auch das Alken E46 neigt dazu, in einer Diels-Alder-Reaktion untereinander zu reagieren.^[84] Bei der Verwendung von Alken E48 kann es neben der Hydroaminoalkylierung leicht zu einer ungewollten Aza-Michael-Addition kommen, die das Edukt verbraucht.^[85] Im Gegensatz zum 2-Vinylpyridin (E48) konnte das 4-Vinylpyridin (E49) erfolgreich in der Ti-Hydroaminoalkylierung umgesetzt werden. Hierfür wurde eine Reaktionstemperatur von 140 °C und eine Reaktionszeit von 96 Stunden angesetzt. Wie bei den Alkenen in Schema 3.3.5 wurden neben den Komplexen I-III auch Ti(NMe₂)₄ und Ind₂TiMe₂ als Katalysatoren eingesetzt (Schema 3.3.6). Bei der Verwendung von Ind₂TiMe₂ wurde erneut die Reaktionstemperatur auf 105 °C verringert.



Schema 3.3.6: 4-Vinylpyridin (E49) als Substrat für die Ti-Hydroaminoalkylierung.

Die Titankomplexe Ti(NMe₂)₄ und Ind₂TiMe₂ führten bei der Umsetzung von 4-Vinylpyridin (E49) zu keiner Produktbildung. Die Komplexe I, II und III hingegen konnten das Alken E49 erfolgreich in der Ti-Hydroaminoalkylierung mit Amin E2 umsetzen. Der Komplex I führte selektiv zur Bildung des linearen Hydroaminoalkylierungsprodukts P31b in einer Ausbeute von 46 %. Wie bei der Umsetzung von Styrol (E1), wird auch bei Alken E49 das lineare Produkt bevorzugt gebildet. Die Komplexe II und III lieferten ähnliche Ergebnisse, wobei Ausbeuten von 56 % beziehungsweise 59 % erzielt wurden. Die isolierten Ausbeuten stellen hierbei Produktgemische aus dem linearen Produkt P31b und dem verzweigten Produkt P31a dar. Der Komplex II führte vermehrt zur Bildung des verzweigten Produkts P31a und der Komplex III vermehrt zur Bildung des linearen Hydroaminoalkylierungsprodukts P31b. Jedoch wurde keines der Hydroaminoalkylierungsprodukte mit einer hohen Selektivität gebildet. Vergleicht man diese Ergebnisse mit der Umsetzung von Alken E1 und Amin E2, so wird bei der Umsetzung von Alken E49 bei allen drei Katalysatoren das lineare Produkt selektiver gebildet (Tabelle 3.3.3).^[58,66] Dies könnte auf den elektronenarmen Pyridinring zurückzuführen sein, der die Bildung des linearen Produkts begünstigt.

Tabelle 3.3.3: Vergleich der Selektivitäten bei der Umsetzung von Alken E1 und E49.

Alken	Kat. I	Kat. II	Kat. III
E1	P1a/P1b 4:96 ^{[a][66]}	P1a/P1b 90:10 ^{[b][58]}	P1a/P1b 73:27 ^{[a][66]}
E49	P31a/P31b >1:99 ^[a]	P31a/P31b 60:40 ^[a]	P31a/P31b 43:57 ^[a]

[a] Reaktionsbedingungen: Amin **E2** (214 mg, 2.00 mmol), Alken **E1** oder **E49** (3.00 mmol), Katalysator I, II oder III (0.20 mmol, 10 Mol%), 140 °C, 96 h. [b] Reaktionsbedingungen: Wie [a] mit 48 h.

Die Vinylthiophene **E44** und **E45** wurden mit den drei Titankomplexen I, II und III als Katalysator umgesetzt. Zudem wurde der Tantalkomplex Ta(NMe₂)₅ als Katalysator für diese Reaktion verwendet, da dieser Komplex für die selektive Bildung des verzweigten Hydroaminoalkylierungsprodukts bekannt ist. Die Reaktionsbedingungen wurden beibehalten, sodass die Reaktionstemperatur bei 140 °C und die Reaktionszeit bei 96 Stunden lag. Sowohl für die Titankomplexe I-III als auch für Ta(NMe₂)₅ wurde eine Katalysatorladung von 10 Mol% eingesetzt (Tabelle 3.3.4).

	R + ,	N Ph Tol	% Kat.	H N _{Ph} + R	H N Ph
	E44, E45	140 °C	^{c, 96 h} P32a ,	P33a P32b,	P33b
Nr.	R	Alken	Katalysator	Ausbeute [%] ^[a]	a/b ^[b]
1	2-Thienyl	E44	I	39 (P32b)	3:96
2	2-Thienyl	E44	II	86 (P32a)	93:7
3	2-Thienyl	E44	III	92 (P32a+P32b)	66:34
4	2-Thienyl	E44	Ta(NMe ₂) ₅	89 (P32a)	>99:1
5	3-Thienyl	E45	I	59 (P33b)	4:96
6	3-Thienyl	E45	Ш	98 (P33a)	98:2
7	3-Thienyl	E45	III	98 (P33a+P33b)	79:21
8	3-Thienyl	E45	Ta(NMe₂)₅	95 (P33a)	>99:1

Tabelle 3.3.4: Hydroaminoalkylierung der Vinylthiophene E44 und E45.

[a] Reaktionsbedingungen: *N*-Methylanilin (E2, 214 mg, 2.00 mmol), Alken E44 oder E45 (331 mg, 3.00 mmol), Katalysator I, II oder III (0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 140 °C, 96 h. Gesamtausbeute an isoliertem Produkt. [b] GC-FID Analyse vor Säulenchromatographie.

Die beiden Titankomplexe II und III sowie Ta(NMe₂)₅ haben die Alkene E44 und E45 sehr gut umgesetzt. Hierbei wurden Ausbeuten zwischen 86 % und 98 % erreicht. Große Unterschiede gibt es bei der Selektivität der Katalysatoren in Hinblick auf die gebildeten Produkte. Der Titankomplex II und Ta(NMe₂)₅ bilden bei der Hydroaminoalkylierung von beiden Alkenen, mit sehr guten Selektivitäten von ≥93:7, die verzweigten Produkte P32a und P33a (Tabelle 3.3.4, Eintrag 2,4,6,8). Auch der Katalysator III bildet die verzweigten Hydroaminoalkylierungsprodukte P32a und P33a als Hauptprodukte, jedoch nur mit Selektivitäten von 66:34 für Alken E44 und 79:21 für Alken E45 (Tabelle 3.3.4, Eintrag 3,7). Der Katalysator I bildet für beide Alkene die linearen Hydroaminoalkylierungsprodukte P32b und P33b als Hauptprodukte mit Selektivitäten von 96:4 oder besser. Die isolierten Ausbeuten von 39 % beziehungsweise 59 % sind im Vergleich zu den anderen Titankatalysatoren II und III aber deutlich geringer (Tabelle 3.3.4, Eintrag 1,5). Generell führen alle getesteten Katalysatoren bei Alken E45 zu besseren isolierten Ausbeuten als bei Alken E44. Vergleicht man die Ergebnisse aus Tabelle 3.3.3 mit denen aus Tabelle 3.3.4 so ist zu erkennen, dass die Selektivitäten sehr gut mit den bei der Umsetzung von Styrol (E1) erhaltenen Selektivitäten übereinstimmen.

Neben Amin **E2** wurde auch das Amin **E41** mit dem Alken **E44** umgesetzt. Da hier die CH₂-Gruppe aktiviert werden soll, wurde wieder das Katalysatorsystem aus Ti(NMe₂)₄ und 2-MeAP-H verwendet. Die Reaktionsbedingungen wurden aus Tabelle 3.2.3 übernommen (Schema 3.3.7).



Schema 3.3.7: Hydroaminoalkylierung von 2-Vinylthiophen (E44) mit Amin E41.

Das lineare Hydroaminoalkylierungsprodukt **P34b** konnte in einer Ausbeute von 78 % isoliert werden. Auch in dieser Reaktion ist das Verhalten von Alken **E44** dem von Styrol (**E1**) sehr ähnlich (Vgl. Tabelle 3.2.3).

Die Katalysatoren II und III haben sich im Arbeitskreis Doye bereits für die Umsetzung von Allyl- und Vinylsilanen sowie von Allylaminen bewehrt.^[25j-I] Daher wurden die Katalysatoren II und III für die Umsetzung von Alken E51 getestet. Für die Testreaktion wurde Toluol als Lösungsmittel, eine Katalysatorladung von 10 Mol%, eine Reaktionstemperatur von 160 °C und eine Reaktionszeit von 24 Stunden festgelegt (Schema 3.3.8). Beide Katalysatoren führten hauptsächlich zur Bildung des verzweigten Hydroaminoalkylierungsprodukts P35a in guten Ausbeuten von 90 % oder höher. Bei der Verwendung von Komplex II konnte die Bildung des linearen Hydroaminoalkylierungsprodukts P35b nur in Spuren in der GC-Analyse beobachtet

werden. Bei der Verwendung von Katalysator III hingegen wurde das lineare Produkt **P35b** zu 8 % gebildet.



Kat. II, 93 % **P35a**, a/b 99:1 Kat. III, 90 % **P35a**, a/b 92:8

Schema 3.3.8: Testreaktion für die Ti-Hydroaminoalkylierung von Alken E51 mit *N*-Methylanilin (E2).

Weil beide Katalysatoren sehr ähnliche Ausbeuten bei der Umsetzung des Alkens E51 lieferten, wurde für die folgenden Umsetzungen des Alkens E51 der Katalysator II dieser einer höheren Selektivität das verwendet. da mit verzweigte gebildet Hydroaminoalkylierungsprodukt **P35a** hat. Das Alken E51 wurde anschließend mit verschieden substituierten Anilinen umgesetzt, um die Toleranz auszutesten gegenüber funktionellen Gruppen (Tabelle 3.3.5). Neben den funktionellen Gruppen am Amin wurde auch der Heteroaromat am Alken ausgetauscht, wobei das furylsubstituierte Alken E50 zum Einsatz kam. Für diese Versuche wurden die Reaktionsbedingungen der Testreaktion aus Schema 3.3.8 beibehalten (Tabelle 3.3.5). Sowohl das thienylsubstituierte Alken **E51**, wie auch das furylsubstituierte Alken E50 konnten mit den meisten Aminen in sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden. Ausgenommen sind hier die Amine E42 und E66. Das Amin E42, welches eine Methylgruppe in ortho-Position trägt, ist sterisch sehr anspruchsvoll, was vermutlich zu der geringen Ausbeute in der Ti-Hydroaminoalkylierung von Alken E50 und E51 führte. Es konnte schon häufiger beobachtet werden, dass Bromsubstituenten am Anilin zu schlechteren Ausbeuten führen, was auch hier bei der Umsetzung von Alken E51 beobachtet werden konnte.^[36,66] Bei der Verwendung des furylsubstituierten Alkens E50 konnte das Produkt P50a hingegen in einer guten Ausbeute von 68 % isoliert werden. Die Reaktionslösungen aller Testreaktionen wurden vor der Säulenchromatographie mittels GC-Analyse untersucht. Hierbei zeigte sich, dass in auch bei der Verwendung von Amin E42, die verzweigten allen Fällen.

Hydroaminoalkylierungsprodukte **P35a-P52a** mit einer Selektivität von 99 % gebildet wurden.

Tabelle 3.3.5: Ti-Hydroaminoalkylierung der Allylheteroaromaten **E50** und **E51** mit den *N*-Methylanilinderivaten **E42**, **E43** und **E63-E68**.

Hot t	NH	10 Mol% II Het	H N
nei	R	Toluol 160 °C, 24 h	R
E50 , Het = 2-Furyl E51 , Het = 2-Thienyl	E2, E42, E43 E63-E68	P35a-P4 P44a-P	3a , Het = 2-Thienyl 52a , Het = 2-Furyl
D	Amin	Ausbeute ^[a] [%]	Ausbeute ^[b] [%]
R	Amin	(Alken E51)	(Alken E50)
-	E2	93 (P35a)	92 (P44a)
o-Me	E42	28 (P36a)	16 (P45a)
<i>m</i> -Me	E63	81 (P37a)	93 (P46a)
<i>p</i> -Me	E64	89 (P38a)	90 (P47a)
<i>p</i> -F	E65	83 (P39a)	85 (P48a)
<i>p</i> -Cl	E43	76 (P40 a)	83 (P49a)
<i>p</i> -Br	E66	38 (P41a)	61 (P50a)
<i>p</i> -OMe	E67	93 (P42a)	97 (P51a)
<i>p</i> -SMe	E68	92 (P43a)	89 (P52a)

[a] Reaktionsbedingungen: Amin (2.00 mmol), Alken **E51** (273 mg, 2.20 mmol), Katalysator **II** (155 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 160 °C, 24 h. [b] Reaktionsbedingungen: Amin (2.00 mmol), Alken **E50** (238 mg, 2.20 mmol), Katalysator **II** (155 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 160 °C, 24 h.

Anschließend wurde unter identischen Reaktionsbedingungen die Ti-Hydroaminoalkylierung des in 3-Position bromierten Alkens **E59** durchgeführt (Tabelle 3.3.6). Durch den Bromsubstituenten in 3-Position sollte die Möglichkeit für eine anschließende BHA der verzweigten Produkte zu den entsprechenden 4,5,6,7-Tetrahydrothieno[3,2-*b*]pyridine gegeben werden.

Wie schon in Tabelle 3.3.6 zu sehen war, führte auch in diesem Fall nur das Amin **E42** zu schlechten Ausbeuten. Ebenso wurden bei allen Reaktionen die verzweigten Produkte **P53a-P61a** selektiv erhalten. Im Vergleich mit Alken **E51** wurde bei der Umsetzung von Alken **E59** der *para*-Bromsubstituent am Amin besser toleriert.

Tabelle 3.3.6:UmsetzungdesbromiertenAlkens**E59**inderTi-Hydroaminoalkylierung mit den *N*-Methylanilinderivaten**E42**, **E43** und **E63-E68**.

Br	+	10 Mol% II Toluol 160 °C, 24 h	Br H N R
E59	E2, E42, E43 E63-E68		P53a-P61a
Nr.	R	Amin	Ausbeute [%] ^[a]
1	-	E2	84 (P53a)
2	<i>o</i> -Me	E42	24 (P54a)
3	<i>m</i> -Me	E63	85 (P55a)
4	<i>p</i> -Me	E64	84 (P56a)
5	<i>p</i> -F	E65	82 (P57a)
6	<i>p</i> -Cl	E43	74 (P58a)
7	<i>p</i> -Br	E66	56 (P59a)
8	<i>p</i> -OMe	E67	85 (P60a)
9	<i>p</i> -SMe	E68	82 (P61a)

[a] Reaktionsbedingungen: Amin (2.00 mmol), Alken **E59** (447 mg, 2.20 mmol), Katalysator **II** (155 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 160 °C, 24 h.

Auch vor der Verwendung der Vinylsilanderivate **E52-E54** wurden zunächst die Katalysatoren **II** und **III** in einer Testreaktion verglichen (Schema 3.3.9). Hierfür wurden die Reaktionsbedingungen aus Schema 3.3.8 beibehalten.



Kat. **II**, 89 % **P62a**, **a/b** 96:4 Kat. **III**, 83 % **P62a** (92 % **a+b**), **a/b** 85:15

Schema 3.3.9: Testreaktion für die Ti-Hydroaminoalkylierung von Alken E53 mit *N*-Methylanilin (E2).

Bei der Umsetzung von Alken **E53** lieferten die Komplexe **II** und **III** erneut ähnlich gute Gesamtausbeuten. Die Selektivitäten, die vor der Aufarbeitung durch eine GC-Analyse bestimmt wurden, wichen stark voneinander ab. Komplex **III** hatte eine Selektivität von 85:15 zugunsten des verzweigten Produkts **P62a**. Komplex **II** war deutlich selektiver und lieferte das verzweigte Produkt **P62a** mit 96 % Selektivität. Dies hatte zur Folge, dass die isolierte Ausbeute an Produkt **P62a** bei der Verwendung von Komplex **II** höher ausfiel. Daher wurden die Reaktionsbedingungen aus den vorhergehenden Versuchen beibehalten (Tabelle 3.3.7).

Tabelle 3.3.7: Ti-Hydroaminoalkylierung der Vinylsilane E52-E54 mit den *N*-Methylanilinderivaten E42, E43 und E63-E68.

	+	NH	10 Mol% II	Het	HN
Het ^{SI}	·	R	Toluol 160 °C, 24 h		R

 E52, Het = 2-Furyl
 E2, E42, E43

 E53, Het = 2-Thienyl
 E63-E68

 E54, Het = 2-Benzo[b]thienyl

P62a-P70a, Het = 2-Thienyl **P71a-P79a**, Het = 2-Furyl **P80a-P88a**, Het = 2-Benzo[*b*]thienyl

R	Amin	Ausbeute ^[a] [%] (Alken E53)	Ausbeute ^[b] [%] (Alken E52)	Ausbeute ^[c] [%] (Alken E54)
-	E2	89 (P62a)	83 (P71a)	81 (P80a)
<i>o</i> -Me	E42	20 (P63a)	23 (P72a)	25 (P81a)
<i>m</i> -Me	E63	82 (P64a)	86 (P73a)	77 (P82a)
<i>p</i> -Me	E64	81 (P65a)	83 (P74a)	73 (P83a)
<i>p</i> -F	E65	83 (P66a)	78 (P75a)	87 (P84a)
<i>p</i> -Cl	E43	74 (P67a)	77 (P76 a)	84 (P85a)
<i>p</i> -Br	E66	40 (P68a)	47 (P77a)	40 (P86a)
<i>p</i> -OMe	E67	82 (P69a)	76 (P78a)	86 (P87a)
<i>p</i> -SMe	E68	82 (P70a)	81 (P79a)	80 (P88a)

[a] Reaktionsbedingungen: Amin (2.00 mmol), Alken **E53** (370 mg, 2.20 mmol), Katalysator **II** (155 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 160 °C, 24 h. [b] Reaktionsbedingungen: Amin (2.00 mmol), Alken **E52** (335 mg, 2.20 mmol), Katalysator **II** (155 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 160 °C, 24 h. [c] Reaktionsbedingungen: Amin (2.00 mmol), Alken **E54** (480 mg, 2.20 mmol), Katalysator **II** (155 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 160 °C, 24 h.

Die Alkene **E52-E54** konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten in der Ti-Hydroaminoalkylierung umgesetzt werden. Wie zuvor kam es nur bei dem Amin **E42** zu schlechten Ausbeuten von 20-25 %. Die Umsetzung des Amins **E66** lieferte erneut mittlere Ausbeuten von 40-47 %. Die verzweigten Produkte **P62a-P88a** wurden mit Selektivitäten von 93-96 % gebildet.

Anschließend wurde unter identischen Reaktionsbedingungen die Ti-Hydroaminoalkylierung der in 3-Position bromierten Vinylsilane **E58** und **E60** durchgeführt (Tabelle 3.3.8). Durch den Bromsubstituenten in 3-Position sollte die Möglichkeit für eine anschließende BHA der verzweigten Produkte zu den entsprechenden 1,2,3,4-Tetrahydrobenzo[4,5]thieno[3,2-*b*][1,4]azasilinen und 1,2,3,4-Tetrahydrothieno[3,2-*b*][1,4]azasilinen gegeben werden.

Tabelle 3.3.8: Ti-Hydroaminoalkylierung der bromierten Vinylsilane **E58** und **E60** mit den *N*-Methylanilinderivaten **E42**, **E43** und **E63-E68**.

r===`\	Br	
- \	S ^{× SI}	







E58E2, E42, E43E61 (Benzanelliert)E63, E68

P89a-P97a P98a-P106a (Benzanelliert)

R	Amin	Ausbeute ^[a] [%]	Ausbeute ^[b] [%]
		(Alken E58)	(Alken E61)
-	E2	83 (P89a)	76 (P98a)
<i>o</i> -Me	E42	17 (P90a)	14 (P99a)
<i>m</i> -Me	E63	76 (P91a)	74 (P100a)
<i>p</i> -Me	E64	80 (P92a)	72 (P101a)
<i>p</i> -F	E65	71 (P93a)	73 (P102a)
<i>p</i> -Cl	E43	68 (P94a)	70 (P103a)
<i>p</i> -Br	E66	36 (P95a)	36 (P104a)
<i>p</i> -OMe	E67	75 (P96a)	76 (P105a)
<i>p</i> -SMe	E68	78 (P97a)	69 (P106a)

[a] Reaktionsbedingungen: Amin (2.00 mmol), Alken **E58** (544 mg, 2.20 mmol), Katalysator **II** (155 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 160 °C, 24 h. [b] Reaktionsbedingungen: Amin (2.00 mmol), Alken **E61** (654 mg, 2.20 mmol), Katalysator **II** (155 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 160 °C, 24 h.

Der Bromsubstituent in 3-Position sorgt in den meisten Fällen für eine Verringerung der isolierten Ausbeuten im Vergleich zu den Alkenen **E52** und **E54**. Dennoch konnten erneut alle Amine mit guten Selektivitäten zu den verzweigten

Hydroaminoalkylierungsprodukten umgesetzt werden. Die Umsetzung der Amine **E42** und **E66** hat erneut zu mittleren bis schlechten Ausbeuten geführt.

Auch vor der Umsetzung der Allylsilanderivate **E55-E57** wurden zunächst die Katalysatoren **II** und **III** in einer Testreaktion verglichen (Schema 3.3.10). Die Reaktionsbedingungen der vorherigen Testreaktionen wurden weiterhin beibehalten.



Kat. II, 98 % P107a, a/b 99:1 Kat. III, 89 % P107a, a/b 92:8

Schema 3.3.10: Testreaktion für die Ti-Hydroaminoalkylierung von Alken **E56** mit *N*-Methylanilin (**E2**).

Das Ergebnis der Testreaktion mit Alken **E56** zeigte mit der Umsetzung des Allylaromaten **E38** vergleichbare Ergebnisse. Sowohl die isolierten Ausbeuten als auch die durch GC-Analyse bestimmten Selektivitäten waren fast identisch. Da somit auch in diesem Fall der Komplex **II** selektiver und in besseren Ausbeuten Produkt **P107a** lieferte, wurden die zuvor verwendeten Reaktionsbedingungen für die Ti-Hydroaminoalkylierung der Alkene **E55-E57** beibehalten (Tabelle 3.3.9).

Im Vergleich mit den Vinylsilanen **E51-E54** wurden bei der Umsetzung der Allylsilane **E55-E57** bessere Ausbeuten erreicht. Die zusätzliche CH₂-Gruppe sorgt bei den Allylsilanen dafür, dass die sterisch anspruchsvolle Dimethylsilylgruppe bei der Reaktion weiter vom aktiven Zentrum entfernt und so die Reaktion weniger gehindert ist. Das *ortho*-methylsubstituierte Amin **E42** konnte weiterhin nur in schlechten Ausbeuten umgesetzt werden. Im Fall von Alken **E55** konnte das Amin **E66** bisher am besten umgesetzt und das verzweigte Produkt **P122a** in einer Ausbeute von 62 % isoliert werden. Generell zeigten die furylsubstituierten Alkene eine bessere Toleranz gegenüber der *para*-Bromsubstitution am Amin.

Tabelle 3.3.9: Umsetzung der Allylsilane **E55-E57** in der Ti-Hydroaminoalkylierung mit den *N*-Methylanilinderivaten **E42**, **E43** und **E63-E68**.



E55, Het = 2-Furyl E2, E42, E43 E56, Het = 2-Thienyl E63-E68 E57, Het = 2-Benzo[*b*]thienyl P107a-P115a, Het = 2-Thienyl P116a-P124a, Het = 2-Furyl P125a-P133a, Het = 2-Benzo[*b*]thienyl

	Amin	Ausbeute ^[a] [%]	Ausbeute ^[b] [%]	Ausbeute ^[c] [%]
ĸ	Amin	(Alken E56)	(Alken E55)	(Alken E57)
-	E2	98 (P107a)	99 (P116a)	95 (P125a)
<i>o</i> -Me	E42	28 (P108a)	20 (P117a)	31 (P126a)
<i>m</i> -Me	E63	80 (P109a)	93 (P118a)	98 (P127a)
<i>p</i> -Me	E64	87 (P110a)	94 (P119a)	93 (P128a)
<i>p</i> -F	E65	78 (P111a)	89 (P120a)	95 (P129a)
<i>p</i> -Cl	E43	79 (P112a)	84 (P121a)	90 (P130a)
<i>p</i> -Br	E66	49 (P113a)	62 (P122a)	51 (P131a)
<i>p</i> -OMe	E67	84 (P114a)	97 (P123a)	91 (P132a)
<i>p</i> -SMe	E68	79 (P115a)	89 (P124a)	89 (P133a)

[a] Reaktionsbedingungen: Amin (2.00 mmol), Alken **E56** (401 mg, 2.20 mmol), Katalysator **II** (155 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 160 °C, 24 h. [b] Reaktionsbedingungen: Amin (2.00 mmol), Alken **E55** (366 mg, 2.20 mmol), Katalysator **II** (155 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 160 °C, 24 h. [c] Reaktionsbedingungen: Amin (2.00 mmol), Alken **E57** (511 mg, 2.20 mmol), Katalysator **II** (155 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 160 °C, 24 h.

Ti-Anschließend wurde unter identischen Reaktionsbedingungen die Hydroaminoalkylierung der bromierten Alkene E60 E62 und durchgeführt (Tabelle 3.3.10). Durch den Bromsubstituenten in 3-Position sollte die Möglichkeit für eine anschließende BHA der verzweigten Produkte zu den entsprechenden 2,3,4,5-Tetrahydro-1*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*][1,4]azasilepinen und 5,6,7,8-Tetrahydro-4*H*thieno[3,2-b][1,4]azasilepinen gegeben werden.

Tabelle 3.3.10 zeigt, dass der zusätzliche Bromsubstituent in den meisten Fällen nur einen geringen Einfluss auf die isolierte Ausbeute hat. In einzelnen Fällen, wie bei Produkt **P148a**, wurden signifikant veränderte Ausbeuten im Vergleich zu den Ausbeuten der analogen nicht bromierten Alkene erhalten. Da die Reaktionen

größtenteils nur einmal durchgeführt wurden, könnten diese Abweichungen durchaus fehlerbehaftet sein.

Tabelle 3.3.10: Umsetzung der bromierten Allylsilane **E60** und **E62** in der Ti-Hydroaminoalkylierung mit den *N*-Methylanilinderivaten **E42**, **E43** und **E63-E68**.



[a] Reaktionsbedingungen: Amin (2.00 mmol), Alken **E60** (575 mg, 2.20 mmol), Katalysator **II** (155 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 160 °C, 24 h. [b] Reaktionsbedingungen: Amin (2.00 mmol), Alken **E62** (685 mg, 2.20 mmol), Katalysator **II** (155 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 160 °C, 24 h.

Allgemein gestaltet sich die Umsetzung von Vinylheteroaromaten in der Ti-Hydroaminoalkylierung als schwierig. Die Konjugation der C=C-Doppelbindung des Alkens mit dem Heteroaromaten sorgt dafür, dass das Alken oft sehr reaktiv ist, wodurch es leicht zu Nebenreaktionen kommen kann. Dies könnte der Grund dafür sein, dass die Alkene **E46-E48** nicht erfolgreich in der Ti-Hydroaminoalkylierung umgesetzt werden konnten. Das 4-Vinylpyridin (**E49**) hingegen wurde erfolgreich in der Ti-Hydroaminoalkylierung umgesetzt. Dies zeigt, dass es möglich ist pyridinylsubstituierte Alkene umzusetzen. Die furylsubstituierten Alkene **E50**, **E52** und **E55** wurden ebenfalls erfolgreich umgesetzt, nur 2-Vinylfuran (**E47**) konnte nicht erfolgreich eingesetzt werden. Eine CH₂- oder eine Dimethylsilyl-Gruppe zwischen Alken und Aromat reicht aus, damit furylsubstituierte Alkene problemlos umgesetzt werden können. Alle dargestellten Alkene mit einem Thienylsubstituenten konnten in der Ti-Hydroaminoalkylierung erfolgreich umgesetzt werden. Die Vinylthiophene **E44** und **E45** zeigten bei der Umsetzung ein dem Styrol (**E1**) sehr ähnliches Verhalten, was aufgrund der Aromatizität von Thiophen zu erwarten war. Ebenso konnten die thienylsubstituierten Alkene **E51**, **E53**, **E56** und die in 2-Position bromierten Derivate **E58-E60** mit verschiedenen Anilinderivaten erfolgreich zur Reaktion gebracht werden. Die benzo[*b*]thienylsubstituierten Alkene **E54**, **E57** und **E60-E62** konnten ebenfalls problemlos umgesetzt werden.

3.4 Kombination von Ti-Hydroaminoalkylierung und Buchwald-Hartwig-Aminierung in einem Eintopfverfahren

Wie bereits beschrieben wurde, wird für das angestrebte Eintopfverfahren aus Tiund anschließender BHA Hydroaminoalkylierung ein Bromsubstituent am heteroarylischen Rest benötigt. Wie in Schema 3.4.1 gezeigt ist, werden zunächst die Ti-Hydroaminoalkylierungen (rote Bindung) durchgeführt und die Produkte im Anschluss in einer BHA (blaue Bindung) cyclisiert. Die Ringgröße, die bei der Cyclisierung gebildet wird, hängt vom eingesetzten Alken ab. Je mehr CH₂-Gruppen und/oder Heteroatome zwischen Alken und Aromaten liegen, desto größer wird der entstehende Ring. Natürlich muss hierbei beachtet werden, dass aus Ringspannungsgründen bestimmte Ringgrößen bevorzugt sind. Neben den verzweigten Hydroaminoalkylierungs-produkten können auch die linearen Produkte cyclisiert werden. Aus den linearen Produkten entsteht im Vergleich zu den verzweigten Produkten ein um eine CH₂-Gruppe erweiterter Ring. Um selektiv eine Ringgröße zu erhalten, ist es wichtig, dass die Ti-Hydroaminoalkylierung selektiv ein Produkt bildet.



Schema 3.4.1: Allgemeine Reaktionsgleichung des Eintopfverfahrens aus Ti-Hydroaminoalkylierung und BHA.

Da die Ti-Hydroaminoalkylierung der Alkene **E58-E62** mit dem Komplex **II** als Katalysator in guten Ausbeuten und guten Selektivitäten zugunsten der verzweigten Produkte durchgeführt werden konnte, wurden diese Alkene für das Eintopfverfahren eingesetzt. Durch die in Kapitel 1.5 bereits erwähnten Arbeiten aus dem Arbeitskreis Doye ist bekannt, dass unter Verwendung von Pd₂(dba)₃ und RuPhos die Bildung von 1,5-Benzoazasilepinen und 1,4-Benzoazasilinen möglich ist. Da die Alkene **E58** und **E60-E62** analoge heteroaromatische Produkte liefern, wurde für die folgenden Versuche dieses Katalysatorsystem verwendet.

Die Ti-Hydroaminoalkylierung wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Kapitel 3.3.2 durchgeführt. Es wurden 10 Mol% des Komplexes II als Katalysator

verwendet und die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden bei 160 °C in Toluol gerührt. Diese Reaktion wurde in einem geschlossenen Schlenkrohr außerhalb der Glovebox durchgeführt. Für die anschließende BHA wurde das Schlenkrohr wieder in die Glovebox überführt und Natrium-*tert*-butanolat, 2.5 Mol% Pd₂(dba)₃, 7 Mol% RuPhos und weiteres Toluol hinzugegeben. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch außerhalb der Glovebox 24 Stunden bei 110 °C gerührt.

Zuerst wurde das Alken **E62** umgesetzt. Da die Ti-Hydroaminoalkylierung unter den angewendeten Bedingungen das verzweigte Produkt liefert, entstehen durch die angeschlossene BHA die entsprechenden Benzothienoazasilepine (Tabelle 3.4.1).

	Br +	NH R 1) 10 Mol% II Toluol, 160 °C, 24 h 2) 2.5 Mol% Pd ₂ (dba) ₃ 7 Mol% RuPhos Toluol, 110 °C, 24 h	R N S S S I
	E62 E2, E	E43, E63-E65 E67, E68	P152-P158
Nr.	R	Amin	Ausbeute [%] ^[a]
1	-	E2	73 (P152)
2	<i>m</i> -Me	E63	62 (P153)
3	<i>p</i> -Me	E64	65 (P154)
4	<i>p</i> -F	E65	64 (P155)
5	<i>p</i> -Cl	E43	61 (P156)
6	<i>p</i> -OMe	E67	67 (P157)
7	<i>p</i> -SMe	E68	62 (P158)

Tabelle 3.4.1: Eintopfverfahren zur Synthese von Benzothienoazasilepinen.

[a] Reaktionsbedingungen: Amin (2.00 mmol), Alken **E62** (685 mg, 2.20 mmol), Katalysator **II** (155 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 160 °C, 24 h.

Die Amine **E42** und **E66** wurden bei der Synthese der Benzothienoazasilepine nicht eingesetzt. Auf das Amin **E42** wurde verzichtet, da die Hydroaminoalkylierung schlechte Ausbeuten geliefert hat. Auf das Amin **E66** wurde verzichtet, um Nebenreaktionen zwischen dem Palladium und dem Bromsubstituenten zu vermeiden. Ansonsten wurden die selben Amine wie in Tabelle 3.3.10 eingesetzt. Nach der Reaktion wurde *tert*-Butylmethylether zur Reaktionslösung hinzugegeben und der enthaltene Feststoff über Celite abfiltriert. Anschließend wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie aufgereinigt. Die Produkte konnten in guten Ausbeuten zwischen 61-73 % erhalten werden. Das Produkt **P154** wurde als einziges Produkt als Feststoff erhalten. Durch das langsame Verdunsten von Lösungsmittel aus einer gesättigten Lösung des Produkts **P154** in einem Gemisch aus *tert*-Butylmethylether und Petrolether wurden Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten (Abbildung 3.4.1).



Abbildung 3.4.1: Molekülstruktur der Verbindung **P154** (grau, C; blau, N; gelb, S; türkis, Si) Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ellipsoiddarstellung mit 50 % Wahrscheinlichkeitslevel.^[86]

Die erhaltene Molekülstruktur verdeutlicht, dass das Eintopfverfahren wie erwartet funktioniert hat. Da die ersten Versuche erfolgreich waren, wurden anschließend die Alkene **E58**, **E60** und **E61** mit *N*-Methylanilin (**E2**) im Eintopfverfahren umgesetzt. Die Cyclisierung des Alkens **E61** führte zu dem Benzothienoazasilin **P159** in einer Ausbeute von 68 % (Schema. 3.4.2).



Schema 3.4.2: Eintopfverfahren zur Synthese des Benzothienoazasilins P159.

Im Gegensatz zu den benzo[*b*]thienylsubstituierten Alkenen **E61** und **E62** gestaltete sich die Eintopfreaktion der thienylsubstituierten Alkene **E58** und **E60** schwieriger. Für die Eintopfreaktion von Alken **E60** wurden dieselben Reaktionsbedingungen wie zuvor gewählt (Schema 3.4.3). Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung mit feuchtem *tert*-Butylmethylether hydrolysiert. Anschließend wurde eine GC-Analyse der Reaktionslösung durchgeführt. Im Gaschromatogramm war deutlich zu erkennen, dass das gesamte Amin **E2** und das Alken **E60** verbraucht worden waren. Dies war zu erwarten, da zuvor gezeigt wurde, dass die Hydroaminoalkylierung der Edukte gut funktioniert. Zum Vergleich ist in Chromatogramm 3.4.1 die GC-FID-Analyse der Hydroaminoalkylierung von Alken **E60** mit Amin **E2** dargestellt.



Chromatogramm 3.4.1: GC-FID-Analyse der Umsetzung von Alken **E60** mit Amin **E2** in der Ti-Hydroaminoalkylierung.

Das Signal bei 14.4 Minuten entspricht dem überschüssigen Alken **E60**, das Signal bei 21.3 Minuten stammt von der Ligandenvorstufe des Katalysators **II** und das Signal bei 25.6 Minuten entspricht dem verzweigten Hydroaminoalkylierungsprodukt **P134a**. In der GC-Analyse der Eintopfreaktion ist das Signal des Hydroaminoalkylierungsprodukts **P134a** nicht mehr zu beobachten (Chromatogramm 3.4.2). Stattdessen ist ein neues Signal bei 21.4 Minuten zu erkennen, das von der Retentionszeit gut zum BHA Produkt passen würde.



Chromatogramm 3.4.2: GC-FID-Analyse des Eintopfverfahrens von Alken **E60** mit Amin **E2**.

Um eine einfache Dehalogenierung des Produkts **P134a** auszuschließen, wurde die Retentionszeit der erhaltenen Verbindung mit der Retentionszeit von Produkt **P107a** (22.6 Minuten) verglichen (Abbildung 3.4.2).



Abbildung 3.4.2: Struktur des Hydroaminoalkylierungsprodukts P107a.

Die Abweichung der Retentionszeit von Produkt P107a (22.6 Minuten) zum Signal aus Chromatogramm 3.4.2 (21.4 Minuten) spricht ebenfalls für das BHA Produkt. Anschließend wurde versucht, das Produkt durch Säulenchromatographie an Kieselgel zu isolieren, wie es bei den Produkten P152-P159 bereits durchgeführt worden war. Hierbei konnte in keiner der Fraktionen das erwartete Produkt isoliert werden. Ebenfalls wurde keine Fraktion isoliert, die die zuvor in der GC-Analyse beobachtete Retentionszeit hatte. Das Produkt scheint sich bei der Säulenchromatographie an Kieselgel zu zersetzen. Bei den Produkten P152-P159 scheint der anellierte Benzolring die chemische Stabilität der Produkte gegenüber

Kieselgel zu erhöhen. Aus diesem Grund wurde die Aufreinigung von Produkt **P160** abgewandelt. Nach der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit Petrolether versetzt und über Celite filtriert. Das Filtrat wurde vollständig von Lösemittel befreit, um das Toluol zu entfernen. Anschließend wurde der Rückstand wieder in Petrolether aufgenommen und auf 0 °C abgekühlt, wobei ein Feststoff zurückblieb. Der Feststoff wurde über eine kleine Menge neutralem Aluminiumoxid abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels konnte das Produkt **P160** erhalten werden. Produkt **P160** wurde in einer Ausbeute von 88 % erhalten.



Schema 3.4.3: Eintopfverfahren zur Synthese des Thienoazasilepins P160.

Für das Eintopfverfahren von Alken **E58** wurden die Reaktionsbedingungen und die Aufarbeitung der Synthese von Produkt **P160** übernommen (Schema 3.4.4). Durch die angepasste Aufarbeitung konnte das Produkt **P161** in einer Ausbeute von 79 % isoliert werden.



Schema 3.4.4: Eintopfverfahren zur Synthese des Thienoazasilins P161.

Zuletzt wurde das Alken **E59** umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen für die Hydroaminoalkylierung und BHA wurden von den vorhergehenden Versuchen übernommen, da diese gute Ergebnisse geliefert haben. Da die Ti-Hydroaminoalkylierung unter den angewendeten Bedingungen das verzweigte Produkt liefert, entstehen durch die angeschlossene BHA die entsprechenden Tetrahydrothienopyridine (Tabelle 3.4.2).

Wie bereits in Tabelle 3.4.1 wurden auch hier die Amine **E42** und **E66** nicht für die Reaktion eingesetzt. Im Gegensatz zu den Produkten **P160** und **P161** konnten die Produkte **P162-P168** durch Säulenchromatographie aufgereinigt werden. Das Ersetzen der Dimethylsilylgruppe durch eine CH₂-Gruppe scheint die chemische Stabilität der Produkte gegenüber Kieselgel zu erhöhen. Die Produkte wurden in guten Ausbeuten von 79-84 % isoliert, nur Produkt **P166** konnte mit einer geringeren Ausbeute von 54 % isoliert werden.

 Tabelle 3.4.2:
 Eintopfverfahren zur Synthese der Tetrahydrothienopyridine P162

 P168.



[a] Reaktionsbedingungen: Amin (2.00 mmol), Alken **E59** (447 mg, 2.20 mmol), Katalysator **II** (155 mg, 0.20 mmol, 10 Mol%), Toluol (1 mL), 160 °C, 24 h.

Die Alkene **E58-E62** konnten alle erfolgreich im Eintopfverfahren eingesetzt und so anellierte Ringsysteme erzeugt werden. Die GC-Analysen der Reaktionslösungen zeigten, dass die BHA sehr gut funktioniert. Einige der Produkte zeigten jedoch eine Sensibilität gegenüber Kieselgel. Dennoch konnten bisher literaturunbekannte Tetrahydrothieno[3,2-*b*]pyridine, Tetrahydro-1*H*-benzo[4,5]thieno[3,2*b*][1,4]azasilepine, ein 5,6,7,8-Tetrahydro-4*H*-thieno[3,2-*b*][1,4]azasilepin, ein 1,2,3,4-88 Tetrahydrobenzo[4,5]thieno[3,2-*b*][1,4]azasilin und ein 1,2,3,4-Tetrahydrothieno[3,2*b*][1,4]azasilin erzeugt werden. Besonders interessant sind hierbei die Produkte **P162**-**P168**, da sie den Strukturen von Ticlopidin und Clopidogrel ähnlich sind (Vgl. Abbildung 1.2.2).

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil der Arbeit konnten Indenylethylamine als Ligandenvorstufen für neuartige Titankomplexe genutzt werden. In Zusammenarbeit mit Jan H. Roß konnten die fünf planar chiralen Dichlorotitankomplexe IV, V und VII-IX erhalten und durch Einkristallröntgendiffraktometrie die Struktur der Komplexe eindeutig belegt werden (Schema 3.1.3 und 3.1.4). Zudem konnten aus den Molekülstrukturen Rückschlüsse auf die Koordination des Chelatligandens gezogen und die η^5 -Koordination des koordinierenden Führrings belegt werden (Abbildung 3.1.2 und Tabelle 3.1.1). Anschließend konnten die Komplexe X-XII durch Methylierung aus den Dichlorokomplexen V, VII und VIII gewonnen werden (Schema 3.1.3). Außerdem konnten die Dimethylkomplexe XIII und XIV direkt aus den Ligandenvorstufen L1 und L5 erhalten werden (Schema 3.1.4). Im Anschluss daran wurden in Zusammenarbeit mit Lars H. Lühning die planar chiralen Komplexe X-XIV in racemischer Form erfolgreich als Katalysatoren für verschiedene Hydroaminierungsund Hydroaminoalkylierungsreaktionen eingesetzt. Die Komplexe zeigten sich in der interintramolekularen Hydroaminoalkylierung (HAA) von Alkenen, und in der intramolekularen Hydroaminierung (HA) von Alkenen und in der intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen als aktiv (Tabelle 3.1.3-3.1.6). Zudem konnte gezeigt werden, dass der Substituent am Stickstoffatom einen starken Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren in den unterschiedlichen Reaktionen besitzt (Abbildung 4.1). Weiterhin konnte das Ligandensystem auf Zirconium übertragen und der planar chirale Komplex XVI synthetisiert werden. Der Zirconiumkomplex konnte erfolgreich als racemischer Katalysator in der Hydroaminierung von Aminoalken E8 zur Synthese von Azepan P7 eingesetzt werden. Nach einer Trennung der Enatiomere würden die dargestellten Komplexe durch ihre planare Chiralität die Möglichkeit für enantioselektive Katalyse bieten.



Abbildung 4.1: Katalytische Aktivität in Abhängigkeit vom Substituenten.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Edukte mit heteroarylischen Substituenten erfolgreich in der Ti-Hydroaminoalkylierung eingesetzt. Zunächst wurden α-Thienylmethylamine mit Styrol (E1) umgesetzt. Bei den Untersuchungen hat sich ein 1:1-Gemisch aus Ti(NMe₂)₄ und 2-MeAP-H als bestes Katalysatorsystem für die Umsetzung der α-Thienylmethylamine erwiesen (Tabelle 3.2.2). Die Reaktion tolerierte verschieden substituierte Phenylreste und auch einen Methylrest am Stickstoffatom der α-Thienylmethylheteramine (Tabelle 3.2.4 und Schema 3.2.11). Bei allen Umsetzungen fand die C–H-Aktivierung an der CH₂-Gruppe zwischen Amin und Heteroaromat statt. Zudem wurden mit hohen Selektivitäten die linearen Hydroaminoalkylierungsprodukte gebildet. Bei der Umsetzung von 1-Octen (E5), also einem alkylsubstituierten Alken, mit dem α -Thienylmethylamin **E17** wurde die Selektivität zum verzweigten Hydroaminoalkylierungsprodukt verschoben (Schema 3.2.5).

Auch auf Seiten der Alkene konnten erfolgreich Edukte mit heteroarylischen Resten in der Ti-Hydroaminoalkylierung umgesetzt werden. Die Vinylheteroaromaten E44, E45 und E49 konnten je nach Wahl des Katalysators zum linearen oder zum verzweigten Produkt umgesetzt werden (Schema 3.3.6 und Tabelle 3.3.4). Durch die Verwendung von Katalysator I konnten die linearen Produkte als Hauptprodukte erhalten werden. Um die verzweigten Produkte als Hauptprodukte zu erhalten, konnte der Komplex II Vinylthiophene E44 werden. Die E45 eingesetzt und zeigten in der Hydroaminoalkylierung ein dem Styrol (E1) sehr ähnliches Verhalten. Das Vinylpyridin E49 neigte bei den eingesetzten Katalysatoren stärker zur Bildung des linearen Hydroaminoalkylierungsprodukts als Styrol (E1).

Durch die Einführung von Gruppen wie einer CH₂-Gruppe und/oder einer Dimethylsilylgruppe zwischen Alken und heteroaromatischem Rest konnten auch furylsubstituierte Alkene erfolgreich in der Ti-Hydroaminoalkylierung umgesetzt werden. So konnten Allylthiophen **E51** und Allylfuran **E50** (Tabelle 3.3.5), die Vinylsilane **E52-E54** (Tabelle 3.3.7) und die Allylsilane **E55-E57** (Tabelle 3.3.9) mit *N*-Methylanilinderivaten umgesetzt werden. Hierbei wurden unterschiedliche funktionelle Gruppen am Phenylring von *N*-Methylanilin toleriert. Auch ein Bromsubstituent am Heteroaromaten wurde toleriert, sodass auch die bromierten Alkene **E58-E62** mit *N*-Methylanilinderivaten umgesetzt werden konnten (Tabelle 3.3.6, 3.3.8 und 3.3.10). Zuletzt konnten die bromierten Alkene **E58-E62** auch in einer Eintopfreaktion, in der

die Ti-Hydroaminoalkylierung mit der Buchwald-Hartwig-Aminierung kombiniert wurde,

umgesetzt werden. Durch die Kombination der Reaktionen in einem Reaktionsgefäß konnten schnell und einfach bisher literaturunbekannte Tetrahydrothieno[3,2b]pyridine (Tabelle 3.4.2), Tetrahydro-1*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*][1,4]azasilepine (Tabelle 3.4.1), ein 5,6,7,8-Tetrahydro-4*H*-thieno[3,2-*b*][1,4]azasilepin (Schema 3.4.3), ein 1,2,3,4-Tetrahydrobenzo[4,5]thieno[3,2-*b*][1,4]azasilin (Schema 3.4.2) und ein 1,2,3,4-Tetrahydrothieno[3,2-*b*][1,4]azasilin (Schema 3.4.2) und ein 1,2,3,4-Tetrahydrothieno[3,2-*b*][1,4]azasilin (Schema 3.4.2).



Abbildung 4.2: Im Eintopfverfahren dargestellte Ringsysteme (Ti-Hydroaminoalkylierung, rote Bindung; BHA, blaue Bindung).

Besonders interessant sind hierbei die Produkte **P162-P168**, da sie den Strukturen von Ticlopidin und Clopidogrel ähnlich sind (Abbildung 4.3).



Abbildung 4.3:ImEintopfverfahrendargestellteTetrahydrothieno[3,2-b]pyridineP162-P168 imVergleich mit Ticlopidin und Clopidogrel.

5. Experimental Section

5.1 General Remarks

NMR Spectroscopy: NMR spectra were recorded with a Bruker Avance DRX or a Bruker Avance III spectrometer (¹H, 500 MHz; ¹³C 125 MHz; ¹⁹F 470 MHz; ²⁹Si 99 MHz) at 298 K. ¹H NMR data are reported in δ [ppm] relative to the solvent residual peak of CDCl₃ (δ = 7.26 ppm) or benzene-d₆ (δ = 7.16 ppm). ¹³C NMR data are reported in δ [ppm] relative to the central line of the triplet for CDCl₃ (δ = 77.0 ppm) or benzene-d₆ (δ = 128.0 ppm). ¹⁹F NMR data are reported in δ [ppm] relative to the external standard Cl₃CF (δ = 0.0 ppm). ²⁹Si NMR data are reported in δ [ppm] relative to the external standard Me₂SiHCl (δ = 11.1 ppm). Multiplicities are reported using the following abbreviations: s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; p, pentet; sext, sextet; hept, heptet; m, multiplet; br. s broad signal or their combinations. Coupling constants (*J*) are reported in [Hz].

Mass Spectrometry: Mass spectra (MS) or high-resolution mass spectra (HRMS) were recorded on a Waters Q-TOF Premier spectrometer (ESI+) or Thermo Scientific DFS (CI, 140 eV with methane as carrier gas or EI, 70 eV).

Infrared Spectroscopy: IR spectra were recorded with a Bruker Tensor 27 spectrometer using an attuenuated total reflection (ATR) method. Absorption values are reported in wave numbers [cm⁻¹].

Gas Chromatography: GC-FID analyses were performed on a Shimadzu GC-2010 plus gas chromatograph equipped with a flame ionization detector and a FSSE-54 column (30 m, 0.32mm, (5 % Phenyl- 1 % vinyl)methylpolysiloxan. Helium was used as carrier gas.

Melting Points: Melting points were determined with a Schropp-Gerätetechnik melting point MPM-H2 apparatus and are uncorrected.

Elemental Analyses: Elemental analyses were recorded on a Euro EA 3000 (CHNS) machine.

Column Chromatography: For flash chromatography, silica gel from GRACE Davison (Davisil[®], particle size 0.037-0.063 mm) or aluminum oxide from Sigma Aldrich (activated, neutral) was used or flash chromatography was carried out with Büchi Sepacore Flash System X10 using Büchi Sepacore Flash Cartridges (40 g HP silica gel) or Büchi PLASTIGLAS columns with silica gel from GRACE Davison (Davisil[®], particle size 0.037-0.063 mm). Light petroleum ether (PE, b.p. 40-60 °C), *tert*-butyl methyl ether (MTBE) and EtOAc for flash chromatography were distilled prior to use.

Thin Layer Chromatography: For thin layer chromatography, ALUGRAM SIL G/UV254 aluminium sheets with fluorescent indicator (254 nm) from Macherey-Nagel were used. All substances were detected with UV light.

Characterization: Substances that are already known in the literature were identified by comparison of the obtained ¹H and if necessary ¹³C NMR spectra with those reported in the literature. New Substances were fully characterized by infrared (IR), ¹H and ¹³C NMR spectroscopy and mass spectrometry (MS). Additional data were obtained by high resolution mass spectrometry (HRMS) and ¹⁹F and ²⁹Si NMR spectroscopy if applicable.

Chemicals: For air and moisture sensitive reactions THF, Et₂O, *n*-hexane, *n*-pentane and toluene were destilled from sodium. All liquid starting materials for hydroaminoalkylation reactions were degassed (freeze-pump-thaw) and stored in a nitrogen-filled glove box. *N*-Methylanilines^[67], aldehyde **3**^[38] and acetal **5**^[38] were synthesized according to literature procedure. All other chemicals were purchased by commercial sources like Acros Organics, ABCR, TCI Chemicals, Sigma Aldrich, Roth, VWR, Merck and Fluka.

Working Methods: All catalytic reactions (hydroaminoalkylation, hydroamination, Buchwald-Hartwig-amination) were carried out in a nitrogen-filled glove box. Air and moisture sensitive reactions were carried out under an atmosphere of argon using standard Schlenk technique.

5.2 Synthesis of Ligand Precursor

General Procedure A^[38] for the reductive amination of aldehyde **3** with selected primary amines. The primary amine was dissolved in MeOH (6 mL). Aldehyde **3** (475 mg, 3.0 mmol) was added and the resulting solution was stirred for 5 min at 25 °C. A solution of NaBH₃CN (207 mg, 3.3 mmol) and ZnCl₂ (225 mg, 1.7 mmol) in MeOH (6 mL) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 2 h at 25 °C. The mixture was diluted with 0.1 N NaOH (25 mL) to form a white suspension which was extracted with MTBE (3×10 mL). The combined organic layers were washed with water (10 mL) and brine (10 mL), dried with MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum to give the corresponding crude product which was purified by chromatography.

N-[2-(1 H-Inden-1-yl)ethyl]aniline (L1)^[38]



 $C_{17}H_{17}N$ M = 235.33 g/mol

General procedure **A** was used to synthesize **L1** from aniline (**6**, 419 mg, 4.5 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE 9:1 \rightarrow 1:1) to give product **L2** (607 mg, 2.6 mmol, 86 %) as a pale-yellow oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.92-2.02 (m, 1 H), 2.23-2.32 (m, 1 H), 3.11-3.26 (m, 2 H), 3.61 (br. s, NH), 3.65 (t, *J* = 6.5 Hz, 1 H), 6.56-6.62 (m, 3 H), 6.73 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.89 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 7.20 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 7.24 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.31 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.41 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.46 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 30.9 (CH₂), 41.8 (CH₂), 48.4 (CH), 112.8 (CH), 117.3 (CH), 121.2 (CH), 122.8 (CH), 124.9 (CH), 126.7 (CH), 129.2 (CH), 131.5 (CH), 138.4 (CH), 144.2 (C), 147.0 (C), 148.0 (C) ppm.

N-[2-(1H-Inden-3-yl)ethyl](propan-2-yl)amine (L2)^[38]



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

General procedure **A** was used to synthesize **L2** from *iso*-propylamine (**7**, 408 mg, 6.9 mmol). The product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE 9:1 \rightarrow MTBE) to give product **L2** (441 mg, 2.19 mmol, 73 %) as a pale-yellow oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.08 (d, *J* = 6.2 Hz, 6 H), 1.32 (br. s, NH), 2.78 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 2.85 (hept, *J* = 6.2 Hz, 1 H), 2.96 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 3.35 (s, 2 H), 6.28 (s, 1 H), 7.21 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.30 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.39 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.47 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 23.0 (CH₃), 28.6 (CH₂), 37.8 (CH₂), 45.7 (CH₂), 48.6 (CH), 118.9 (CH), 123.7 (CH), 124.6 (CH), 126.0 (CH), 128.8 (CH), 142.3 (C), 144.4 (C), 145.2 (C) ppm.

N-[2-(1H-Inden-3-yl)ethyl](2-methylpropan-2-yl)amine (L3)^[38]



 $C_{15}H_{21}N$ M = 215.34 g/mol

General procedure **A** was used to synthesize **L3** from *tert*-butylamine (**8**, 329 mg, 4.5 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE 9:1 \rightarrow MTBE) to give product **L3** (535 mg, 2.5 mmol, 83 %) as a colorless oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (br. s, NH), 1.11 (s, 9 H), 2.73-2.78 (m, 2 H), 2.93 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 3.33-3.36 (m, 2 H), 6.26-6.30 (m, 1 H), 7.21 (td, *J* = 7.4, 0.9 Hz, 1 H), 7.30 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.39 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.47 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 29.1 (CH₃), 29.3 (CH₂), 37.8 (CH₂), 41.0 (CH₂), 50.3 (C), 119.0 (CH), 123.7 (CH), 124.6 (CH), 126.0 (CH), 128.7 (CH), 142.4 (C), 144.4 (C), 145.2 (C) ppm.

N-[2-(1H-Inden-3-yl)ethyl]cyclohexylamine (L4)^[38]



C₁₇H₂₃N M = 241.38 g/mol

General procedure **A** was used to synthesize **L4** from cyclohexylamine (**9**, 446 mg, 4.5 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE 9:1 \rightarrow MTBE) to give product **L4** (469 mg, 1.9 mmol, 65 %) as a colorless oil. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.04-1.32 (m, 5 H), 1.46 (br. s, NH), 1.58-1.65 (m, 1 H), 1.69-1.77 (m, 2 H), 1.85-1.93 (m, 2 H), 2.47 (tt, *J* = 10.4, 3.6 Hz, 1 H), 2.78 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 2.99 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 3.34 (s, 2 H), 6.27 (s, 1 H), 7.21 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.30 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.39 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.46 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 25.1 (CH₂), 26.2 (CH₂), 28.7 (CH₂), 33.6 (CH₂), 37.8 (CH₂), 45.1 (CH₂), 56.8 (CH), 119.0 (CH), 123.7 (CH), 124.6 (CH), 126.0 (CH), 128.8 (CH), 142.3 (C), 144.4 (C), 145.2 (C) ppm.

N-[2-(1H-Inden-1-yl)ethyl]-4-methoxyaniline (L5)^[38]



C₁₈H₁₉NO M = 265.36 g/mol

General procedure **A** was used to synthesize **L5** from 4-methoxyaniline (**10**, 554 mg, 4.5 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE 9:1 \rightarrow 1:2) to give product **L5** (695 mg, 2.6 mmol, 87 %) as an orange oil. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.89-1.99 (m, 1 H), 2.20-2.29 (m, 1 H), 3.07-3.21 (m, 2 H), 3.24 (br. s, NH), 3.63 (t, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 3.76 (s, 3 H), 6.52-6.57 (m, 2 H), 6.59 (d, *J* = 5.5 Hz, 1 H), 6.77-6.81 (m, 2 H), 6.87 (d, *J* = 5.5 Hz, 1 H), 7.23 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.30 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.40 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.44 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 31.0 (CH₂), 42.9 (CH₂), 48.4 (CH), 55.8 (CH₃), 114.2 (CH), 114.9 (CH), 121.2 (CH), 122.8 (CH), 124.9 (CH), 126.6 (CH), 131.4 (CH), 138.5 (CH), 142.3 (C), 144.2 (C), 147.1 (C), 152.2 (C) ppm.

[2-(1H-Inden-1-yl)ethyl][(R)-1-phenylethyl]amine (L6a) and [2-(1H-Inden-3-yl)ethyl][(R)-1-phenylethyl]amine (L6b)^[38]



General procedure **A** was used to synthesize **L6**, a mixture of **L6a** and **L6b**, from (*R*)-1-phenylethylamine (**11**, 545 mg, 4.5 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE 9:1 \rightarrow MTBE) to give mixture **L6** (633 mg, 2.4 mmol, 80 %, **L6a/L6b** 16:84) as a pale-yellow oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, mixture of **L6a** and **L6b**) **L6b**: $\delta = 1.34$ (br. s, NH), 1.36 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 2.71-2.90 (m, 4 H), 3.30-3.35 (m, 2 H), 3.81 (q, J = 6.6 Hz, 1 H), 6.20-6.24 (m, 1 H), 7.13-7.37 (m, 8 H), 7.43-7.47 (m, 1 H); important signals of minor isomer **L6a**: $\delta = 1.30-1.35$ (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 1.61-1.74 (m, 1 H), 2.01-2.05 (m, 1 H), 2.53-2.70 (m, 2 H), 3.50-3.58 (m, 1 H), 3.75 (q, J = 6.6 Hz, 1 H), 6.44-6.52 (m, 1 H), 6.76-6.80 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃, of **L6a** and **L6b**) **L6b**: *δ* = 24.4 (CH₃), 28.4 (CH₂), 37.8 (CH₂), 45.9 (CH₂), 58.2 (CH), 119.0 (CH), 123.7 (CH), 124.6 (CH), 126.0 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 142.2 (C), 144.4 (C), 145.2 (C), 145.7 (C) ppm.

5.3 Synthesis of Group IV Metal Complexes

General Procedure B for the synthesis of dichloro titanium complexes. The appropriate amine (12.0 mmol) was dissolved in Et₂O (100 mL) and cooled to -78 °C. After *n*-BuLi (9.6 mL, *c* = 2.5 M, 24.0 mmol) had been added, the solution was allowed to reach room temperature and stirred for 2 h. In a separate round bottom flask, TiCl₄ (2.28 g, 12.0 mmol) was added to Et₂O (100 mL) at -78 °C and afterwards, the resulting suspension was stirred for 15 min at room temperature. Both mixtures were cooled to -30 °C and combined via Teflon[®]-cannula. After the resulting mixture had been stirred at room temperature for 2 h, the solvent was removed under reduced pressure and the resulting solid was transferred into a nitrogen filled glovebox. The solid was mixed with the threefold amount of Na₂SO₄ (mortar and pestle) and filled into an extraction apparatus. The solid was continuously extracted with *n*-pentane (150 mL) for 12 h. Finally, the solvent was removed under reduced pressure to give the corresponding dichloro titanium complex.

$[{(\eta^{5}-C_{9}H_{6})C_{2}H_{4}(\eta^{1}-N-Ph)}TiCl_{2}] (IV)^{[38]}$



M = 352.08 g/mol

General procedure **B** was used to synthesize **IV** from amine **L1** (2.82 g, 12.0 mmol). After purification complex **IV** (1.39 g, 3.93 mmol, 33 %) was obtained as a red-brown solid. Crystals suitable for crystallographic analysis were grown from a saturated benzene-d6 solution of compound **IV**.

Mp.: 121-122 °C (decomposition)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.60 (dt, *J* = 13.8, 7.3 Hz, 1 H), 3.81 (ddd, *J* = 13.8, 7.2, 5.6 Hz, 1 H), 4.87 (ddd, *J* = 14.1, 7.6, 5.6 Hz, 1 H), 5.13 (dt, *J* = 14.1, 7.2 Hz, 1 H),

6.78-6.84 (m, 2 H), 7.09-7.14 (m, 1 H), 7.23-7.27 (m, 2 H), 7.31-7.36 (m, 2 H), 7.37-7.45 (m, 2 H), 7.69 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 7.91 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 27.8 (CH₂), 78.5 (CH₂), 107.6 (CH), 120.9 (CH), 122.7 (CH), 123.1 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 127.7 (C), 128.0 (C), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 129.2 (CH), 135.8 (C), 152.5 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3053$, 2854, 1601, 1587, 1478, 1443, 1221, 1200, 1058, 1043, 823, 750, 691 cm⁻¹.

MS (CI): m/z (%) = 356 ([M+4]+H⁺, 15), 354 ([M+2]+H⁺, 66), 353 ([M+1]+H⁺, 46), 352 ([M]+H⁺, 96), 334 (56), 318 ([C₁₇H₁₅³⁷CINTi]⁺, 41), 316 ([C₁₇H₁₅³⁵CINTi]⁺, 100). HRMS: calcd. [C₁₇H₁₆NCl₂Ti]⁺ 352.0134; found 352.0137.

$[{(\eta^{5}-C_{9}H_{6})C_{2}H_{4}(\eta^{1}-N^{-i}Pr)}TiCl_{2}] (V)^{[39]}$



 $C_{14}H_{17}CI_2NTi$ M = 318.06 g/mol

General procedure **B** was used to synthesize **V** from amine **L2** (2.42 g, 12.0 mmol). After purification complex **V** (1.87 g, 5.88 mmol, 49 %) was obtained as an orangebrown solid. Crystals suitable for crystallographic analysis were grown by slow evaporation of a benzene solution of compound **V**.

Mp.: 151-152 °C (decomposition)

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.77$ (d, J = 6.4 Hz, 3 H), 0.89 (d, J = 6.4 Hz, 3 H), 2.73 (dt, J = 13.7, 7.6 Hz, 1 H), 3.00 (ddd, J = 13.1, 7.8, 4.9 Hz, 1 H), 3.80 (ddd, J = 14.1, 8.1, 5.0 Hz, 1 H), 4.08 (dt, J = 14.8, 7.5 Hz, 1 H), 5.45 (hept, J = 6.4 Hz, 1 H), 6.09 (d, J = 3.3 Hz, 1 H), 6.31 (d, J = 3.3 Hz, 1 H), 6.88-6.94 (m, 1 H), 6.95-7.00 (m, 1 H), 7.21-7.25 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, C₆D₆): δ = 17.5 (CH₃), 17.7 (CH₃), 27.3 (CH₂), 53.7 (CH), 68.5 (CH₂), 105.3 (CH), 121.4 (CH), 122.4 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (C), 127.4 (C), 127.7 (CH), 127.7 (CH), 134.6 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2964$, 2693, 1591, 1462, 1392, 1358, 1340, 1220, 1158, 1044, 813, 750, 664, 621, 578 cm⁻¹.

MS (CI): m/z (%) = 322 ([M+4]+H⁺, 8), 320 ([M+2]+H⁺, 33), 319 ([M+1]+H⁺, 17), 318 ([M]+H⁺, 47), 284 ([C₁₄H₁₇³⁷CINTi]⁺, 20), 282 ([C₁₄H₁₇³⁵CINTi]⁺, 49), 202 ([C₁₄H₂₀N]⁺, 33), 127 (35), 72 ([C₄H₁₀N]⁺, 100).

HRMS: calcd. [C₁₄H₁₈NCl₂Ti]⁺ 318.0290; found 318.0291.

 $[{(\eta^{5}-C_{9}H_{6})C_{2}H_{4}(\eta^{1}-N-tBu)}TiCl_{2}]$ (VII)



 $C_{15}H_{19}Cl_2NTi$ M = 332.09 g/mol

General procedure **B** was used to synthesize **VII** from amine **L3** (2.58 g, 12.0 mmol). After purification complex **VII** (2.39 g, 7.20 mmol, 60 %) was obtained as a dark-red solid. Crystals suitable for crystallographic analysis were grown by slow evaporation of a benzene solution of compound **VII**.

Mp.: 139-140 °C (decomposition)

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.31 (s, 9 H), 2.66 (dt, *J* = 13.7, 6.4 Hz, 1 H), 2.94 (dt, *J* = 13.7, 7.0 Hz, 1 H), 3.93-4.04 (m, 2 H), 6.17 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H), 6.51 (dd, *J* = 3.3, 0.9 Hz, 1 H), 6.94 (ddd, *J* = 8.5, 6.7, 1.1 Hz, 1 H), 7.00 (ddd, *J* = 8.5, 6.7, 1.1 Hz, 1 H), 7.21-7.25 (m, 1 H), 7.25-7.28 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 28.5 (CH₂), 28.9 (CH₃), 65.4 (C), 70.2 (CH₂), 109.5 (CH), 121.4 (CH), 123.5 (CH), 126.5 (CH), 127.1 (C), 127.9 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (C), 134.2 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2962$, 2960, 1457, 1413, 1360, 1262, 1069, 1016, 824, 750, 712 cm⁻¹.

MS (CI): m/z (%) = 336 ([M+4]+H⁺, 2), 334 ([M+2]+H⁺, 6), 333 ([M+1]+H⁺, 4), 332 ([M]+H⁺, 9), 316 ([C₁₄H₁₆Cl₂NTi]⁺, 21), 298 ([C₁₅H₁₉³⁷CINTi]⁺, 17), 296 ([C₁₅H₁₉³⁵CINTi]⁺, 42), 216 ([C₁₅H₂₂N]⁺, 55), 131 (15), 86 ([C₅H₁₂N]⁺, 100).

HRMS: calcd. [C15H20NCl2Ti]⁺ 332.0447; found 332.0445.
$[{(\eta^{5}-C_{9}H_{6})C_{2}H_{4}(\eta^{1}-N-Cy)}TiCl_{2}]$ (VIII)



M = 358.13 g/mol

General procedure **B** was used to synthesize **VIII** from Amine **L4** (2.90 g, 12.0 mmol). After purification complex **VIII** (1.38 g, 3.85 mmol, 32 %) was obtained as an orange solid. Crystals suitable for crystallographic analysis were grown by slow evaporation of a benzene solution of compound **VIII**.

Mp.: 162-163 °C (decomposition)

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.75-0.92 (m, 2 H), 1.15-1.31 (m, 2 H), 1.37-1.43 (m, 1 H), 1.53-1.59 (m, 1 H), 1.60-1.66 (m, 1 H), 1.66-1.72 (m, 1 H), 1.94-2.00 (m, 1 H), 2.78 (ddd, *J* = 13.5, 8.2, 7.4 Hz, 1 H), 3.05 (ddd, *J* = 13.2, 7.4, 4.9 Hz, 1 H), 3.90 (ddd, *J* = 14.6, 8.2, 5.0 Hz, 1 H), 4.17 (dt, *J* = 14.6, 7.4 Hz, 1 H), 5.10 (tt, *J* = 11.1, 3.5 Hz, 1 H), 6.12 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 6.33 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 6.94 (ddd, *J* = 8.3, 6.7, 1.0 Hz, 1 H), 6.97-7.01 (m, 1 H), 7.24-7.28 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 25.6 (CH₂), 26.2 (CH₂), 26.2 (CH₂), 27.7 (CH₂), 28.1 (CH₂), 28.5 (CH₂), 62.1 (CH), 70.5 (CH₂), 105.6 (CH), 121.6 (CH), 122.6 (CH), 126.2 (CH), 126.9 (C), 127.2 (C), 127.7 (CH), 127.7 (CH), 134.9 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2926$, 2853, 1450, 1343, 1260, 1111, 1029, 1016, 893, 817, 760 cm⁻¹.

MS (CI): m/z (%) = 362 ([M+4]+H⁺, 6), 360 ([M+2]+H⁺, 23), 359 ([M+1]+H⁺, 18), 358 ([M]+H⁺, 36), 324 ([C₁₇H₂₁³⁷CINTi]⁺, 7), 322 ([C₁₇H₂₁³⁵CINTi]⁺, 18), 242 ([C₁₇H₂₄N]⁺, 81), 131 (46), 112 ([C₇H₁₄N]⁺, 100).

HRMS: calcd. [C₁₇H₂₂NCl₂Ti]⁺ 358.0603; found 358.0604.

$[{(\eta^5-C_9H_6)C_2H_4(\eta^1-N-(R)-CHMePh)}TiCl_2]$ (IX)



General procedure **B** was used to synthesize **IX**, a mixture of **IXa** and **IXb**, from amine mixture **L6** (3.16 g, 12.0 mmol). After purification mixture **IX** (420 mg, 1.11 mmol, 9 %, 52:48) was obtained as an orange-red solid. Crystals of **IXa** suitable for crystallographic analysis were grown by slow evaporation of a benzene solution of mixture **IX**.

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, mixture of **IXa** and **IXb**): $\delta = 1.21$ (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 1.35 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 2.57-2.67 (m, 2 H), 2.83-2.93 (m, 2 H), 3.58 (ddd, J = 14.5, 8.2, 3.9 Hz, 1 H), 3.72 (ddd, J = 14.3, 7.9, 5.9 Hz, 1 H), 3.92 (ddd, J = 14.3, 7.9, 6.2 Hz, 1 H), 4.26 (dt, J = 14.6, 7.9 Hz, 1 H), 6.09-6.12 (m, 2 H), 6.31-6.36 (m, 2 H), 6.56-6.63 (m, 2 H), 6.92-6.97 (m, 2 H), 6.97-7.02 (m, 2 H), 7.03-7.13 (m, 4 H), 7.15-7.20 (m, 4 H), 7.23-7.31 (m, 4 H), 7.47-7.51 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, C₆D₆, mixture of **IXa** and **IXb**): δ = 13.6 (CH₃), 14.2 (CH₃), 27.0 (CH₂), 27.5 (CH₂), 60.6 (CH), 60.9 (CH), 69.8 (CH₂), 70.2 (CH₂), 105.8 (CH), 105.9 (CH), 121.7 (CH), 122.1 (CH), 122.5 (CH), 122.7 (CH), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (C), 127.4 (C), 127.5 (CH), 127.5 (C), 127.6 (CH), 127.7 (C), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 135.4 (C), 135.5 (C), 141.4 (C), 141.6 (C) ppm.

MS (CI): m/z (%) = 384 ([M+4]+H⁺, 15), 382 ([M+2]+H⁺, 66), 381 ([M+1]+H⁺, 46), 380 ([M]+H⁺, 96), 346 ([C₁₉H₁₉³⁷CINTi]⁺, 41), 344 ([C₁₉H₁₉³⁵CINTi]⁺, 100).

HRMS: calcd. [C₁₉H₂₀NCl₂Ti]⁺ 380.0447; found 380.0450.

General Procedure C for the synthesis of dimethyl titanium complexes. The appropriate dichloro titanium complex (1 equiv) was dissolved in Et₂O (50 mL) at -78 °C. MeLi (2 equiv, c = 1.6 M) was added and the mixture was stirred for 2 h at -30 °C. Then the solvent was removed under reduced pressure and cooled *n*-hexane (50 mL) was added. The suspension was filtered through Na₂SO₄ at -30 °C and the solvent was removed under reduced pressure to give the corresponding dimethyl titanium complex.

$[{(\eta^{5}-C_{9}H_{6})C_{2}H_{4}(\eta^{1}-N-i^{2}Pr)}TiMe_{2}](X)^{[39]}$



C₁₆H₂₃NTi M = 277.23 g/mol

General procedure **C** was used to synthesize **X** from dichloro complex **V** (1.63 g, 5.13 mmol) and MeLi (1.6 M in Et₂O, 6.4 mL, 10.3 mmol). After purification complex **X** (1.38 g, 4.98 mmol, 97 %) was obtained as a dark-yellow solid.

Mp.: 84-85 °C (decomposition)

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.42$ (s, 3 H), 0.56 (s, 3 H), 1.00 (d, J = 6.3 Hz, 3 H), 1.13 (d, J = 6.3 Hz, 3 H), 2.67 (dt, J = 14.2, 7.3 Hz, 1 H), 2.91 (ddd, J = 13.1, 7.4, 5.3 Hz, 1 H), 3.74 (ddd, J = 12.8, 7.6, 5.4 Hz, 1 H), 3.91 (dt, J = 14.0, 7.2 Hz, 1 H), 5.69 (hept, J = 6.3 Hz, 1 H), 5.89 (d, J = 3.0 Hz, 1 H), 6.51 (d, J = 2.8 Hz, 1 H), 6.85 (t, J =7.6 Hz, 1 H), 7.02 (t, J = 7.6 Hz, 1 H), 7.19 (d, J = 8.6 Hz, 1 H), 7.49 (d, J = 8.5 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, C₆D₆): δ = 20.1 (CH₃), 20.3 (CH₃), 27.3 (CH₂), 47.0 (CH₃), 49.4 (CH), 50.7 (CH₃), 61.7 (CH₂), 100.2 (CH), 120.4 (CH), 122.4 (CH), 124.1 (C), 124.6 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3065$, 2960, 2924, 2858, 1461, 1440, 1381, 1354, 1338, 1261, 1221, 1159, 1094, 1040, 1017, 997, 981, 888, 798, 743, 702, 655, 623, 564 cm⁻¹.

MS (CI): m/z (%) = 279 ([M+1]+H⁺, 12), 278 ([M]+H⁺, 31), 262 ([M–Me]⁺, 100), 246 (49), 202 ([C₁₄H₂₀N]⁺, 45).

HRMS: calcd. [C₁₆H₂₄NTi]⁺ 278.1361; found 278.1361.

 $[{(\eta^5-C_9H_6)C_2H_4(\eta^1-N-tBu)}TiMe_2]$ (XI)



C₁₇H₂₅NTi M = 291.26 g/mol

General procedure **C** was used to synthesize **XI** from dichloro complex **VII** (3.01 g, 9.05 mmol) and MeLi (1.6 M in Et₂O, 11.3 mL, 18.1 mmol). After purification complex **XI** (1.53 g, 5.25 mmol, 58 %) was obtained as a brown sticky solid.

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.28$ (s, 3 H), 0.68 (s, 3 H), 1.44 (s, 9 H), 2.54 (dt, J = 13.5, 5.6 Hz, 1 H), 2.76 (ddd, J = 13.4, 8.1, 6.8 Hz, 1 H), 3.56 (ddd, J = 12.8, 6.8, 5.0 Hz, 1 H), 3.78 (ddd, J = 12.8, 8.0, 6.1 Hz, 1 H), 5.94 (d, J = 3.3 Hz, 1 H), 6.57 (d, J = 3.3 Hz, 1 H), 6.88-6.93 (m, 1 H), 7.01-7.07 (m, 1 H), 7.18-7.22 (m, 1 H), 7.41-7.46 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, C₆D₆): δ = 27.9 (CH₂), 29.8 (CH₃), 50.0 (CH₃), 54.5 (CH₃), 59.4 (C), 62.0 (CH₂), 104.3 (CH), 119.5 (CH), 122.3 (C), 123.6 (CH), 124.7 (CH), 125.3 (CH), 125.7 (C), 125.8 (C), 126.3 (CH) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2956$, 2931, 2862, 2829, 1459, 1435, 1387, 1356, 1343, 1246, 1220, 1191, 1068, 1042, 1003, 969, 941, 847, 818 cm⁻¹.

MS (CI): m/z (%) = 293 ([M+1]+H⁺, 10), 292 ([M]+H⁺, 33), 276 ([M–Me]⁺, 100), 260 (19), 216 ([C₁₅H₂₂N]⁺, 14).

HRMS: calcd. [C₁₇H₂₆NTi]⁺ 292.1539; found 292.1528.

 $[{(\eta^5-C_9H_6)C_2H_4(\eta^1-N-Cy)}TiMe_2]$ (XII)



M = 317.30 g/mol

General procedure **C** was used to synthesize **XII** from dichloro complex **VIII** (2.02 g, 5.65 mmol) and MeLi (1.6 M in Et₂O, 7.1 mL, 11.3 mmol). After purification complex **XII** (967 mg, 3.05 mmol, 54 %) was obtained as a dark-yellow solid.

Mp.: 80-81 °C (decomposition)

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.40$ (s, 3 H), 0.59 (s, 3 H), 0.97 (qt, J = 12.8, 3.8 Hz, 1 H), 1.19-1.44 (m, 4 H), 1.51-1.57 (m, 1 H), 1.59-1.65 (m, 1 H), 1.67-1.73 (m, 1 H), 1.75-1.81 (m, 1 H), 1.82-1.88 (m, 1 H), 2.70 (dt, J = 13.6, 7.3 Hz, 1 H), 2.94 (ddd, J = 13.5, 7.5, 5.1 Hz, 1 H), 3.80 (ddd, J = 12.8, 7.7, 5.1 Hz, 1 H), 3.98 (dt, J = 12.8, 7.2 Hz, 1 H), 5.29 (tt, J = 10.5, 3.5 Hz, 1 H), 5.91 (d, J = 3.2 Hz, 1 H), 6.53 (d, J = 3.2 Hz, 1 H), 6.85-6.89 (m, 1 H), 7.01-7.05 (m, 1 H), 7.21 (d, J = 8.6 Hz, 1 H), 7.51 (d, J = 8.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, C₆D₆): δ = 26.2 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.4 (CH₂), 31.2 (CH₂), 31.2 (CH₂), 46.7 (CH₃), 50.4 (CH₃), 58.5 (CH), 63.4 (CH₂), 100.1 (CH), 120.5 (CH), 122.4 (CH), 124.1 (CH), 124.5 (CH), 124.6 (C), 124.6 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2922$, 2850, 1446, 1386, 1340, 1259, 1097, 1029, 890, 879, 798, 745, 706, 654 cm⁻¹.

MS (CI): m/z (%) = 319 ([M+1]+H⁺, 3), 318 ([M]+H⁺, 7), 316 ([M-1]⁺, 15), 302 ([M-Me]⁺, 10), 300 (20), 286 (13), 284 (100), 242 ([C₁₇H₂₄N]⁺, 38), 240 (26).

HRMS: calcd. [C₁₉H₂₈NTi]⁺ 318.1696; found 318.1683.

General Procedure D for the syntheses of dimethyl titanium complexes. The appropriate amine (12.0 mmol) was dissolved in Et₂O (100 mL) and cooled to -78 °C. After *n*-BuLi (9.6 mL, *c* = 2.5 M, 24.0 mmol) had been added, the solution was allowed to reach room temperature and stirred for 2 h. In a separate round bottom flask, TiCl₄ (2.28 g, 12.0 mmol) was added to Et₂O (100 mL) at -78 °C and afterwards, the resulting suspension was stirred for 15 min at room temperature. Then MeLi (15.0 mL, *c* = 1.6 M, 24.0 mmol) was added at -78 °C and the resulting mixture was stirred for 1 h at -30 °C. Both mixtures were cooled to -30 °C combined via Teflon[®]-cannula. After the resulting mixture had been stirred for 2 h at -30 °C, the solvent was removed under reduced pressure and the resulting solid was transferred into a nitrogen filled glovebox. The solid was mixed with the threefold amount of Na₂SO₄ (mortar and pestle) and filled into an extraction apparatus. The solid was continuously extracted with *n*-pentane (150 mL) under reduced pressure at -5 °C for 12 h. Finally, the solvent was removed under reduced pressure to give the corresponding dimethyl titanium complex.

$[{(\eta^5-C_9H_6)C_2H_4(\eta^1-N-Ph)}TiMe_2]$ (XIII)



M = 311.25 g/mol

General procedure **D** was used to synthesize **XIII** from amine **L1** (2.82 g, 12.0 mmol). After purification complex **XIII** (2.76 g, 8.87 mmol, 74 %) was obtained as a yellowbrown solid.

Mp.: 66-67 °C (decomposition)

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.08$ (s, 3 H), 0.88 (s, 3 H), 2.59 (dt, J = 13.5, 6.7 Hz, 1 H), 2.84 (dt, J = 13.5, 6.7 Hz, 1 H), 4.04 (dt, J = 12.2, 6.7 Hz, 1 H), 4.15 (dt, J = 12.2, 6.7 Hz, 1 H), 6.00 (d, J = 3.2 Hz, 1 H), 6.51 (d, J = 3.2 Hz, 1 H), 6.90 (ddd, J = 8.6, 6.7, 1.0 Hz, 1 H), 6.95 (tt, J = 7.3, 1.1 Hz, 1 H), 7.00 (ddd, J = 8.6, 6.7, 1.0 Hz, 1 H), 7.25-7.30 (m, 2 H), 7.37-7.40 (m, 1 H), 7.40-7.43 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, C₆D₆): δ = 27.0 (CH₂), 57.0 (CH₃), 61.1 (CH₃), 67.8 (CH₂), 102.7 (CH), 118.9 (CH), 121.0 (CH), 123.2 (CH), 123.4 (CH), 123.7 (C), 125.3 (CH), 125.4 (C), 125.4 (CH), 126.9 (CH), 126.9 (C), 129.6 (CH), 152.9 (C) ppm. IR (neat, ATR): 1/ λ = 3050, 2937, 2870, 2826, 1601, 1505, 1480, 1434, 1317, 1240, 1220, 1179, 1101, 1081, 1038, 799, 744, 692 cm⁻¹.

MS (CI): *m*/*z* (%) = 313 ([M+1]+H⁺, 24), 312 ([M]+H⁺, 87), 296 ([M-Me]⁺, 100), 281 (44), 280 (42).

HRMS: calcd. $[C_{19}H_{22}NTi]^+$ 312.1226; found 312.1209.

$[{(\eta^5-C_9H_6)C_2H_4(\eta^1-N-p-OMeC_6H_4)}TiMe_2]$ (XIV)



General procedure **D** was used to synthesize **XIV** from amine **L5** (2.18 g, 12.0 mmol). After purification complex **XIV** (2.13 g, 6.24 mmol, 52 %) was obtained as a darkorange solid.

Mp.: 70-71 °C (decomposition)

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = -0.16 (s, 3 H), 0.84 (s, 3 H), 2.67 (dt, *J* = 13.6, 7.0 Hz, 1 H), 2.90 (ddd, *J* = 13.6, 7.1, 5.7 Hz, 1 H), 3.32 (s, 3 H), 4.09 (ddd, *J* = 12.5, 7.2, 5.6 Hz, 1 H), 4.28 (dt, *J* = 12.2, 6.9 Hz, 1 H), 6.04 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 6.55 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 6.85-6.89 (m, 2 H), 6.93 (ddd, *J* = 8.6, 6.6, 1.0 Hz, 1 H), 7.03 (ddd, *J* = 8.5, 6.7, 1.0 Hz, 1 H), 7.27-7.31 (m, 3 H), 7.43-7.46 (m, 1 H). ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, C₆D₆): δ = 27.1 (CH₂), 54.7 (CH₃), 54.9 (CH₃), 58.9 (CH₃), 70.4 (CH₂), 101.9 (CH), 115.0 (CH), 120.9 (CH), 122.5 (CH), 122.9 (CH), 123.8 (C), 125.1 (CH), 125.1 (C), 125.2 (CH), 126.8 (C), 126.8 (CH), 145.6 (C), 157.2 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2941$, 2830, 1509, 1463, 1440, 1233, 1178, 1116, 1033, 790, 746, 700 cm⁻¹.

MS (CI): m/z (%) = 343 ([M+1]+H⁺, 41), 342 ([M]+H⁺, 100), 326 ([M-Me]⁺, 93), 310 (26). HRMS: calcd. [C₂₀H₂₄ONTi]⁺ 342.1332; found 342.1324.

$[{(\eta^{5}-C_{9}H_{6})C_{2}H_{4}(\eta^{1}-N-iPr)}Zr(NMe_{2})_{2}](XVI)^{[56]}$



Zr(NMe₂)₄ (3.48 g, 13.0 mmol) was dissolved in toluene (25 mL) and a solution of amine L2 (2.62 g, 13.0 mmol) in toluene (35 mL) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 42 h at 25 °C. The solvent was removed under vacuum to give complex XVI (4.59 g, 12.1 mmol, 93 %) as a light-brown solid, without further purification.

Mp.: 67-68 °C.

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.08 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H), 1.09 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H), 2.32 (s, 6 H), 2.85 (dt, *J* = 13.5, 7.5 Hz, 1 H), 2.97 (s, 6 H), 3.19 (ddd, *J* = 13.4, 6.4, 4.8 Hz, 1 H), 3.73 (ddd, *J* = 11.8, 7.2, 4.7 Hz, 1 H), 3.81 (hept, *J* = 6.5 Hz, 1 H), 4.19 (ddd, *J* = 11.6, 7.8, 6.5 Hz, 1 H), 6.07 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 6.28 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 6.86-6.95 (m, 2 H), 7.35-7.38 (m, 1 H), 7.57-7.60 (m, 1 H).ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, C₆D₆): δ = 22.8 (CH₃), 23.2 (CH₃), 28.6 (CH₂), 42.7 (CH₃), 45.0 (CH₃), 51.8 (CH), 60.5 (CH₂), 93.2 (CH), 118.8 (CH), 121.2 (CH), 123.1 (CH), 123.2 (C), 123.4 (CH), 123.7 (CH), 124.0 (C), 125.5 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2960$, 2908, 2815, 2762, 1452, 1379, 1348, 1333, 1238, 1219, 1179, 1148, 1125, 1045,1013, 981, 937, 866, 854, 809, 777, 752, 739, 694, 650, 601, 590, 577, 566 cm⁻¹.

C₁₈H₂₉N₃Zr: calcd. C 57.09, H 7.72, N 11.10; found C 55.00, H 8.20, N 11.15.

5.4 Syntheses of Amines

2-Methylaminothiazole (E15)[67,87]

 $C_4H_6N_2S$ M = 114.17 g/mol

Na (5.75 g, 250.0 mmol) was dissolved in MeOH (100 mL). Afterwards 2-aminothiazol (**12**, 5.01 g, 50.0 mmol) and paraformaldehyde (2.25 g, 75.0 mmol) were added and the resulting mixture was stirred for 4 h at 25 °C. NaBH₄ (1.89 g, 50.0 mmol) was added and the reaction mixture was refluxed for 2 h. The mixture was cooled to room temperature and the concentrated under vacuum. The concentrate was diluted with 1 M KOH (50 mL) and the resulting mixture was extracted with MTBE (3×50 mL). The combined organic layers were washed with brine (50 mL), dried with MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The residue was purified by flash chromatography (SiO₂, PE→MTBE) to give product **E15** (4.76 g, 41.7 mmol, 83 %) as a pale-orange solid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.94 (s, 3 H), 6.19 (br. s, NH), 6.46 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 7.10 (d, *J* = 3.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 32.1 (CH₃), 106.1 (CH), 139.1 (CH), 171.8 (C) ppm.

1-Methyl-1*H*-indole-2-carbaldehyde (19)^[75,88]



C₁₀H₉NO M = 159.19 g/mol

1-Methyl-1*H*-indole (**18**, 6.56 g, 50.0 mmol) was dissolved in Et₂O (80 mL). *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 22.2 mL, 55.6 mmol) was added at 25 °C and resulting mixture was refluxed for 3 h followed by the addition of DMF (5.56 g ,76.0 mmol). After refluxing for 5 h a saturated solution of NH₄Cl (50 mL) was added. The resulting layers were separated, the aqueous layer was extracted with EtOAc (3×20 mL). The combined

organic layers were dried with MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE \rightarrow PE/EtOAc 4:1) to give product **19** (5.98 g, 37.5 mmol ,75 %) as a pale-yellow solid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.12 (s, 3 H), 7.18 (ddd, *J* = 8.0, 6.0, 1.6 Hz, 1 H), 7.26 (s, 1 H), 7.38-7.45 (m, 2 H), 7.73 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 9.90 (s, 1 H) ppm.

General Procedure E for the reductive amination of heteroaromatic aldehydes. The primary amine (27.0 mmol) and the aldehyde (18.0 mmol) were dissolved in MeOH (36 mL). The resulting solution was stirred for 10 min at 25 °C. A solution of NaBH₃CN (1.24 g, 19.8 mmol) and ZnCl₂ (1.35 g, 9.9 mmol) in MeOH (36 mL) was added dropwise and the resulting solution was stirred for 16 h at 25 °C. The mixture was diluted with 0.1 N NaOH (150 mL) to form a white suspension which was extracted with MTBE (3×60 mL). The combined organic layers were washed with water (60 mL) and brine (60 mL), dried with MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum to give the corresponding crude product which was purified by flash chromatography (SiO₂).

N-((1-Methyl-1H-indol-2-yl)methyl)aniline (E16)[89]



C₁₆H₁₆N₂ M = 236.32 g/mol

General procedure **E** was used to synthesize **E16** from aniline (**6**, 2.51 g, 27.0 mmol) and aldehyde **19** (2.87 g, 18.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE 9:1 \rightarrow 1:1) to give product **E16** (3.47 g, 14.7 mmol, 82 %) as a pale-orange solid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.78 (s, 3 H), 4.48 (s, 2 H), 6.54 (s, 1 H), 6.80 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 6.86 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.12-7.18 (m, 1 H), 7.24-7.30 (m, 2 H), 7.36 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.60-7.64 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 29.8 (CH₃), 41.4 (CH₂), 101.6 (CH), 109.1 (CH), 113.6 (CH), 118.7 (CH), 119.6 (CH), 120.5 (CH), 121.7 (CH), 127.3 (C), 129.4 (CH), 136.6 (C), 137.9 (C), 147.1 (C) ppm.

N-(Thiophen-3-ylmethyl)aniline (E18)^[13b]



C₁₁H₁₁NS M = 189.28 g/mol

General procedure **E** was used to synthesize **E18** from aniline (**6**, 2.51 g, 27.0 mmol) and thiophene-3-carbaldehyde (**21**, 2.02 g, 18.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE 9:1 \rightarrow 1:1) to give product **E18** (3.16 g, 16.7 mmol, 93 %) as a light-yellow liquid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.17 (br. s, NH), 4.49 (s, 2 H), 6.80-6.85 (m, 2 H), 6.89-6.95 (m, 1 H), 7.22-7.27 (m, 1 H), 7.32-7.40 (m, 3 H), 7.44-7.48 (m, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 43.7 (CH₂), 112.9 (CH), 117.7 (CH), 121.7 (CH), 126.0 (CH), 127.1 (CH), 129.2 (CH), 140.3 (C), 147.8 (C) ppm.

N-(Furan-2-ylmethyl)aniline (E19)[90]



 $C_{11}H_{11}NO$ M = 173.22 g/mol

General procedure **E** was used to synthesize **E19** from aniline (**6**, 2.51 g, 27.0 mmol) and furfural (**22**, 1.73 g, 18.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE 9:1 \rightarrow 1:1) to give product **E19** (2.88 g, 16.6 mmol, 92 %) as a light-yellow oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.12 (br. s, NH), 4.35 (s, 2 H), 6.25-6.28 (m, 1 H), 6.33-6.37 (m, 1 H), 6.72 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 6.76-6.82 (m, 1 H), 7.19-7.25 (m, 2 H), 7.38-7.41 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 41.5 (CH₂), 107.0 (CH), 110.3 (CH), 113.2 (CH), 118.1 (CH), 129.2 (CH), 141.9 (CH), 147.4 (C), 152.6 (C) ppm.

N-((1-Methyl-1H-pyrrol-2-yl)methyl)aniline (E20)^[13b]



 $C_{12}H_{14}N_2$ M = 186.26 g/mol

General procedure **E** was used to synthesize **E20** from aniline (**6**, 2.51 g, 27.0 mmol) and aldehyde **23** (1.96 g, 18.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE 9:1 \rightarrow 1:1) to give product **E20** (2.76 g, 14.8 mmol, 82 %) as a yellow oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): *δ* = 3.61 (s, 3 H), 3.72 (br. s, NH), 4.21 (s, 2 H), 6.07-6.16 (m, 2 H), 6.61-6.72 (m, 2 H), 6.73-6.79 (m, 1 H), 7.18-7.25 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 33.7 (CH₃), 40.4 (CH₂), 106.8 (CH), 108.6 (CH), 113.0 (CH), 117.8 (CH), 122.8 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (C), 147.8 (C) ppm.

N-Phenylpyridine-2-methylamine (E21)^[91]



 $C_{12}H_{12}N_2$ M = 184.24 g/mol

General procedure **E** was used to synthesize **E21** from aniline (**6**, 2.51 g, 27.0 mmol) and pyridine-2-carbaldehyde (**24**, 1.93 g, 18.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE 9:1 \rightarrow MTBE) to give product **E21** (1.52 g, 16.0 mmol, 89 %) as a colorless solid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.48 (s, 2 H), 5.03 (br. s, NH), 6.68 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 6.73 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.16-7.22 (m, 3 H), 7.36 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.63-7.69 (m, 1 H), 8.59 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 49.1 (CH₂), 113.0 (CH), 117.6 (CH), 121.7 (CH), 122.1 (CH), 129.2 (CH), 136.9 (CH), 147.7 (C), 148.8 (CH), 158.4 (C) ppm.

N-Phenylpyridine-4-methylamine (E22)^[92]

Н

 $C_{12}H_{12}N_2$ M = 184.24 g/mol

General procedure **E** was used to synthesize **E22** from aniline (**6**, 2.51 g, 27.0 mmol) and pyridine-4-carbaldehyde (**25**, 1.93 g, 18.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE 9:1 \rightarrow MTBE) to give product **E22** (2.93 g, 15.9 mmol, 88 %) as a yellow solid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.40 (s, 2 H), 4.48 (br. s, NH), 6.57 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 6.75 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.17 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.35 (d, *J* = 4.8 Hz, 2 H), 8.56 (d, *J* = 4.7 Hz, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 47.1 (CH₂), 112.8 (CH), 118.2 (CH), 122.3 (CH), 129.3 (CH), 147.3 (C), 149.1 (CH), 150.1 (C) ppm.

General Procedure F for the reductive amination of benzaldehyde (**26**). The primary amine (27.0 mmol) and freshly distilled benzaldehyde (**26**, 1.91 g, 18.0 mmol) were dissolved in MeOH (36 mL). The resulting solution was stirred for 10 min at 25 °C. A solution of NaBH₃CN (1.24 g, 19.8 mmol) and ZnCl₂ (1.35 g, 9.9 mmol) in MeOH (36 mL) was added dropwise and the resulting solution was stirred for 16 h at 25 °C. The mixture was diluted with 0.1 N NaOH (150 mL) to form a white suspension which was extracted with MTBE (3×60 mL). The combined organic layers were washed with water (60 mL) and brine (60 mL), dried with MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum to give the corresponding crude product which was purified by flash chromatography (SiO₂).



C₁₄H₁₅N M = 197.28 g/mol

General Procedure **F** was used to synthesize **E23** from 2-methylaniline (**27**, 2.89 g, 27.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, 9:1 \rightarrow MTBE) to give product **E23** (3.20 g, 16.2 mmol, 91 %) as colorless crystals. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.20 (s, 3 H), 4.40 (s, 2 H), 6.68 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.73 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.09-7.16 (m, 2 H), 7.28-7.34 (m, 1 H), 7.35-7.44 (m, 4 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 17.5 (CH₃), 48.5 (CH₂), 110.6 (CH), 117.6 (CH), 122.3 (C), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 128.6 (CH), 130.1 (CH), 139.1 (C), 145.5 (C) ppm.

N-Benzyl-3-methylaniline (E24)^[93]



C₁₄H₁₅N M = 197.28 g/mol

General Procedure **F** was used to synthesize **E24** from 3-methylaniline (**28**, 2.89 g, 27.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, $9:1 \rightarrow MTBE$) to give product **E24** (3.39 g, 17.2 mmol, 95 %) as a light-yellow oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): *δ* = 2.34 (s, 3 H), 4.08 (br. s, NH), 4.37 (s, 2 H), 6.50-6.56 (m, 2 H), 6.61-6.65 (m, 1 H), 7.10-7.16 (m, 1 H), 7.31-7.37 (m, 1 H), 7.38-7.46 (m, 4 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 21.6 (CH₃), 48.4 (CH₂), 110.1 (CH), 113.7 (CH), 118.6 (CH), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 139.0 (C), 139.4 (C), 148.0 (C) ppm.

C₁₄H₁₅N M = 197.28 g/mol

General Procedure **F** was used to synthesize **E25** from 4-methylaniline (**29**, 2.89 g, 27.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, 9:1 \rightarrow MTBE) to give product **E25** (3.27 g, 16.6 mmol, 92 %) as a light-yellow oil. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.34 (m, 3 H), 4.00 (br. s, NH), 4.38 (s, 2 H), 6.63-6.68 (m, 2 H), 7.05-7.11 (m, 2 H), 7.33-7.39 (m, 1 H), 7.40-7.49 (m, 4 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 20.3 (CH₃), 48.6 (CH₂), 113.0 (CH), 126.8 (C), 127.1 (CH), 127.5 (CH), 128.5 (CH), 129.7 (CH), 139.5 (C), 145.7 (C) ppm.

N-Benzyl-4-fluoroaniline (E26)^[94]



 $C_{13}H_{12}FN$ M = 201.24 g/mol

General Procedure **F** was used to synthesize **E26** from 4-fluoroaniline (**30**, 3.00 g, 27.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, 9:1 \rightarrow MTBE) to give product **E26** (3.29 g, 16.3 mmol, 91 %) as colorless crystals.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): *δ* = 4.30 (s, 2 H), 6.59-6.63 (m, 2 H), 6.87-6.92 (m, 2 H), 7.27-7.32 (m, 1 H), 7.33-7.39 (m, 4 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 49.2 (CH₂), 114.2 (d, *J* = 7 Hz, CH), 115.7 (d, *J* = 22 Hz, CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 128.6 (CH), 138.8 (C) 143.8 (d, *J* = 2 Hz, C), 156.2 (d, *J* = 236 Hz, C) ppm.

н

C₁₃H₁₂CIN M = 217.70 g/mol

General Procedure **F** was used to synthesize **E27** from 4-chloroaniline (**31**, 3.44 g, 27.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, 9:1 \rightarrow MTBE) to give product **E27** (3.77 g, 17.3 mmol, 96 %) as colorless crystals. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.31 (s, 2 H), 4.63 (br. s, NH), 6.57-6.61 (m, 2 H), 7.10-7.14 (m, 2 H), 7.27-7.32 (m, 1 H), 7.33-7.38 (m, 4 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 48.7 (CH₂), 114.4 (CH), 122.7 (C), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 128.7 (CH), 129.1 (CH), 138.5 (C), 146.0 (C) ppm.

N-Benzyl-4-bromoaniline (E28)^[91]



 $C_{13}H_{12}BrN$ M = 262.15 g/mol

General Procedure **F** was used to synthesize **E28** from 4-bromoaniline (**32**, 4.64 g, 27.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, 9:1 \rightarrow MTBE) to give product **E28** (4.64 g, 17.7 mmol, 98 %) as colorless crystals. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.31 (s, 2 H), 6.51-6.55 (m, 2 H), 7.23-7.28 (m, 2 H), 7.28-7.33 (m, 1 H), 7.34-7.37 (m, 4 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 48.5 (CH₂), 109.6 (C), 114.8 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 128.7 (CH), 131.9 (CH), 138.5 (C), 146.6 (C) ppm.

N-Benzyl-4-methoxyaniline (E29)^[93]



C₁₄H₁₅NO M = 213.28 g/mol

General Procedure **F** was used to synthesize **E29** from 4-methoxyaniline (**33**, 3.33 g, 27.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, 9:1 \rightarrow MTBE) to give product **E29** (3.45 g, 16.2 mmol, 90 %) as light-yellow crystals. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.75 (s, 3 H), 4.29 (s, 2 H), 6.64-6.69 (m, 2 H), 6.76-6.80 (m, 2 H), 7.27-7.30 (m, 1 H), 7.32-7.40 (m, 4 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 49.8 (CH₂), 55.8 (CH₃), 114.9 (CH), 115.1 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (CH), 128.6 (CH), 138.8 (C), 141.0 (C), 152.9 (C) ppm.

General Procedure G for the reductive amination of thiophene-2-carbaldehyde. The primary amine (27.0 mmol) and thiophene-2-carbaldehyde (**20**, 2.02 g, 18.0 mmol) were dissolved in MeOH (36 mL). A solution of NaBH₃CN (1.24 g, 19.8 mmol) and ZnCl₂ (1.35 g, 9.9 mmol) in MeOH (36 mL) was added dropwise and the resulting solution was stirred for 16 h at 25 °C. The mixture was diluted with 0.1 N NaOH (150 mL) to form a white suspension which was extracted with MTBE (3×50 mL). The combined organic layers were washed with water (50 mL) and brine (50 mL), dried with MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum to give the corresponding crude product which was purified by flash chromatography (SiO₂).

N-(Thiophen-2-ylmethyl)aniline (E17)^[91]



C₁₁H₁₁NS M = 189.28 g/mol

General procedure **G** was used to synthesize **E17** from aniline (**6**, 2.51 g, 27.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE 9:1 \rightarrow 1:1) to give product **E17** (3.37 g, 17.8 mmol, 99 %) as a colorless solid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.27 (br. s, NH), 5.54 (s, 2 H), 6.70-6.74 (m, 2 H), 6.77-6.82 (m, 1 H), 7.00 (dd, *J* = 5.1, 3.5 Hz, 1 H), 7.05 (dd, *J* = 3.5, 1.1 Hz, 1 H), 7.20-7.25 (m, 3 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 43.6 (CH₂), 113.3 (CH), 118.3 (CH), 124.6 (CH), 125.1 (CH), 126.8 (CH), 129.2 (CH), 142.7 (C), 147.3 (C) ppm.

2-Methyl-N-(thiophen-2-ylmethyl)aniline (E30)^[95]



 $C_{12}H_{13}NS$ M = 203.30 g/mol

General Procedure **G** was used to synthesize **E30** from 2-methylaniline (**27**, 2.89 g, 27.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE $9:1\rightarrow1:1$) to give product **E30** (3.09 g, 15.2 mmol, 84 %) as a light-yellow oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.17 (s, 3 H), 3.98 (br. s, NH), 4.57 (s, 2 H), 6.69-6.74 (m, 2 H), 6.99 (dd, *J* = 5.1, 3.5 Hz, 1 H), 7.03-7.06 (m, 1 H), 7.07-7.10 (m, 1 H), 7.11-7.16 (m, 1 H), 7.24 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 17.5 (CH₃), 43.5 (CH₂), 110.3 (CH), 117.7 (CH), 122.3 (C), 124.6 (CH), 125.1 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 130.1 (CH), 142.9 (C), 145.4 (C) ppm.

3-Methyl-N-(thiophen-2-ylmethyl)aniline (E31)^[13a]



C₁₂H₁₃NS M = 203.30 g/mol

General Procedure **G** was used to synthesize **E31** from 3-methylaniline (**28**, 2.89 g, 27.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE 9:1 \rightarrow 1:1) to give product **E31** (3.62 g, 17.8 mmol, 99 %) as a light-yellow oil. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.30 (s, 3 H), 4.12 (br. s, NH), 4.51 (s, 2 H), 6.49-6.54 (m, 2 H), 6.58-6.62 (m, 1 H), 6.98 (dd, *J* = 5.1, 3.5 Hz, 1 H), 7.01-7.04 (m, 1 H), 7.09 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.22 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 21.6 (CH₃), 43.6 (CH₂), 110.4 (CH), 114.1 (CH), 119.2 (CH), 124.5 (CH), 125.0 (CH), 126.8 (CH), 129.1 (CH), 139.0 (C), 142.9 (C), 147.5 (C) ppm.

4-Methyl-N-(thiophen-2-ylmethyl)aniline (E32)^[96]



C₁₂H₁₃NS M = 203.30 g/mol

General Procedure **G** was used to synthesize **E32** from 4-methylaniline (**29**, 2.89 g, 27.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE $9:1\rightarrow1:1$) to give product **E32** (3.61 g, 17.8 mmol, 99 %) as a light-yellow oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.27 (s, 3 H), 3.95 (br. s, NH), 4.51 (s, 2 H), 6.61-6.65 (m, 2 H), 6.98 (dd, *J* = 5.0, 3.5 Hz, 1 H), 7.01-7.05 (m, 3 H), 7.23 (dd, *J* = 5.0, 1.2 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 20.4 (CH₃), 43.8 (CH₂), 113.3 (CH), 124.4 (CH), 124.8 (CH), 126.7 (CH), 127.2 (C), 129.7 (CH), 143.2 (C), 145.3 (C) ppm.

4-Fluoro-N-(thiophen-2-ylmethyl)aniline (E33)



C₁₁H₁₀FNS M = 207.27 g/mol

General Procedure **G** was used to synthesize **E33** from 4-fluoroaniline (**30**, 3.00 g, 27.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE $9:1\rightarrow1:1$) to give product **E33** (2.84 g, 13.7 mmol, 76 %) as a light-yellow oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.95 (br. s, NH), 4.49 (s, 2 H), 6.60-6.65 (m, 2 H), 6.90-6.95 (m, 2 H), 6.99 (dd, *J* = 4.9, 3.6 Hz, 1 H), 7.02-7.04 (m, 1 H), 7.24 (dd, *J* = 4.9, 0.9 Hz, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 44.1 (CH₂), 114.0 (d, *J* = 7 Hz, CH), 115.6 (d, *J* = 22 Hz, CH), 124.6 (CH), 125.0 (CH), 126.8 (CH), 142.7 (C), 143.8 (C), 156.1 (d, *J* = 236 Hz, CF) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): δ = -127.0 (CF) ppm.

4-Chloro-N-(thiophen-2-ylmethyl)aniline (E34)^[97]



C₁₁H₁₀CINS M = 223.72 g/mol

General Procedure **G** was used to synthesize **E34** from 4-chloroaniline (**31**, 3.44 g, 27.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE 9:1 \rightarrow 1:1) to give product **E34** (3.14 g, 14.0 mmol, 78 %) as a light-yellow solid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.49 (s, 2 H), 6.60-6.63 (m, 2 H), 6.96-7.00 (m, 1 H), 7.00-7.03 (m, 1 H), 7.12-7.16 (m, 2 H), 7.22-7.25 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 43.6 (CH₂), 114.5 (CH), 123.0 (C), 124.8 (CH), 125.3 (CH), 126.9 (CH), 129.1 (CH), 142.1 (C), 145.8 (C) ppm.

4-Bromo-N-(thiophen-2-ylmethyl)aniline (E35)^[98]



 $C_{11}H_{10}BrNS$ M = 268.17 g/mol

General Procedure **G** was used to synthesize **E35** from 4-bromoaniline (**32**, 4.64 g, 27.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE $9:1 \rightarrow 1:1$) to give product **E35** (4.21 g, 15.7 mmol, 87 %) as a dark-orange solid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.14 (br. s, NH), 4.49 (s, 2 H), 6.54-6.58 (m, 2 H), 6.98 (dd, *J* = 5.0, 3.5 Hz, 1 H), 7.00-7.03 (m, 1 H), 7.24 (dd, *J* = 5.0, 1.2 Hz, 1 H), 7.26-7.29 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 43.4 (CH₂), 109.7 (C), 114.7 (CH), 124.7 (CH), 125.1 (CH), 126.9 (CH), 131.9 (CH), 142.3 (C), 146.4 (C) ppm.

4-Methoxy-N-(thiophen-2-ylmethyl)aniline (E36)^[97]



C₁₂H₁₃NOS M = 219.30 g/mol

General Procedure **G** was used to synthesize **E36** from 4-methoxyaniline (**33**, 3.33 g, 27.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE $9:1\rightarrow1:1$) to give product **E36** (3.88 g, 17.7 mmol, 98 %) as yellow crystals.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.75 (s, 3 H), 3.93 (br. s, NH), 4.48 (s, 2 H), 6.64-6.69 (m, 2 H), 6.77-6.82 (m, 2 H), 6.97 (dd, *J* = 5.0, 3.5 Hz, 1 H), 6.99-7.02 (m, 1 H), 7.21 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 44.6 (CH₂), 55.8 (CH₃), 114.7 (CH), 114.9 (CH), 124.5 (CH), 124.9 (CH), 126.8 (CH), 141.6 (C), 143.1 (C), 152.7 (C) ppm.

N-(Thiophen-2-ylmethyl)-4-(trifluoromethyl)aniline (E37)^[99]



 $C_{12}H_{10}F_3NS$ M = 257.27 g/mol

General Procedure **G** was used to synthesize **E37** from 4-(trifluoromethyl)aniline (**35**, 4.35 g, 27.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE 9:1 \rightarrow 1:1) to give product **E37** (4.17 g, 16.2 mmol, 90 %) as pale-yellow crystals.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.37 (br. s, NH), 4.51 (s, 2 H), 6.65 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 6.98 (dd, *J* = 4.9, 3.6 Hz, 1 H), 7.00-7.03 (m, 1 H), 7.23 (dd, *J* = 5.0, 1.0 Hz, 1 H), 7.42 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 43.0 (CH₂), 112.4 (CH), 119.8 (q, *J* = 33 Hz, C), 124.8 (q, *J* = 270 Hz, CF₃), 124.9 (CH), 125.4 (CH), 126.6 (q, *J* = 4 Hz, CH), 127.0 (CH), 141.7 (C), 149.8 (C) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): δ = -61.2 (CF₃) ppm.



C₈H₁₃NS M = 155.26 g/mol

iso-Propylamine (**7**, 1.60 g, 27.0 mmol), thiophene-2-carbaldehyde (**34**, 2.02 g, 18.0 mmol) and ZnCl₂ (1.35 g, 9.9 mmol) were dissolved in MeOH (36 mL). The resulting solution was stirred for 2 h at 25 °C. NaBH₄ (749 mg, 19.8 mmol) was added and the solution was stirred for 2 h at 25 °C. The mixture was diluted with 0.1 N NaOH (150 mL) to form a white suspension which was extracted with MTBE (3×50 mL). The combined organic layers were washed with water (50 mL) and brine (50 mL), dried with MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc/NEt₃ 2:1:0.01) to give product **E38** (2.54 g, 16.4 mmol, 91 %) as a colorless oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.09 (d, *J* = 6.2 Hz, 6 H), 1.34 (br. s, NH), 2.90 (hept, *J* = 6.2 Hz, 1 H), 3.99 (s, 2 H), 6.90-6.97 (m, 2 H), 7.20 (dd, *J* = 5.0, 0.9 Hz, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 22.8 (CH₃), 45.9 (CH₂), 47.6 (CH), 124.1 (CH), 124.6 (CH), 126.5 (CH), 144.4 (C) ppm.

N-Methyl-N-(2-thiophenylmethyl)amine (E39)^[77,101]



 C_6H_9NS M = 127.21 g/mol

Methylamine hydrochloride (2.03 g, 30.0 mmol) and K₂CO₃ (2.07 g, 15.0 mmol) were dissolved in MeOH (50 mL) and stirred for 30 min at 25 °C. Thiophene-2-carbaldehyde (**34**, 2.24 g, 20.0 mmol) was added and the mixture was stirred for 1 h at 25 °C. The mixture was cooled to 0 °C and NaBH₄ (1.13 g, 30.0 mmol) was added in portions. The mixture was stirred at 0 °C for 1 h, warmed to 25 °C and stirred for additional 2 h. The mixture was diluted with 0.2 N NaOH (150 mL) to form a white suspension which was extracted with MTBE (3×50 mL). The combined organic layers were washed with water (50 mL) and brine (50 mL), dried with MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum.

The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc/NEt₃ 2:1:0.01) to give product **E39** (1.60 g, 12.6 mmol, 63 %) as a colorless oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.72 (br. s, NH), 2.48 (s, 3 H), 3.96 (s, 2 H), 6.93-6.97 (m, 2 H), 7.22 (dd, *J* = 4.9, 0.9 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 35.4 (CH₃), 50.1 (CH₂), 124.1 (CH), 124.7 (CH), 126.4 (CH), 143.4 (C) ppm.

1-(Furan-2-yl)-N-methylmethanamine (E40)[77,102]



C₆H₉NO M = 111.14 g/mol

Methylamine hydrochloride (2.03 g, 30.0 mmol) and K₂CO₃ (2.07 g, 15.0 mmol) were dissolved in MeOH (50 mL) and stirred for 30 min at 25 °C. Furfural (**36**, 1.92 g, 20.0 mmol) was added and the mixture was stirred for 1 h at 25 °C. The mixture was cooled to 0 °C and NaBH₄ (1.13 g, 30.0 mmol) was added in portions. The mixture was stirred at 0 °C for 1 h, warmed to 25 °C and stirred for additional 2 h. The mixture was diluted with 0.2 N NaOH (150 mL) to form a white suspension which was extracted with MTBE (3×50 mL). The combined organic layers were washed with water (50 mL) and brine (50 mL), dried with MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc/NEt₃ 2:1:0.01) to give product **E40** (1.30 g, 11.7 mmol, 58 %) as a pale-yellow oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.82 (br. s, NH), 2.38 (s, 3 H), 3.70 (s, 2 H), 6.13-6.15 (m, 1 H), 6.27 (dd, *J* = 3.2, 1.8 Hz, 1 H), 7.30-7.32 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 35.4 (CH₃), 47.8 (CH₂), 106.9 (CH), 109.9 (CH), 141.7 (CH), 153.5 (C) ppm.

5.5 Syntheses of Alkenes

General Procedure H for the synthesis of alkenes by Wittig reaction.^[103] Ph₃PMeBr (12.9 g, 36.0 mmol) was suspended in dry THF (300 mL) under an argon atmosphere. *n*-BuLi (c = 2.5 M in hexanes, 14.4 mL, 36.0 mmol) was added at 0 °C and the resulting mixture was stirred for 1.5 h. The aldehyde (30.0 mmol) was added dropwise at 0 °C and afterwards the mixture was warmed to room temperature and stirred for 1 h. Silica gel (20 g) and PE (300 mL) were added under virgous stirring. The precipitated solid was filtered of and the solvent was carefully removed under vacuum. The resulting crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, *n*-pentane) to give the corresponding product.^[32]

2-Vinylthiophene (E44)^[78,104]



M = 110.17 g/mol

General Procedure **H** was used to synthesize 2-vinylthiophene (**E44**) from thiophene-2-carbaldehyde (**20**, 3.36 g, 30.0 mmol). Product **E44** (2.98 g, 27.1 mmol, 90 %) was obtained as a colorless oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 5.14 (d, *J* = 10.9 Hz, 1 H), 5.57 (d, *J* = 17.4 Hz, 1 H), 6.82 (dd, *J* = 17.4, 10.8 Hz, 1 H), 6.95-6.99 (m, 2 H), 7.17 (dd, *J* = 5.2, 1.0 Hz, 1 H) ppm.

3-Vinylthiophene (E45)^[78,105]



General Procedure **H** was used to synthesize 3-vinylthiophene (**E45**) from thiophene-3-carbaldehyde (**21**, 3.36 g, 30.0 mmol). Product **E45** (2.97 g, 27.0 mmol, 90 %) was obtained as a colorless oil. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 5.09 (dd, *J* = 10.9, 1.2 Hz, 1 H), 5.48 (dd, *J* = 17.6, 1.1 Hz, 1 H), 6.61 (dd, *J* = 17.6, 10.8 Hz, 1 H), 7.07 (dd, *J* = 2.9, 1.3 Hz, 1 H), 7.14 (dd, *J* = 5.0, 1.3 Hz, 1 H), 7.17 (dd, *J* = 5.0, 3.0 Hz, 1 H) ppm.

1-Methyl-2-vinyl-1*H*-indole (E46)^[84]



C₁₁H₁₁N M = 157.22 g/mol

General Procedure **H** was used to synthesize alkene **E46** from aldehyde **19** (4.78 g, 30.0 mmol). Product **E46** (4.07 g, 25.9 mmol, 86 %) was obtained as orange solid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.76 (s, 3 H), 5.37 (dd, *J* = 11.2, 1.2 Hz, 1 H), 5.83 (dd, *J* = 17.4, 1.2 Hz, 1 H), 6.70 (s, 1 H), 6.81 (dd, *J* = 17.4, 11.2 Hz, 1 H), 7.07-7.11 (m, 1 H), 7.18-7.22 (m, 1 H), 7.28-7.31 (m, 1 H), 7.56-7.60 (m, 1 H) ppm.

2-Vinylfuran (E47)^[106]

C₆H₆O M = 94.11 g/mol

General Procedure **H** was used to synthesize 2-vinylfuran (**E47**) from furfural (**22**, 2.88 g, 30.0 mmol). The crude product was purified by flash chromatography (neutral Al₂O₃, PE) to give product **E47** (575 mg, 6.1 mmol, 20 %) as a colorless oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 5.16 (d, *J* = 11.3 Hz, 1 H), 5.66 (d, *J* = 17.6 Hz, 1 H), 6.26 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H), 6.37 (dd, *J* = 3.3, 1.9 Hz, 1 H), 6.51 (dd, *J* = 17.5, 11.3 Hz, 1 H), 7.36 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 107.7 (CH), 111.2 (CH), 112.1 (CH₂), 125.0 (CH), 141.8 (CH), 153.2 (C) ppm.

General Procedure I for the silulation and allulation of heteroaromatics: The heteroaromatic (50.0 mmol) was dissolved in dry THF (50 mL) under an argon atmosphere. *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 20.0 mL, 50.0 mmol) was added at 0 °C and

the resulting mixture was stirred for 1 h at 0 °C. The chlorosilane (50.0 mmol) or allyl bromide (**40**, 6.05 g, 50.0 mmol) was added at 0 °C. After stirring for 2 h at 25 °C the mixture was quenched with water (30 mL). Most of the organic solvent was removed under reduced pressure and the residue was extracted with MTBE (3×10 mL). The combined organic layers were washed with brine (10 mL), dried with MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by distillation.

2-Allylfuran (E50)^[80b]



C₇H₈O M = 108.14 g/mol

General Procedure I was used to synthesize 2-allylfuran (**E50**) from furan (**37**, 3.40 g, 50.0 mmol) and allyl bromide (**40**, 6.05 g, 50.0 mmol). After distillation (112 °C at atmospheric pressure) product **E50** (2.39 g, 22.1 mmol, 44 %) was obtained as colorless liquid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.40 (d, *J* = 6.5 Hz, 2 H), 5.10-5.17 (m, 2 H), 5.94 (ddt, *J* = 16.7, 10.1, 6.6 Hz, 1 H), 6.01-6.04 (m, 1 H), 6.28-6.31 (m, 1 H), 7.31-7.34 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 32.6 (CH₂), 105.4 (CH), 110.2 (CH), 116.8 (CH₂), 134.0 (CH), 141.2 (CH), 153.8 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2932$, 1645, 1598, 1408, 1425, 1181, 1148, 1072, 1011, 994, 919, 885, 802, 728 cm⁻¹.

2-Allylthiophene (E51)^[80a]

C₇H₈S M = 124.20 g/mol

General Procedure I was used to synthesize 2-allylthiophene (**E51**) from thiophene (**38**, 4.63 g, 50.0 mmol) and allyl bromide (**40**, 6.05 g, 50.0 mmol). After distillation (43 °C at 30 mbar) product **E51** (4.41 g, 35.5 mmol, 71 %) was obtained as colorless liquid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.58 (d, *J* = 6.6 Hz, 2 H), 5.10 (dd, *J* = 10.0, 1.4 Hz, 1 H), 5.16 (dd, *J* = 17.0, 1.6 Hz, 1 H), 6.00 (ddt, *J* = 16.8, 10.6, 6.7 Hz, 1 H), 6.81 (dd, *J* = 3.4, 1.1 Hz, 1 H), 6.94 (dd, *J* = 5.1, 3.4 Hz, 1 H), 7.15 (dd, *J* = 5.2, 1.2 Hz, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 34.2 (CH₂), 116.2 (CH₂), 123.6 (CH), 124.6 (CH), 126.8 (CH), 136.5 (CH), 142.8 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3079$, 2979, 2906, 1639, 1428, 1284, 1036, 990, 916, 850, 821, 689 cm⁻¹.

2-(Vinyldimethylsilyl)furan (E52)

C₈H₁₂OSi M = 152.27 g/mol

General procedure I was used to synthesize 2-(vinyldimethylsilyl)furan (**E52**) from furan (**37**, 3.40 g, 50.0 mmol) and chloro(dimethyl)vinylsilane (**41**, 6.03 g, 50.0 mmol). After distillation (73 °C at 50 mbar) product **E52** (6.67 g, 43.8 mmol, 88 %) was obtained as colorless liquid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.35 (s, 6 H), 5.80 (dd, *J* = 20.3, 3.7 Hz, 1 H), 6.06 (dd, *J* = 14.6, 3.6 Hz, 1 H), 6.25 (dd, *J* = 20.3, 14.6 Hz, 1 H), 6.39 (dd, *J* = 3.2, 1.7 Hz, 1 H), 6.66 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 7.67 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -3.3 (CH₃), 109.4 (CH), 120.4 (CH), 133.3 (CH₂), 136.5 (CH), 146.9 (CH), 158.3 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -18.5 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3047$, 2963, 1551, 1455, 1404, 1251, 1108, 1105, 955, 900, 896, 838, 812, 777, 742, 703, 621 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 153 ([M+1]⁺, 3), 152 ([M]⁺, 16), 137 (100), 125 (8), 111 (18). HRMS: calcd. [C₈H₁₂OSi]⁺ 152.0652; found 152.0648.

2-(Vinyldimethylsilyl)thiophene (E53)

C₈H₁₂SSi M = 168.33 g/mol

General procedure I was used to synthesize 2-(vinyldimethylsilyl)thiophene (E53) from thiophene (38, 4.63 g, 50.0 mmol) and chloro(dimethyl)vinylsilane (41, 6.03 g, 50.0 mmol). After distillation (92 °C at 10 mbar) product E53 (6.46 g, 38.4 mmol, 77 %) was obtained as colorless liquid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.43 (s, 6 H), 5.82 (dd, *J* = 20.3, 3.5 Hz, 1 H), 6.09 (dd, *J* = 14.5, 3.6 Hz, 1 H), 6.32 (dd, *J* = 20.3, 14.6 Hz, 1 H), 7.22 (dd, *J* = 4.7, 3.3 Hz, 1 H), 7.31 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H), 7.64 (d, *J* = 4.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = –1.7 (CH₃), 128.1 (CH), 130.9 (CH), 133.0 (CH₂), 134.7 (CH), 137.6 (CH), 137.8 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): $\delta = -14.3$ ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3052$, 2957, 1405, 1250, 1214, 1083, 1006, 990, 955, 853, 837, 809, 774, 703, 639 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 169 ([M+1]⁺, 4), 168 ([M]⁺, 18), 153 (100), 141 (10), 127 (23).

HRMS: calcd. [C₈H₁₂SSi]⁺ 168.0423; found 168.0426.

2-(Vinyldimethylsilyl)benzo[b]thiophene (E54)



 $C_{12}H_{14}SSi$ M = 218.39 g/mol

General procedure I was used to synthesize 2-(vinyldimethylsilyl)benzo[*b*]thiophene (**E54**) from benzo[*b*]thiophene (**39**, 6.71 g, 50.0 mmol) and chloro(dimethyl)vinylsilane (**41**, 6.03 g, 50.0 mmol). Product **E54** (10.81 g, 49.5 mmol, 99 %) was obtained as colorless liquid, without further purification.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.46 (s, 6 H), 5.86 (dd, *J* = 20.3, 3.5 Hz, 1 H), 6.11 (dd, *J* = 14.6, 3.5 Hz, 1 H), 6.33 (dd, *J* = 20.3, 14.6 Hz, 1 H), 7.29-7.37 (m, 2 H), 7.49 (s, 1 H), 7.80-7.84 (m, 1 H), 7.87-7.91 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = -2.0 (CH₃), 122.2 (CH), 123.5 (CH), 124.0 (CH), 124.2 (CH), 131.7 (CH), 133.6 (CH₂), 137.0 (CH), 140.1 (C), 141.0 (C), 143.8 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -13.3 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3054$, 2960, 1595, 1497, 1456, 1407, 1293, 1251, 1185, 1159, 1068, 1019, 1008, 972, 833, 810, 777, 745, 728, 704, 623 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 219 ([M+1]⁺, 8), 218 ([M]⁺, 38), 203 (100), 191 (14), 177 (35).

HRMS: calcd. [C₁₂H₁₄SSi]⁺ 218.0580; found 218.0585.

2-(Allyldimethylsilyl)furan (E55)



C₉H₁₄OSi M = 166.30 g/mol

General procedure I was used to synthesize 2-(allyldimethylsilyl)furan (**E55**) from furan (**37**, 3.40 g, 50.0 mmol) and allyl(chloro)dimethylsilane (**42**, 6.73 g, 50.0 mmol). After distillation (70 °C at 27 mbar) product **E55** (7.14 g, 42.9 mmol, 86 %) was obtained as colorless liquid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.28 (s, 6 H), 1.78 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 4.86-4.93 (m, 2 H), 5.80 (ddt, *J* = 16.9, 10.1, 8.1 Hz, 1 H), 6.40 (dd, *J* = 3.2, 1.7 Hz, 1 H), 6.66 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 7.67 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = -4.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 109.1 (CH), 113.4 (CH₂), 119.9 (CH), 133.8 (CH), 146.5 (CH), 158.4 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -11.4 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3072$, 2958, 2926, 1630, 1551, 1456, 1361, 1251, 1204, 1148, 1107, 1105, 931, 898, 805, 743, 656 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 167 ([M+1]⁺, 1), 166 ([M]⁺, 8), 125 (100).

HRMS: calcd. [C₉H₁₄OSi]⁺ 166.0808; found 166.0803.

2-(Allyldimethylsilyl)thiophene (E56).



 $C_9H_{14}SSi$ M = 182.36 g/mol

General procedure I was used to synthesize 2-(allyldimethylsilyl)thiophene (E56) from thiophene (38, 4.63 g, 50.0 mmol) and allyl(chloro)dimethylsilane (42, 6.73 g, 50.0 130

mmol). After distillation (34 °C at 1.6×10^{-1} mbar) product **E56** (6.48 g, 35.5 mmol, 71 %) was obtained as colorless liquid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.36 (s, 6 H), 1.81 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 4.88-4.95 (m, 2 H), 5.82 (ddt, *J* = 16.3, 9.8, 8.0 Hz, 1 H), 7.21 (dd, *J* = 4.6, 3.4 Hz, 1 H), 7.30 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 7.62 (d, *J* = 4.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = -2.3 (CH₃), 24.5 (CH₂), 113.8 (CH₂), 128.1 (CH), 130.6 (CH), 134.1 (CH), 134.5 (CH), 138.0 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -7.2 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3074$, 2958, 1632, 1408, 1252, 1216, 1159, 1085, 1038, 993, 933, 897, 856, 821, 759, 706, 659 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 233 ([M+1]⁺, 1), 232 ([M]⁺, 9), 141 (100).

HRMS: calcd. [C₉H₁₄SSi]⁺ 182.0580; found 182.0584.

2-(Allyldimethylsilyl)benzo[b]thiophene (E57).



 $C_{13}H_{16}SSi$ M = 232.42 g/mol

General procedure I was used to synthesize 2-(allyldimethylsilyl)benzo[*b*]thiophene (**E57**) from benzo[*b*]thiophene (**39**, 6.71 g, 50.0 mmol) and allyl(chloro)dimethylsilane (**42**, 6.73 g, 50.0 mmol). After flash chromatography (SiO₂, PE) product **E57** (8.09 g, 34.8 mmol, 70 %) was obtained as colorless liquid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.43 (s, 6 H), 1.89 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 4.93-5.01 (m, 2 H), 5.82-5.92 (m, 1 H), 7.32-7.40 (m, 2 H), 7.52 (s, 1 H), 7.85 (d, *J* = 7.1 Hz, 1 H), 7.92 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = -2.5 (CH₃), 24.1 (CH₂), 114.1 (CH₂), 122.2 (CH), 123.5 (CH), 124.0 (CH), 124.2 (CH), 131.4 (CH), 133.8 (CH), 140.2 (C), 141.0 (C), 143.6 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -6.2 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3074$, 2956, 2920, 1629, 1494, 1454, 1418, 1291, 1249, 1156, 1066, 1018, 971, 931, 895, 849, 820, 802, 743, 725, 653 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 233 ([M+1]⁺, 2), 232 ([M]⁺, 11), 191 (100).

HRMS: calcd. [C₁₃H₁₆SSi]⁺ 232.0736; found 232.0743.

3-Bromo-benzo[b]thiophene (44)^[82]



Benzo[*b*]thiophene (**39**, 10.0 g, 74.5 mmol) was dissolved in CHCl₃ (75 mL) and glacial acetic acid (75 mL). NBS (16.6 g, 93.1 mmol) was added over a period of 4 h at 0 °C. Afterwards the resulting mixture was stirred for 24 h at 30 °C. The conversion of the educt was monitored by GC-FID. CHCl₃ (75 mL) was added, and the resulting mixture was washed with a saturated Na₂S₂O₃ solution (200 mL), a saturated Na₂CO₃ solution (200 mL), water (150 mL) and brine (50 mL). The resulting organic layer was dried with MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The resulting red liquid was purified by flash chromatography (SiO₂, PE) to obtain product **44** (15.3 g, 71.6 mmol, 96 %) as a yellow oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.40-7.45 (m, 1 H), 7.45 (s, 1 H), 7.47-7.51 (m, 1 H), 7.85-7.88 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 107.6 (C), 122.7 (CH), 123.0 (CH), 123.4 (CH), 124.9 (CH), 125.2 (CH), 137.4 (C), 138.5 (C) ppm.

General Procedure J for the silvlation and allylation of 3-bromothiophene (**43**): *iso*-Propylamine (**7**, 2.96 g, 50.0 mmol) was dissolved in THF (50 mL) at 0 °C, *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 20.0 mL, 50.0 mmol) was added and the resulting mixture was stirred for 1 h. 3-Bromothiophene (**43**, 8.15 g, 50.0 mmol) was added at 0 °C and the mixture was stirred for 1 h. The chlorosilane (65.0 mmol) or allyl bromide (**40**, 7.86 g, 65.0 mmol) was added at 0 °C. Afterwards the mixture was warmed to 25 °C and stirred for 2 h. Water (30 mL) was added and most of the organic solvent was removed under reduced pressure. The residue was extracted with MTBE (3×10 mL). The combined organic layers were washed with brine (10 mL), dried with MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by distillation.

3-Bromo-2-allylthiophene (E59)^[107]



M = 203.10 g/mol

General procedure **J** was used to synthesize 3-bromo-2-allylthiophene (**E59**) from 3bromothiophene (**43**, 8.15 g, 50.0 mmol) and allyl bromide (**40**, 7.86 g, 65.0 mmol). After distillation (108 °C at 10 mbar) product **E59** (5.94 g, 29.3 mmol, 59 %) was obtained as colorless liquid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.55 (dt, *J* = 6.5, 1.5 Hz, 2 H), 5.15 (dq, *J* = 10.1, 1.4 Hz, 1 H), 5.17 (dq, *J* = 16.9, 1.5 Hz, 1 H), 5.96 (ddt, *J* = 16.7, 10.0, 6.5 Hz, 1 H), 6.95 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 7.15 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 33.4 (CH₂), 108.9 (C), 116.9 (CH₂), 123.6 (CH), 130.0 (CH), 134.7 (CH), 137.1 (C) ppm.

3-Bromo-2-(vinyldimethylsilyl)thiophene (E58)



C₈H₁₁BrSSi M = 247.23 g/mol

General procedure **J** was used to synthesize alkene **E58** from 3-bromothiophene (**43**, 8.15 g, 50.0 mmol) and chloro(dimethyl)vinylsilane (**41**, 7.84 g, 65.0 mmol). After distillation (50 °C at 3.4×10^{-2} mbar) product **E58** (8.53 g, 34.5 mmol, 69 %) was obtained as colorless liquid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.48 (s, 6 H), 5.83 (dd, *J* = 20.2, 3.6 Hz, 1 H), 6.10 (dd, *J* = 14.6, 3.6 Hz, 1 H), 6.37 (dd, *J* = 20.1, 14.6 Hz, 1 H), 7.11 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 7.47 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -2.5 (CH₃), 117.7 (C), 131.1 (CH), 132.6 (CH), 132.8 (C), 133.7 (CH₂), 136.2 (CH) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -13.4 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3051$, 2958, 1479, 1396, 1331, 1250, 1135, 1084, 993, 855, 860, 834, 812, 776, 712, 656 cm⁻¹.

3-Bromo-2-(allyldimethylsilyl)thiophene (E60)



C₉H₁₃BrSSi M = 261.25 g/mol

General procedure **J** was used to synthesize alkene **E60** from 3-bromothiophene (**43**, 8.15 g, 50.0 mmol) and allyl(chloro)dimethylsilane (**42**, 8.75 g, 65.0 mmol). After distillation (96 °C at 3.4×10^{-2} mbar) product **E60** (8.41 g, 32.2 mmol, 64 %) was obtained as colorless liquid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.41 (s, 6 H), 1.94 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 4.86-4.95 (m, 2 H), 5.73-5.83 (m, 1 H), 7.10 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 7.44 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -2.9 (CH₃), 23.0 (CH₂), 114.1 (CH₂), 117.5 (C), 131.0 (CH), 132.5 (CH), 132.7 (C), 133.7 (CH) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -5.8 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3052, 2957, 1481, 1450, 1404, 1291, 1243, 1005, 990, 955, 880, 838, 809, 779, 750, 726, 701, 624 cm⁻¹.$

3-Bromo-2-(vinyldimethylsilyl)benzo[b]thiophene (E61)



C₁₂H₁₃BrSSi M = 297.29 g/mol

iso-Propylamine (**7**, 2.96 g, 50.0 mmol) was dissolved in THF (50 mL) at 0 °C, *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 20.0 mL, 50.0 mmol) was added and the resulting mixture was stirred for 1 h. 3-Bromobenzo[*b*]thiophene (**44**, 10.65 g, 50.0 mmol) was added at 0 °C and the mixture was stirred for 1 h. Chloro(dimethyl)vinylsilane (**41**, 6.03 g, 50.0 mmol) was added at 0 °C. Afterwards the mixture was warmed to 25 °C and stirred for 2 h. Water (30 mL) was added and most of the organic solvent was removed under reduced

pressure. The residue was extracted with MTBE (3×10 mL). The combined organic layers were washed with brine (10 mL), dried with MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE) to give product **E61** (12.57 g, 42.3 mmol, 85 %) as a colorless liquid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.56 (s, 6 H), 5.89 (dd, *J* = 20.3, 3.4 Hz, 1 H), 6.15 (dd, *J* = 14.6, 3.4 Hz, 1 H), 6.43 (dd, *J* = 20.3, 14.6 Hz, 1 H), 7.38 (ddd, *J* = 8.2, 7.0, 1.2 Hz, 1 H), 7.44 (ddd, *J* = 8.1, 7.1, 1.1 Hz, 1 H), 7.82-7.86 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -2.6$ (CH₃), 115.2 (C), 122.2 (CH), 123.0 (CH), 124.8 (CH), 125.2 (CH), 134.1 (CH₂), 134.4 (C), 135.8 (CH), 139.8 (C), 141.6 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -12.4 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3078$, 2958, 1629, 1479, 1395, 1331, 1250, 1159, 1136, 1084, 991, 897, 861, 821, 757, 712, 663, 644 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 312 ([M+2]⁺, 3), 311 ([M+1]⁺, 1), 310 ([M]⁺, 3), 221 (100), 220 (98), 181 (76), 97 (36).

HRMS: calcd. [C₁₂H₁₃⁷⁹BrSSi]⁺ 295.9685; found 295.9689.

3-Bromo-2-(allyldimethylsilyl)benzo[b]thiophene (E62)



 $C_{13}H_{15}BrSSi$ M = 311.31 g/mol

iso-Propylamine (**7**, 2.96 g, 50.0 mmol) was dissolved in THF (50 mL) at 0 °C, *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 20.0 mL, 50.0 mmol) was added and the resulting mixture was stirred for 1 h. 3-Bromobenzo[*b*]thiophene (**44**, 10.65 g, 50.0 mmol) was added at 0 °C and the mixture was stirred for 1 h. Allyl(chloro)dimethylsilane (**42**, 6.73 g, 50.0 mmol) was added at 0 °C. Afterwards the mixture was warmed to 25 °C and stirred for 2 h. Water (30 mL) was added and most of the organic solvent was removed under reduced pressure. The residue was extracted with MTBE (3×10 mL). The combined organic layers were washed with brine (10 mL), dried with MgSO₄, filtered and concentrated

under vacuum. The crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, PE) to give product **E62** (13.52 g, 43.4 mmol, 87 %) as a colorless liquid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.51 (s, 3 H), 0.51 (s, 3 H), 2.04 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 4.89-4.94 (m, 1 H), 4.95-5.00 (m, 1 H), 5.78-5.89 (m, 1 H), 7.38-7.42 (m, 1 H), 7.44-7.48 (m, 1 H), 7.83-7.89 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = -2.9 (CH₃), 22.9 (CH₂), 114.4 (CH₂), 115.0 (C), 122.1 (CH), 123.0 (CH), 124.8 (CH), 125.2 (CH), 133.5 (CH), 134.5 (C), 139.7 (C), 141.5 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -4.7 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3075$, 2958, 2898, 1629, 1479, 1450, 1291, 1243, 1158, 1021, 990, 897, 881, 821, 803, 749, 726, 710, 655 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 312 ([M+2]⁺, 8), 311 ([M+1]⁺, 2), 310 ([M]⁺, 7), 271 (98), 269 (99), 231 (100), 189 (58), 147 (57), 115 (30).

HRMS: calcd. [C₁₃H₁₅⁷⁹BrSSi]⁺ 309.9842; found 309.9835.

5.6 Hydroamination and Hydroaminoalkylation Products



N-(2-Methyloctyl)aniline (P5a)^[25a] and N-Nonylaniline (P5b)

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 (**X-XIV**, 0.2 mmol, 10 Mol%), toluene (0.5 mL), 1-octene (**E5**, 337 mg, 3.0 mmol), *N*-methylaniline (**E2**, 214 mg, 2.0 mmol), and toluene (0.5 mL). The tube was sealed, and the resulting mixture was heated to 160 °C or 180 °C for 96 h. Afterwards the mixture was cooled to room temperature and hydrolyzed with wet CH₂Cl₂ (50 mL). After concentration under vacuum, the residue was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 30:1) to give a mixture of products **P5a** and **P5b**. **P5b** was only identified by GC-FID.

Entry	Catalyst (mg)	T[°C]	Yield	Ratio
			P5a+P5b [%] (mg)	P5a/P5b ^[a]
1	X (55)	160	41 (181)	94:6
2	XI (58)	160	77 (340)	90:10
3	XII (63)	160	32 (140)	93:7
4	XIII (62)	160	31 (136)	97:3
5	XIII (62)	180	41 (181)	97:3
6	XIV (68)	160	10 (44)	97:3
7	XIV (68)	180	35 (153)	96:4

N-(2-Methyloctyl)aniline (P5a)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.81 (t, *J* = 6.2 Hz, 3 H), 0.87 (d, *J* = 6.2 Hz, 3 H), 1.02-1.42 (m, 10 H), 1.56-1.70 (m, 1 H), 2.77 (dd, *J* = 12.2, 7.2 Hz, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 12.2, 5.9 Hz, 1 H), 3.50 (br. s, NH), 6.49 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 6.58 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.06 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H) ppm.
¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 14.2 (CH₃), 18.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 26.9 (CH₂), 29.6 (CH₂), 31.9 (CH₂), 32.9 (CH), 34.8 (CH₂), 50.4 (CH₂), 112.6 (CH), 117.0 (CH), 129.2 (CH), 148.6 (C) ppm.

4-Chloro-*N*-(2-methyloctyl)aniline (P5a2)^[25m] and 4-Chloro-*N*-nonylaniline (P5b2)



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 **XI** (58 mg, 0.2 mmol, 10 Mol%), toluene (0.5 mL), 1-octene (**E5**, 337 mg, 3.0 mmol), 4-chloro-*N*-methylaniline (**E43**, 283 mg, 2.0 mmol), and toluene (0.5 mL). The tube was sealed, and the resulting mixture was heated to 160 °C for 96 h. Afterwards the mixture was cooled to room temperature and hydrolyzed with wet CH₂Cl₂ (50 mL). After concentration under vacuum, the residue was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 30:1) to give a mixture of products **P5a2** and **P5b2** (122 mg, 0.48 mmol, 24 %, **a/b** 88:12) as a yellow oil. **P5b2** was only identified by GC-FID.

4-Chloro-N-(2-methyloctyl)aniline (P5a2)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.82 (t, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.88 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.08-1.37 (m, 10 H), 1.60-1.69 (m, 1 H), 2.78 (dd, *J* = 12.2, 7.2 Hz, 1 H), 2.95 (dd, *J* = 12.2, 5.9 Hz, 1 H), 3.63 (br. s, NH), 6.44 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.03 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H) ppm.

4-Methoxy-N-(2-methyloctyl)aniline (P5a3) and 4-Methoxy-N-nonylaniline (P5b3)



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 **XI** (58 mg, 0.2 mmol, 10 Mol%), toluene (0.5 mL), 1-octene (**E5**, 337 mg, 3.0 mmol), 4-methoxy-*N*-methylaniline (**E67**, 274 mg, 2.0 mmol), and toluene (0.5 mL). The tube was sealed, and the resulting mixture was heated to 160 °C for 96 h. Afterwards the mixture was cooled to room temperature and hydrolyzed with wet CH₂Cl₂ (50 mL). After concentration under vacuum, the residue was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 30:1) to give a mixture of products **P5a3** and **P5b3** (136 mg, 0.54 mmol, 27 %, **a/b** 92:8) as a yellow oil. **P5b3** was only identified by GC-FID.

4-Methoxy-N-(2-methyloctyl)aniline (P5a3)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, *J* = 6.3 Hz, 3 H), 0.96 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.08-1.50 (m, 10 H), 1.65-1.78 (m, 1 H), 2.83 (dd, *J* = 12.0, 7.3 Hz, 1 H), 3.01 (dd, *J* = 12.0, 5.8 Hz, 1 H), 3.42 (br. s, NH), 3.75 (s, 3 H), 6.57 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.78 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H) ppm.

N-(2-Methyloctyl)cyclohexanamine (P5a4) and N-Nonylcyclohexanamine (P5b4)



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 **XI** (58 mg, 0.2 mmol, 10 Mol%), toluene (0.5 mL), 1-octene (**E5**, 337 mg, 3.0 mmol), *N*-methylcyclohexylamine (**E69**, 226 mg, 2.0 mmol), and toluene (0.5 mL). The tube was sealed, and the resulting mixture was heated to 160 °C for 96 h. Afterwards the mixture was cooled to room temperature and hydrolyzed with wet CH₂Cl₂ (50 mL). After concentration under vacuum, the residue was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 30:1) to give a mixture of products **P5a4** and **P5b4** (71 mg, 0.32 mmol, 16 %, **a/b** 66:34) as a yellow oil. **P5b4** was only identified by GC-FID.

2,6,6-Trimethyl-1-tosylazepane (P7)^[58] and *N*-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)-4toluene-sulfonamide (P8)^[25a]



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 (**X-XIV**, **XVI**, 0.1 mmol, 5 Mol%), toluene (0.5 mL), aminoalkene **E8** (283 mg, 2.0 mmol), and toluene (0.5 mL). The tube was sealed, and the resulting mixture was heated to 140 °C for 72 h. Afterwards the mixture was cooled to room temperature and CH₂Cl₂ (50 mL), TsCl (570 mg, 3.0 mmol), and NaOH (2 N, 5 mL) were added. The resulting layers were intensely stirred at 25 °C for 16 h. The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (5×10 mL). The combined organic layers were dried with MgSO₄ and filtered. After concentration under vacuum, the residue was purified by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 10:1) to give product **P8** as a colorless solid or product **P7** as a light-yellow solid.

Entry	Catalyst (mg)	Ratio	Yield [%] (mg)	Ratio
		P7:P8		cis:trans ^[a]
1	X (28)	0:100	56 (P8 , 333)	21:79
2	XI (29)	0:100	9 (P8 , 54)	20:80
3	XII (32)	0:100	48 (P8 , 282)	20:80
4	XIII (31)	0:100	43 (P8 , 255)	20:80
5	XIV (34)	0:100	<5 (P8) ^[b]	-
6	XVI (38)	100:0	20 (P7 , 119)	-

2,6,6-Trimethyl-1-tosylazepane (P7)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.70 (d, *J* = 6.5 Hz, 3 H), 0.88 (s, 3 H), 1.08 (s, 3 H), 1.18-1.27 (m, 2 H), 1.42-1.59 (m, 3 H), 1.92-2.02 (m, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 2.80 (d, *J* = 14.9 Hz, 1 H), 3.38 (d, *J* = 14.8 Hz, 1 H), 4.01 (sext, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 7.26 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 7.69 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 17.3 (CH₃), 19.8 (CH₂), 21.4 (CH₃), 27.0 (CH₃), 28.6 (CH₃), 34.8 (C), 38.1 (CH₂), 44.0 (CH₂), 52.0 (CH₂), 52.3 (CH), 127.1 (CH), 129.4 (CH), 139.1 (C), 142.7 (C) ppm.

N-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)-4-toluene-sulfonamide (P8)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, mixture of two isomers): major isomer (*trans*): δ = 0.71 (s, 3 H), 0.73 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 0.77 (s, 3 H), 0.92-1.04 (m, 2 H), 1.06-1.27 (m, 2 H), 1.32-1.49 (m, 3 H), 2.40 (s, 3 H), 2.79 (t, *J* = 10.0 Hz, 1 H), 4.09 (m, 1 H), 7.26 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.73 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H) ppm; important signals of minor isomer (*cis*): δ = 0.61 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H), 3.09 (dd, *J* = 9.8, 3.3 Hz, 1 H), 4.66 (d, *J* = 9.7 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃, mixture of two isomers): major isomer (*trans*): δ = 19.3 (CH₃), 20.1 (CH₃), 21.3 (CH₂), 21.4 (CH₃), 30.4 (CH₃), 34.5 (CH), 35.3 (CH₂), 35.8 (C), 40.5 (CH₂), 67.5 (CH), 127.0 (CH), 129.3 (CH), 139.5 (C), 142.6 (C) ppm.

2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidine (P9)^[45b]



C₁₇H₁₉N M = 237.35 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 (**X-XIV**, **XVI**, 0.1 mmol, 5 Mol%), toluene (0.5 mL), aminoalkene **E9** (475 mg, 2.0 mmol), and toluene (0.5 mL). The tube was sealed, and the resulting mixture was heated to 105 °C for 8 h. Afterwards the mixture was cooled to room temperature and hydrolyzed with wet CH₂Cl₂ (20 mL). After concentration under vacuum, the residue was purified by flash chromatography (SiO₂, MTBE/NH₃ (7 N in MeOH), 19:1) to give product **P9**.

Entry	Catalyst (mg)	Yield [%] (mg)
1	X (28)	72 (344)
2	XI (29)	68 (322)
3	XII (32)	71 (336)
4	XIII (31)	81 (387)
5	XIV (34)	88 (418)
6	XVI (38)	80 (381)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.17$ (d, J = 6.4 Hz, 3 H), 2.01 (dd, J = 12.7, 9.1 Hz, 1 H), 2.24 (br. s, NH), 2.71 (dd, J = 12.7, 6.6 Hz, 1 H), 3.38-3.30 (m, 1 H), 3.44 (d, J = 11.4 Hz, 1 H), 3.64 (d, J = 11.4 Hz, 1 H), 7.11-7.16 (m, 2 H), 7.17-7.30 (m, 8 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = 21.9$ (CH₃), 46.9 (CH₃), 53.0 (CH), 57.0 (C), 57.4 (CH₂), 126.0 (CH), 126.0 (CH), 126.9 (CH), 126.9 (CH), 128.3 (CH), 128.3 (CH), 146.8 (C), 147.5 (C) ppm.

4-Methyl-*N*-(1-methyl-2-phenylethyl)aniline phenylpropyl)-aniline (P10b)^[45b]



P10a C₁₆H₁₉N M = 225.34 g/mol



and

4-Methyl-N-(1-

(P10a)

P10b C₁₆H₁₉N M = 225.34 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 (**X-XIV**, 0.1 mmol, 5 Mol%), toluene (0.5 mL), 1-phenylprop-1-yne (**E10**, 232 mg, 2.0 mmol), *p*toluidine (**E11**, 236 mg, 2.2 mmol), and toluene (0.5 mL). The tube was sealed, and the resulting mixture was heated to 60 °C for 24 h. Afterwards the mixture was cooled to room temperature and a mixture of NaBH₃CN (251 mg, 4.0 mmol) and anhydrous ZnCl₂ (273 mg, 2.0 mmol) in dry MeOH (10 mL) was added. After the mixture had been stirred at 25 °C for 20 h, CH₂Cl₂ (40 mL) and saturated aqueous Na₂CO₃ solution (50 mL) were added. After extraction, the organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (5×20 mL). The combined organic layers were dried with MgSO₄ and filtered. After concentration under vacuum, the residue was purified

Entry	Catalyst (mg)	Yield	Ratio
		P10a+P10b [%] (mg)	P10a:P10b ^[a]
1	X (28)	13 (56)	97:3
2	XI (29)	<5 ^[b]	-
3	XII (32)	8 (35)	98:2
4	XIII (31)	75 (316)	98:2
5	XIV (34)	78 (331)	98:2

by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 20:1) to give a mixture of products **P10a** and **P10b**. **P10b** was only identified by GC-FID.

4-Methyl-*N*-(1-methyl-2-phenylethyl)aniline (P10a)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H), 2.31 (s, 3 H), 2.74 (dd, *J* = 13.4, 7.4 Hz, 1 H), 3.00 (dd, *J* = 13.4, 4.8 Hz, 1 H), 3.41 (br. s, NH), 3.73-3.84 (m, 1 H), 6.62 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.06 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.22-7.30 (m, 3 H), 7.32.7.38 (m, 3 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 20.2 (CH₃), 20.4 (CH₃), 42.3 (CH₂), 49.7 (CH), 113.6 (CH), 126.2 (CH), 126.4 (C), 128.3 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 138.6 (C), 144.9 (C) ppm.

General Procedure K for the hydroaminoalkylation with Ti(NMe₂)₄ and 2-MeAP-H (1:1) as catalyst. An oven-dried Schlenk tube equipped with a Teflon[®] stopcock and magnetic stirring bar was transferred into a nitrogen-filled glovebox and charged with Ti(NMe₂)₄ (45 mg, 0.2 mmol, 10 Mol%), 2-MeAP-H (22 mg, 0.2 mmol, 10 Mol%), toluene (0.5 mL), alkene (3.00 mmol), amine (2.00 mmol) and toluene (0.5 mL). The tube was sealed, and the resulting mixture was heated to 140 °C for 96 h. Afterwards the mixture was cooled to room temperature and hydrolyzed with wet CH₂Cl₂ (50 mL). The ratio between linear and branched product was analyzed by GC-FID. After concentration under vacuum, the residue was purified by flash chromatography (SiO₂).

N-(3-Phenyl-1-(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P11b)



C₁₉H₁₉NS M = 293.43 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P11b** from styrene (**E1**, 370 mg, 3.00 mmol) and **E17** (379 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P11b** (454 mg, 1.55 mmol, 77 %) was obtained as a light-yellow oil.

Entry	Catalyst (mg)	Yield [%] (mg)
1	I (131)	43 (P11b , 252)

R_f = 0.17 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): *δ* = 2.21-2.35 (m, 2 H), 2.79 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 4.19 (br. s, NH), 4.70 (t, *J* = 6.7 Hz, 1 H), 6.62 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 6.71-6.77 (m, 1 H), 6.96-7.00 (m, 1 H), 7.00-7.03 (m, 1 H), 7.14-7.20 (m, 2 H), 7.20-7.28 (m, 4 H), 7.31-7.36 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 32.4 (CH₂), 40.0 (CH₂), 53.6 (CH), 113.6 (CH), 118.0 (CH), 123.8 (CH), 123.9 (CH), 126.0 (CH), 126.7 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 141.2 (C), 146.7 (C), 148.5 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3414$, 3400, 3053, 3025, 2933, 1602, 1503, 1455, 1429, 1314, 1257, 1182, 1032, 832, 749, 692 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 294 ([M+1]⁺, 6), 293 ([M]⁺, 37), 188 (100), 91 (69).

HRMS: calcd. [C₁₉H₁₉NS]⁺ 293.1233; found 293.1224.

N-(3-Phenyl-1-(thiophen-3-yl)propyl)aniline (P12b)



C₁₉H₁₉NS M = 293.43 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P12b** from styrene (**E1**, 370 mg, 3.00 mmol) and **E18** (379 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P12b** (451 mg, 1.54 mmol, 77 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.18$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.14-2.30 (m, 2 H), 2.74 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 4.35 (br. s, NH), 4.52 (t, *J* = 6.7 Hz, 1 H), 6.58 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 6.72 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.07 (dd, *J* = 5.0, 1.3 Hz, 1 H), 7.12-7.17 (m, 3 H), 7.17-7.25 (m, 3 H), 7.28-7.33 (m, 3 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): 32.4 (CH₂), 38.7 (CH₂), 53.9 (CH), 113.7 (CH), 117.8 (CH), 121.0 (CH), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 141.4 (C), 144.7 (C), 146.8 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3410$, 3084, 3052, 3024, 2921, 2856, 1600, 1502, 1453, 1428, 1314, 1256, 1180, 1154, 1076, 782, 746, 690, 656 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 294 ([M+1]⁺, 6), 293 ([M]⁺, 39), 188 (100), 91 (65).

HRMS: calcd. [C₁₉H₁₉NS]⁺ 293.1233; found 293.1228.

N-(1,3-Diphenylpropyl)aniline (P13b)^[25e]



M = 287.41 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P13b** from styrene (**E1**, 370 mg, 3.00 mmol) and **E41** (367 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P13b** (535 mg, 1.86 mmol, 93 %) was obtained as a light-yellow oil.

Entry	Catalyst (mg)	Yield [%] (mg)
1	I (131)	78 (P13b , 448)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.05-2.19 (m, 2 H), 2.64-2.78 (m, 2 H), 4.03 (br. s, NH), 4.34 (t, *J* = 6.7 Hz, 1 H), 6.47 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 6.63 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.02-7.10 (m, 2 H), 7.13-7.24 (m, 4 H), 7.25-7.39 (m, 6 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 32.6 (CH₂), 40.3 (CH₂), 57.7 (CH), 113.2 (CH), 117.2 (CH), 126.0 (CH), 126.4 (CH), 127.0 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 141.4 (C), 143.8 (C), 147.2 (C) ppm.

N-(1,3-Diphenylpropyl)-2-methylaniline (P14b)



C₂₂H₂₃N M = 301.43 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P14b** from styrene (**E1**, 370 mg, 3.00 mmol) and **E23** (394 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P14b** (482 mg, 1.60 mmol, 80 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.24$ (SiO₂, PE/EtOAc 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.18 (s, 3 H), 2.18-2.26 (m, 2 H), 2.68-2.82 (m, 2 H), 3.93 (br. s, NH), 4.43 (t, *J* = 6.7 Hz, 1 H), 6.36 (d, *J* = 7.0 Hz, 1 H), 6.61 (t, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 6.95 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.05 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.18-7.27 (m, 4 H), 7.28-7.38 (m, 6 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 17.5 (CH₃), 32.6 (CH₂), 40.3 (CH₂), 57.6 (CH), 110.8 (CH), 116.8 (CH), 121.6 (C), 126.0 (CH), 126.4 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.9 (CH), 141.4 (C), 143.8 (C), 145.1 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3030$, 2922, 2891, 2858, 1607, 1588, 1511, 1478, 1453, 1317, 1263, 1129, 1053, 1030, 745, 717, 699 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 302 ([M+1]⁺, 12), 301 ([M]⁺, 50), 196 (100), 91 (63). HRMS: calcd. [C₂₂H₂₃N]⁺ 301.1825; found 301.1824.

N-(1,3-Diphenylpropyl)-3-methylaniline (P15b)



C₂₂H₂₃N M = 301.43 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P15b** from styrene (**E1**, 370 mg, 3.00 mmol) and **E24** (394 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P15b** (461 mg, 1.53 mmol, 76 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.18$ (SiO₂, PE/EtOAc 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.09-2.22 (m, 2 H), 2.22 (s, 3 H), 2.66-2.78 (m, 2 H), 4.08 (br. s, NH), 4.36 (t, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 6.32 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 6.36 (s, 1 H), 6.49 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.98 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.17-7.27 (m, 4 H), 7.28-7.38 (m, 6 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 21.6 (CH₃), 32.6 (CH₂), 40.0 (CH₂), 57.7 (CH), 110.4 (CH), 114.2 (CH), 118.3 (CH), 126.0 (CH), 126.5 (CH), 127.0 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 138.8 (C), 141.5 (C), 143.7 (C), 147.2 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3098$, 3021, 2920, 2859, 1604, 1589, 1509, 1489, 1453, 1324, 1304, 1177, 1070, 1029, 993, 844, 766, 696 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 302 ([M+1]⁺, 11), 301 ([M]⁺, 48), 196 (100), 91 (61).

HRMS: calcd. $[C_{22}H_{23}N]^+$ 301.1825; found 301.1826.

N-(1,3-Diphenylpropyl)-4-methylaniline (P16b)



 $C_{22}H_{23}N$ M = 301.43 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P16b** from styrene (**E1**, 370 mg, 3.00 mmol) and **E25** (394 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P16b** (501 mg, 1.66 mmol, 83 %) was obtained as a colorless solid. Mp.: 67-68 °C

R_f = 0.16 (SiO₂, PE/EtOAc 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): *δ* = 2.08-2.20 (m, 2 H), 2.18 (s, 3 H), 2.64-2.75 (m, 2 H), 4.01 (br. s, NH), 4.29-4.34 (m, 1 H), 6.43 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 6.89 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.14-7.25 (m, 4 H), 7.25-7.36 (m, 6 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 20.3 (CH₃), 32.6 (CH₂), 40.1 (CH₂), 58.1 (CH), 113.6 (CH), 126.0 (CH), 126.5 (CH), 127.0 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.6 (CH), 141.5 (C), 143.8 (C), 144.8 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3392$, 3053, 3023, 2925, 2846, 1619, 1519, 1494, 1451, 1371, 1352, 1314, 1300, 1264, 1241, 1181, 1119, 1099, 1074, 1028, 901, 802, 770, 749, 712, 699 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 302 ([M+1]⁺, 12), 301 ([M]⁺, 49), 196 (100), 91 (61). HRMS: calcd. [C₂₂H₂₃N]⁺ 301.1825; found 301.1821.

N-(1,3-Diphenylpropyl)-4-fluoroaniline (P17b)



M = 305.40 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P17b** from styrene (**E1**, 370 mg, 3.00 mmol) and **E26** (402 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P17b** (481 mg, 1.57 mmol, 79 %) was obtained as an orange oil. $R_f = 0.13$ (SiO₂, PE/EtOAc 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.07-2.22 (m, 2 H), 2.65-2.76 (m, 2 H), 4.09 (br. s, NH), 4.27 (t, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 6.39-6.45 (m, 2 H), 6.75-6.81 (m, 2 H), 7.17 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 7.19-7.36 (m, 8 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 32.6 (CH₂), 40.0 (CH₂), 58.6 (CH), 114.4 (CH), 115.5 (d, *J* = 22 Hz, CH), 126.0 (CH), 126.5 (CH), 127.2 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 141.3 (C), 143.3 (C), 155.8 (d, *J* = 233 Hz, CF) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): δ = -128.0 ppm

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3036$, 2935, 2858, 1602, 1507, 1453, 1314, 1218, 1156, 1114, 1029, 817, 747, 698 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 306 ([M+1]⁺, 10), 305 ([M]⁺, 44), 200 (100), 91 (58). HRMS: calcd. [C₂₁H₂₀NF]⁺ 305.1574; found 305.1571.

4-Chloro-N-(1,3-diphenylpropyl)aniline (P18b)



M = 321.85 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P18b** from styrene (**E1**, 370 mg, 3.00 mmol) and **E27** (435 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P18b** (522 mg, 1.62 mmol, 81 %) was obtained as an orange oil. $R_f = 0.13$ (SiO₂, PE/EtOAc 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.08-2.21 (m, 2 H), 2.65-2.77 (m, 2 H), 4.17 (br. s, NH), 4.29 (t, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 6.37-6.42 (m, 2 H), 6.99-7.04 (m, 2 H), 7.17 (d, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.19-7.36 (m, 8 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 32.6 (CH₂), 40.0 (CH₂), 57.9 (CH), 114.5 (CH), 122.0 (C), 126.1 (CH), 126.4 (CH), 127.2 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 141.2 (C), 143.1 (C), 145.6 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3136$, 3103, 3085, 3062, 3025, 2930, 2860, 1598, 1494, 1453, 1399, 1315, 1293, 1255, 1177, 1122, 1089, 1028, 813, 747, 697 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 323 ([M+2]⁺, 13), 322 ([M+1]⁺, 9), 321 ([M]⁺, 42), 218 (69), 216 (100), 91 (62).

HRMS: calcd. [C₂₁H₂₀N³⁵Cl]⁺ 321.1279; found 321.1278.

N-(1,3-Diphenylpropyl)-4-methoxyaniline (P19b)



M = 317.43 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P19b** from styrene (**E1**, 370 mg, 3.00 mmol) and **E29** (427 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 20:1), **P19b** (543 mg, 1.71 mmol, 86 %) was obtained as an orange oil. $R_f = 0.05$ (SiO₂, PE/EtOAc 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.09-2.24 (m, 2 H), 2.68-2.80 (m, 2 H), 3.72 (s, 3 H), 4.27-4.37 (m, 1 H), 6.45-6.54 (m, 2 H), 6.72 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.20 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.22-7.29 (m, 2 H), 7.29-7.39 (m, 6 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 32.9 (CH₂), 40.4 (CH₂), 55.9 (CH₃), 58.9 (CH), 115.0 (CH), 126.2 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 141.8 (C), 144.1 (C), 152.3 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3063$, 3025, 2966, 2930, 2910, 2873, 2858, 2832, 1509, 1453, 1295, 1233, 1178, 1119, 1036, 817, 746, 698 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 318 ([M+1]⁺, 18), 317 ([M]⁺, 66), 212 (100), 91 (55). HRMS: calcd. [C₂₂H₂₃ON]⁺ 317.1774; found 317.1775.

2-Methyl-N-(3-phenyl-1-(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P20b)



M = 307.46 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P20b** from styrene (**E1**, 370 mg, 3.00 mmol) and **E30** (407 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P20b** (107 mg, 0.35 mmol, 17 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.25$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.18 (s, 3 H), 2.27-2.41 (m, 2 H), 2.82 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 3.92 (br. s, NH), 4.78 (t, *J* = 6.7 Hz, 1 H), 6.58 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.69 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.00 (dd, *J* = 5.0, 3.5 Hz, 1 H), 7.03 (dd, *J* = 3.5, 1.2 Hz, 1 H), 7.07 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.10 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.22 (dd, *J* = 5.0, 1.2 Hz, 1 H), 7.23-7.29 (m, 3 H), 7.35 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 17.5 (CH₃), 32.4 (CH₂), 40.3 (CH₂), 53.4 (CH), 110.8 (CH), 117.3 (CH), 121,9 (C), 123.7 (CH), 123.8 (CH), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 130.2 (CH), 141.2 (C), 144.8 (C), 148.8 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3058$, 2912, 2858, 1605, 1587, 1508, 1477, 1447, 1313, 1258, 1123, 1051, 850, 828, 745, 696 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 308 ([M+1]⁺, 12), 307 ([M]⁺, 62), 202 (100), 91 (96). HRMS: calcd. [C₂₀H₂₁NS]⁺ 307.1389; found 307.1384.

3-Methyl-*N*-(3-phenyl-1-(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P21b)



C₂₀H₂₁NS M = 307.46 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P21b** from styrene (**E1**, 370 mg, 3.00 mmol) and **E31** (407 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P21b** (384 mg, 1.25 mmol, 62 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.19$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.14-2.30 (m, 2 H), 2.21 (s, 3 H), 2.73 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 3.90 (br. s, NH), 4.63 (t, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 6.34-6.38 (m, 2 H), 6.50 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.92 (dd, *J* = 4.9, 3.5 Hz, 1 H), 6.94-6.96 (m, 1 H), 6.97-7.02 (m, 1 H), 7.13-7.21 (m, 4 H), 7.25-7.30 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 21.6 (CH₃), 32.4 (CH₂), 40.1 (CH₂), 53.4 (CH), 110.6 (CH), 114.3 (CH), 118.8 (CH), 123.7 (CH), 126.0 (CH), 126.7 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 138.9 (C), 141.3 (C), 147.0 (C), 148.8 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3119$, 3082, 3027, 2948, 2921, 2857, 1604, 1589, 1508, 1488, 1453, 1321, 1178, 847, 769, 750, 691 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 308 ([M+1]⁺, 13), 307 ([M]⁺, 63), 202 (100), 91 (98). HRMS: calcd. [C₂₀H₂₁NS]⁺ 307.1389; found 307.1388.

4-Methyl-N-(3-phenyl-1-(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P22b)



M = 307.46 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P22b** from styrene (**E1**, 370 mg, 3.00 mmol) and **E32** (407 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P22b** (403 mg, 1.31 mmol, 66 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.17$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.17-2.30 (m, 2 H), 2.22 (s, 3 H), 2.76 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 3.88 (br. s, NH), 4.63 (t, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 6.48-6.52 (m, 2 H), 6.92-6.98 (m, 4 H), 7.16-7.24 (m, 4 H), 7.28-7.32 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 20.4 (CH₃), 32.4 (CH₂), 40.2 (CH₂), 53.8 (CH), 113.7 (CH), 123.7 (CH), 126.0 (CH), 126.7 (CH), 127.1 (C), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 129.6 (CH), 141.3 (C), 144.6 (C), 148.9 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3398$, 3068, 3029, 2915, 1616, 1516, 1495, 1453, 1299, 1253, 1183, 1125, 1031, 806, 747, 696 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 308 ([M+1]⁺, 13), 307 ([M]⁺, 62), 202 (100), 91 (97). HRMS: calcd. [C₂₀H₂₁NS]⁺ 307.1389; found 307.1383. 4-Fluoro-N-(3-phenyl-1-(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P23b)



M = 311.42 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P23b** from styrene (**E1**, 370 mg, 3.00 mmol) and **E33** (415 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P23b** (462 mg, 1.48 mmol, 74 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.13$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.16-2.29 (m, 2 H), 2.76 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 3.89 (br. s, NH), 4.57 (t, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 6.46-6.52 (m, 2 H), 6.80-6.86 (m, 2 H), 6.94-6.97 (m, 2 H), 6.17-6.20 (m, 2 H), 7.20-7.24 (m, 1 H), 7.28-7.33 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 32.4 (CH₂), 40.1 (CH₂), 54.4 (CH), 114.6 (d, *J* = 7 Hz, CH), 115.6 (d, *J* = 22 Hz, CH), 123.9 (CH), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 141.1 (C), 143.2 (C), 148.5 (C), 156.1 (d, *J* = 236 Hz, CF) ppm. ¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): δ = -127.4 (CF) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3407$, 3056, 3031, 2922, 1603, 1506, 1454, 1312, 1217, 1156, 1107, 818, 786, 747, 696 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 312 ([M+1]⁺, 10), 311 ([M]⁺, 51), 205 (92), 91 (100). HRMS: calcd. [C₁₉H₁₈NFS]⁺ 311.1139; found 311.1132.

4-Chloro-N-(3-phenyl-1-(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P24b)



C₁₉H₁₈CINS M = 327.87 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P24b** from styrene (**E1**, 370 mg, 3.00 mmol) and **E34** (447 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P24b** (439 mg, 1.34 mmol, 67 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.13$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.18-2.31 (m, 2 H), 2.75 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 4.60 (t, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 4.19 (br. s, NH), 6.48-6.51 (m, 2 H), 6.94-6.98 (m, 2 H), 7.05-7.10 (m, 2 H), 7.17-7.25 (m, 4 H), 7.28-7.33 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 32.4 (CH₂), 39.9 (CH₂), 53.8 (CH), 114.8 (CH), 122.7 (C), 124.0 (CH), 124.1 (CH), 126.1 (CH), 126.8 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 141.0 (C), 145.2 (C), 147.9 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3416$, 3060, 2919, 2861, 1600, 1496, 1455, 1315, 1294, 1254, 1179, 1090, 815, 741, 698 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 329 ([M+2]⁺, 18), 328 ([M+1]⁺, 11), 327 ([M]⁺, 49), 224 (45), 222 (87), 91 (100).

HRMS: calcd. [C₁₉H₁₈N³⁵CIS]⁺ 327.0843; found 327.0840.

4-Bromo-N-(3-phenyl-1-(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P25b)



C₁₉H₁₈BrNS M = 372.32 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P25b** from styrene (**E1**, 370 mg, 3.00 mmol) and **E35** (536 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P25b** (227 mg, 0.61 mmol, 30 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.13$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): *δ* = 2.17-2.29 (m, 2 H), 2.76 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 4.03 (br. s, NH), 4.60 (t, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 6.41-6.45 (m, 2 H), 6.94-6.98 (m, 2 H), 7.17-7.25 (m, 6 H), 7.29-7.34 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 32.4 (CH₂), 40.0 (CH₂), 53.5 (CH), 109.5 (C), 115.0 (CH), 124.0 (CH), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 131.8 (CH), 141.0 (C), 145.8 (C), 148.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3397$, 3108, 3031, 2916, 2855, 1594, 1494, 1455, 1398, 1315, 1295, 1254, 1180, 1122, 1073, 1032, 1002, 813, 751, 698, 654 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 373 ([M+2]⁺, 39), 372 ([M+1]⁺, 6), 371 ([M]⁺, 37), 268 (78), 266 (79), 201 (52), 91 (100).

HRMS: calcd. $[C_{19}H_{18}N^{79}BrS]^+$ 371.0338; found 371.0327.

4-Methoxy-*N*-(3-phenyl-1-(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P26b)



M = 323.45 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P26b** from styrene (**E1**, 370 mg, 3.00 mmol) and **E36** (439 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 20:1), **P26b** (460 mg, 1.42 mmol, 71 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.06$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.15-2.30 (m, 2 H), 2.76 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 3.72 (s, 3 H), 3.75 (br. s, NH), 4.57 (t, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 6.51-6.56 (m, 2 H), 6.70-6.75 (m, 2 H), 6.93-6.97 (m, 2 H), 7.17-7.24 (m, 4 H), 7.27-7.32 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 32.5 (CH₂), 40.2 (CH₂), 54.7 (CH), 55.7 (CH₃), 114.8 (CH), 115.1 (CH), 123.8 (CH), 126.0 (CH), 126.6 (CH), 141.1 (C), 141.3 (C), 149.0 (C), 152.5 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3402$, 3341, 3100, 3026, 2931, 2833, 1509, 1453, 1293, 1233, 1178, 1115, 1035, 818, 747, 697 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 324 ([M+1]⁺, 29), 323 ([M]⁺, 74), 218 (84), 123 (47), 91 (100). HRMS: calcd. [C₂₀H₂₁ONS]⁺ 323.1338; found 323.1337.

N-Methyl-3-phenyl-1-(thiophen-2-yl)propan-1-amine (P27b)



C₁₄H₁₇NS M = 231.36 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P27b** from styrene (**E1**, 370 mg, 3.00 mmol) and **E39** (254 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 2:1), **P27b** (176 mg, 0.76 mmol, 36 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.30$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.97-2.06 (m, 1 H), 2.10-2.18 (m, 1 H), 2.34 (s, 3 H), 2.61 (t, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 3.80 (dd, *J* = 8.0, 5.7 Hz, 1 H), 6.92-6.94 (m, 1 H), 6.97 (dd, *J* = 5.0, 3.4 Hz, 1 H), 7.14-7.21 (m, 3 H), 7.24-7.30 (m, 3 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 32.5 (CH₂), 34.2 (CH₃), 39.9 (CH₂), 60.1 (CH), 124.0 (CH), 124.7 (CH), 125.8 (CH), 126.3 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 141.7 (C), 148.4 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3065$, 3027, 2938, 2854, 2795, 1674, 1604, 1497, 1476, 1455, 1369, 1313, 1235, 1122, 1079, 1032, 854, 830, 750, 696 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 232 ([M+1]⁺, 4), 231 ([M]⁺, 27), 200 (5), 126 (100), 91 (15). HRMS: calcd. [C₁₄H₁₇NS]⁺ 231.1076; found 231.1075.

N-(2-Methyl-1-(thiophen-2-yl)octyl)aniline (P28a)



C₁₉H₂₇NS M = 301.49 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P28a** from 1-octene (**E5**, 337 mg, 3.00 mmol) and **E17** (379 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 50:1), **P28a** (321 mg, 1.07 mmol, 53 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.41$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 3 H), 0.99 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H), 1.20-1.35 (m, 8 H), 1.35-1.42 (m, 1 H), 1.45-1.53 (m, 1 H), 1.93-2.01 (m, 1 H), 4.02 (br. s, NH), 4.60 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 6.60 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 6.68 (t, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 6.90-6.92 (m, 1 H), 6.94 (dd, *J* = 3.8, 4.6 Hz, 1 H), 7.10-7.17 (m, 3 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 14.1 (CH₃), 15.1 (CH₃), 22.6 (CH₂), 27.3 (CH₂), 29.4 (CH₂), 31.8 (CH₂), 33.7 (CH₂), 40.5 (CH), 58.3 (CH), 113.3 (CH), 117.5 (CH), 123.4 (CH), 123.9 (CH), 126.6 (CH), 129.1 (CH), 147.6 (C), 148.3 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3421$, 3052, 2955, 2924, 2854, 1601, 1501, 1463, 1427, 1378, 1314, 1249, 1227, 1179, 852, 828, 746, 689 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 302 ([M+1]⁺, 2), 301 ([M]⁺, 12), 188 (100), 97 (34), 77 (21). HRMS: calcd. [C₁₉H₂₇NS]⁺ 301.1859; found 301.1853.

N-(1,3-Di(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P29b)



C₁₇H₁₇NS₂ M = 299.45 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P29b** from 2-vinylthiophene (**E44**, 331 mg, 3.00 mmol) and **E17** (379 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P29b** (352 mg, 1.18 mmol, 58 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.18$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.29 (dtd, *J* = 13.3, 7.5, 6.9 Hz, 2 H), 2.99 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 4.00 (br. s, NH), 4.72 (t, *J* = 6.9 HZ, 1 H), 6.58-6.61 (m, 2 H), 6.69-6.73 (m, 1 H), 6.80-6.83 (m, 1 H), 6.95 (dd, *J* = 6.9, 3.5 Hz, 1 H), 6.96 (dd, *J* = 6.8, 3.4 Hz, 1 H), 6.98-7.00 (m, 1 H), 7.12-7.17 (m, 3 H), 7.19 (dd, *J* = 5.0, 1.2 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 26.6 (CH₂), 40.3 (CH₂), 53.3 (CH), 113.5 (CH), 117.9 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 124.6 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 129.2 (CH), 143.9 (C), 146.9 (C), 148.3 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3403$, 3095, 3049, 2941, 2919, 1598, 1504, 1425, 1366, 1314, 1263, 1222, 1205, 1177, 1090, 1078, 1034, 992, 842, 819, 752, 692 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 300 ([M+1]⁺, 6), 299 ([M]⁺, 37), 188 (100), 97 (69). HRMS: calcd. [C₁₇H₁₇NS₂]⁺ 299.0797; found 299.0796. N-(1-(Thiophen-2-yl)-3-(thiophen-3-yl)propyl)aniline (P30b)



C₁₇H₁₇NS₂ M = 299.45 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P30b** from 3-vinylthiophene (**E45**, 331 mg, 3.00 mmol) and **E17** (379 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P30b** (320 mg, 1.07 mmol, 53 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.18 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.22-2.36 (m, 2 H), 2.82 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 4.24 (br. s, NH), 4.70 (t, *J* = 6.6 Hz, 1 H), 6.62 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.73-6.78 (m, 1 H), 6.96-7.02 (m, 3 H), 7.15-7.26 (m, 4 H), 7.29-7.32 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 26.8 (CH₂), 29.1 (CH₂), 53.7 (CH), 113.3 (CH), 118.2 (CH), 120.5 (CH), 123.8 (CH), 124.5 (CH), 125.6 (CH), 126.7 (CH), 128.0 (CH), 129.1 (CH), 141.4 (C), 146.7 (C), 148.4 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3404$, 3101, 3050, 3019, 2919, 2855, 1600, 1501, 1428, 1312, 1255, 1227, 1180, 1154, 1095, 1077, 850, 832, 778, 748, 689 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 300 ([M+1]⁺, 6), 299 ([M]⁺, 39), 188 (100), 97 (72).

HRMS: calcd. [C₁₇H₁₇NS₂]⁺ 299.0797; found 299.0799.

N-(1-Phenyl-3-(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P34a)



C₁₉H₁₉NS M = 293.43 g/mol

General procedure **K** was used to synthesize **P34a** from 2-vinylthiophene (**E44**, 331 mg, 3.00 mmol) and **E41** (367 mg, 2.00 mmol). After purification by flash

chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P34a** (458 mg, 1.56 mmol, 78 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.18$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): *δ* = 2.22-2.35 (m, 2 H), 2.79 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 4.17 (br. s, NH), 4.70 (t, *J* = 6.7 Hz, 1 H), 6.62 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 6.72-6.77 (m, 1 H), 6.97-7.00 (m, 1 H), 7.00-7.03 (m, 1 H), 7.14-7.20 (m, 2 H), 7.20-7.28 (m, 4 H), 7.31-7.36 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 32.4 (CH₂), 40.0 (CH₂), 53.6 (CH), 113.6 (CH), 118.0 (CH), 123.8 (CH), 123.9 (CH), 126.0 (CH), 126.7 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 141.2 (C), 146.7 (C), 148.5 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3414$, 3052, 3025, 2931, 1601, 1503, 1454, 1429, 1314, 1257, 1182, 1032, 832, 748, 691 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 294 ([M+1]⁺, 6), 293 ([M]⁺, 39), 182 (100), 97 (70).

HRMS: calcd. [C₁₉H₁₉NS]⁺ 293.1233; found 293.1233.

General Procedure L for the hydroaminoalkylation of vinyl heteroaromatics. An ovendried Schlenk tube equipped with a Teflon[®] stopcock and magnetic stirring bar was transferred into a nitrogen-filled glovebox and charged with catalyst (0.2 mmol, 10 Mol%), toluene (0.5 mL), alkene (3.00 mmol), amine (2.00 mmol) and toluene (0.5 mL). The tube was sealed, and the resulting mixture was heated to 140 °C for 96 h. Afterwards the mixture was cooled to room temperature and hydrolyzed with wet CH_2Cl_2 (50 mL). The ratio between linear and branched product was analyzed by GC-FID. After concentration under vacuum, the residue was purified by flash chromatography (SiO₂).

N-(2-(Pyridin-4-yl)propyl)aniline (P31a) and *N*-(3-(Pyridin-4-yl)propyl)aniline (P31b)



P31a $C_{14}H_{16}N_2$ M = 212.30 g/mol

P31b $C_{14}H_{16}N_2$ M = 212.30 g/mol General procedure L was used to synthesize P31a and P31b from 4-vinylpyridine (E49, 315 mg, 3.00 mmol) and *N*-methylaniline (E2, 214 mg, 2.00 mmol), with catalyst II (155 mg, 0.2 mmol, 10 Mol%). GC-FID analysis showed a ratio P31a/ P31b of 60:40 After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE/NEt₃, 40:60:1), a mixture of P31a and P31b (238 mg, 1.12 mmol, 56 %) was obtained as a yellow oil.

Catalyst (mg)	Yield [%]	Yield [mg]	Ratio P31a/P31b
I (131)	46 (P31b)	197	>1:99
III (109)	59 (P31a+P31b)	250	43:57

N-(2-(Pyridin-4-yl)propyl)aniline (P31a)

 $R_f = 0.22$ (SiO₂, PE/MTBE/NEt₃ 40:60:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.34 (d, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 3.07 (sext, *J* = 7.0 Hz, 1 H), 3.27 (dd, *J* = 12.8, 8.0 Hz, 1 H), 3.36 (dd, *J* = 12.9, 6.2 Hz, 1 H), 3.59 (br. s, NH), 6.55-6.60 (m, 2 H), 6.69-6.74 (m, 1 H), 7.11-7.20 (m, 4 H), 8.52-8.58 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 18.8 (CH₃), 38.7 (CH), 50.2 (CH₂), 112.9 (CH), 117.6 (CH), 122.7 (CH), 129.3 (CH), 147.6 (C), 150.0 (CH), 153.6 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3301$, 3025, 2926, 2861, 1599, 1499, 1475, 1415, 1320, 1260, 1219, 1179, 1069, 992, 801, 747, 692 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 213 ([M+1]⁺, 10), 212 ([M]⁺, 68), 106 (100), 77 (23).

HRMS: calcd. [C₁₄H₁₆N₂]⁺ 212.1308; found 212.1306.

N-(3-(Pyridin-4-yl)propyl)aniline (P31b)

 $R_f = 0.20$ (SiO₂, PE/MTBE/NEt₃ 40:60:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.96 (p, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 2.73 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 3.16 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 3.62 (br. s, NH), 6.57-6.61 (m, 2 H), 6.69-6.73 (m, 1 H), 7.11-7.20 (m, 4 H), 8.48-8.54 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 29.9 (CH₂), 32.6 (CH₂), 43.1 (CH₂), 112.7 (CH), 117.4 (CH), 123.8 (CH), 129.2 (CH), 148.0 (C), 149.7 (CH), 150.5 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3305$, 3025, 2918, 2850, 1599, 1499, 1475, 1415, 1321, 1260, 1178, 992, 800, 747, 692 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 213 ([M+1]⁺, 11), 212 ([M]⁺, 68), 106 (100), 77 (20). HRMS: calcd. [C₁₄H₁₆N₂]⁺ 212.1308; found 212.1308. *N*-(2-(Thiophen-2-yl)propyl)aniline (P32a) and *N*-(3-(Thiophen-2-yl)propyl)aniline (P32b)



General procedure L was used to synthesize P32a from 2-vinylthiophene (E44, 331 mg, 3.00 mmol) and *N*-methylaniline (E2, 214 mg, 2.00 mmol), with catalyst II (155 mg, 0.2 mmol, 10 Mol%). GC-FID analysis showed a ratio P32a/P32b of 93:7. After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 30:1), P32a (374 mg, 1.72 mmol, 86 %) was obtained as a light-yellow oil.

Catalyst (mg)	Yield [%]	Yield [mg]	Ratio P32a/P32b
I (131)	39 (P32b)	169	3:97
III (109)	92 (P32a+P32b)	402	66:34
Ta(NMe ₂) ₅ (80)	89 (P32a)	387	>99:1

N-(2-(Thiophen-2-yl)propyl)aniline (P32a)

R_f = 0.23 (SiO₂, PE/ EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.44 (d, *J* = 6.5 Hz, 3 H), 3.24-3.31 (m, 1 H), 3.36-3.44 (m, 2 H), 3.80 (br. s, NH), 6.60-6.66 (m, 2 H), 6.71-6.76 (m, 1 H), 6.90 (dd, *J* = 3.5, 0.8 Hz, 1 H), 6.99 (dd, *J* = 5.1, 3.4 Hz, 1 H), 7.17-7.24 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 20.5 (CH₃), 34.9 (CH), 51.7 (CH₂), 113.0 (CH), 117.5 (CH), 123.4 (CH), 123.6 (CH), 126.7 (CH), 129.2 (CH), 147.8 (C), 148.4 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3414$, 3051, 2962, 2928, 2869, 1601, 1504, 1470, 1455, 1432, 1316, 1255, 1180, 1154, 1067, 1037, 991, 848, 826, 747, 689 cm⁻¹.

MS (ESI+): *m*/*z* (%) = 219 ([M+1+H]⁺, 8), 218 ([M+H]⁺, 100), 164 (12), 125 (15), 119 (16), 106 (16).

HRMS: calcd. $[C_{13}H_{16}NS]^+$ 218.0998; found 218.1001.

N-(3-(Thiophen-2-yl)propyl)aniline (P32b)

 $R_f = 0.21$ (SiO₂, PE/ EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.05 (p, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 3.00 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 3.23 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 3.68 (br. s, NH), 6.64-6.67 (m, 2 H), 6.74-6.79 (m, 1 H), 6.87 (dd, *J* = 3.4, 1.1 Hz, 1 H), 6.98 (dd, *J* = 5.1, 3.4 Hz, 1 H), 7.18 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 1 H), 7.21-7.26 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 27.4 (CH₂), 31.3 (CH₂), 43.2 (CH₂), 112.8 (CH), 117.4 (CH), 123.1 (CH), 124.3 (CH), 126.7 (CH), 129.2 (CH), 144.3 (C), 148.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3416$, 3052, 2935, 2851, 1603, 1507, 1477, 1434, 1321, 1261, 1181, 1155, 1102, 1075, 1031, 993, 851, 824, 749, 691 cm⁻¹.

MS (ESI+): m/z (%) = 219 ([M+1+H]⁺, 18), 218 ([M+H]⁺, 100), 209 (6), 178 (5).

HRMS: calcd. $[C_{13}H_{16}NS]^+$ 218.0998; found 218.1001.

N-(2-(Thiophen-3-yl)propyl)aniline (P33a) and *N*-(3-(Thiophen-3-yl)propyl)aniline (P33b)



General procedure L was used to synthesize **P33a** from 3-vinylthiophene (**E45**, 331 mg, 3.00 mmol) and *N*-methylaniline (**E2**, 214 mg, 2.00 mmol), with catalyst **II** (155 mg, 0.2 mmol, 10 Mol%). GC-FID analysis showed a ratio **P33a/P33b** of 98:2. After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/ EtOAc, 30:1), **P33a** (425 mg, 1.80 mmol, 98 %) was obtained as a light-yellow oil.

Catalyst (mg)	Yield [%]	Yield [mg]	Ratio P33a/P33b
I (131)	44 (P33b)	255	4:96
III (109)	98 (P33a+P33a)	427	79:21
Ta(NMe ₂) ₅ (80)	95 (P33a)	415	>99:1

N-(2-(Thiophen-3-yl)propyl)aniline (P33a)

R_f = 0.23 (SiO₂, PE/ EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.41 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H), 3.32-3.33 (m, 2 H), 3.35-3.41 (m, 1 H), 3.67 (br. s, NH), 6.64-6.68 (m, 2 H), 6.76-6.81 (m, 1 H), 7.07-7.10 (m, 2 H), 7.22-7.27 (m, 2 H), 7.36 (dd, *J* = 4.9, 3.0 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 19.4 (CH₃), 34.6 (CH), 50.6 (CH₂), 112.9 (CH), 117.3 (CH), 120.1 (CH), 125.8 (CH), 126.5 (CH), 129.2 (CH), 145.4 (C), 148.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3410$, 3099, 3051, 3021, 2961, 2926, 2871, 1601, 1504, 1472, 1456, 1431, 1317, 1255, 1179, 1067, 991, 922, 860, 778, 747, 691, 657 cm⁻¹.

MS (ESI+): m/z (%) = 224 ([M+Li]⁺, 100), 219 ([M+1+H]⁺, 18), 218 ([M+H]⁺, 100).

HRMS: calcd. [C₁₃H₁₅LiNS]⁺ 224.1080; found 224.1083.

N-(3-(Thiophen-3-yl)propyl)aniline (P33b)

R_f = 0.21 (SiO₂, PE/ EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.99 (p, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 2.79 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 3.19 (d, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 3.66 (br. s, NH), 6.62-6.66 (m, 2 H), 6.72-6.77 (m, 1 H), 6.97-7.00 (m, 2 H), 7.18-7.23 (m, 2 H), 7.29 (dd, *J* = 4.8, 3.0 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 27.7 (CH₂), 30.1 (CH₂), 43.6 (CH₂), 112.9 (CH), 117.4 (CH), 120.2 (CH), 125.5 (CH), 128.1 (CH), 129.2 (CH), 141.9 (C), 148.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3406$, 3098, 3050, 3020, 2933, 2857, 1601, 1504, 1475, 1430, 1319, 1258, 1179, 1153, 1102, 1078, 991, 865, 833, 773, 746, 690 cm⁻¹.

MS (ESI+): *m*/*z* (%) = 224 ([M+Li]⁺, 33), 219 ([M+1+H]⁺, 18), 218 ([M+H]⁺, 100), 146 (13), 125 (9).

HRMS: calcd. $[C_{13}H_{16}NS]^+$ 218.0998; found 218.1008.

General Procedure M for the hydroaminoalkylation with complex **II** as catalyst. An oven-dried Schlenk tube equipped with a Teflon[®] stopcock and magnetic stirring bar was transferred into a nitrogen-filled glovebox and charged with catalyst **II** (155 mg, 0.2 mmol, 10 Mol%), toluene (0.5 mL), alkene (2.20 mmol), amine (2.00 mmol) and toluene (0.5 mL). The tube was sealed, and the resulting mixture was heated to 160 °C for 24 h. Afterwards the mixture was cooled to room temperature and hydrolyzed with wet CH₂Cl₂ (50 mL). The ratio between linear and branched product was analyzed by GC-FID. After concentration under vacuum, the residue was purified by flash chromatography (SiO₂).

N-(2-Methyl-3-(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P35a)



C₁₄H₁₇NS M = 231.36 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P35a** from **E51** (273 mg, 2.20 mmol) and **E2** (214 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 30:1), **P35a** (430 mg, 1.86 mmol, 93 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.26 (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.06-2.17 (m, 1 H), 2.77 (dd, *J* = 14.7, 7.5 Hz, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 14.7, 6.3 Hz, 1 H), 2.98 (dd, *J* = 12.6, 7.0 Hz, 1 H), 3.14 (dd, *J* = 12.6, 6.1 Hz, 1 H), 4.38 (br. s, NH), 6.62 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 6.72 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.80 (dd, *J* = 3.5, 1.1 Hz, 1 H), 6.94 (dd, *J* = 5.1, 3.4 Hz, 1 H), 7.14 (dd, *J* = 5.2, 1.2 Hz, 1 H), 7.15-7.20 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, JMOD, CDCl₃): *δ* = 18.0 (CH₃), 35.1 (CH₂), 35.4 (CH), 49.5 (CH₂), 112.7 (CH), 117.1 (CH), 123.4 (CH), 125.3 (CH), 126.7 (CH), 129.2 (CH), 142.9 (C), 148.3 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3422$, 3047, 2956, 2925, 1603, 1507, 1473, 1435, 1321, 1260, 1181, 852, 814, 749, 691 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 232 ([M+1]⁺, 5), 231 ([M]⁺, 22), 106 (100), 97 (9), 91 (2), 77 (12).

HRMS: calcd. [C14H17NS]⁺ 231.1076; found 231.1078.

2-Methyl-N-(2-methyl-3-(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P36a)



C₁₅H₁₉NS M = 245.38 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P36a** from **E51** (273 mg, 2.20 mmol) and **E42** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 30:1), **P36a** (136 mg, 0.55 mmol, 28 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.33$ (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.10 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.14 (s, 3 H), 2.15-2.25 (m, 1 H), 2.84 (dd, *J* = 14.7, 7.2 Hz, 1 H), 3.00 (dd, *J* = 14.7, 6.4 Hz, 1 H), 3.06 (dd, *J* = 12.5, 6.8 Hz, 1 H), 3.21 (dd, *J* = 12.4, 6.3 Hz, 1 H), 3.69 (br. s, NH), 6.61 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.68 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.84 (dd, *J* = 3.3, 1.1 Hz, 1 H), 6.97 (dd, *J* = 5.1, 3.4 Hz, 1 H), 7.08 (d, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 7.12-7.17 (m, 1 H), 7.17 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, JMOD, CDCl₃): *δ* = 17.3 (CH₃), 18.2 (CH₃), 35.3 (CH₂), 35.3 (CH), 49.6 (CH₂), 109.7 (CH), 116.8 (CH), 121.8 (C), 123.4 (CH), 125.3 (CH), 126.8 (CH), 127.1 (CH), 130.0 (CH), 142.9 (C), 146.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3441$, 3018, 2961, 2903, 1606, 1586, 1512, 1470, 1444, 1379, 1317, 1259, 1159, 1150, 1032, 850, 817, 744, 692 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 246 ([M+1]⁺, 9), 245 ([M]⁺, 50), 120 (100), 107 (13), 97 (17), 91 (15).

HRMS: calcd. [C₁₅H₁₉NS]⁺ 245.1233; found 245.1241.

3-Methyl-N-(2-methyl-3-(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P37a)



 $C_{15}H_{19}NS$ M = 245.38 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P37a** from **E51** (273 mg, 2.20 mmol) and **E63** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 30:1), **P37a** (400 mg, 1.63 mmol, 81 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.25 (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.05-2.16 (m, 1 H), 2.28 (s, 3 H), 2.77 (dd, *J* = 14.7, 7.5 Hz, 1 H), 2.93-3.00 (m, 2 H), 3.13 (dd, *J* = 12.5, 6.1 Hz, 1 H), 3.78 (br. s, NH), 6.39-6.43 (m, 2 H), 6.54 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.80-6.83 (m, 1 H), 6.95 (dd, *J* = 5.1, 3.4 Hz, 1 H), 7.04-7.09 (m, 1 H), 7.14-7.17 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, JMOD, CDCl₃): *δ* = 18.0 (CH₃), 21.6 (CH₃), 35.1 (CH₂), 35.4 (CH), 49.6 (CH₂), 110.0 (CH), 113.6 (CH), 118.2 (CH), 123.4 (CH), 125.3 (CH), 126.7 (CH), 129.1 (CH), 139.0 (C), 142.9 (C), 148.3 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3406$, 3334, 3090, 3039, 2963, 2917, 1604, 1589, 1510, 1490, 1436, 1378, 1328, 1305, 1263, 1180, 1033, 992, 849, 814, 767, 689, 650 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 246 ([M+1]⁺, 5), 245 ([M]⁺, 25), 120 (100), 107 (8), 97 (8), 91 (10).

HRMS: calcd. [C₁₅H₁₉NS]⁺ 245.1233; found 245.1227.

4-Methyl-N-(2-methyl-3-(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P38a)



M = 245.38 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P38a** from **E51** (273 mg, 2.20 mmol) and **E64** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 30:1), **P38a** (438 mg, 1.78 mmol, 89 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.25 (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H), 2.05-2.15 (m, 1 H), 2.25 (s, 3 H), 2.77 (dd, *J* = 14.6, 7.5 Hz, 1 H), 2.90-3.01 (m, 2 H), 3.12 (dd, *J* = 12.5, 6.2 Hz, 1 H), 3.66 (br. s, NH), 6.53 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 6.79-6.84 (m, 1 H), 6.93-6.96 (m, 1 H), 7.00 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.13-7.18 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, JMOD, CDCl₃): *δ* = 18.0 (CH₃), 20.3 (CH₃), 35.1 (CH₂), 35.4 (CH), 50.0 (CH₂), 112.9 (CH), 123.4 (CH), 125.3 (CH), 126.4 (C), 126.7 (CH), 129.7 (CH), 143.0 (C), 146.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3417$, 3401, 3013, 2952, 2913, 1617, 1519, 1455, 1317, 1302, 1254, 1182, 1124, 1033, 850, 805, 691 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 246 ([M+1]⁺, 5), 245 ([M]⁺, 27), 120 (100), 107 (7), 97 (8), 91 (10).

HRMS: calcd. [C₁₅H₁₉NS]⁺ 245.1233; found 245.1247.

4-Fluoro-N-(2-methyl-3-(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P39a)



C₁₄H₁₆FNS M = 249.35 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P39a** from **E51** (273 mg, 2.20 mmol) and **E65** (250 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 30:1), **P39a** (413 mg, 1.66 mmol, 83 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.20 (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 2.02-2.13 (m, 1 H), 2.78 (dd, *J* = 14.6, 7.4 Hz, 1 H), 2.88-2.98 (m, 2 H), 3.08 (dd, *J* = 12.4, 6.1 Hz, 1 H), 3.69 (br. s, NH), 6.47-6.53 (m, 2 H), 6.78-6.82 (m, 1 H), 6.83-6.91 (m, 2 H), 6.92-6.96 (m, 1 H), 7.13-7.17 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 18.1 (CH₃), 35.1 (CH₂), 35.4 (CH), 50.3 (CH₂), 113.6 (d, *J* = 7 Hz, CH), 115.6 (d, *J* = 22 Hz, CH), 123.4 (CH), 125.4 (CH), 126.8 (CH), 142.8 (C), 144.6 (C), 155.7 (d, *J* = 235 Hz, CF) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): δ = -128.2 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3418$, 3096, 2961, 2921, 1613, 1508, 1473, 1437, 1380, 1318, 1257, 1217, 1155, 1100, 1032, 850, 816, 770, 734, 693, 620 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 250 ([M+1]⁺, 6), 249 ([M]⁺, 32), 124 (100), 111 (7), 97 (11). HRMS: calcd. [C₁₄H₁₆NFS]⁺ 249.0982; found 249.0980.

4-Chloro-N-(2-methyl-3-(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P40a)



 $C_{14}H_{16}CINS$ M = 265.80 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P40a** from **E51** (273 mg, 2.20 mmol) and **E43** (283 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 30:1), **P40a** (402 mg, 1.51 mmol, 76 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_{f} = 0.21$ (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 2.03-2.13 (m, 1 H), 2.78 (dd, *J* = 14.7, 7.3 Hz, 1 H), 2.89-2.97 (m, 2 H), 3.09 (dd, *J* = 12.7, 6.1 Hz, 1 H), 3.80 (br. s, NH), 6.48 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 6.78-6.81 (m, 1 H), 6.92-6.96 (m, 1 H), 7.10 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.14-7.17 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 18.1 (CH₃), 35.0 (CH₂), 35.3 (CH), 49.7 (CH₂), 113.8 (CH), 121.7 (C), 123.5 (CH), 125.4 (CH), 126.8 (CH), 129.0 (CH), 142.7 (C), 146.8 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3440$, 3417, 3391, 3068, 3035, 2959, 2927, 1599, 1498, 1472, 1436, 1380, 1316, 1293, 1257, 1177, 1121, 1093, 1033, 850, 812, 693, 630 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 267 ([M+2]⁺, 9), 266 ([M+1]⁺, 4), 265 ([M]⁺, 26), 142 (27), 140 (100), 127 (7), 97 (11), 91 (1).

HRMS: calcd. [C₁₄H₁₆N³⁵CIS]⁺ 265.0686; found 265.0681.

4-Bromo-N-(2-methyl-3-(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P41a)



 $C_{14}H_{16}BrNS$ M = 310.25 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P41a** from **E51** (273 mg, 2.20 mmol) and **E66** (372 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 30:1), **P41a** (238 mg, 0.77 mmol, 38 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.21$ (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.03-2.14 (m, 1 H), 2.77 (dd, *J* = 14.7, 7.2 Hz, 1 H), 2.89-2.96 (m, 2 H), 3.09 (dd, *J* = 12.6, 6.2 Hz, 1 H), 3.82 (br. s, NH), 6.41-6.46 (m, 2 H), 6.80 (dd, *J* = 3.4, 1.0 Hz, 1 H), 6.94 (dd, *J* = 5.1, 3.4 Hz, 1 H), 7.15 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 1 H), 7.21-7.25 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 18.1 (CH₃), 35.0 (CH₂), 35.3 (CH), 49.5 (CH₂), 108.7 (C), 114.3 (CH), 123.5 (CH), 125.4 (CH), 126.8 (CH), 131.9 (CH), 142.7 (C), 147.2 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3450$, 3409, 3088, 2955, 1594, 1495, 1380, 1317, 1292, 1257, 1178, 1070, 999, 850, 809, 692 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 311 ([M+2]⁺, 25), 310 ([M+1]⁺, 6), 309 ([M]⁺, 25), 186 (95), 184 (100), 171 (10), 97 (16), 91 (4).

HRMS: calcd. $[C_{14}H_{16}N^{79}BrS]^+$ 309.0181; found 309.0174.

4-Methoxy-N-(2-methyl-3-(thiophen-2-yl)propyl)aniline (P42a)



 $C_{15}H_{19}NOS$ M = 261.38 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P42a** from **E51** (273 mg, 2.20 mmol) and **E67** (274 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 20:1), **P42a** (488 mg, 1.87 mmol, 93 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_{f} = 0.10$ (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 2.00-2.16 (m, 1 H), 2.77 (dd, *J* = 14.7, 7.5 Hz, 1 H), 2.90-3.00 (m, 2 H), 3.09 (dd, *J* = 12.5, 6.1 Hz, 1 H), 3.75 (s, 3 H), 6.56 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.76-6.82 (m, 3 H), 6.92-6.96 (m, 1 H), 7.13-7.17 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 18.0 (CH₃), 35.1 (CH₂), 35.4 (CH), 50.7 (CH₂), 55.8 (CH₃), 114.1 (CH), 114.9 (CH), 123.4 (CH), 125.3 (CH), 126.7 (CH), 142.5 (C), 143.0 (C), 152.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3400$, 3105, 2904, 2831, 1510, 1462, 1439, 1231, 1179, 1034, 850, 816, 693 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 262 ([M+1]⁺, 7), 261 ([M]⁺, 57), 136 (100), 121 (5), 97 (10), 91 (1).

HRMS: calcd. [C15H19ONS]⁺ 261.1182; found 261.1182.

N-(2-Methyl-3-(thiophen-2-yl)propyl)-4-(methylthio)aniline (P43a)



C₁₅H₁₉NS₂ M = 277.44 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P43a** from **E51** (273 mg, 2.20 mmol) and **E68** (306 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 30:1), **P43a** (513 mg, 1.85 mmol, 92 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.16 (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.04-2.15 (m, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 2.77 (dd, *J* = 14.7, 7.4 Hz, 1 H), 2.91-2.99 (m, 2 H), 3.11 (dd, *J* = 12.7, 6.2 Hz, 1 H), 3.74 (br. s, NH), 6.52 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 6.79-6.82 (m, 1 H), 6.94 (dd, *J* = 5.1, 3.5 Hz, 1 H), 7.15 (dd, *J* = 5.2, 1.3 Hz, 1 H), 7.22 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 18.2 (CH₃), 19.4 (CH₃), 35.2 (CH₂), 35.5 (CH), 49.7 (CH₂), 113.4 (CH), 123.6 (CH), 124.0 (C), 125.5 (CH), 126.9 (CH), 131.8 (CH), 142.9 (C), 147.4 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3469$, 3411, 3378, 3071, 2959, 2921, 1599, 1502, 1439, 1314, 1291, 1264, 1185, 1034, 969, 851, 815, 738, 697, 638 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 278 ([M+1]⁺, 8), 277 ([M]⁺, 51), 152 (100), 137 (9), 97 (6), 91 (1).

HRMS: calcd. [C₁₅H₁₉NS₂]⁺ 277.0953; found 277.0944.

N-(3-(Furan-2-yl)-2-methylpropyl)aniline (P44a)



 $G_{14}H_{17}NO$ M = 215.30 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P44a** from **E50** (238 mg, 2.20 mmol) and **E2** (214 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 30:1), **P44a** (395 mg, 1.83 mmol, 92 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_{f} = 0.28$ (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 2.14-2.25 (m, 1 H), 2.61 (dd, *J* = 14.9, 7.3 Hz, 1 H), 2.76 (dd, *J* = 14.9, 6.2 Hz, 1 H), 3.00 (dd, *J* = 12.7, 6.8 Hz, 1 H), 3.11 (dd, *J* = 12.6, 6.4 Hz, 1 H), 3.75 (br. s, NH), 6.05-6.08 (m, 1 H), 6.32-6.35 (m, 1 H), 6.59-6.63 (m, 2 H), 6.69-6.74 (m, 1 H), 7.17-7.22 (m, 2 H), 7.35-7.37 (m, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 18.0 (CH₃), 32.7 (CH), 33.1 (CH₂), 49.6 (CH₂), 106.2 (CH), 110.1 (CH), 112.7 (CH), 117.1 (CH), 129.2 (CH), 141.0 (CH), 148.3 (C), 154.4 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3416$, 3056, 2908, 1602, 1505, 1472, 1431, 1380, 1319, 1258, 1180, 1146, 1070, 1008, 929, 870, 798, 745, 691 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 216 ([M+1]⁺, 5), 215 ([M]⁺, 43), 133 (5), 106 (100), 93 (8), 81 (4), 77 (10).

HRMS: calcd. [C₁₄H₁₇ON]⁺ 215.1305; found 215.1302.

N-(3-(Furan-2-yl)-2-methylpropyl)-2-methylaniline (P45a)



 $C_{15}H_{19}NO$ M = 229.32 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P45a** from **E50** (238 mg, 2.20 mmol) and **E42** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 30:1), **P45a** (73 mg, 0.32 mmol, 16 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.34 (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.14 (s, 3 H), 2.17-2.31 (m, 1 H), 2.63 (dd, *J* = 15.0, 7.1 Hz, 1 H), 2.77 (dd, *J* = 14.9, 6.3 Hz, 1 H), 3.04 (dd, *J* = 12.5, 6.8 Hz, 1 H), 3.14 (dd, *J* = 12.5, 6.5 Hz, 1 H), 3.65 (br. s, NH), 6.05 (dd, *J* = 3.1, 0.9 Hz, 1 H), 6.32 (dd, *J* = 3.1, 1.9 Hz, 1 H), 6.59 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.66 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.06 (d, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 7.10-7.15 (m, 1 H), 7.34 (dd, *J* = 1.9, 0.9 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 17.4 (CH₃), 18.2 (CH₃), 32.6 (CH), 33.3 (CH₂), 49.7 (CH₂), 106.3 (CH), 109.6 (CH), 110.2 (CH), 116.7 (CH), 121.8 (C), 127.1 (CH), 130.0 (CH), 141.1 (CH), 146.1 (C), 154.4 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3427$, 3377, 3058, 3033, 3018, 2926, 1606, 1586, 1508, 1470, 1446, 1380, 1317, 1260, 1145, 1072, 1050, 1008, 926, 799, 741 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 230 ([M+1]⁺, 6), 229 ([M]⁺, 42), 147 (3), 120 (100), 107 (13), 91 (10), 81 (4).

HRMS: calcd. [C₁₅H₁₉ON]⁺ 229.1461; found 229.1453.

N-(3-(Furan-2-yl)-2-methylpropyl)-3-methylaniline (P46a)



C₁₅H₁₉NO M = 229.32 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P46a** from **E50** (238 mg, 2.20 mmol) and **E63** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 30:1), **P46a** (426 mg, 1.86 mmol, 93 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.27 (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.02 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.12-2.23 (m, 1 H), 2.29 (s, 3 H), 2.59 (dd, *J* = 14.9, 7.2 Hz, 1 H), 2.75 (dd, *J* = 14.9, 6.3 Hz, 1 H), 2.97 (dd, *J* = 12.6, 6.8 Hz, 1 H), 3.09 (dd, *J* = 12.6, 6.4 Hz, 1 H), 3.80 (br. s, NH), 6.05 (dd, *J* = 3.1, 0.9 Hz, 1 H), 6.32 (dd, *J* = 3.1, 1.9 Hz, 1 H), 6.40-6.43 (m, 2 H), 6.51-6.55 (m, 1 H), 7.04-7.10 (m, 1 H), 7.34 (dd, *J* = 1.9, 0.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 18.1 (CH₃), 21.6 (CH₃), 32.7 (CH), 33.1 (CH₂), 49.7 (CH₂), 106.2 (CH), 109.9 (CH), 110.1 (CH), 113.5 (CH), 118.1 (CH), 129.1 (CH), 139.0 (C), 141.0 (CH), 148.3 (C), 154.4 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3404$, 3034, 2923, 1604, 1507, 1491, 1429, 1380, 1328, 1267, 1180, 1146, 1008, 926, 861, 799, 768, 724, 692 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 230 ([M+1]⁺, 5), 229 ([M]⁺, 31), 147 (4), 120 (100), 107 (10), 91 (18), 81 (4).

HRMS: calcd. $[C_{15}H_{19}ON]^+$ 229.1461; found 229.1453.

N-(3-(Furan-2-yl)-2-methylpropyl)-4-methylaniline (P47a)



C₁₅H₁₉NO M = 229.32 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P47a** from **E50** (238 mg, 2.20 mmol) and **E64** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 30:1), **P47a** (415 mg, 1.81 mmol, 90 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.26 (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.01 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.11-2.22 (m, 1 H), 2.25 (s, 3 H), 2.59 (dd, *J* = 14.9, 7.3 Hz, 1 H), 2.74 (dd, *J* = 14.9, 6.2 Hz, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 12.6, 6.8 Hz, 1 H), 3.07 (dd, *J* = 12.6, 6.4 Hz, 1 H), 3.69 (br. s, NH), 6.04 (dd, *J* = 3.2, 0.9 Hz, 1 H), 6.31 (dd, *J* = 3.2, 1.9 Hz, 1 H), 6.53 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.99 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.34 (dd, *J* = 1.8, 0.9 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 18.1 (CH₃), 20.3 (CH₃), 32.7 (CH), 33.1 (CH₂), 50.0 (CH₂), 106.2 (CH), 110.1 (CH), 112.9 (CH), 126.3 (C), 129.7 (CH), 141.0 (CH), 146.0 (C), 154.5 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3438$, 3412, 2921, 2869, 1617, 1519, 1457, 1318, 1302, 1253, 1182, 1146, 1125, 1108, 928, 805, 724 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 230 ([M+1]⁺, 7), 229 ([M]⁺, 49), 147 (4), 120 (100), 107 (10), 91 (9), 81 (4).

HRMS: calcd. [C₁₅H₁₉ON]⁺ 229.1461; found 229.1457.

4-Fluoro-N-(3-(furan-2-yl)-2-methylpropyl)aniline (P48a)



M = 233.29 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P48a** from **E50** (238 mg, 2.20 mmol) and **E65** (250 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 30:1), **P48a** (397 mg, 1.70 mmol, 85 %) was obtained as a light-yellow oil.
$R_f = 0.21$ (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.01 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H), 2.10-2.20 (m, 1 H), 2.59 (dd, *J* = 14.9, 7.1 Hz, 1 H), 2.73 (dd, *J* = 14.9, 6.3 Hz, 1 H), 2.93 (dd, *J* = 12.5, 6.8 Hz, 1 H), 3.04 (dd, *J* = 12.5, 6.4 Hz, 1 H), 6.04 (d, *J* = 3.1 Hz, 1 H), 6.31 (dd, *J* = 3.1, 1.9 Hz, 1 H), 6.48-6.54 (m, 2 H), 6.85-6.91 (m, 2 H), 7.32-7.34 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 18.1 (CH₃), 32.6 (CH), 33.1 (CH₂), 50.4 (CH₂), 106.3 (CH), 110.2 (CH), 113.6 (d, *J* = 7 Hz, CH), 115.6 (d, *J* = 22 Hz, CH), 141.1 (CH), 144.6 (C), 154.3 (C), 155.7 (d, *J* = 235 Hz, CF) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): δ = -128.2 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3412$, 2966, 1613, 1508, 1317, 1260, 1216, 1146, 1094, 1008, 927, 818, 770, 727, 634 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 234 ([M+1]⁺, 5), 233 ([M]⁺, 35), 151 (5), 124 (100), 122 (9), 111 (6), 95 (5), 81 (4).

HRMS: calcd. [C₁₄H₁₆ONF]⁺ 233.1210; found 233.1202.

4-Chloro-N-(3-(furan-2-yl)-2-methylpropyl)aniline (P49a)



 $C_{14}H_{16}CINO$ M = 249.74 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P49a** from **E50** (238 mg, 2.20 mmol) and **E43** (283 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 30:1), **P49a** (413 mg, 1.65 mmol, 83 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.23 (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.10-2.20 (m, 1 H), 2.59 (dd, *J* = 14.9, 7.1 Hz, 1 H), 2.71 (dd, *J* = 14.9, 6.4 Hz, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 12.7, 6.7 Hz, 1 H), 3.04 (dd, *J* = 12.7, 6.5 Hz, 1 H), 3.87 (br. s, NH), 6.00-6.05 (m, 1 H), 6.31 (dd, *J* = 3.2, 1.9 Hz, 1 H), 6.46-6.51 (m, 2 H), 7.08-7.12 (m, 2 H), 7.33 (dd, *J* = 1.9, 0.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 18.1 (CH₃), 32.6 (CH), 33.1 (CH₂), 49.8 (CH₂), 106.3 (CH), 110.2 (CH), 113.8 (CH), 121.7 (C), 129.0 (CH), 141.1 (CH), 146.8 (C), 154.2 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3428$, 3115, 3029, 2959, 1600, 1501, 1319, 1294, 1262, 1179, 1147, 1010, 928, 815, 727, 631 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 251 ([M+2]⁺, 10), 250 ([M+1]⁺, 6), 249 ([M]⁺, 34), 167 (5), 142 (32), 140 (100), 127 (7), 122 (9), 111 (4), 81 (5).

HRMS: calcd. [C₁₄H₁₆ON³⁵Cl]⁺ 249.0915; found 249.0915.

4-Bromo-N-(3-(furan-2-yl)-2-methylpropyl)aniline (P50a)



 $C_{14}H_{16}BrNO$ M = 294.19 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P50a** from **E50** (238 mg, 2.20 mmol) and **E66** (372 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 30:1), **P50a** (358 mg, 1.22 mmol, 61 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.23$ (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.09-2.20 (m, 1 H), 2.59 (dd, *J* = 14.9, 7.0 Hz, 1 H), 2.71 (dd, *J* = 14.9, 6.4 Hz, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 12.7, 6.8 Hz, 1 H), 3.04 (dd, *J* = 12.7, 6.5 Hz, 1 H), 3.78 (br. s, NH), 6.03 (dd, *J* = 3.2, 0.9 Hz, 1 H), 6.31 (dd, *J* = 3.2, 1.9 Hz, 1 H), 6.42-6.46 (m, 2 H), 7.21-7.25 (m, 2 H), 7.33 (dd, *J* = 1.9, 0.9 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, JMOD, CDCl₃): δ = 18.1 (CH₃), 32.5 (CH), 33.0 (CH₂), 49.6 (CH₂), 106.3 (CH), 108.5 (C), 110.2 (CH), 114.2 (CH), 131.8 (CH), 141.1 (CH), 147.3 (C), 154.2 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3424$, 2961, 2878, 1594, 1496, 1381, 1317, 1292, 1258, 1178, 1145, 1070, 1007, 927, 885, 810, 725 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 295 ([M+2]⁺, 24), 294 ([M+1]⁺, 4), 293 ([M]⁺, 25), 213 (4), 211 (4), 186 (96), 184 (100), 173 (8), 171 (9), 122 (13), 105 (10), 81 (7).

HRMS: calcd. [C₁₄H₁₆ON⁷⁹Br]⁺ 293.0410; found 293.0399.

N-(3-(Furan-2-yl)-2-methylpropyl)-4-methoxyaniline (P51a)



 $C_{15}H_{19}NO_2$ M = 245.32 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P51a** from **E50** (238 mg, 2.20 mmol) and **E67** (274 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 20:1), **P51a** (475 mg, 1.94 mmol, 97 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.11 (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.09-2.20 (m, 1 H), 2.58 (dd, *J* = 14.9, 7.2 Hz, 1 H), 2.74 (dd, *J* = 14.9, 6.2 Hz, 1 H), 2.93 (dd, *J* = 12.5, 6.8 Hz, 1 H), 3.04 (dd, *J* = 12.5, 6.4 Hz, 1 H), 3.46 (br. s, NH), 3.75 (s, 3 H), 6.03 (dd, *J* = 3.1, 0.8 Hz, 1 H), 6.30 (dd, *J* = 3.1, 1.9 Hz, 1 H), 6.53-6.57 (m, 2 H), 6.75-6.80 (m, 2 H), 7.33 (dd, *J* = 1.8, 0.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 18.1 (CH₃), 32.7 (CH), 33.1 (CH₂), 50.7 (CH₂), 55.8 (CH₃), 106.2 (CH), 110.1 (CH), 114.0 (CH), 114.9 (CH), 141.0 (CH), 142.7 (C), 151.9 (C), 154.5 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3427$, 2928, 2837, 1510, 1462, 1232, 1179, 1146, 1035, 1008, 928, 817, 726 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 246 ([M+1]⁺, 9), 245 ([M]⁺, 61), 163 (4), 136 (100), 123 (7), 121 (5), 108 (5), 95 (2), 81 (4).

HRMS: calcd. $[C_{15}H_{19}O_2N]^+$ 245.1410; found 245.1402.

N-(3-(Furan-2-yl)-2-methylpropyl)-4-(methylthio)aniline (P52a)

H N.

C₁₅H₁₉NOS M = 261.38 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P52a** from **E50** (238 mg, 2.20 mmol) and **E68** (306 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 30:1), **P52a** (467 mg, 1.79 mmol, 89 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.20 (SiO₂, PE/EtOAc 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H), 2.10-2.21 (m, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 2.58 (dd, *J* = 14.9, 7.1 Hz, 1 H), 2.71 (dd, *J* = 14.9, 6.3 Hz, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 12.7, 6.8 Hz, 1 H), 3.06 (dd, *J* = 12.7, 6.5 Hz, 1 H), 3.76 (br. s, NH), 6.03 (dd, *J* = 3.1, 0.8 Hz, 1 H), 6.30 (dd, *J* = 3.2, 1.9 Hz, 1 H), 6.49-6.54 (m, 2 H), 7.19-7.23 (m, 2 H), 7.33 (dd, *J* = 1.8, 0.7 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 18.1 (CH₃), 19.3 (CH₃), 32.6 (CH), 33.1 (CH₂), 49.6 (CH₂), 106.3 (CH), 110.2 (CH), 113.3 (CH), 123.8 (C), 131.7 (CH), 141.1 (CH), 147.3 (C), 154.3 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3418$, 3376, 3341, 3302, 2958, 2919, 1599, 1503, 1456, 1314, 1291, 1265, 1185, 1147, 1093, 1010, 969, 932, 816, 735, 703, 639 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 262 ([M+1]⁺, 8), 261 ([M]⁺, 51), 179 (3), 152 (100), 139 (9), 137 (10), 81 (5).

HRMS: calcd. [C15H19ONS]⁺ 261.1182; found 261.1177.

N-(3-(3-Bromothiophen-2-yl)-2-methylpropyl)aniline (P53a)



C₁₄H₁₆BrNS M = 310.25 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P53a** from **E59** (447 mg, 2.20 mmol) and **E2** (214 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 40:1), **P53a** (520 mg, 1.68 mmol, 84 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.30$ (SiO₂, PE/MTBE 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.06 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.12-2.23 (m, 1 H), 2.73 (dd, *J* = 14.7, 7.7 Hz, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 14.8, 6.4 Hz, 1 H), 3.00 (dd, *J* = 12.6, 7.0 Hz, 1 H), 3.16 (dd, *J* = 12.6, 6.1 Hz, 1 H), 3.93 (br. s, NH), 6.59-6.63 (m, 2 H), 6.69- 6.74 (m, 1 H), 6.94 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H), 7.16 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 7.16-7.21 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, JMOD, CDCl₃): *δ* = 17.9 (CH₃), 34.0 (CH₂), 34.9 (CH), 49.6 (CH₂), 109.7 (C), 112.8 (CH), 117.3 (CH), 123.5 (CH), 129.2 (CH), 129.9 (CH), 137.4 (C), 148.1 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3418$, 3085, 3051, 3020, 2957, 2925, 2869, 2842, 1601, 1504, 1471, 1457, 1432, 1319, 1258, 1179, 1153, 1085, 1069, 894, 852, 747, 690 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 311 ([M+2]⁺, 9), 310 ([M+1]⁺, 1), 309 ([M]⁺, 9), 230 (8), 106 (100).

HRMS: calcd. [C₁₄H₁₆N⁷⁹BrS]⁺ 309.0181; found 309.0175.

N-(3-(3-Bromothiophen-2-yl)-2-methylpropyl)-2-methylaniline (P54a)



 $C_{15}H_{18}BrNS$ M = 324.28 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P54a** from **E59** (447 mg, 2.20 mmol) and **E42** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 40:1), **P54a** (157 mg, 0.48 mmol, 24 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.39 (SiO₂, PE/MTBE 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.13 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.19 (s, 3 H), 2.21-2.32 (m, 1 H), 2.79 (dd, *J* = 14.7, 7.7 Hz, 1 H), 3.06 (dd, *J* = 14.7, 6.2 Hz, 1 H), 3.10 (dd, *J* = 12.4, 6.7 Hz, 1 H), 3.25 (dd, *J* = 12.5, 6.4 Hz, 1 H), 3.67 (br. s, NH), 6.63 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.71 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.98 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 7.11 (d, *J* = 7.2 Hz, 1 H) 7.16-7.20 (m, 1 H), 7.19 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, JMOD, CDCl₃): δ = 17.4 (CH₃), 18.1 (CH₃), 34.1 (CH₂), 34.9 (CH), 49.4 (CH₂), 109.5 (CH), 109.6 (C), 116.7 (CH), 121.7 (C), 123.5 (CH), 127.1 (CH), 129.8 (CH), 130.0 (CH), 137.4 (C), 146.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3440$, 3085, 3055, 3019, 2957, 2925, 2869, 1605, 1586, 1512, 1470, 1445, 1379, 1316, 1259, 1156, 1049, 894, 867, 851, 744, 697 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 325 ([M+2]⁺, 13), 324 ([M+1]⁺, 2), 323 ([M]⁺, 13), 244 (3), 120 (100).

HRMS: calcd. [C₁₅H₁₈N⁷⁹BrS]⁺ 323.0338; found 323.0336.

N-(3-(3-Bromothiophen-2-yl)-2-methylpropyl)-3-methylaniline (P55a)



C₁₅H₁₈BrNS M = 324.28 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P55a** from **E59** (447 mg, 2.20 mmol) and **E63** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 40:1), **P55a** (552 mg, 1.70 mmol, 85 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.30 (SiO₂, PE/MTBE 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.07 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.12-2.23 (m, 1 H), 2.29 (s, 3 H), 2.73 (dd, *J* = 14.7, 7.7 Hz, 1 H), 2.97 (dd, *J* = 14.9, 6.2 Hz, 1 H), 3.00 (dd, *J* = 12.8, 7.2 Hz, 1 H), 3.17 (dd, *J* = 12.6, 6.0 Hz, 1 H), 3.84 (br. s, NH), 6.41-6.45 (m, 2 H), 6.54 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.95 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 7.05-7.10 (m, 1 H), 7.16 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, JMOD, CDCl₃): *δ* = 18.0 (CH₃), 21.6 (CH₃), 34.0 (CH₂), 34.9 (CH), 49.5 (CH₂), 109.7 (C), 110.0 (CH), 113.6 (CH), 118.2 (CH), 123.5 (CH), 129.1 (CH), 129.9 (CH), 137.4 (C), 139.0 (C), 148.2 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3417$, 3106, 3084, 3042, 2956, 2921, 2869, 1604, 1589, 1511, 1490, 1472, 1456, 1434, 1327, 1304, 1264, 1180, 1168, 1089, 992, 895, 850, 767, 691 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 325 ([M+2]⁺, 14), 324 ([M+1]⁺, 3), 323 ([M]⁺, 14), 244 (3), 120 (100).

HRMS: calcd. $[C_{15}H_{18}N^{79}BrS]^+$ 323.0338; found 323.0332.

N-(3-(3-Bromothiophen-2-yl)-2-methylpropyl)-4-methylaniline (P56a)

H N Br

C₁₅H₁₈BrNS M = 324.28 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P56a** from **E59** (447 mg, 2.20 mmol) and **E64** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 40:1), **P56a** (544 mg, 1.68 mmol, 84 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.29 (SiO₂, PE/MTBE 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.11-2.22 (m, 1 H), 2.25 (s, 3 H), 2.72 (dd, *J* = 14.7, 7.8 Hz, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 14.6, 6.2 Hz, 1 H), 2.98 (dd, *J* = 12.5, 7.1 Hz, 1 H), 3.14 (dd, *J* = 12.6, 6.1 Hz, 1 H), 3.88 (br. s, NH), 6.54 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.93 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 6.99 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.15 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, JMOD, CDCl₃): δ = 17.9 (CH₃), 20.4 (CH₃), 34.0 (CH₂), 34.9 (CH), 50.0 (CH₂), 109.7 (C), 113.1 (CH), 123.5 (CH), 126.6 (C), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 137.4 (C), 145.8 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3414$, 3105, 3016, 2956, 2918, 2867, 1616, 1519, 1473, 1456, 1318, 1302, 1254, 1182, 1152, 1124, 1091, 894, 851, 805, 696 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 325 ([M+2]⁺, 13), 324 ([M+1]⁺, 3), 323 ([M]⁺, 13), 244 (3), 120 (100).

HRMS: calcd. [C₁₅H₁₈N⁷⁹BrS]⁺ 323.0338; found 323.0329.

N-(3-(3-Bromothiophen-2-yl)-2-methylpropyl)-4-fluoroaniline (P57a)



 $C_{14}H_{15}BrFNS$ M = 328.24 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P57a** from **E59** (447 mg, 2.20 mmol) and **E65** (250 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 40:1), **P57a** (538 mg, 1.64 mmol, 82 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.21$ (SiO₂, PE/MTBE 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.10-2.20 (m, 1 H), 2.72 (dd, *J* = 14.7, 7.7 Hz, 1 H), 2.95 (dd, *J* = 14.8, 6.3 Hz, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 12.2, 6.7 Hz, 1 H), 3.10 (dd, *J* = 12.5, 6.1 Hz, 1 H), 3.75 (br. s, NH), 6.50-6.55 (m, 2 H), 6.85-6.91 (m, 2 H), 6.93 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 7.15 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, JMOD, CDCl₃): δ = 18.0 (CH₃), 34.0 (CH₂), 34.8 (CH), 50.2 (CH₂), 109.7 (C), 113.6 (d, *J* = 7 Hz, CH), 115.6 (d, *J* = 22 Hz, CH), 123.6 (CH), 129.9 (CH), 137.3 (C), 144.4 (C), 155.8 (d, *J* = 235 Hz, CF) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): δ = -128.1 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3419$, 3107, 2957, 2926, 2870, 1612, 1508, 1472, 1458, 1318, 1257, 1217, 1155, 1092, 894, 852, 816, 770, 697 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 329 ([M+2]⁺, 26), 328 ([M+1]⁺, 4), 327 ([M]⁺, 25), 124 (100). HRMS: calcd. [C₁₄H₁₅N⁷⁹BrFS]⁺ 327.0087; found 327.0078.

N-(3-(3-Bromothiophen-2-yl)-2-methylpropyl)-4-chloroaniline (P58a)



 $C_{14}H_{15}BrCINS$ M = 344.70 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P58a** from **E59** (447 mg, 2.20 mmol) and **E43** (283 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 40:1), **P58a** (512 mg, 1.49 mmol, 64 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.23$ (SiO₂, PE/MTBE 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.10-2.20 (m, 1 H), 2.72 (dd, *J* = 14.7, 7.6 Hz, 1 H), 2.93 (dd, *J* = 15.0, 6.4 Hz, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 13.0, 7.0 Hz, 1 H), 3.11 (dd, *J* = 12.7, 6.1 Hz, 1 H), 3.95 (br. s, NH), 6.48-6.53 (m, 2 H), 6.93 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H), 7.08-7.13 (m, 2 H), 7.15 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, JMOD, CDCl₃): δ = 18.0 (CH₃), 34.0 (CH₂), 34.8 (CH), 49.6 (CH₂), 109.7 (C), 113.9 (CH), 121.8 (C), 123.6 (CH), 129.0 (CH), 129.9 (CH), 137.2 (C), 146.6 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3423$, 2958, 2926, 2870, 1598, 1498, 1472, 1457, 1317, 1293, 1258, 1177, 1152, 1120, 1092, 894, 851, 812, 697 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 346 ([M+4]⁺, 5), 345 ([M+2]⁺, 14), 344 ([M+1]⁺, 2), 343 ([M]⁺, 10), 142 (29), 140 (100).

HRMS: calcd. [C₁₄H₁₅N⁷⁹Br³⁵CIS]⁺ 342.9792; found 342.9793.

4-Bromo-N-(3-(3-bromothiophen-2-yl)-2-methylpropyl)aniline (P59a)



 $C_{14}H_{15}Br_2NS$ M = 389.15 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P59a** from **E59** (447 mg, 2.20 mmol) and **E66** (372 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 40:1), **P59a** (437 mg, 1.12 mmol, 56 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.23$ (SiO₂, PE/MTBE 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.10-2.21 (m, 1 H), 2.72 (dd, *J* = 14.7, 7.6 Hz, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 14.7, 6.4 Hz, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 12.6, 7.0 Hz, 1 H), 3.11 (dd, *J* = 12.7, 6.1 Hz, 1 H), 3.83 (br. s, NH), 6.43-6.48 (m, 2 H), 6.94 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 7.16 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 7.22-7.27 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, JMOD, CDCl₃): δ = 17.9 (CH₃), 33.9 (CH₂), 34.7 (CH), 49.3 (CH₂), 108.6 (C), 109.7 (C), 114.2 (CH), 123.6 (CH), 129.8 (CH), 131.8 (CH), 137.1 (C), 147.1 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3419$, 3107, 2957, 2925, 2870, 1594, 1495, 1471, 1458, 1317, 1293, 1257, 1178, 1152, 1070, 894, 852, 810, 696 cm⁻¹.

MS (ESI+): m/z (%) = 392 ([M+H+4]⁺, 53), 390 ([M+H+2]⁺, 100), 389 ([M+H+1]⁺, 8), 388 ([M+H]⁺, 52).

HRMS: calcd. [C₁₄H₁₆N⁷⁹Br₂S]⁺ 387.9370; found 387.9361.

N-(3-(3-Bromothiophen-2-yl)-2-methylpropyl)-4-methoxyaniline (P60a)



 $C_{15}H_{18}BrNOS$ M = 340.28 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P60a** from **E59** (447 mg, 2.20 mmol) and **E67** (274 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 40:1), **P60a** (580 mg, 1.70 mmol, 85 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.11$ (SiO₂, PE/MTBE 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.10-2.21 (m, 1 H), 2.72 (dd, *J* = 14.7, 7.8 Hz, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 12.3, 7.0 Hz, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 14.8, 6.5 Hz, 1 H), 3.11 (dd, *J* = 12.4, 6.1 Hz, 1 H), 3.48 (br. s, NH), 3.75 (s, 3 H), 6.55-6.60 (m, 2 H), 6.76-6.81 (m, 2 H), 6.93 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 7.15 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, JMOD, CDCl₃): *δ* = 17.9 (CH₃), 34.0 (CH₂), 34.9 (CH), 50.5 (CH₂), 55.8 (CH₃), 109.6 (C), 114.1 (CH), 114.9 (CH), 123.5 (CH), 129.8 (CH), 137.5 (C), 142.4 (C), 152.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3405$, 2954, 2928, 2830, 1509, 1461, 1440, 1232, 1179, 1035, 851, 816, 698 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 329 ([M+2]⁺, 29), 328 ([M+1]⁺, 5), 327 ([M]⁺, 28), 136 (100). HRMS: calcd. [C₁₅H₁₈ON⁷⁹BrS]⁺ 339.0287; found 339.0286.

N-(3-(3-Bromothiophen-2-yl)-2-methylpropyl)-4-(methylthio)aniline (P61a)



 $C_{15}H_{18}BrNS_2$ M = 356.34 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P61a** from **E59** (447 mg, 2.20 mmol) and **E68** (306 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/EtOAc, 40:1), **P61a** (584 mg, 1.64 mmol, 82 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.20$ (SiO₂, PE/MTBE 30:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H), 2.10-2.21 (m, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 2.72 (dd, *J* = 14.7, 7.7 Hz, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 14.7, 6.4 Hz, 1 H), 2.98 (dd, *J* = 12.6, 7.0 Hz, 1 H), 3.13 (dd, *J* = 12.7, 6.1 Hz, 1 H), 3.78 (br. s, NH), 6.53 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 6.93 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 7.15 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 7.19-7.23 (m, 2 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, JMOD, CDCl₃): δ = 17.9 (CH₃), 19.3 (CH₃), 34.0 (CH₂), 34.9 (CH), 49.4 (CH₂), 109.7 (C), 113.3 (CH), 123.6 (CH), 123.9 (C), 129.9 (CH), 131.6

(CH), 137.3 (C), 147.2 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3415$, 3082, 2957, 2916, 2868, 1597, 1500, 1472, 1455, 1436, 1312, 1289, 1255, 1182, 1153, 1091, 966, 894, 852, 812, 698 cm⁻¹.

MS (ESI+,): *m*/*z* (%) = 358 ([M+H+2]⁺, 100), 357 ([M+H+1]⁺, 19), 356 ([M+H]⁺, 96).

HRMS: calcd. $[C_{15}H_{19}N^{79}BrS_2]^+$ 356.0142; found 356.0138.

N-(2-(Dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)propyl)aniline (P62a)

C₁₅H₂₁NSSi M = 275.49 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P62a** from **E53** (370 mg, 2.20 mmol) and **E2** (214 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P62a** (489 mg, 1.78 mmol, 89 %) was obtained as a yellow oil.

R_f = 0.28 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.36 (s, 3 H), 0.37 (s, 3 H), 1.11 (d, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 2.26-2.35 (m, 1 H), 3.00 (dd, *J* = 12.2, 9.5 Hz, 1 H), 3.29 (dd, *J* = 12.3, 4.8 Hz, 1 H), 4.74 (br. s, NH), 6.56-6.63 (m, 2 H), 6.70-6.76 (m, 1 H), 7.16 (dd, *J* = 8.6, 7.3 Hz, 2 H), 7.22 (dd, *J* = 4.6, 3.4 Hz, 1 H), 7.29 (dd, *J* = 3.3, 1.1 Hz, 1 H), 7.64 (dd, *J* = 4.7, 0.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = -3.8 (CH₃), -3.1 (CH₃), 13.0 (CH₃), 20.8 (CH), 46.7 (CH₂), 112.8 (CH), 117.2 (CH), 128.2 (CH), 129.1 (CH), 130.9 (CH), 134.9 (CH), 136.9 (C), 148.1 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -3.1 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3057$, 2954, 2863, 1603, 1507, 1407, 1321, 1252, 1215, 1181, 1085, 993, 854, 831, 808, 774, 748, 709, 692 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 276 ([M+1]⁺, 3), 275 ([M]⁺, 13), 217 (12), 191 (15), 141 (34), 106 (100), 77 (7).

HRMS: calcd. [C₁₅H₂₁NSSi]⁺ 275.1158; found 275.1162.

N-(2-(Dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)propyl)-2-methylaniline (P63a)

C₁₆H₂₃NSSi M = 289.51 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P63a** from **E53** (370 mg, 2.20 mmol) and **E42** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P63a** (115 mg, 0.40 mmol, 20 %) was obtained as a yellow oil.

 $R_f = 0.34$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.40 (s, 3 H), 0.40 (s, 3 H), 1.14 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.33-1.42 (m, 1 H), 2.01 (s, 3 H), 3.06 (dd, *J* = 12.1, 8.7 Hz, 1 H), 3.34 (dd, *J* = 12.1, 5.3 Hz, 1 H), 3.51 (br. s, NH), 6.55 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 6.64 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.03 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.11 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.23 (dd, *J* = 4.6, 3.3 Hz, 1 H), 7.32 (dd, *J* = 3.3, 0.9 Hz, 1 H), 7.65 (dd, *J* = 4.6, 0.9 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -3.7 (CH₃), -3.0 (CH₃), 13.2 (CH₃), 17.2 (CH₃), 20.8 (CH), 46.7 (CH₂), 109.6 (CH), 116.6 (CH), 121.9 (C), 127.0 (CH), 128.3 (CH), 130.0 (CH), 131.0 (CH), 134.9 (CH), 137.0 (C), 146.1 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3171$, 3117, 3018, 2956, 2923, 2868, 1606, 1586, 1511, 1472, 1445, 1405, 1314, 1251, 1213, 1083, 1051, 991, 852, 829, 807, 772, 745, 705 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 290 ([M+1]⁺, 6), 289 ([M]⁺, 20), 141 (14), 120 (100). HRMS: calcd. [C₁₆H₂₃NSSi]⁺ 289.1315; found 289.1307.

N-(2-(Dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)propyl)-3-methylaniline (P64a)



C₁₆H₂₃NSSi M = 289.51 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P64a** from **E53** (370 mg, 2.20 mmol) and **E63** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P64a** (477 mg, 1.65 mmol, 82 %) was obtained as a yellow oil.

 $R_f = 0.20$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.40 (s, 3 H), 0.41 (s, 3 H), 1.12 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.27-1.36 (m, 1 H), 2.29 (s, 3 H), 3.00 (dd, *J* = 12.1, 9.2 Hz, 1 H), 3.32 (dd, *J* = 12.2, 4.9 Hz, 1 H), 3.62 (br. s, NH), 6.33-6.37 (m, 2 H), 6.53 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.07 (dd, *J* = 8.7, 7.4 Hz, 1 H), 7.25-7.28 (m, 1 H), 7.34 (d, *J* = 3.4 Hz, 1 H), 7.68 (d, *J* = 4.7 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -3.8 (CH₃), -3.1 (CH₃), 13.0 (CH₃), 20.8 (CH), 21.6 (CH₃), 46.6 (CH₂), 109.9 (CH), 113.5 (CH), 118.0 (CH), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 130.9 (CH), 134.9 (CH), 137.0 (C), 138.9 (C), 148.3 (C) ppm. IR (neat, ATR): 1/λ = 2954, 2864, 1604, 1509, 1491, 1405, 1325, 1305, 1250, 1213, 1178, 1083, 992, 852, 829, 807, 768, 706, 690 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 290 ([M+1]⁺, 6), 289 ([M]⁺, 21), 141 (14), 120 (100). HRMS: calcd. [C₁₆H₂₃NSSi]⁺ 289.1315; found 289.1309.

N-(2-(Dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)propyl)-4-methylaniline (P65a)



C₁₆H₂₃NSSi M = 289.51 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P65a** from **E53** (370 mg, 2.20 mmol) and **E64** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P65a** (467 mg, 1.61 mmol, 81 %) was obtained as a yellow oil.

Rf = 0.18 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.43 (s, 3 H), 0.44 (s, 3 H), 1.14 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.31-1.40 (m, 1 H), 2.30 (s, 3 H), 3.03 (dd, *J* = 12.0, 9.3 Hz, 1 H), 3.34 (dd, *J* = 12.2, 5.0 Hz, 1 H), 3.50 (br. s, NH), 6.50 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.03 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.29 (dd, *J* = 4.6, 3.3 Hz, 1 H), 7.37 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H), 7.70 (d, *J* = 4.7 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -3.8 (CH₃), -3.1 (CH₃), 12.9 (CH₃), 20.3 (CH₃), 20.7 (CH), 46.9 (CH₂), 112.9 (CH), 126.2 (C), 128.2 (CH), 129.6 (CH), 130.9 (CH), 134.9 (CH), 137.0 (C), 146.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3019$, 2954, 2931, 2867, 1617, 1519, 1472, 1405, 1316, 1301, 1250, 1213, 1182, 1083, 992, 852, 829, 804, 773, 705 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 290 ([M+1]⁺, 6), 289 ([M]⁺, 19), 141 (15), 120 (100).

HRMS: calcd. [C₁₆H₂₃NSSi]⁺ 289.1315; found 289.1301.

N-(2-(Dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)propyl)-4-fluoroaniline (P66a)



C₁₅H₂₀FNSSi M = 293.48 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P66a** from **E53** (370 mg, 2.20 mmol) and **E65** (250 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P66a** (487 mg, 1.66 mmol, 83 %) was obtained as a yellow oil.

R_f = 0.21 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.41 (s, 3 H), 0.42 (s, 3 H), 1.13 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.25-1.36 (m, 1 H), 2.99 (dd, *J* = 12.1, 9.1 Hz, 1 H), 3.28 (dd, *J* = 12.1, 5.1 Hz, 1 H), 3.49 (br. s, NH), 6.42-6.48 (m, 2 H), 6.86-6.92 (m, 2 H), 7.27 (dd, *J* = 4.6, 3.3 Hz, 1 H), 7.34 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 7.68 (d, *J* = 4.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -3.9 (CH₃), -3.1 (CH₃), 12.9 (CH₃), 20.7 (CH), 47.3 (CH₂), 113.5 (d, *J* = 7 Hz, CH), 115.5 (d, *J* = 22 Hz, CH), 128.3 (CH), 131.0 (CH), 134.9 (CH), 136.9 (C), 144.6 (C), 155.6 (d, *J* = 234 Hz, CF) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): δ = -127.0 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2953$, 2865, 1509, 1404, 1312, 1251, 1213, 1103, 1083, 992, 852, 808, 772, 708 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 294 ([M+1]⁺, 6), 293 ([M]⁺, 26), 141 (45), 124 (100). HRMS: calcd. [C₁₅H₂₀NFSSi]⁺ 293.1064; found 293.1060.

4-Chloro-N-(2-(dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)propyl)aniline (P67a)



M = 309.93 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P67a** from **E53** (370 mg, 2.20 mmol) and **E43** (283 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P67a** (461 mg, 1.49 mmol, 74 %) was obtained as a yellow oil.

 $R_f = 0.25$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.43 (s, 3 H), 0.44 (s, 3 H), 1.13 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.28-1.36 (m, 1 H), 3.00 (dd, *J* = 12.3, 9.1 Hz, 1 H), 3.28 (dd, *J* = 12.2, 5.2 Hz, 1 H), 3.63 (br. s, NH), 6.41-6.45 (m, 2 H), 7.11-7.15 (m, 2 H), 7.28 (dd, *J* = 4.6, 3.3 Hz, 1 H), 7.35 (dd, *J* = 3.4, 0.9 Hz, 1 H), 7.68 (d, *J* = 4.7, 0.9 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.0 (CH₃), -3.1 (CH₃), 12.9 (CH₃), 20.7 (CH), 46.6 (CH₂), 113.6 (CH), 121.3 (C), 128.3 (CH), 128.9 (CH), 131.0 (CH), 134.9 (CH), 136.8 (C), 146.7 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3114$, 2959, 2864, 1601, 1499, 1405, 1315, 1253, 1215, 1179, 1085, 994, 854, 810, 774, 708, 672 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 311 ([M+2]⁺, 8), 310 ([M+1]⁺, 4), 309 ([M]⁺, 17), 142 (36), 141 (78), 140 (100).

HRMS: calcd. [C₁₅H₂₀N³⁵CISSi]⁺ 309.0769; found 309.0766.

4-Bromo-N-(2-(dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)propyl)aniline (P68a)



 $C_{15}H_{20}BrNSSi$ M = 354.38 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P68a** from **E53** (370 mg, 2.20 mmol) and **E66** (372 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P68a** (286 mg, 0.52 mmol, 40 %) was obtained as a yellow oil.

R_f = 0.25 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.37 (s, 3 H), 0.38 (s, 3 H), 1.09 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.24-1.32 (m, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 12.3, 9.0 Hz, 1 H), 3.24 (dd, *J* = 12.3, 5.2 Hz, 1 H), 3.75 (br. s, NH), 6.33-6.38 (m, 2 H), 7.19-7.23 (m, 2 H), 7.24 (dd, *J* = 4.6, 3.4 Hz, 1 H), 7.30 (dd, *J* = 3.4, 0.9 Hz, 1 H), 7.66 (d, *J* = 4.7, 0.9 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -3.9 (CH₃), -3.1 (CH₃), 13.0 (CH₃), 20.7 (CH), 46.7 (CH₂), 108.6 (C), 114.3 (CH), 128.3 (CH), 131.1 (CH), 131.8 (CH), 135.0 (CH), 136.8 (C), 147.1 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3408$, 2958, 2867, 1594, 1495, 1404, 1313, 1292, 1250, 1213, 1178, 1083, 992, 851, 829, 806, 772, 707 cm⁻¹.

MS (ESI+): m/z (%) = 356 ([M+H+2]⁺, 100), 355 ([M+H+1]⁺, 22), 354 ([M+H]⁺, 95). HRMS: calcd. [C₁₅H₂₁N⁷⁹BrSSi]⁺ 354.0347; found 354.0334.

N-(2-(Dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)propyl)-4-methoxyaniline (P69a)



C₁₆H₂₃NOSSi M = 305.51 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P69a** from **E53** (370 mg, 2.20 mmol) and **E67** (274 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 20:1), **P69a** (501 mg, 1.64 mmol, 82 %) was obtained as a yellow oil.

R_f = 0.07 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.38 (s, 3 H), 0.39 (s, 3 H), 1.09 (d, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 1.25-1.33 (m, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 12.1, 9.2 Hz, 1 H), 3.26 (dd, *J* = 12.1, 5.0 Hz, 1 H), 3.32 (br. s, NH), 3.75 (s, 3 H), 6.47-6.52 (m, 2 H), 6.75-6.80 (m, 2 H), 7.24 (dd, *J* = 4.7, 3.3 Hz, 1 H), 7.31 (dd, *J* = 3.3, 0.9 Hz, 1 H), 7.65 (d, *J* = 4.6, 0.9 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -3.8 (CH₃), -3.1 (CH₃), 12.9 (CH₃), 20.7 (CH), 47.5 (CH₂), 55.8 (CH₃), 114.0 (CH), 114.8 (CH), 128.2 (CH), 130.9 (CH), 134.9 (CH), 137.1 (C), 142.6 (C), 151.9 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3057$, 2955, 2902, 2871, 2830, 1510, 1463, 1405, 1232, 1214, 1179, 1083, 1037, 992, 852, 808, 773, 702 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 306 ([M+1]⁺, 6), 305 ([M]⁺, 20), 141 (12), 136 (100).

HRMS: calcd. [C₁₆H₂₃ONSSi]⁺ 305.1264; found 305.1254.

N-(2-(Dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)propyl)-4-(methylthio)aniline (P70a)



C₁₆H₂₃NS₂Si M = 321.57 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P70a** from **E53** (370 mg, 2.20 mmol) and **E68** (306 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P70a** (530 mg, 1.65 mmol, 82 %) was obtained as a yellow oil.

 $R_f = 0.18$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.38 (s, 3 H), 0.39 (s, 3 H), 1.09 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.25-1.33 (m, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 2.98 (t, *J* = 10.8 Hz, 1 H), 3.27 (d, *J* = 12.0 Hz, 1 H), 3.67 (br. s, NH), 3.75 (s, 3 H), 6.44 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.18-7.22 (m, 2 H), 7.24 (dd, *J* = 4.6, 3.3 Hz, 1 H), 7.31 (dd, *J* = 3.3, 0.9 Hz, 1 H), 7.66 (d, *J* = 4.6, 0.9 Hz, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -3.9 (CH₃), -3.1 (CH₃), 13.0 (CH₃), 19.3 (CH₃), 20.8 (CH), 46.6 (CH₂), 113.3 (CH), 123.7 (C), 128.3 (CH), 131.0 (CH), 131.6 (CH), 135.0 (CH), 136.9 (C), 147.1 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3414$, 2955, 2864, 1600, 1502, 1472, 1406, 1313, 1291, 1252, 1215, 1184, 1084, 994, 854, 809, 774, 709, 671 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 322 ([M+1]⁺, 7), 321 ([M]⁺, 30), 152 (100), 141 (15).

HRMS: calcd. $[C_{16}H_{23}NS_2Si]^+$ 321.1036; found 321.1030.

N-(2-(Furan-2-yldimethylsilyl)propyl)aniline (P71a)



 $C_{15}H_{21}NOSi$ M = 259.42 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P71a** from **E52** (335 mg, 2.20 mmol) and **E2** (214 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P71a** (432 mg, 1.67 mmol, 83 %) was obtained as an orange oil.

 $R_f = 0.40$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.32 (s, 3 H), 0.33 (s, 3 H), 1.10 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.34 (dqd, *J* = 9.0, 7.4, 5.1 Hz, 1 H), 3.04 (dd, *J* = 12.2, 9.0 Hz, 1 H), 3.32 (dd, *J* = 12.3, 5.2 Hz, 1 H), 3.76 (br. s, NH), 6.44 (dd, *J* = 3.3, 1.6 Hz, 1 H), 6.53-6.57 (m, 2 H), 6.67-6.72 (m, 2 H), 7.15-7.20 (m, 2 H), 7.72 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = -5.3 (CH₃), -4.7 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.9 (CH), 46.5 (CH₂), 109.5 (CH), 112.7 (CH), 117.0 (CH), 120.8 (CH), 129.1 (CH), 146.9 (CH), 148.3 (C), 158.2 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -7.4 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2959$, 2902, 2866, 1602, 1504, 1455, 1316, 1251, 1203, 1179, 1147, 1105, 1005, 898, 834, 808, 774, 743, 690 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 260 ([M+1]⁺, 3), 259 ([M]⁺, 16), 217 (2), 191 (8), 125 (29), 106 (100), 77 (6).

HRMS: calcd. [C₁₅H₂₁ONSi]⁺ 259.1387; found 259.1378.

N-(2-(Furan-2-yldimethylsilyl)propyl)-2-methylaniline (P72a)



C₁₆H₂₃NOSi M = 273.45 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P72a** from **E52** (335 mg, 2.20 mmol) and **E42** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P72a** (127 mg, 0.46 mmol, 23 %) was obtained as a yellow-brown oil.

 $R_f(verzweigt) = 0.52$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.19 (s, 3 H), 0.20 (s, 3 H), 0.99 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.25 (dqd, *J* = 8.5, 7.4, 5.3 Hz, 1 H), 1.92 (s, 3 H), 2.95 (dd, *J* = 12.1, 8.6 Hz, 1 H), 3.22 (dd, *J* = 12.1, 5.4 Hz, 1 H), 3.36 (br. s, NH), 6.28 (dd, *J* = 3.3, 1.7 Hz, 1 H), 6.41-6.45 (m, 1 H), 6.48-6.53 (m, 1 H), 6.56 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H), 6.88-6.92 (m, 1 H), 6.96-7.01 (m, 1 H), 7.55 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -5.1 (CH₃), -4.6 (CH₃), 13.1 (CH₃), 17.3 (CH₃), 19.8 (CH), 46.5 (CH₂), 109.5 (CH), 109.5 (CH), 116.5 (CH), 120.8 (CH), 121.7 (C), 127.0 (CH), 129.9 (CH), 146.2 (C), 146.9 (CH), 158.2 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2962$, 2858, 1606, 1586, 1512, 1473, 1447, 1314, 1251, 1203, 1146, 1106, 1005, 898, 835, 809, 774, 742, 714, 700 cm⁻¹.

 $\mathsf{MS}\;(\mathsf{EI},\,\mathsf{70\;eV})\colon m\!/z\,(\%) = 274\;([\mathsf{M}\!+\!1]^+\!,\,23),\,273\;([\mathsf{M}]^+\!,\,70),\,125\;(78),\,120\;(100).$

HRMS: calcd. [C₁₆H₂₃ONSi]⁺ 273.1543; found 273.1548.

N-(2-(Furan-2-yldimethylsilyl)propyl)-3-methylaniline (P73a)



C₁₆H₂₃NOSi M = 273.45 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P73a** from **E52** (335 mg, 2.20 mmol) and **E63** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P73a** (473 mg, 1.73 mmol, 86 %) was obtained as a dark-orange oil.

R_f = 0.40 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.31 (s, 3 H), 0.32 (s, 3 H), 1.09 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 1.27-1.37 (m, 1 H), 2.28 (s, 3 H), 3.01 (dd, *J* = 12.3, 9.1 Hz, 1 H), 3.30 (dd, *J* = 12.2, 5.1 Hz, 1 H), 3.80 (br. s, NH), 6.34-6.38 (m, 2 H), 6.41-6.45 (m, 1 H), 6.50-6.54 (m, 1 H), 6.70 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H), 7.02-7.08 (m, 1 H), 7.69-7.72 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -5.3 (CH₃), -4.7 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.9 (CH), 21.6 (CH₃), 46.6 (CH₂), 109.5 (CH), 110.0 (CH), 113.6 (CH), 118.0 (CH), 120.8 (CH), 129.0 (CH), 138.9 (C), 146.9 (CH), 148.2 (C), 158.2 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2959$, 2866, 1605, 1590, 1510, 1490, 1454, 1327, 1305, 1251, 1203, 1179, 1157, 1105, 1005, 898, 835, 809, 768, 744, 691 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 274 ([M+1]⁺, 22), 273 ([M]⁺, 68), 125 (76), 120 (100). HRMS: calcd. [C₁₆H₂₃ONSi]⁺ 273.1543; found 273.1540.

N-(2-(Furan-2-yldimethylsilyl)propyl)-4-methylaniline (P74a)



C₁₆H₂₃NOSi M = 273.45 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P74a** from **E52** (335 mg, 2.20 mmol) and **E64** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P74a** (452 mg, 1.65 mmol, 83 %) was obtained as a dark-orange oil. $R_f = 0.28$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.31 (s, 3 H), 0.32 (s, 3 H), 1.09 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.32 (dqd, *J* = 9.0, 7.3, 5.2 Hz, 1 H), 2.25 (s, 3 H), 3.01 (dd, *J* = 12.4, 9.0 Hz, 1 H), 3.30 (dd, *J* = 12.3, 5.2 Hz, 1 H), 3.63 (br. s, NH), 6.43 (dd, *J* = 3.2, 1.6 Hz, 1 H), 6.48 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.70 (d, *J* = 3.1 Hz, 1 H), 6.98 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.71 (d, *J* = 1.3 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -5.3 (CH₃), -4.7 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.9 (CH), 20.3 (CH₃), 46.9 (CH₂), 109.5 (CH), 113.0 (CH), 120.7 (CH), 126.2 (C), 129.6 (CH), 146.0 (C), 146.9 (CH), 158.3 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2953$, 2868, 1598, 1501, 1471, 1454, 1312, 1289, 1250, 1203, 1183, 1146, 1105, 1005, 967, 898, 834, 808, 774, 745, 669 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 274 ([M+1]⁺, 23), 273 ([M]⁺, 72), 125 (80), 120 (100).

HRMS: calcd. $[C_{16}H_{23}ONSi]^+$ 273.1543; found 273.1538.

4-Fluoro-N-(2-(furan-2-yldimethylsilyl)propyl)aniline (P75a)



C₁₅H₂₀FNOSi M = 277.41 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P75a** from **E52** (335 mg, 2.20 mmol) and **E65** (250 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P75a** (431 mg, 1.55 mmol, 78 %) was obtained as a dark-yellow oil.

 $R_f = 0.35$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.30 (s, 3 H), 0.31 (s, 3 H), 1.08 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.30 (dqd, *J* = 8.9, 7.3, 5.3 Hz, 1 H), 2.98 (dd, *J* = 12.1, 8.9 Hz, 1 H), 3.24 (dd, *J* = 12.2, 5.3 Hz, 1 H), 3.63 (br. s, NH), 6.41-6.47 (m, 3 H), 6.69 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 6.83-6.89 (m, 2 H), 7.70 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -5.4$ (CH₃), -4.6 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.9 (CH), 47.3 (CH₂), 109.5 (CH), 113.5 (d, J = 7 Hz, CH), 115.5 (d, J = 22 Hz, CH), 120.8 (CH), 144.7 (C), 146.9 (CH), 155.6 (d, J = 235 Hz, CF), 158.2 (C) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): δ = -128.6 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2958$, 2869, 1613, 1509, 1313, 1252, 1219, 1147, 1105, 1005, 899, 835, 811, 773, 745, 687 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 278 ([M+1]⁺, 15), 277 ([M]⁺, 64), 220 (35), 209 (18), 125 (85), 124 (100).

HRMS: calcd. [C15H20ONFSi]⁺ 277.1293; found 277.1285.

4-Chloro-N-(2-(furan-2-yldimethylsilyl)propyl)aniline (P76a)



 $C_{15}H_{20}CINOSi$ M = 293.87 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P76a** from **E52** (335 mg, 2.20 mmol) and **E43** (283 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P76a** (451 mg, 1.53 mmol, 77 %) was obtained as a dark-orange oil.

 $R_f = 0.40$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.30 (S, 3 H), 0.31 (s, 3 H), 1.08 (d, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 1.30 (dqd, *J* = 8.9, 7.4, 5.3 Hz, 1 H), 2.99 (dd, *J* = 12.3, 8.9 Hz, 1 H), 3.25 (dd, *J* = 12.3, 5.4 Hz, 1 H), 3.81 (br. s, NH), 6.41-6.46 (m, 3 H), 6.69 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 7.07-7.11 (m, 2 H), 7.71 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -5.5$ (CH₃), -4.6 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.8 (CH), 46.7 (CH₂), 109.5 (CH), 113.8 (CH), 120.9 (CH), 121.5 (C), 128.9 (CH), 146.8 (C), 147.0 (CH), 158.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2956$, 2921, 2908, 2868, 1600, 1499, 1456, 1314, 1293, 1251, 1203, 1177, 1146, 1105, 1005, 898, 835, 809, 774, 744, 670 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 295 ([M+2]⁺, 24), 294 ([M+1]⁺, 13), 293 ([M]⁺, 63), 142 (55), 140 (98), 125 (100).

HRMS: calcd. [C15H20ON35CISi]+ 293.0997; found 293.0995.

4-Bromo-N-(2-(furan-2-yldimethylsilyl)propyl)aniline (P77a)



 $C_{15}H_{20}BrNOSi$ M = 338.32 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P77a** from **E52** (335 mg, 2.20 mmol) and **E66** (372 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P77a** (320 mg, 0.95 mmol, 47 %) was obtained as a dark-orange oil.

R_f = 0.40 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.30 (s, 3 H), 0.31 (s, 3 H), 1.08 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.30 (dqd, *J* = 8.7, 7.3, 5.4 Hz, 1 H), 2.99 (dd, *J* = 12.3, 8.9 Hz, 1 H), 3.24 (dd, *J* = 12.4, 5.4 Hz, 1 H), 3.84 (br. s, NH), 6.37-6.41 (m, 2 H), 6.43 (dd, *J* = 3.2, 1.6 Hz, 1 H), 6.69 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 7.20-7.24 (m, 2 H), 7.70 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -5.5 (CH₃), -4.6 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.8 (CH), 46.6 (CH₂), 108.5 (C), 109.5 (CH), 114.3 (CH), 120.9 (CH), 131.8 (CH), 147.0 (CH), 147.2 (C), 158.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2954$, 2924, 2904, 2869, 1594, 1495, 1454, 1314, 1293, 1251, 1203, 1178, 1145, 1105, 1071, 1005, 898, 834, 807, 774, 745, 694, 663 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 339 ([M+2]⁺, 55), 338 ([M+1]⁺, 8), 337 ([M]⁺, 50), 186 (90), 184 (86), 125 (100).

HRMS: calcd. [C₁₅H₂₀ON⁷⁹BrSi]⁺ 337.0492; found 337.0493.

N-(2-(Furan-2-yldimethylsilyl)propyl)-4-methoxyaniline (P78a)



M = 289.45 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P78a** from **E52** (335 mg, 2.20 mmol) and **E67** (274 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 20:1), **P78a** (442 mg, 1.53 mmol, 76 %) was obtained as a yellow-brown oil.

 $R_f = 0.13$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.30$ (s, 3 H), 0.31 (s, 3 H), 1.07 (d, J = 7.4 Hz, 3 H), 1.30 (dqd, J = 8.9, 7.3, 5.0 Hz, 1 H), 2.97 (dd, J = 12.1, 9.0 Hz, 1 H), 3.26 (dd, J = 12.2, 5.1 Hz, 1 H), 3.42 (br. s, NH), 3.74 (s, 3 H), 6.42 (dd, J = 3.2, 1.6 Hz, 1 H), 6.48-6.52 (m, 2 H), 6.68 (d, J = 3.2 Hz, 1 H), 6.74-6.79 (m, 2 H), 7.69 (d, J = 1.6 Hz, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -5.3$ (CH₃), -4.7 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.9 (CH), 47.5 (CH₂), 55.8 (CH₃), 109.5 (CH), 114.0 (CH), 114.9 (CH), 120.7 (CH), 142.7 (C), 146.9 (CH), 151.9 (C), 158.3 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2960$, 2904, 2883, 2867, 2831, 1510, 1463, 1454, 1246, 1232, 1203, 1180, 1105, 1038, 1005, 898, 834, 810, 775, 745, 703, 685 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 290 ([M+1]⁺, 30), 289 ([M]⁺, 73), 136 (100), 125 (81). HRMS: calcd. [C₁₆H₂₃O₂NSi]⁺ 289.1493; found 289.1491.

N-(2-(Furan-2-yldimethylsilyl)propyl)-4-(methylthio)aniline (P79a)



C₁₆H₂₃NOSSi M = 305.51 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P79a** from **E52** (335 mg, 2.20 mmol) and **E68** (306 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P79a** (496 mg, 1.79 mmol, 81 %) was obtained as an orange oil.

 $R_f = 0.35$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.30 (s, 3 H), 0.31 (s, 3 H), 1.08 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.30 (dqd, *J* = 8.8, 7.4, 5.2 Hz, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 3.00 (dd, *J* = 12.3, 9.0 Hz, 1 H), 3.27 (dd, *J* = 12.3, 5.3 Hz, 1 H), 3.85 (br. s, NH), 6.43 (dd, *J* = 3.2, 1.7 Hz, 1 H), 6.45-6.49 (m, 2 H), 6.69 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 7.17-7.22 (m, 2 H), 7.70 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -5.4 (CH₃), -4.6 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.3

(CH₃), 19.9 (CH), 46.6 (CH₂), 109.5 (CH), 113.3 (CH), 120.9 (CH), 123.7 (C), 131.6 (CH), 146.9 (CH), 147.1 (C), 158.1 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2958$, 2919, 2869, 1618, 1519, 1454, 1316, 1301, 1250, 1203, 1182, 1146, 1106, 1005, 898, 885, 834, 805, 775, 744, 687, 639 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 306 ([M+1]⁺, 53), 305 ([M]⁺, 93), 152 (100), 125 (99).

HRMS: calcd. $[C_{16}H_{23}ONSSi]^+$ 305.1264; found 305.1263.

N-(2-(Benzo[b]thiophen-2-yldimethylsilyl)propyl)aniline (P80a)



C₁₉H₂₃NSSi M = 325.55 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P80a** from **E54** (480 mg, 2.20 mmol) and **E2** (214 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P80a** (525 mg, 1.61 mmol, 81 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.24 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.42 (s, 3 H), 0.43 (s, 3 H), 1.13 (d, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 1.37 (dqd, *J* = 9.3, 7.4, 4.9 Hz, 1 H), 3.04 (dd, *J* = 12.2, 9.3 Hz, 1 H), 3.34 (dd, *J* = 12.3, 5.0 Hz, 1 H), 3.87 (br. s, NH), 6.54 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 6.68 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.11-7.16 (m, 2 H), 7.31-7.38 (m, 2 H), 7.49 (s, 1 H), 7.81-7.84 (m, 1 H), 7.88-7.91 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -3.9 (CH₃), -3.4 (CH₃), 13.0 (CH₃), 20.6 (CH), 46.7 (CH₂), 112.9 (CH), 117.2 (CH), 122.1 (CH), 123.5 (CH), 124.1 (CH), 124.3 (CH), 129.1 (CH), 131.9 (CH), 139.2 (C), 140.9 (C), 143.6 (C), 148.0 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -2.1 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3056$, 3020, 2954, 2863, 1601, 1504, 1454, 1427, 1319, 1291, 1250, 1180, 1156, 1067, 1018, 967, 849, 829, 805, 773, 744, 726, 690 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 326 ([M+1]⁺, 5), 325 ([M]⁺, 19), 268 (10), 191 (45), 106 (100), 77 (6).

HRMS: calcd. [C₁₉H₂₃NSSi]⁺ 325.1315; found 325.1312.

N-(2-(Benzo[b]thiophen-2-yldimethylsilyl)propyl)-2-methylaniline (P81a)



C₂₀H₂₅NSSi M = 339.57 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P81a** from **E54** (480 mg, 2.20 mmol) and **E42** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P81a** (169 mg, 0.50 mmol, 25 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.31$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.48 (s, 3 H), 0.48 (s, 3 H), 1.19 (d, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 1.47 (dqd, *J* = 8.6, 7.3, 5.3 Hz, 1 H), 1.97 (s, 3 H), 3.14 (dd, *J* = 12.1, 8.7 Hz, 1 H), 3.41 (dd, *J* = 12.1, 5.4 Hz, 1 H), 3.55 (br. s, NH), 6.59 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.66 (t, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.03 (d, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 7.13 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.34-7.41 (m, 2 H), 7.54 (s, 1 H), 7.83-7.87 (m, 1 H), 7.91-7.94 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -3.9$ (CH₃), -3.2 (CH₃), 13.2 (CH₃), 17.1 (CH₃), 20.6 (CH), 46.7 (CH₂), 109.6 (CH), 116.7 (CH), 121.9 (C), 122.1 (CH), 123.5 (CH), 124.1 (CH), 124.3 (CH), 127.0 (CH), 130.0 (CH), 131.9 (CH), 139.3 (C), 141.0 (C), 143.6 (C), 146.1 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3057$, 2960, 2931, 2867, 1607, 1587, 1513, 1474, 1455, 1316, 1293, 1253, 1053, 1020, 969, 851, 831, 808, 776, 744, 728, 716 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 340 ([M+1]⁺, 9), 339 ([M]⁺, 53), 282 (32), 191 (76), 120 (100). HRMS: calcd. [C₂₀H₂₅NSSi]⁺ 339.1471; found 339.1470.

N-(2-(Benzo[b]thiophen-2-yldimethylsilyl)propyl)-3-methylaniline (P82a)

H

C₂₀H₂₅NSSi M = 339.57 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P82a** from **E54** (480 mg, 2.20 mmol) and **E63** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P82a** (521 mg, 1.53 mmol, 77 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.22 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.43 (s, 3 H), 0.44 (s, 3 H), 1.13 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.38 (dqd, *J* = 9.1, 7.4, 5.0 Hz, 1 H), 2.23 (s, 3 H), 3.03 (dd, *J* = 12.3, 9.2 Hz, 1 H), 3.34 (dd, *J* = 12.3, 5.0 Hz, 1 H), 3.89 (br. s, NH), 6.33 (s, 1 H), 6.35 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 6.51 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.03 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.32-7.39 (m, 2 H), 7.51 (d, *J* = 0.9 Hz, 1 H), 7.82-7.85 (m, 1 H), 7.89-7.92 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.0 (CH₃), -3.3 (CH₃), 13.0 (CH₃), 20.6 (CH), 21.6 (CH₃), 46.8 (CH₂), 110.2 (CH), 113.8 (CH), 118.3 (CH), 122.2 (CH), 123.5 (CH), 124.1 (CH), 124.3 (CH), 129.0 (CH), 131.9 (CH), 138.9 (C), 139.3 (C), 141.0 (C), 143.6 (C), 148.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3437$, 3047, 3022, 2950, 2865, 1604, 1589, 1509, 1491, 1453, 1325, 1250, 1178, 1068, 1018, 967, 830, 806, 768, 745, 726, 690, 649 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 340 ([M+1]⁺, 8), 339 ([M]⁺, 52), 282 (32), 191 (76), 120 (100). HRMS: calcd. [C₂₀H₂₅NSSi]⁺ 339.1471; found 339.1466.

N-(2-(Benzo[b]thiophen-2-yldimethylsilyl)propyl)-4-methylaniline (P83a)



C₂₀H₂₅NSSi M = 339.57 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P83a** from **E54** (480 mg, 2.20 mmol) and **E64** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P83a** (493 mg, 1.45 mmol, 73 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.19$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.44 (s, 3 H), 0.45 (s, 3 H), 1.13 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.38 (dqd, *J* = 9.2, 7.3, 5.0 Hz, 1 H), 2.25 (s, 3 H), 3.03 (dd, *J* = 12.3, 9.2 Hz, 1 H), 3.34 (dd, *J* = 12.3, 5.0 Hz, 1 H), 3.61 (br. s, NH), 6.45-6.49 (m, 2 H), 6.95-6.99 (m, 2 H), 7.33-7.40 (m, 2 H), 7.52 (s, 1 H), 7.83-7.86 (m, 1 H), 7.90-7.93 (m, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -3.9 (CH₃), -3.4 (CH₃), 13.0 (CH₃), 20.4 (CH₃), 20.6 (CH), 47.0 (CH₂), 113.1 (CH), 122.1 (CH), 123.5 (CH), 124.1 (CH), 124.3 (CH), 126.4 (C), 129.6 (CH), 131.9 (CH), 139.4 (C), 140.9 (C), 143.6 (C), 145.8 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3398$, 3018, 2950, 2866, 1619, 1521, 1495, 1455, 1293, 1252, 1184, 1070, 1020, 969, 851, 832, 805, 776, 746, 728, 687 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 340 ([M+1]⁺, 8), 339 ([M]⁺, 53), 282 (32), 191 (78), 120 (100). HRMS: calcd. [C₂₀H₂₅NSSi]⁺ 339.1471; found 339.1462.

N-(2-(Benzo[b]thiophen-2-yldimethylsilyl)propyl)-4-fluoroaniline (P84a)



C₁₉H₂₂FNSSi M = 343.54 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P84a** from **E54** (480 mg, 2.20 mmol) and **E65** (250 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P84a** (596 mg, 1.69 mmol, 87 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.17$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.44 (s, 3 H), 0.45 (s, 3 H), 1.13 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.30-1.40 (m, 1 H), 3.01 (dd, *J* = 12.2, 9.1 Hz, 1 H), 3.29 (dd, *J* = 12.1, 5.1 Hz, 1 H), 3.59 (br. s, NH), 6.41-6.46 (m, 2 H), 6.82-6.88 (m, 2 H), 7.33-7.40 (m, 2 H), 7.51 (s, 1 H), 7.82-7.86 (m, 1 H), 7.89-7.93 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -4.0$ (CH₃), -3.3 (CH₃), 13.0 (CH₃), 20.6 (CH), 47.3 (CH₂), 113.6 (d, J = 7 Hz, CH), 115.5 (d, J = 22 Hz, CH), 122.2 (CH), 123.5 (CH), 124.1 (CH), 124.4 (CH), 132.0 (CH), 139.2 (C), 140.9 (C), 143.6 (C), 144.5 (C), 155.7 (d, J = 235 Hz, CF) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): δ = -127.2 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3413$, 3364, 3056, 2946, 2865, 1509, 1454, 1313, 1291, 1251, 1217, 1156, 1068, 1018, 967, 849, 808, 773, 746, 727, 685 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 344 ([M+1]⁺, 11), 343 ([M]⁺, 33), 286 (18), 191 (65), 124 (100).

HRMS: calcd. [C₁₉H₂₂NFSSi]⁺ 343.1221; found 343.1222.

N-(2-(Benzo[b]thiophen-2-yldimethylsilyl)propyl)-4-chloroaniline (P85a)



 $C_{19}H_{22}CINSSi$ M = 359.99 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P85a** from **E54** (480 mg, 2.20 mmol) and **E43** (283 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P85a** (602 mg, 1.67 mmol, 84 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.21 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.43 (s, 3 H), 0.44 (s, 3 H), 1.13 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.36 (dqd, *J* = 8.8, 7.3, 5.1 Hz, 1 H), 3.01 (dd, *J* = 12.3, 9.1 Hz, 1 H), 3.29 (dd, *J* = 12.3, 5.2 Hz, 1 H), 3.75 (br. s, NH), 6.41 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.07 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.33-7.40 (m, 2 H), 7.50 (s, 1 H), 7.82-7.85 (m, 1 H), 7.90-7.93 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.1 (CH₃), -3.3 (CH₃), 13.0 (CH₃), 20.6 (CH), 46.8 (CH₂), 113.8 (CH), 121.6 (C), 122.2 (CH), 123.5 (CH), 124.2 (CH), 124.4 (CH), 128.9 (CH), 132.0 (CH), 139.1 (C), 140.9 (C), 143.6 (C), 146.6 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3417$, 2961, 2874, 1601, 1499, 1455, 1402, 1316, 1293, 1252, 1178, 1069, 1020, 969, 851, 832, 809, 776, 747, 728, 672 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 361 ([M+2]⁺, 20), 360 ([M+1]⁺, 12), 359 ([M]⁺, 42), 191 (100), 142 (52), 140 (99).

HRMS: calcd. $[C_{19}H_{22}N^{35}CISSi]^+$ 359.0925; found 359.0919.

N-(2-(Benzo[b]thiophen-2-yldimethylsilyl)propyl)-4-bromoaniline (P86a)



C₁₉H₂₂BrNSSi M = 404.44 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P86a** from **E54** (480 mg, 2.20 mmol) and **E66** (372 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P86a** (327 mg, 0.81 mmol, 40 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.21 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.43 (s, 3 H), 0.43 (s, 3 H), 1.12 (d, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 1.35 (dqd, *J* = 9.1, 7.3, 5.1 Hz, 1 H), 3.01 (dd, *J* = 12.3, 9.1 Hz, 1 H), 3.28 (dd, *J* = 12.3, 5.2 Hz, 1 H), 3.90 (br. s, NH), 6.36 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.19 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.32-7.39 (m, 2 H), 7.49 (s, 1 H), 7.82-7.85 (m, 1 H), 7.89-7.92 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.1 (CH₃), -3.3 (CH₃), 13.0 (CH₃), 20.6 (CH), 46.8 (CH₂), 108.8 (C), 114.4 (CH), 122.2 (CH), 123.5 (CH), 124.2 (CH), 124.4 (CH), 131.8 (CH), 132.0 (CH), 139.0 (C), 140.9 (C), 143.6 (C), 146.9 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3416$, 2954, 2867, 2819, 1593, 1494, 1453, 1397, 1314, 1291, 1250, 1178, 1069, 1018, 967, 850, 830, 806, 773, 745, 726, 693 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 405 ([M+2]⁺, 13), 404 ([M+1]⁺, 1), 403 ([M]⁺, 8), 191 (88), 186 (70), 184 (100).

HRMS: calcd. [C₁₉H₂₂N⁷⁹BrSSi]⁺ 403.0420; found 403.0416.

N-(2-(Benzo[b]thiophen-2-yldimethylsilyl)propyl)-4-methoxyaniline (P87a)



C₂₀H₂₅NOSSi M = 355.57 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P87a** from **E54** (480 mg, 2.20 mmol) and **E67** (274 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 20:1), **P87a** (609 mg, 1.71 mmol, 86 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.05$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.43 (s, 3 H), 0.44 (s, 3 H), 1.13 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.36 (dqd, *J* = 9.1, 7.4, 5.0 Hz, 1 H), 3.00 (dd, *J* = 12.1, 9.2 Hz, 1 H), 3.31 (dd, *J* = 12.2, 5.0 Hz, 1 H), 3.74 (s, 3 H), 6.50 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.75 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.32-7.39 (m, 2 H), 7.51 (s, 1 H), 7.82-7.85 (m, 1 H), 7.89-7.93 (m, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -3.9 (CH₃), -3.3 (CH₃), 13.0 (CH₃), 20.6 (CH), 47.6 (CH₂), 55.8 (CH₃), 114.1 (CH), 114.8 (CH), 122.1 (CH), 123.5 (CH), 124.1 (CH), 124.3 (CH), 131.9 (CH), 139.4 (C), 140.9 (C), 142.4 (C), 143.6 (C), 151.9 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3406$, 3059, 3019, 2949, 1512, 1455, 1293, 1234, 1182, 1159, 1068, 1038, 1020, 968, 851, 809, 777, 748, 729, 702, 637 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 356 ([M+1]⁺, 30), 356 ([M]⁺, 72), 191 (85), 136 (100). HRMS: calcd. [C₂₀H₂₅ONSSi]⁺ 355.1421; found 355.1415.

N-(2-(Benzo[b]thiophen-2-yldimethylsilyl)propyl)-4-(thiomethyl)aniline (P88a)



 $C_{20}H_{25}NS_2Si$ M = 371.63 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P88a** from **E54** (480 mg, 2.20 mmol) and **E68** (306 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P88a** (596 mg, 1.60 mmol, 80 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.14$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.43 (s, 3 H), 0.44 (s, 3 H), 1.13 (d, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 1.37 (dqd, *J* = 9.2, 7.4, 5.1 Hz, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 3.03 (dd, *J* = 12.3, 9.2 Hz, 1 H), 3.32 (dd, *J* = 12.3, 5.1 Hz, 1 H), 3.82 (br. s, NH), 6.45 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.18 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.32-7.39 (m, 2 H), 7.50 (s, 1 H), 7.82-7.85 (m, 1 H), 7.89-7.93 (m, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.0 (CH₃), -3.3 (CH₃), 13.0 (CH₃), 19.2 (CH₃), 20.6 (CH), 46.7 (CH₂), 113.4 (CH), 122.1 (CH), 123.5 (CH), 124.0 (C), 124.1 (CH), 124.4 (CH), 131.5 (CH), 132.0 (CH), 139.1 (C), 140.9 (C), 143.6 (C), 146.9 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3400$, 3057, 2955, 2916, 2832, 1598, 1499, 1470, 1453, 1420, 1311, 1289, 1249, 1182, 1068, 1018, 966, 849, 830, 806, 774, 745, 726, 667 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 372 ([M+1]⁺, 25), 371 ([M]⁺, 68), 191 (79), 152 (100). HRMS: calcd. [C₂₀H₂₅NS₂Si]⁺ 371.1192; found 371.1191.

N-(2-((3-Bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)aniline (P89a)



 $C_{15}H_{20}BrNSSi$ M = 354.38 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P89a** from **E58** (544 mg, 2.20 mmol) and **E2** (214 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P89a** (588 mg, 1.66 mmol, 83 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.31 (SiO₂, PE/MTBE 40:1) ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.45 (s, 3 H), 0.45 (s, 3 H), 1.09 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H),

1.64 (dqd, J = 9.5, 7.4, 5.2 Hz, 1 H), 3.01 (dd, J = 12.2, 9.5 Hz, 1 H), 3.29 (dd, J = 12.3, 5.2 Hz, 1 H), 3.67 (br. s, NH), 6.51-6.54 (m, 2 H), 6.65-6.70 (m, 1 H), 7.12-7.17 (m, 3 H), 7.50 (d, J = 4.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.0 (CH₃), -3.5 (CH₃), 13.1 (CH₃), 19.9 (CH), 46.8 (CH₂), 113.0 (CH), 117.3 (CH), 117.9 (C), 129.3 (CH), 131.5 (CH), 132.6 (C), 132.9 (CH), 148.4 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): $\delta = -1.7$ ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3410$, 3051, 2952, 2866, 1601, 1504, 1478, 1429, 1395, 1330, 1251, 1179, 1135, 1083, 990, 860, 835, 808, 772, 746, 715, 690, 638 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 355 ([M+2]⁺, 19), 354 ([M+1]⁺, 4), 353 ([M]⁺, 17), 221 (25), 219 (23), 106 (100).

HRMS: calcd. $[C_{15}H_{20}N^{79}BrSSi]^+$ 353.0264; found 353.0266.

N-(2-((3-Bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)-2-methylaniline (P90a)

Br н

 $C_{16}H_{22}BrNSSi$ M = 368.41 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P90a** from **E58** (544 mg, 2.20 mmol) and **E42** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P90a** (124 mg, 0.34 mmol, 17 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.36 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.46 (s, 6 H), 1.13 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 1.68-1.76 (m, 1 H), 2.03 (s, 3 H), 3.07 (dd, *J* = 12.0, 9.0 Hz, 1 H), 3.33 (dd, *J* = 12.1, 5.6 Hz, 1 H), 3.59 (br. s, NH), 6.57 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.65 (t, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 7.03 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.08-7.13 (m, 1 H), 7.14 (d, *J* = 4.7 Hz, 1 H), 7.50 (d, *J* = 4.9 Hz, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.2 (CH₃), -3.6 (CH₃), 13.1 (CH₃), 17.2 (CH₃), 19.6 (CH), 46.8 (CH₂), 109.5 (CH), 116.8 (CH), 117.7 (C), 127.5 (CH), 129.4 (CH), 131.4 (CH), 132.5 (C), 132.7 (CH), 143.9 (C), 145.5 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3426$, 3057, 3023, 2955, 2866, 1605, 1586, 1511, 1478, 1445, 1395, 1330, 1314, 1251, 1135, 1083, 1051, 989, 860, 836, 809, 773, 745, 699 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 369 ([M+2]⁺, 20), 368 ([M+1]⁺, 5), 367 ([M]⁺, 20), 221 (14), 219 (13), 120 (100).

HRMS: calcd. [C₁₆H₂₂N⁷⁹BrSSi]⁺ 367.0420; found 367.0417.

N-(2-((3-Bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)-3-methylaniline (P91a)



 $C_{16}H_{22}BrNSSi$ M = 368.41 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P91a** from **E58** (544 mg, 2.20 mmol) and **E63** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P91a** (563 mg, 1.53 mmol, 76 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.25$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.48 (s, 3 H), 0.48 (s, 3 H), 1.12 (d, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 1.63-1.72 (m, 1 H), 2.30 (s, 3 H), 3.02 (dd, *J* = 12.3, 9.5 Hz, 1 H), 3.32 (dd, *J* = 12.3, 5.2 Hz, 1 H), 3.66 (br. s, NH), 6.36-6.40 (m, 2 H), 6.52-6.56 (m, 1 H), 7.04-7.10 (m, 1 H), 7.17 (d, *J* = 4.6 Hz, 1 H), 7.52 (d, *J* = 4.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.2 (CH₃), -3.7 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.7 (CH), 21.6 (CH₃), 46.6 (CH₂), 110.0 (CH), 113.5 (CH), 117.6 (C), 118.1 (CH), 129.0 (CH), 131.3 (CH), 132.4 (C), 132.7 (CH), 138.8 (C), 148.2 (C) ppm. IR (neat, ATR): 1/λ = 3415, 3101, 3082, 3041, 2954, 2865, 1604, 1589, 1479, 1395,

1330, 1251, 1178, 1135, 1083, 990, 860, 836, 809, 768, 714, 690 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 369 ([M+2]⁺, 21), 368 ([M+1]⁺, 6), 367 ([M]⁺, 22), 221 (14), 219 (13), 120 (100).

HRMS: calcd. [C₁₆H₂₂N⁷⁹BrSSi]⁺ 367.0420; found 367.0417.

N-(2-((3-Bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)-4-methylaniline (P92a)



C₁₆H₂₂BrNSSi M = 368.41 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P92a** from **E58** (544 mg, 2.20 mmol) and **E64** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P92a** (588 mg, 1.60 mmol, 80 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.23$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.47 (s, 3 H), 0.48 (s, 3 H), 1.12 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.66 (dqd, *J* = 9.5, 7.4, 5.2 Hz, 1 H), 2.26 (s, 3 H), 3.02 (dd, *J* = 12.3, 9.4 Hz, 1 H), 3.31 (dd, *J* = 12.3, 5.2 Hz, 1 H), 3.70 (br. s, NH), 6.48-6.52 (m, 2 H), 6.97-7.01 (m, 2 H), 7.16 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 7.51 (d, *J* = 4.9 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.1 (CH₃), -3.7 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.7 (CH), 20.3 (CH₃), 47.1 (CH₂), 113.2 (CH), 117.7 (C), 126.5 (C), 129.6 (CH), 131.3 (CH), 132.5 (C), 132.7 (CH), 145.7 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3417$, 3104, 3017, 2955, 2867, 1619, 1521, 1480, 1397, 1332, 1318, 1302, 1252, 1137, 1085, 991, 862, 838, 807, 775, 716 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 369 ([M+2]⁺, 21), 368 ([M+1]⁺, 6), 367 ([M]⁺, 21), 221 (14), 219 (13), 120 (100).

HRMS: calcd. $[C_{16}H_{22}N^{79}BrSSi]^+$ 367.0420; found 367.0415.

N-(2-((3-Bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)-4-fluoroaniline (P93a)



 $C_{15}H_{19}BrFNSSi$ M = 372.37 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P93a** from **E58** (544 mg, 2.20 mmol) and **E65** (250 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P93a** (528 mg, 1.42 mmol, 71 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.24 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.45 (s, 3 H), 0.46 (s, 3 H), 1.10 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.63 (dqd, *J* = 9.4, 7.4, 5.3 Hz, 1 H), 2.98 (dd, *J* = 12.2, 9.3 Hz, 1 H), 3.24 (dd, *J* = 12.1, 5.3 Hz, 1 H), 3.52 (br. s, NH), 6.41-6.47 (m, 2 H), 6.82-6.89 (m, 2 H), 7.14 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 7.50 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.2 (CH₃), -3.6 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.7 (CH), 47.3 (CH₂), 113.5 (d, *J* = 7 Hz, CH), 115.5 (d, *J* = 22 Hz, CH), 117.7 (C), 131.4 (CH), 132.5 (C), 132.7 (CH), 144.6 (C), 155.7 (d, *J* = 235 Hz, CF) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): δ = -128.5 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3411$, 3014, 2954, 2867, 1508, 1478, 1395, 1330, 1251, 1218, 1134, 1083, 989, 859, 836, 813, 772, 715 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 373 ([M+2]⁺, 18), 372 ([M+1]⁺, 3), 371 ([M]⁺, 16), 221 (26), 219 (25), 124 (100).

HRMS: calcd. [C₁₅H₁₉N⁷⁹BrFSSi]⁺ 371.0169; found 371.0172.

N-(2-((3-Bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)-4-chloroaniline (P94a)

Н

 $C_{15}H_{19}BrCINSSi$ M = 388.82 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P94a** from **E58** (544 mg, 2.20 mmol) and **E43** (283 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P94a** (531 mg, 1.37 mmol, 68 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.26 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.44 (s, 3 H), 0.45 (s, 3 H), 1.09 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.59-1.68 (m, 1 H), 2.98 (dd, *J* = 12.3, 9.4 Hz, 1 H), 3.24 (dd, *J* = 12.3, 5.4 Hz, 1 H), 3.70 (br. s, NH), 6.40-6.44 (m, 2 H), 7.06-7.10 (m, 2 H), 7.14 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 7.51 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -4.4$ (CH₃), -3.7 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.6 (CH), 46.7 (CH₂), 113.8 (CH), 117.7 (C), 121.6 (C), 128.9 (CH), 131.5 (CH), 132.3 (C), 132.7 (CH), 146.6 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3418$, 3103, 2954, 2867, 1599, 1497, 1395, 1330, 1314, 1251, 1176, 1134, 1083, 990, 859, 835, 809, 773, 716 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 391 ([M+4]⁺, 10), 389 ([M+2]⁺, 31), 388 ([M+1]⁺, 5), 387 ([M]⁺, 22), 221 (52), 219 (46), 142 (34), 140 (100).

HRMS: calcd. [C₁₅H₁₉N⁷⁹Br³⁵CISSi]⁺ 386.9874; found 386.9873.

4-Bromo-N-(2-((3-bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)aniline (P95a)



 $C_{15}H_{19}Br_2NSSi$ M = 433.28 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P95a** from **E58** (544 mg, 2.20 mmol) and **E66** (372 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P95a** (312 mg, 0.72 mmol, 36 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_{f} = 0.26$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.44 (s, 3 H), 0.45 (s, 3 H), 1.08 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.62 (dqd, *J* = 9.3, 7.4, 5.4 Hz, 1 H), 2.98 (dd, *J* = 12.3, 9.3 Hz, 1 H), 3.23 (dd, *J* = 12.4, 5.5 Hz, 1 H), 3.82 (br. s, NH), 6.36-6.40 (m, 2 H), 7.14 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 7.19-7.23 (m, 2 H), 7.50 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -4.3$ (CH₃), -3.6 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.7 (CH), 46.7 (CH₂), 108.7 (C), 114.4 (CH), 117.7 (C), 131.5 (CH), 131.8 (CH), 132.3 (C), 132.8 (CH), 147.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3416$, 3105, 3023, 2956, 2902, 2868, 1595, 1496, 1480, 1397, 1331, 1315, 1252, 1179, 1136, 1084, 1073, 992, 861, 837, 809, 774, 717 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 434 ([M+4]⁺, 25), 433 ([M+2]⁺, 40), 432 ([M+1]⁺, 4), 431 ([M]⁺, 21), 221 (57), 219 (54), 186 (93), 184 (100).

HRMS: calcd. [C₁₅H₁₉N⁷⁹Br₂SSi]⁺ 430.9369; found 430.9373.

N-(2-((3-Bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)-4-methoxyaniline (P96a)



 $C_{16}H_{22}BrNOSSi$ M = 384.41 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P96a** from **E58** (544 mg, 2.20 mmol) and **E67** (274 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P96a** (579 mg, 1.51 mmol, 75 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.09$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.46 (s, 3 H), 0.46 (s, 3 H), 1.10 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.64 (dqd, *J* = 9.5, 7.4, 5.2 Hz, 1 H), 2.99 (dd, *J* = 12.1, 9.5 Hz, 1 H), 3.27 (dd, *J* = 12.1, 5.1 Hz, 1 H), 3.46 (br. s, NH), 3.75 (s, 3 H), 6.50-6.54 (m, 2 H), 6.75-6.79 (m, 2 H), 7.14 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 7.50 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -4.1$ (CH₃), -3.7 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.7 (CH), 47.6 (CH₂), 55.8 (CH₃), 114.2 (CH), 114.9 (CH), 117.6 (C), 131.3 (CH), 132.5 (C), 132.7 (CH), 142.3 (C), 152.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3406$, 3104, 3026, 2952, 2902, 2866, 2830, 1509, 1478, 1464, 1395, 1330, 1232, 1179, 1135, 1083, 1037, 989, 859, 835, 812, 773, 715 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 385 ([M+2]⁺, 29), 384 ([M+1]⁺, 7), 383 ([M]⁺, 25), 243 (25), 221 (30), 219 (27), 136 (100).

HRMS: calcd. [C₁₆H₂₂N⁷⁹BrOSSi]⁺ 383.0369; found 383.0368.
N-(2-((3-Bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)-4-(methylthio)aniline (P97a)



 $C_{16}H_{22}BrNS_2Si$ M = 400.47 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P97a** from **E58** (544 mg, 2.20 mmol) and **E68** (306 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P97a** (625 mg, 1.56 mmol, 78 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.20 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.44 (s, 3 H), 0.44 (s, 3 H), 1.08 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.63 (dqd, *J* = 9.5, 7.4, 5.2 Hz, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 2.99 (dd, *J* = 12.3, 9.5 Hz, 1 H), 3.26 (dd, *J* = 12.3, 5.3 Hz, 1 H), 3.87 (br. s, NH), 6.46 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.14 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 7.19 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.50 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.3 (CH₃), -3.7 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.3 (CH₃), 19.6 (CH), 46.7 (CH₂), 113.5 (CH), 117.7 (C), 124.0 (C), 131.4 (CH), 131.5 (CH), 132.3 (C), 132.7 (CH), 146.9 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3412$, 3081, 3016, 2953, 2917, 2865, 1597, 1499, 1477, 1395, 1330, 1311, 1288, 1249, 1182, 1134, 1083, 989, 859, 835, 808, 772, 715 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 401 ([M+2]⁺, 50), 400 ([M+1]⁺, 14), 399 ([M]⁺, 39), 221 (31), 219 (30), 152 (100).

HRMS: calcd. [C₁₇H₂₅N⁷⁹BrS₂Si]⁺ 399.0141; found 399.0131.

N-(2-((3-Bromobenzo[b]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)aniline (P98a)

Br

 $C_{19}H_{22}BrNSSi$ M = 404.44 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P98a** from **E61** (654 mg, 2.20 mmol) and **E2** (214 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P98a** (617 mg, 1.53 mmol, 76 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.27$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): *δ* = 0.53 (s, 6 H), 1.13 (d, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 1.72-1.80 (m, 1 H), 3.07 (dd, *J* = 12.4, 9.4 Hz, 1 H), 3.34 (dd, *J* = 12.3, 5.3 Hz, 1 H), 3.68 (br. s, NH), 6.49-6.53 (m, 2 H), 6.64-6.69 (m, 1 H), 7.10-7.15 (m, 2 H), 7.39-7.44 (m, 1 H), 7.45-7.50 (m, 1 H), 7.84-7.90 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.1 (CH₃), -3.7 (CH₃), 13.0 (CH₃), 19.8 (CH), 46.6 (CH₂), 112.8 (CH), 115.2 (C), 117.1 (CH), 122.1 (CH), 123.1 (CH), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 129.1 (CH), 134.2 (C), 139.8 (C), 141.6 (C), 148.1 (C) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -0.5 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3415$, 3051, 3019, 2953, 2900, 2865, 1601, 1504, 1477, 1450, 1317, 1290, 1243, 1179, 1071, 1021, 988, 879, 835, 806, 778, 746, 727, 690 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 405 ([M+2]⁺, 17), 404 ([M+1]⁺, 3), 403 ([M]⁺, 15), 282 (26), 271 (21), 269 (16), 191 (26), 189 (16), 147 (30), 106 (100).

HRMS: calcd. [C₁₉H₂₂N⁷⁹BrSSi]⁺ 403.0420; found 403.0425.

N-(2-((3-Bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)-2-methylaniline (P99a)



 $C_{20}H_{24}BrNSSi$ M = 418.47 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P99a** from **E61** (654 mg, 2.20 mmol) and **E42** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P99a** (118 mg, 0.28 mmol, 14 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.33 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.51 (s, 3 H), 0.51 (s, 3 H), 1.13 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H), 1.75-1.84 (m, 1 H), 1.91 (s, 3 H), 3.09 (dd, *J* = 12.1, 8.9 Hz, 1 H), 3.35 (dd, *J* = 12.1, 5.8 Hz, 1 H), 3.51 (br. s, NH), 6.53 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 6.59 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1 H),

6.96 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.05 (td, *J* = 7.6, 1.7 Hz, 1 H), 7.35-7.39 (m, 1 H), 7.40-7.45 (m, 1 H), 7.80 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.84 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.2 (CH₃), -3.7 (CH₃), 13.1 (CH₃), 17.1 (CH₃), 19.7 (CH), 56.8 (CH₂), 109.7 (CH), 115.2 (C), 116.8 (CH), 122.1 (CH), 123.0 (CH), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 127.5 (CH), 129.0 (CH), 134.2 (C), 139.8 (C), 141.6 (C), 143.8 (C), 146.6 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3057$, 3024, 2954, 2928, 2900, 2866, 1605, 1586, 1511, 1494, 1476, 1448, 1251, 1244, 988, 880, 836, 807, 746, 727, 698 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 419 ([M+2]⁺, 24), 418 ([M+1]⁺, 5), 417 ([M]⁺, 24), 296 (19), 271 (20), 269 (16), 191 (13), 189 (16), 147 (30), 120 (100).

HRMS: calcd. [C₂₀H₂₄N⁷⁹BrSSi]⁺ 417.0577; found 417.0574.

N-(2-((3-Bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)-3-methylaniline (P100a)



 $C_{20}H_{24}BrNSSi$ M = 418.47 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P100a** from **E61** (654 mg, 2.20 mmol) and **E63** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P100a** (618 mg, 1.48 mmol, 74 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.27$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.56 (s, 3 H), 0.56 (s, 3 H), 1.15 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.78 (dqd, *J* = 9.4, 7.3, 5.2 Hz, 1 H), 2.24 (s, 3 H), 3.07 (dd, *J* = 12.4, 9.4 Hz, 1 H), 3.36 (dd, *J* = 12.4, 5.3 Hz, 1 H), 3.59 (br. s, NH), 6.33 (s, 1 H), 6.36 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.52 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.04 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.87 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.90 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -4.2$ (CH₃), -3.8 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.7 (CH), 21.5 (CH₃), 46.6 (CH₂), 110.0 (CH), 113.6 (CH), 115.2 (C), 118.1 (CH), 122.1 (CH), 123.0 (CH), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 129.0 (CH), 134.2 (C), 138.8 (C), 139.7 (C), 141.6 (C), 148.1 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3414$, 2953, 2922, 2865, 1604, 1589, 1508, 1479, 1450, 1290, 1243, 1178, 1071, 1021, 989, 880, 836, 806, 752, 727, 711, 690 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 419 ([M+2]⁺, 24), 418 ([M+1]⁺, 6), 417 ([M]⁺, 25), 296 (19), 271 (19), 269 (18), 191 (14), 189 (17), 147 (30), 120 (100). HRMS: calcd. [C₂₀H₂₄N⁷⁹BrSSi]⁺ 417.0577; found 417.0576.

N-(2-((3-Bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)-4-methylaniline (P101a)



 $C_{20}H_{24}BrNSSi$ M = 418.47 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P101a** from **E61** (654 mg, 2.20 mmol) and **E64** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P101a** (605 mg, 1.45 mmol, 72 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.24$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.52 (s, 6 H), 1.13 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.74 (dqd, *J* = 9.4, 7.4, 5.2 Hz, 1 H), 2.22 (s, 3 H), 3.05 (dd, *J* = 12.3, 9.5 Hz, 1 H), 3.32 (dd, *J* = 12.3, 5.2 Hz, 1 H), 3.91 (br. s, NH), 6.47 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 6.93 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.38-7.43 (m, 1 H), 7.44-7.49 (m, 1 H), 7.83-7.88 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.1 (CH₃), -3.7 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.7 (CH), 20.4 (CH₃), 47.2 (CH₂), 113.3 (CH), 115.2 (C), 122.1 (CH), 123.1 (CH), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 126.7 (C), 129.6 (CH), 134.3 (C), 139.8 (C), 141.6 (C), 145.5 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3407$, 3053, 3016, 2952, 2918, 2864, 1617, 1519, 1478, 1450, 1316, 1291, 1243, 1071, 1021, 988, 878, 836, 804, 779, 752, 727, 711 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 419 ([M+2]⁺, 23), 418 ([M+1]⁺, 6), 417 ([M]⁺, 24), 296 (19), 271 (19), 269 (17), 191 (13), 189 (17), 147 (29), 120 (100).

HRMS: calcd. [C₂₀H₂₄N⁷⁹BrSSi]⁺ 417.0577; found 417.0578.

N-(2-((3-Bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)-4-fluoroaniline (P102a)



 $C_{19}H_{21}BrFNSSi$ M = 422.43 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P102a** from **E61** (654 mg, 2.20 mmol) and **E65** (250 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P102a** (615 mg, 1.46 mmol, 73 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.20$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.52 (s, 3 H), 0.53 (s, 3 H), 1.13 (d, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 1.74 (dqd, *J* = 9.3, 7.4, 5.4 Hz, 1 H), 3.03 (dd, *J* = 12.3, 9.3 Hz, 1 H), 3.28 (dd, *J* = 12.2, 5.4 Hz, 1 H), 3.72 (br. s, NH), 6.39-6.45 (m, 2 H), 6.78-6.84 (m, 2 H), 7.39-7.44 (m, 1 H), 7.45-7.49 (m, 1 H), 7.83-7.89 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -4.2$ (CH₃), -3.7 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.7 (CH), 47.5 (CH₂), 113.7 (d, J = 7 Hz, CH), 115.3 (C), 115.5 (d, J = 22 Hz, CH), 122.1 (CH), 123.1 (CH), 125.0 (CH), 125.4 (CH), 134.1 (C), 139.8 (C), 141.6 (C), 144.2 (C), 155.8 (d, J = 235 Hz, CF) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): δ = -128.2 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3415$, 3056, 2955, 2901, 2867, 1508, 1478, 1450, 1290, 1243, 1218, 1071, 1021, 989, 879, 837, 813, 780, 752, 727, 711 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 423 ([M+2]⁺, 23), 422 ([M+1]⁺, 6), 421 ([M]⁺, 20), 300 (28), 271 (36), 269 (33), 191 (14), 189 (22), 147 (36), 124 (100).

HRMS: calcd. [C₁₉H₂₁N⁷⁹BrFSSi]⁺ 421.0326; found 421.0316.

N-(2-((3-Bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)-4-chloroaniline (P103a)



M = 438.88 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P103a** from **E61** (654 mg, 2.20 mmol) and **E43** (283 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P103a** (614 mg, 1.40 mmol, 70 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.22$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.52 (s, 3 H), 0.53 (s, 3 H), 1.13 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.74 (dqd, *J* = 9.3, 7.4, 5.5 Hz, 1 H), 3.03 (dd, *J* = 12.4, 9.3 Hz, 1 H), 3.28 (dd, *J* = 12.4, 5.6 Hz, 1 H), 3.76 (br. s, NH), 6.37-6.41 (m, 2 H), 7.01-7.06 (m, 2 H), 7.39-7.44 (m, 1 H), 7.45-7.50 (m, 1 H), 7.84-7.89 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.3 (CH₃), -3.7 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.6 (CH), 46.8 (CH₂), 113.9 (CH), 115.3 (C), 121.7 (C), 122.1 (CH), 123.1 (CH), 125.0 (CH), 125.4 (CH), 128.9 (CH), 134.0 (C), 139.7 (C), 141.5 (C), 146.5 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3420$, 3055, 2954, 2900, 2866, 1600, 1497, 1479, 1450, 1315, 1291, 1243, 1176, 1093, 1071, 1021, 989, 879, 836, 809, 779, 752, 727, 710 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 440 ([M+4]⁺, 11), 439 ([M+2]⁺, 31), 438 ([M+1]⁺, 6), 437 ([M]⁺, 21), 316 (15), 271 (37), 269 (35), 191 (14), 189 (20), 147 (33), 142 (37), 140

(100).

HRMS: calcd. [C₁₉H₂₁N⁷⁹Br³⁵CISSi]⁺ 437.0030; found 437.0019.

4-Bromo-*N*-(2-((3-bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)aniline (P104a)



General procedure **M** was used to synthesize **P104a** from **E61** (654 mg, 2.20 mmol) and **E66** (372 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P104a** (352 mg, 0.73 mmol, 36 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.22$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.52 (s, 3 H), 0.53 (s, 3 H), 1.12 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.74 (dqd, *J* = 9.3, 7.4, 5.5 Hz, 1 H), 3.03 (dd, *J* = 12.4, 9.3 Hz, 1 H), 3.27 (dd, *J* = 12.5, 5.6 Hz, 1 H), 3.83 (br. s, NH), 6.32-6.37 (m, 2 H), 7.14-7.19 (m, 2 H), 7.39-7.44 (m, 1 H), 7.45-7.50 (m, 1 H), 7.83-7.89 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.3 (CH₃), -3.7 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.6 (CH), 46.7 (CH₂), 108.7 (C), 114.4 (CH), 115.3 (C), 122.1 (CH), 123.1 (CH), 125.0 (CH), 125.4 (CH), 131.7 (CH), 134.0 (C), 139.7 (C), 141.5 (C), 146.8 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3424$, 3056, 2954, 2900, 2866, 1593, 1495, 1450, 1314, 1290, 1243, 1177, 1071, 1021, 988, 879, 836, 806, 779, 752, 727, 710 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 484 ([M+4]⁺, 25), 483 ([M+2]⁺, 42), 482 ([M+1]⁺, 5), 481 ([M]⁺, 21), 271 (50), 269 (55), 191 (19), 189 (25), 186 (100), 184 (90), 147 (40). HRMS: calcd. [C₁₉H₂₁N⁷⁹Br₂SSi]⁺ 480.9525; found 480.9513.

N-(2-((3-Bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)-4-methoxyaniline (P105a)



 $C_{20}H_{24}BrNOSSi$ M = 434.47 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P105a** from **E61** (654 mg, 2.20 mmol) and **E67** (274 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P105a** (661 mg, 1.52 mmol, 76 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.07$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.53 (s, 6 H), 1.13 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.70-1.79 (m, 1 H), 3.03 (dd, *J* = 12.2, 9.4 Hz, 1 H), 3.30 (dd, *J* = 12.3, 5.3 Hz, 1 H), 3.74 (s, 3 H), 6.46-6.50 (m, 2 H), 6.71-6.75 (m, 2 H), 7.39-7.43 (m, 1 H), 7.45-7.49 (m, 1 H), 7.84-7.89 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.1 (CH₃), -3.7 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.7 (CH), 47.5 (CH₂), 55.8 (CH₃), 114.1 (CH), 114.8 (CH), 115.2 (C), 122.1 (CH), 123.0 (CH), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 134.3 (C), 139.7 (C), 141.6 (C), 142.4 (C), 151.9 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3399$, 3056, 3026, 2952, 2902, 2866, 2830, 1582, 1510, 1449, 1291, 1233, 1179, 1158, 1071, 1034, 989, 880, 836, 814, 779, 752, 727, 700 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 435 ([M+2]⁺, 31), 434 ([M+1]⁺, 7), 433 ([M]⁺, 31), 271 (16), 269 (15), 243 (11), 191 (9), 189 (13), 147 (22), 136 (100).

HRMS: calcd. [C₂₀H₂₄ON⁷⁹BrSSi]⁺ 433.0526; found 433.0513.

N-(2-((3-Bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)propyl)-4-(methylthio)aniline (P106a)



 $C_{20}H_{24}BrNS_2Si$ M = 450.53 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P106a** from **E61** (654 mg, 2.20 mmol) and **E68** (306 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P106a** (620 mg, 1.38 mmol, 69 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.18$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): *δ* = 0.52 (s, 3 H), 0.52 (s, 3 H), 1.12 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.70-1.79 (m, 1 H), 2.39 (s, 3 H), 3.00-3.10 (m, 1 H), 3.25-3.35 (m, 1 H), 4.02 (br. s, NH), 6.42-6.47 (m, 2 H), 7.13-7.16 (m, 2 H), 7.39-7.43 (m, 1 H), 7.44-7.49 (m, 1 H), 7.83-7.88 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.3 (CH₃), -3.7 (CH₃), 12.9 (CH₃), 19.2 (CH₃), 19.7 (CH), 46.9 (CH₂), 113.6 (CH), 115.3 (C), 122.1 (CH), 123.1 (CH), 124.3 (C), 124.9 (CH), 125.4 (CH), 131.4 (CH), 134.0 (C), 139.7 (C), 141.5 (C), 146.3 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3412$, 3057, 2955, 2919, 2867, 1599, 1501, 1479, 1451, 1313, 1291, 1245, 1184, 1073, 1022, 990, 880, 837, 809, 780, 754, 728, 711 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 451 ([M+2]⁺, 59), 450 ([M+1]⁺, 16), 449 ([M]⁺, 60), 271 (32), 269 (28), 243 (51), 191 (14), 189 (22), 152 (100), 147 (34).

HRMS: calcd. [C₂₀H₂₄N⁷⁹BrS₂Si]⁺ 449.0297; found 449.0291.

N-(3-(Dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)-2-methylpropyl)aniline (P107a)



C₁₆H₂₃NSSi M = 289.51 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P107a** from **E56** (401 mg, 2.20 mmol) and **E2** (214 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P107a** (565 mg, 1.95 mmol, 98 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.50$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): *δ* = 0.36 (s, 6 H), 0.74 (dd, *J* = 14.8, 9.0 Hz, 1 H), 0.99 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.04 (dd, *J* = 14.9, 4.5 Hz, 1 H), 1.89-2.00 (m, 1 H), 2.88 (dd, *J* = 12.2, 7.2 Hz, 1 H), 2.99 (dd, *J* = 12.2, 6.1 Hz, 1 H), 4.33 (br. s, NH), 6.55-6.61 (m, 2 H), 6.67-6.73 (m, 1 H), 7.13-7.18 (m, 2 H), 7.19-7.22 (m, 1 H), 7.27-7.29 (m, 1 H), 7.60-7.63 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.0 (CH₃), -0.7 (CH₃), 21.0 (CH₃), 22.8 (CH₂), 29.5 (CH), 53.0 (CH₂), 112.7 (CH), 117.0 (CH), 128.2 (CH), 129.2 (CH), 130.6 (CH), 134.3 (CH), 138.9 (C), 148.3 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -6.0 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3417$, 3050, 2959, 2901, 2178, 1602, 1505, 1471, 1406, 1377, 1322, 1250, 1213, 1179, 1083, 989, 818, 792, 746, 706 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 290 ([M+1]⁺, 5), 289 ([M]⁺, 23), 141 (30), 106 (100), 77 (6). HRMS: calcd. [C₁₆H₂₃NSSi]⁺ 289.1315; found 289.1305. N-(3-(Dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)-2-methylpropyl)-2-methylaniline (P108a)

н

C₁₇H₂₅NSSi M = 303.54 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P108a** from **E56** (401 mg, 2.20 mmol) and **E42** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P108a** (169 mg, 0.56 mmol, 28 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.56$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.37$ (s, 3 H), 0.38 (s, 3 H), 0.76 (dd, J = 14.8, 9.1 Hz, 1 H), 1.02 (d, J = 6.7 Hz, 3 H), 1.07 (dd, J = 14.9, 4.4 Hz, 1 H), 1.94-2.05 (m, 1 H), 2.12 (s, 3 H), 2.92 (dd, J = 12.1, 7.2 Hz, 1 H), 3.05 (dd, J = 12.2, 6.0 Hz, 1 H), 3.59 (br. s, NH), 6.54 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 6.64 (t, J = 7.4 Hz, 1 H), 7.04 (d, J = 7.4 Hz, 1 H), 7.09 (t, J = 7.7 Hz, 1 H), 7.18-7.21 (m, 1 H), 7.27-7.29 (m, 1 H), 7.60-7.61 (m, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -0.9$ (CH₃), -0.7 (CH₃), 17.4 (CH₃), 21.1 (CH₃), 23.0 (CH₂), 29.4 (CH), 53.1 (CH₂), 121.8 (C), 127.1 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 129.1 (CH), 130.1 (CH), 130.6 (CH), 134.3 (CH), 139.0 (C), 146.0 (C) ppm. IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2957$, 2894, 2866, 1608, 1588, 1514, 1472, 1448, 1408, 1379, 1319, 1253, 1215, 1085, 1052, 990, 854, 820, 794, 746, 706 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 304 ([M+1]⁺, 7), 303 ([M]⁺, 24), 141 (17), 120 (100), 91 (8). HRMS: calcd. [C₁₇H₂₅NSSi]⁺ 303.1471; found 303.1460.

N-(3-(Dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)-2-methylpropyl)-3-methylaniline (P109a)



 $C_{17}H_{25}NSSi$ M = 303.54 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P109a** from **E56** (401 mg, 2.20 mmol) and **E63** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P109a** (484 mg, 1.59 mmol, 80 %) was obtained as a yellow oil. $R_f = 0.46$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.39 (s, 3 H), 0.39 (s, 3 H), 0.75 (dd, *J* = 14.8, 8.9 Hz, 1 H), 1.01 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.05 (dd, *J* = 14.9, 4.6 Hz, 1 H), 1.90-2.01 (m, 1 H), 2.28 (s, 3 H), 2.88 (dd, *J* = 12.2, 7.3 Hz, 1 H), 3.00 (dd, *J* = 12.2, 6.0 Hz, 1 H), 3.72 (br. s, NH), 6.35-6.40 (m, 2 H), 6.52 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.05 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.22 (dd, *J* = 4.6, 3.3 Hz, 1 H), 7.30 (dd, *J* = 3.3, 0.9 Hz, 1 H), 7.63 (dd, *J* = 4.6, 0.9 Hz, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.0 (CH₃), -0.7 (CH₃), 21.0 (CH₃), 21.6 (CH₃), 22.9 (CH₂), 29.5 (CH), 53.1 (CH₂), 109.9 (CH), 113.5 (CH), 118.0 (CH), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 130.6 (CH), 134.3 (CH), 138.9 (C), 139.0 (C), 148.4 (C) ppm. IR (neat, ATR): 1/ λ = 2953, 2919, 2869, 1605, 1589, 1512, 1491, 1406, 1326, 1304, 1250, 1213, 1180, 1083, 989, 852, 818, 791, 767, 705, 691 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 304 ([M+1]⁺, 5), 303 ([M]⁺, 21), 141 (15), 120 (100), 91 (8). HRMS: calcd. [C₁₇H₂₅NSSi]⁺ 303.1471; found 303.1464.

N-(3-(Dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)-2-methylpropyl)-4-methylaniline (P110a)



 $C_{17}H_{25}NSSi$ M = 303.54 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P110a** from **E56** (401 mg, 2.20 mmol) and **E64** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P110a** (531 mg, 1.75 mmol, 87 %) was obtained as an orange oil. $R_f = 0.41$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.37$ (s, 6 H), 0.74 (dd, J = 14.9, 8.9 Hz, 1 H), 0.99 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 1.03 (dd, J = 14.8, 4.7 Hz, 1 H), 1.87-1.99 (m, 1 H), 2.24 (s, 3 H), 2.86 (dd, J = 12.2, 7.2 Hz, 1 H), 2.97 (dd, J = 12.2, 6.0 Hz, 1 H), 3.51 (br. s, NH), 6.46 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 6.96 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.20 (dd, J = 4.7, 3.2 Hz, 1 H), 7.28 (d, J = 3.3 Hz, 1 H), 7.62 (d, J = 4.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -1.0$ (CH₃), -0.7 (CH₃), 20.3 (CH₃), 21.0 (CH₃), 22.9 (CH₂), 29.6 (CH), 53.4 (CH₂), 112.8 (CH), 126.1 (C), 128.2 (CH), 129.7 (CH), 130.6 (CH), 134.3 (CH), 139.1 (C), 146.2 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2954$, 2925, 2896, 2871, 1618, 1520, 1472, 1406, 1319, 1303, 1249, 1213, 1182, 1031, 988, 852, 804, 755, 705 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 304 ([M+1]⁺, 5), 303 ([M]⁺, 19), 141 (14), 120 (100), 91 (8). 220 HRMS: calcd. [C₁₇H₂₅NSSi]⁺ 303.1471; found 303.1464.

N-(3-(Dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)-2-methylpropyl)-4-fluoroaniline (P111a)



C₁₆H₂₂FNSSi M = 307.50 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P111a** from **E56** (401 mg, 2.20 mmol) and **E65** (250 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P111a** (479 mg, 1.56 mmol, 78 %) was obtained as a green-yellow oil.

 $R_f = 0.37$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.38 (s, 6 H), 0.74 (dd, *J* = 14.8, 8.9 Hz, 1 H), 1.00 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.03 (dd, *J* = 14.8, 4.6 Hz, 1 H), 1.88-1.98 (m, 1 H), 2.85 (dd, *J* = 12.1, 7.1 Hz, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 12.1, 6.1 Hz, 1 H), 3.57 (br. s, NH), 6.41-6.49 (m, 2 H), 6.80-6.95 (m, 2 H), 7.21 (dd, *J* = 4.7, 3.3 Hz, 1 H), 7.29 (dd, *J* = 3.3, 0.9 Hz, 1 H), 7.62 (dd, *J* = 4.7, 0.9 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.0 (CH₃), -0.6 (CH₃), 21.0 (CH₃), 22.9 (CH₂), 29.5 (CH), 53.7 (CH₂), 113.4 (d, *J* = 7 Hz, CH), 115.5 (d, *J* = 22 Hz, CH), 128.2 (CH), 130.6 (CH), 134.4 (CH), 138.9 (C), 144.8 (C), 155.6 (d, *J* = 234 Hz, CF) ppm. ¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): δ = -128.6 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2960, 2875, 1511, 1407, 1325, 1252, 1215, 1085, 990, 853, 817, 709 \text{ cm}^{-1}$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 308 ([M+1]⁺, 7), 307 ([M]⁺, 27), 141 (49), 124 (100), 95 (5). HRMS: calcd. [C₁₆H₂₂NFSSi]⁺ 307.1221; found 307.1214.

4-Chloro-N-(3-(dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)-2-methylpropyl)aniline(P112a)



C₁₆H₂₂CINSSi M = 323.95 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P112a** from **E56** (401 mg, 2.20 mmol) and **E43** (283 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P112a** (513 mg, 1.58 mmol, 79 %) was obtained as a dark-yellow oil. $R_f = 0.45$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.37 (s, 3 H), 0.37 (s, 3 H), 0.73 (dd, *J* = 14.8, 8.9 Hz, 1 H), 0.98 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.01 (dd, *J* = 14.8, 4.6 Hz, 1 H), 1.87-1.98 (m, 1 H), 2.84 (dd, *J* = 12.3, 7.1 Hz, 1 H), 2.93 (dd, *J* = 12.3, 6.2 Hz, 1 H), 3.80 (br. s, NH), 6.41-6.45 (m, 2 H), 7.06-7.10 (m, 2 H), 7.21 (dd, *J* = 4.6, 3.3 Hz, 1 H), 7.28 (dd, *J* = 3.3, 0.9 Hz, 1 H), 7.63 (dd, *J* = 4.6, 0.9 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.1 (CH₃), -0.6 (CH₃), 21.0 (CH₃), 22.8 (CH₂), 29.3 (CH), 53.1 (CH₂), 113.7 (CH), 121.5 (C), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 130.7 (CH), 134.4 (CH), 138.8 (C), 146.8 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3161$, 2955, 1600, 1499, 1471, 1404, 1319, 1250, 1213, 1177, 1083, 988, 812, 755, 707 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 325 ([M+2]⁺, 8), 324 ([M+1]⁺, 4), 323 ([M]⁺, 16), 142 (38), 141 (81), 140 (100).

HRMS: calcd. [C₁₆H₂₂N³⁵CISSi]⁺ 323.0925; found 323.0921.

4-Bromo-N-(3-(dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)-2-methylpropyl)aniline (P113a)



 $C_{16}H_{22}BrNSSi$ M = 368.41 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P113a** from **E56** (401 mg, 2.20 mmol) and **E66** (372 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P113a** (361 mg, 0.98 mmol, 49 %) was obtained as a dark-yellow oil. $R_f = 0.46$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.37 (CH₃), 0.37 (CH₃), 0.74 (dd, *J* = 14.8, 8.8 Hz, 1 H), 0.99 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.01 (dd, *J* = 14.8, 4.6 Hz, 1 H), 1.87-1.98 (m, 1 H), 2.84 (dd, *J* = 12.3, 7.1 Hz, 1 H), 2.93 (dd, *J* = 12.3, 6.2 Hz, 1 H), 3.80 (br. s, NH), 6.37-6.41 (m, 2 H), 7.19-7.24 (m, 3 H), 7.28 (dd, *J* = 3.3, 0.9 Hz, 1 H), 7.63 (dd, *J* = 4.6, 0.9 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.1 (CH₃), -0.6 (CH₃), 21.0 (CH₃), 22.9 (CH₂), 29.4 (CH), 53.0 (CH₂), 108.5 (C), 114.2 (CH), 128.2 (CH), 130.7 (CH), 131.8 (CH), 134.4 (CH), 138.8 (C), 147.3 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2956$, 2925, 2897, 2875, 2855, 1595, 1496, 1471, 1406, 1320, 1293, 1249, 1213, 1178, 1083, 1072, 988, 852, 809, 755, 706 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 369 ([M+2]⁺, 17), 368 ([M+1]⁺, 4), 367 ([M]⁺, 16), 186 (80), 184 (83), 141 (100), 105 (25).

HRMS: calcd. [C₁₆H₂₂N⁷⁹BrSSi]⁺ 367.0420; found 367.0412.

N-(3-(Dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)-2-methylpropyl)-4-methoxyaniline (P114a)



 $C_{17}H_{25}NOSSi$ M = 319.54 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P114a** from **E56** (401 mg, 2.20 mmol) and **E67** (274 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 20:1), **P114a** (538 mg, 1.68 mmol, 84 %) was obtained as a brown oil. $R_f = 0.15$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.37 (s, 6 H), 0.74 (dd, *J* = 14.6, 8.9 Hz, 1 H), 0.99 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.03 (dd, *J* = 14.9, 4.5 Hz, 1 H), 1.87-1.98 (m, 1 H), 2.84 (dd, *J* = 11.9, 7.2 Hz, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 12.0, 5.9 Hz, 1 H), 3.38 (br. s, NH), 3.75 (s, 3 H), 6.50 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 6.76 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.18-7.23 (m, 1 H), 7.23-7.34 (m, 1 H), 7.62 (d, *J* = 4.5 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.0 (CH₃), -0.7 (CH₃), 21.0 (CH₃), 22.9 (CH₂), 29.5 (CH), 54.0 (CH₂), 55.8 (CH₃), 113.9 (CH), 114.9 (CH), 128.1 (CH), 130.6 (CH), 134.3 (CH), 139.1 (C), 142.8 (C), 151.8 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2958$, 2888, 2872, 2831, 1510, 1463, 1406, 1325, 1247, 1232, 1213, 1178, 1083, 1037, 988, 852, 815, 792, 754, 705 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 320 ([M+1]⁺, 5), 319 ([M]⁺, 19), 141 (10), 136 (100).

HRMS: calcd. [C₁₇H₂₅ONSSi]⁺ 319.1421; found 319.1416.

N-(3-(Dimethyl(thiophen-2-yl)silyl)-2-methylpropyl)-4-(methylthio)aniline (P115a)



 $C_{17}H_{25}NS_2Si$ M = 335.60 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P115a** from **E56** (401 mg, 2.20 mmol) and **E68** (306 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P115a** (531 mg, 1.58 mmol, 79 %) was obtained as a yellow oil. $R_f = 0.32$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.37 (s, 6 H), 0.73 (dd, *J* = 14.8, 8.9 Hz, 1 H), 0.99 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.02 (dd, *J* = 14.8, 4.6 Hz, 1 H), 1.88-1.98 (m, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 2.82-2.91 (m, 1 H), 2.91-3.02 (m, 1 H), 3.86 (br. s, NH), 6.47 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.17-7.20 (m, 3 H), 7.28 (dd, *J* = 3.3, 0.9 Hz, 1 H), 7.62 (dd, *J* = 4.6, 0.9 Hz, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.0 (CH₃), -0.6 (CH₃), 19.3 (CH₃), 21.0

(CH₃), 22.9 (CH₂), 29.5 (CH), 53.1 (CH₂), 113.3 (CH), 123.9 (C), 128.2 (CH), 130.6 (CH), 131.7 (CH), 134.4 (CH), 138.9 (C), 147.2 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2956$, 2920, 2887, 2869, 1600, 1502, 1473, 1407, 1325, 1291, 1251, 1215, 1184, 1085, 990, 967, 854, 814, 707 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 336 ([M+1]⁺, 7), 335 ([M]⁺, 29), 152 (100), 141 (17). HRMS: calcd. [C₁₇H₂₅NS₂Si]⁺ 335.1192; found 335.1189.

N-(3-(Furan-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)aniline (P116a)



C₁₆H₂₃NOSi M = 273.45 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P116a** from **E55** (366 mg, 2.20 mmol) and **E2** (214 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P116a** (544 mg, 1.99 mmol, 99 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.24$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.32$ (s, 3 H), 0.32 (s, 3 H), 0.72 (dd, J = 14.8, 8.9 Hz, 1 H), 0.99 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 1.02 (dd, J = 14.9, 4.7 Hz, 1 H), 1.90-2.00 (m, 1 H), 2.89 (dd, J = 12.2, 7.2 Hz, 1 H), 3.00 (dd, J = 12.2, 6.1 Hz, 1 H), 3.74 (br. s, NH), 6.41 (dd, J = 3.2, 1.6 Hz, 1 H), 6.55-6.59 (m, 2 H), 6.67 (d, J = 3.3 Hz, 1 H), 6.67-6.71 (m, 1 H) 7.14-7.20 (m, 2 H), 7.68 (d, J = 1.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -2.6 (CH₃), -2.4 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.3 (CH₂), 29.4 (CH), 52.9 (CH₂), 109.4 (CH), 112.6 (CH), 116.9 (CH), 120.0 (CH), 129.2 (CH), 146.6 (CH), 148.4 (C), 159.4 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -10.3 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3021$, 2955, 2878, 1602, 1505, 1320, 1251, 1105, 1005, 821, 792, 744, 691 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 274 ([M+1]⁺, 4), 273 ([M]⁺, 17), 258 (4), 243 (18), 125 (18), 106 (100), 77 (8).

HRMS: calcd. [C₁₆H₂₃ONSi]⁺ 273.1543; found 273.1537.

N-(3-(Furan-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)-2-methylaniline (P117a)



C₁₇H₂₅NOSi M = 287.48 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P117a** from **E55** (366 mg, 2.20 mmol) and **E42** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P117a** (117 mg, 0.41 mmol, 20 %) was obtained as a colorless oil. $R_f = 0.30$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.32 (s, 3 H), 0.33 (s, 3 H), 0.75 (dd, *J* = 14.8, 8.9 Hz, 1 H), 1.02 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.05 (dd, *J* = 14.9, 4.2 Hz, 1 H), 1.95-2.06 (m, 1 H), 2.15 (s, 3 H), 2.93 (dd, *J* = 12.1, 7.3 Hz, 1 H), 3.06 (dd, *J* = 12.1, 6.0 Hz, 1 H), 3.70 (br. s, NH), 6.40 (dd, *J* = 3.1, 1.6 Hz, 1 H), 6.57 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.63-6.68 (m, 2 H), 7.06 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.11 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.67 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -2.5$ (CH₃), -2.4 (CH₃), 17.4 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.5 (CH₂), 29.3 (CH), 53.0 (CH₂), 109.4 (CH), 109.8 (CH), 116.7 (CH), 120.0 (CH), 121.7 (C), 127.1 (CH), 130.0 (CH), 146.1 (C), 146.7 (CH), 159.4 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2954$, 2870, 2812, 1606, 1587, 1512, 1470, 1447, 1317, 1251, 1203, 1147, 1106, 1005, 899, 819, 792, 742, 714, 638 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 288 ([M+1]⁺, 5), 287 ([M]⁺, 19), 243 (17), 125 (11), 120 (100), 91 (7).

HRMS: calcd. [C₁₇H₂₅ONSi]⁺ 287.1700; found 287.1697.

N-(3-(Furan-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)-3-methylaniline (P118a)



C₁₇H₂₅NOSi M = 287.48 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P118a** from **E55** (366 mg, 2.20 mmol) and **E63** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P118a** (533 mg, 1.85 mmol, 93 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.22$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.31 (s, 6 H), 0.71 (dd, *J* = 14.8, 8.9 Hz, 1 H), 0.99 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.01 (dd, *J* = 14.9, 4.7 Hz, 1 H), 1.89-2.00 (m, 1 H), 2.28 (s, 3 H), 2.87 (dd, *J* = 12.2, 7.2 Hz, 1 H), 2.99 (dd, *J* = 12.2, 6.0 Hz, 1 H), 4.07 (br. s, NH), 6.39-6.43 (m, 2 H), 6.40 (dd, *J* = 3.2, 1.8 Hz, 1 H), 6.53 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.66 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 7.05 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.67 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -2.6$ (CH₃), -2.4 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.4 (CH₂), 21.6 (CH₃), 29.4 (CH), 53.0 (CH₂), 109.4 (CH), 109.8 (CH), 113.4 (CH), 117.9 (CH), 120.0 (CH), 129.0 (CH), 138.9 (C), 146.6 (CH), 148.4 (C), 159.4 (C) ppm. IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3007$, 2958, 2899, 2858, 1605, 1511, 1491, 1327, 1251, 1203, 1180, 1147, 1105, 1005, 899, 820, 793, 767, 743, 691 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 288 ([M+1]⁺, 4), 287 ([M]⁺, 18), 125 (10), 120 (100), 91 (6). HRMS: calcd. [C₁₇H₂₅ONSi]⁺ 287.1700; found 287.1698. N-(3-(Furan-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4-methylaniline (P119a)



C₁₇H₂₅NOSi M = 287.48 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P119a** from **E55** (366 mg, 2.20 mmol) and **E64** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P119a** (540 mg, 1.88 mmol, 94 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.19$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.30 (s, 3 H), 0.30 (s, 3 H), 0.71 (dd, *J* = 14.8, 8.9 Hz, 1 H), 0.98 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.01 (dd, *J* = 14.9, 4.7 Hz, 1 H), 1.89-2.00 (m, 1 H), 2.86 (dd, *J* = 12.2, 7.2 Hz, 1 H), 2.98 (dd, *J* = 12.2, 6.0 Hz, 1 H), 4.05 (br. s, NH), 6.38-6.41 (m, 1 H), 6.52 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 6.65 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 6.98 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.65-7.68 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -2.5 (CH₃), -2.4 (CH₃), 20.3 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.3 (CH₂), 29.4 (CH), 53.3 (CH₂), 109.4 (CH), 122.8 (CH), 120.0 (CH), 126.0 (C), 129.6 (CH), 146.1 (C), 146.6 (CH), 159.4 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2959$, 2921, 2866, 1618, 1520, 1456, 1318, 1303, 1250, 1203, 1182, 1106, 1005, 899, 805, 744, 706 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 288 ([M+1]⁺, 4), 287 ([M]⁺, 18), 125 (9), 120 (100), 91 (6). HRMS: calcd. [C₁₇H₂₅ONSi]⁺ 287.1700; found 287.1695.

4-Fluoro-*N*-(3-(furan-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)aniline (P120a)



C₁₆H₂₂FNOSi M = 291.44 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P120a** from **E55** (366 mg, 2.20 mmol) and **E65** (250 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P120a** (519 mg, 1.78 mmol, 89 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.17$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.31 (s, 6 H), 0.71 (dd, *J* = 14.8, 8.8 Hz, 1 H), 0.98 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.98-1.03 (m, 1 H), 1.87-1.98 (m, 1 H), 2.84 (dd, *J* = 12.1, 7.1 Hz, 1 H), 2.93 (dd, *J* = 12.1, 6.2 Hz, 1 H), 3.55 (br. s, NH), 6.41 (dd, *J* = 3.2, 1.6 Hz, 1 H), 6.45-6.51 (m, 2 H), 6.66 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 6.84-6.90 (m, 2 H), 7.67 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -2.6$ (CH₃), -2.3 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.4 (CH₂), 29.4 (CH), 53.6 (CH₂), 109.4 (CH), 113.4 (d, *J* = 7 Hz, CH), 115.5 (d, *J* = 22 Hz, CH), 120.1 (CH), 144.7 (C), 146.7 (CH), 155.6 (d, *J* = 234 Hz, CF), 159.3 (C) ppm. ¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): $\delta = -128.2$ (CF) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2959$, 2921, 2899, 2886, 2868, 1509, 1472, 1456, 1319, 1251, 1218, 1146, 1104, 1005, 899, 815, 792, 744, 697 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 292 ([M+1]⁺, 4), 291 ([M]⁺, 17), 276 (3), 223 (4), 181 (6), 125 (36), 124 (100), 95 (8).

HRMS: calcd. [C₁₆H₂₂ONFSi]⁺ 291.1449; found 291.1450.

4-Chloro-*N*-(3-(furan-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)aniline (P121a)



C₁₆H₂₂CINOSi M = 307.89 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P121a** from **E55** (366 mg, 2.20 mmol) and **E43** (283 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P121a** (518 mg, 1.68 mmol, 84 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.20$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.30 (s, 6 H), 0.70 (dd, *J* = 14.9, 8.8 Hz, 1 H), 0.97 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 0.98 (dd, *J* = 14.7, 4.8 Hz, 1 H), 1.86-1.97 (m, 1 H), 2.84 (dd, *J* = 12.3, 7.1 Hz, 1 H), 2.93 (dd, *J* = 12.3, 6.2 Hz, 1 H), 3.77 (br. s, NH), 6.41 (dd, *J* = 3.2, 1.6 Hz, 1 H), 6.44-6.48 (m, 2 H), 6.66 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 7.07-7.11 (m, 2 H), 7.67 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -2.6 (CH₃), -2.3 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.3 (CH₂), 29.3 (CH), 53.0 (CH₂), 109.5 (CH), 113.7 (CH), 120.1 (CH), 121.4 (C), 128.9 (CH), 146.7 (CH), 146.9 (C), 159.3 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3060$, 2962, 2902, 1600, 1500, 1402, 1318, 1250, 1203, 1177, 1146, 1105, 1004, 899, 811, 744 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 309 ([M+2]⁺, 11), 308 ([M+1]⁺, 7), 307 ([M]⁺, 26), 292 (6), 239 (7), 197 (8), 142 (30), 140 (100), 125 (58), 111 (7).

HRMS: calcd. [C₁₆H₂₂ON³⁵CISi]⁺ 307.1154; found 307.1154.

4-Bromo-N-(3-(furan-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)aniline (P122a)



C₁₆H₂₂BrNOSi M = 352.35 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P122a** from **E55** (366 mg, 2.20 mmol) and **E66** (372 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P122a** (436 mg, 1.24 mmol, 62 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.20$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.30 (s, 6 H), 0.70 (dd, *J* = 14.9, 8.8 Hz, 1 H), 0.95-1.00 (m, 1 H), 0.97 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.86-1.97 (m, 1 H), 2.83 (dd, *J* = 12.3, 7.1 Hz, 1 H), 2.93 (dd, *J* = 12.3, 6.2 Hz, 1 H), 3.81 (br. s, NH), 6.39-6.43 (m, 3 H), 6.65 (d, *J* = 3.1 Hz, 1 H), 7.19-7.24 (m, 2 H), 7.66 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -2.6$ (CH₃), -2.3 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.3 (CH₂), 29.3 (CH), 52.9 (CH₂), 108.4 (C), 109.5 (CH), 114.2 (CH), 120.1 (CH), 131.8 (CH), 146.7 (CH), 147.3 (C), 159.2 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2950$, 2898, 1595, 1497, 1318, 1250, 1203, 1178, 1105, 1071, 1004, 899, 810, 744, 694 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 353 ([M+2]⁺, 41), 352 ([M+1]⁺, 10), 351 ([M]⁺, 40), 338 (9), 336 (9), 285 (10), 283 (10), 243 (14), 241 (11), 186 (96), 184 (100), 125 (96). HRMS: calcd. [C₁₆H₂₂ON⁷⁹BrSi]⁺ 351.0649; found 351.0659. N-(3-(Furan-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4-methoxyaniline (P123a)



 $C_{17}H_{25}NO_2Si$ M = 303.48 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P123a** from **E55** (366 mg, 2.20 mmol) and **E67** (274 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 20:1), **P123a** (586 mg, 1.93 mmol, 97 %) was obtained as a yellow oil. $R_f = 0.05$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.31 (s, 3 H), 0.31 (s, 3 H), 0.72 (dd, *J* = 14.8, 8.8 Hz, 1 H), 0.99 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.01 (dd, *J* = 14.8, 4.7 Hz, 1 H), 1.88-1.99 (m, 1 H), 2.85 (dd, *J* = 12.1, 7.1 Hz, 1 H), 2.95 (dd, *J* = 12.1, 6.1 Hz, 1 H), 3.18 (br. s, NH), 3.75 (s, 3 H), 6.40 (dd, *J* = 3.2, 1.6 Hz, 1 H), 6.52-6.57 (m, 2 H), 6.66 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 6.75-6.80 (m, 2 H), 7.67 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -2.5 (CH₃), -2.4 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.4 (CH₂), 29.4 (CH), 54.1 (CH₂), 55.8 (CH₃), 109.4 (CH), 114.0 (CH), 114.9 (CH), 120.0 (CH), 142.6 (C), 146.6 (CH), 151.9 (C), 159.4 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2951$, 2899, 2830, 1510, 1462, 1247, 1232, 1204, 1179, 1146, 1106, 1038, 1005, 899, 815, 793, 744, 701 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 304 ([M+1]⁺, 7), 303 ([M]⁺, 30), 136 (100), 125 (11). HRMS: calcd. [C₁₇H₂₅O₂NSi]⁺ 303.1649; found 303.1643.

N-(3-(Furan-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4-(methylthio)aniline (P124a)



 $C_{17}H_{25}NOSSi$ M = 319.54 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P124a** from **E55** (366 mg, 2.20 mmol) and **E68** (306 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P124a** (570 mg, 1.78 mmol, 89 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.15$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.30 (s, 6 H), 0.70 (dd, *J* = 14.8, 8.8 Hz, 1 H), 0.96-1.01 (m, 1 H), 0.97 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.87-1.98 (m, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 2.86 (dd, *J* = 12.3, 7.1 Hz, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 12.3, 6.2 Hz, 1 H), 3.86 (br. s, NH), 6.40 (dd, *J* = 3.2, 1.6 Hz, 1 H), 6.48-6.52 (m, 2 H), 6.65 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 7.18-7.22 (m, 2 H), 7.66 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -2.6$ (CH₃), -2.3 (CH₃), 19.3 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.3 (CH₂), 29.3 (CH), 52.9 (CH₂), 109.4 (CH), 113.3 (CH), 120.1 (CH), 123.7 (C), 131.7 (CH), 146.7 (CH), 147.2 (C), 159.3 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3019$, 2953, 2913, 2871, 1598, 1501, 1471, 1314, 1289, 1249, 1203, 1182, 1146, 1105, 1005, 967, 899, 812, 744, 699 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 320 ([M+1]⁺, 13), 319 ([M]⁺, 53), 152 (100), 137 (9), 125 (19).

HRMS: calcd. [C17H25ONSSi]⁺ 319.1421; found 319.1425.

N-(3-(Benzo[b]thiophen-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)aniline (P125a)



C₂₀H₂₅NSSi M = 339.57 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P125a** from **E57** (511 mg, 2.20 mmol) and **E2** (214 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P125a** (646 mg, 1.90 mmol, 95 %) was obtained as a yellow oil. $R_f = 0.44$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.44 (s, 6 H), 0.81 (dd, *J* = 14.9, 9.0 Hz, 1 H), 1.03 (d, *J* = 6.6 Hz, 1 H), 1.12 (dd, *J* = 14.9, 4.5 Hz, 1 H), 1.94-2.05 (m, 1 H), 2.91 (dd, *J* = 12.3, 7.2 Hz, 1 H), 3.02 (dd, *J* = 12.3, 6.1 Hz, 1 H), 3.75 (br. s, NH), 6.53 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 6.67 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.10-7.15 (m, 2 H), 7.32-7.39 (m, 2 H), 7.50 (s, 1 H), 7.81-7.84 (m, 1 H), 7.91 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.2 (CH₃), -0.9 (CH₃), 21.0 (CH₃), 22.5 (CH₂), 29.5 (CH), 53.1 (CH₂), 112.6 (CH), 117.0 (CH), 122.2 (CH), 123.5 (CH), 124.0 (CH), 124.2 (CH), 129.2 (CH), 131.3 (CH), 141.0 (C), 141.2 (C), 143.5 (C), 148.3 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -4.9 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3059$, 2955, 2919, 1603, 1507, 1456, 1323, 1292, 1252, 1181, 1157, 1069, 1020, 969, 850, 817, 794, 746, 728, 693, 642 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 340 ([M+1]⁺, 3), 339 ([M]⁺, 13), 324 (5), 204 (17), 191 (25), 106 (100), 77 (5).

HRMS: calcd. [C₂₀H₂₅NSSi]⁺ 339.1471; found 339.1467.

N-(3-(Benzo[*b*]thiophen-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)-2-methylaniline (P126a)



C₂₁H₂₇NSSi M = 353.60 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P126a** from **E57** (511 mg, 2.20 mmol) and **E42** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P126a** (222 mg, 0.57 mmol, 31 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.56$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.47 (s, 3 H), 0.47 (s, 3 H), 0.85 (dd, *J* = 14.9, 9.1 Hz, 1 H), 1.07 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.17 (dd, *J* = 14.9, 4.4 Hz, 1 H), 2.01-2.03 (m, 1 H), 2.13 (s, 3 H), 2.98 (dd, *J* = 12.2, 7.2 Hz, 1 H), 3.10 (dd, *J* = 12.2, 6.1 Hz, 1 H), 3.67 (br. s, NH), 6.55 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.66 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.04-7.09 (m, 2 H), 7.33-7.40 (m, 2 H), 7.51 (d, *J* = 0.5 Hz, 1 H), 7.82-7.86 (m, 1 H), 7.90-7.94 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -1.2$ (CH₃), -1.0 (CH₃), 17.4 (CH₃), 21.1 (CH₃), 22.6 (CH₂), 29.4 (CH), 53.1 (CH₂), 109.8 (CH), 116.7 (CH), 121.7 (C), 122.2 (CH), 123.5 (CH), 124.0 (CH), 124.2 (CH), 127.1 (CH), 130.0 (CH), 131.3 (CH), 141.0 (C), 141.2 (C), 143.6 (C), 146.1 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3058$, 2955, 1606, 1586, 1512, 1454, 1318, 1251, 1018, 968, 848, 816, 792, 742, 726, 713 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 354 ([M+1]⁺, 3), 353 ([M]⁺, 7), 218 (8), 191 (15), 120 (100), 91 (9).

HRMS: calcd. [C₂₁H₂₇NSSi]⁺ 353.1628; found 353.1622.

N-(3-(Benzo[*b*]thiophen-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)-3-methylaniline (P127a)



C₂₁H₂₇NSSi M = 353.60 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P127a** from **E57** (511 mg, 2.20 mmol) and **E63** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P127a** (692 mg, 1.96 mmol, 98 %) was obtained as a dark-yellow oil. $R_f = 0.42$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.43 (s, 3 H), 0.43 (s, 3 H), 0.79 (dd, *J* = 14.9, 9.0 Hz, 1 H), 1.02 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.11 (dd, *J* = 14.9, 4.6 Hz, 1 H), 1.93-2.04 (m, 1 H), 2.23 (s, 3 H), 2.89 (dd, *J* = 12.2, 7.2 Hz, 1 H), 3.01 (dd, *J* = 12.2, 6.1 Hz, 1 H), 3.92 (br. s, NH), 6.33-6.38 (m, 2 H), 6.50 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 6.98-7.03 (m, 1 H), 7.30-7.38 (m, 2 H), 7.48 (d, *J* = 0.9 Hz, 1 H), 7.80-7.83 (m, 1 H), 7.88-7.91 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -1.2$ (CH₃), -0.9 (CH₃), 21.1 (CH₃), 21.6 (CH₃), 22.5 (CH₂), 29.5 (CH), 53.2 (CH₂), 110.0 (CH), 113.6 (CH), 118.2 (CH), 122.2 (CH), 123.5 (CH), 124.0 (CH), 124.2 (CH), 129.0 (CH), 131.3 (CH), 138.9 (C), 141.0 (C), 141.3 (C), 143.5 (C), 148.1 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3049$, 2953, 2896, 2865, 1604, 1589, 1510, 1491, 1454, 1420, 1327, 1250, 1181, 1066, 1018, 968, 816, 792, 767, 745, 726, 691, 642 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 354 ([M+1]⁺, 4), 353 ([M]⁺, 15), 218 (12), 191 (23), 120 (100), 91 (8).

HRMS: calcd. [C₂₁H₂₇NSSi]⁺ 353.1628; found 353.1622.

N-(3-(Benzo[*b*]thiophen-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4-methylaniline (P128a)



C₂₁H₂₇NSSi M = 353.60 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P128a** from **E57** (511 mg, 2.20 mmol) and **E64** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P128a** (654 mg, 1.85 mmol, 93 %) was obtained as an orange oil. $R_f = 0.38$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.43 (s, 6 H), 0.80 (dd, *J* = 14.9, 9.0 Hz, 1 H), 1.02 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.11 (dd, *J* = 14.9, 4.6 Hz, 1 H), 1.93-2.04 (m, 1 H), 2.23 (s, 3 H), 2.89 (dd, *J* = 12.3, 7.2 Hz, 1 H), 3.00 (dd, *J* = 12.2, 6.1 Hz, 1 H), 3.76 (br. s, NH), 6.45-6.49 (m, 2 H), 6.91-6.95 (m, 2 H), 7.31-7.39 (m, 2 H), 7.49 (s, 1 H), 7.80-7.84 (m, 1 H), 7.89-7.92 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.2 (CH₃), -0.9 (CH₃), 20.3 (CH₃), 21.0 (CH₃), 22.5 (CH₂), 29.5 (CH), 53.5 (CH₂), 112.9 (CH), 122.2 (CH), 123.4 (CH), 124.0 (CH), 124.2 (CH), 126.3 (C), 129.7 (CH), 131.3 (CH), 141.0 (C), 141.3 (C), 143.5 (C), 145.9 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3054$, 3025, 2958, 2918, 2858, 1617, 1519, 1493, 1454, 1319, 1303, 1249, 1182, 1078, 1018, 968, 848, 805, 745, 726, 636 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 354 ([M+1]⁺, 5), 353 ([M]⁺, 21), 218 (11), 191 (23), 120 (100), 91 (8).

HRMS: calcd. [C₂₁H₂₇NSSi]⁺ 353.1628; found 353.1622.

N-(3-(Benzo[*b*]thiophen-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4-fluoroaniline (P129a)



 $C_{20}H_{24}FNSSi$ M = 357.56 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P129a** from **E57** (511 mg, 2.20 mmol) and **E65** (250 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P129a** (681 mg, 1.90 mmol, 95 %) was obtained as a yellow oil. $R_f = 0.33$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.44 (s, 3 H), 0.45 (s, 3 H), 0.81 (dd, *J* = 14.9, 8.9 Hz, 1 H), 1.03 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.10 (dd, *J* = 14.9, 4.6 Hz, 1 H), 1.92-2.03 (m, 1 H), 2.87 (dd, *J* = 12.2, 7.0 Hz, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 12.2, 6.2 Hz, 1 H), 3.69 (br. s, NH), 6.40-6.47 (m, 2 H), 6.78-6.85 (m, 2 H), 7.32-7.40 (m, 2 H), 7.49 (s, 1 H), 7.80-7.85 (m, 1 H), 7.88-7.93 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.3 (CH₃), -0.9 (CH₃), 21.0 (CH₃), 22.5 (CH₂), 29.4 (CH), 53.6 (CH₂), 113.3 (d, *J* = 7 Hz, CH), 115.5 (d, *J* = 22 Hz, CH) 122.1 (CH), 123.4 (CH), 124.0 (CH), 124.2 (CH), 131.3 (CH), 141.0 (C), 141.1 (C), 143.5 (C), 144.6 (C), 155.5 (d, *J* = 234 Hz, CF) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): $\delta = -128.4$ ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3056$, 2957, 2883, 1511, 1456, 1252, 1219, 1020, 970, 850, 817, 795, 747, 728, 711 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 358 ([M+1]⁺, 4), 357 ([M]⁺, 15), 342 (6), 222 (19), 191 (55), 124 (100).

HRMS: calcd. [C₂₀H₂₄NFSSi]⁺ 357.1377; found 357.1378.

N-(3-(Benzo[*b*]thiophen-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4-chloroaniline (P130a)



 $C_{20}H_{24}CINSSi$ M = 374.01 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P130a** from **E57** (511 mg, 2.20 mmol) and **E43** (283 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P130a** (672 mg, 1.80 mmol, 90 %) was obtained as a dark-yellow oil. $R_f = 0.40$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.42 (s, 3 H), 0.43 (s, 3 H), 0.78 (dd, *J* = 14.9, 8.9 Hz, 1 H), 1.01 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.07 (dd, *J* = 14.9, 4.6 Hz, 1 H), 1.90-2.01 (m, 1 H), 2.86 (dd, *J* = 12.3, 7.1 Hz, 1 H), 2.95 (dd, *J* = 12.3, 6.3 Hz, 1 H), 3.85 (br. s, NH), 6.38-6.42 (m, 2 H), 6.99-7.04 (m, 2 H), 7.31-7.39 (m, 2 H), 7.47 (s, 1 H), 7.79-7.83 (m, 1 H), 7.88-7.91 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.3 (CH₃), -0.9 (CH₃), 21.0 (CH₃), 22.5 (CH₂), 29.3 (CH), 53.1 (CH₂), 113.7 (CH), 121.6 (C), 122.2 (CH), 123.5 (CH), 123.8 (C), 124.1 (CH), 124.3 (CH), 128.9 (CH), 131.3 (CH), 141.0 (C), 143.5 (C), 146.7 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3073$, 2954, 2883, 1599, 1498, 1471, 1454, 1319, 1291, 1249, 1177, 1090, 1018, 968, 848, 811, 745, 726, 708, 640 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 375 ([M+2]⁺, 8), 374 ([M+1]⁺, 5), 373 ([M]⁺, 21), 358 (8), 238 (19), 191 (93), 140 (100).

HRMS: calcd. [C₂₀H₂₄NCISSi]⁺ 373.1082; found 373.1086.

N-(3-(Benzo[*b*]thiophen-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4-bromoaniline (P131a)



 $C_{20}H_{24}BrNSSi$ M = 418.47 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P131a** from **E57** (511 mg, 2.20 mmol) and **E66** (372 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P131a** (431 mg, 1.03 mmol, 51 %) was obtained as an orange oil. $R_f = 0.40$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.45 (s, 3 H), 0.45 (s, 3 H), 0.80 (dd, *J* = 14.9, 8.9 Hz, 1 H), 1.02 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.09 (dd, *J* = 14.9, 4.5 Hz, 1 H), 1.92-2.04 (m, 1 H), 2.87 (dd, *J* = 12.4, 7.0 Hz, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 12.4, 6.3 Hz, 1 H), 3.75 (br. s, NH), 6.34-6.39 (m, 2 H), 7.14-7.19 (m, 2 H), 7.33-7.41 (m, 2 H), 7.50 (s, 1 H), 7.81-7.85 (m, 1 H), 7.90-7.94 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.3 (CH₃), -0.9 (CH₃), 21.0 (CH₃), 22.4 (CH₂), 29.3 (CH), 52.9 (CH₂), 108.4 (C), 114.1 (CH), 122.2 (CH), 123.5 (CH), 124.1 (CH), 124.3 (CH), 131.3 (CH), 131.8 (CH), 141.0 (C), 141.0 (C), 143.5 (C), 147.2 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3052$, 2953, 2871, 1594, 1495, 1471, 1454, 1319, 1291, 1249, 1178, 1071, 1018, 968, 847, 809, 745, 726, 695 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 419 ([M+2]⁺, 15), 418 ([M+1]⁺, 4), 417 ([M]⁺, 14), 404 (6), 402 (6), 284 (17), 282 (16), 191 (100), 186 (58), 184 (60), 105 (20).

HRMS: calcd. [C₂₀H₂₄N⁷⁹BrSSi]⁺ 417.0577; found 417.0572.

N-(3-(Benzo[*b*]thiophen-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4-methoxyaniline (P132a)



 $C_{21}H_{27}NOSSi$ M = 369.60 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P132a** from **E57** (511 mg, 2.20 mmol) and **E67** (274 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 20:1), **P132a** (672 mg, 1.82 mmol, 91 %) was obtained as a light-brown paste.

 $R_f = 0.13$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.43 (s, 6 H), 0.79 (dd, *J* = 14.8, 8.9 Hz, 1 H), 1.01 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.10 (dd, *J* = 14.8, 4.7 Hz, 1 H), 1.91-2.02 (m, 1 H), 2.86 (dd, *J* = 12.1, 7.1 Hz, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 12.2, 6.1 Hz, 1 H), 3.41 (br. s, NH), 3.72 (s, 3 H), 6.44-6.49 (m, 2 H), 6.68-6.73 (m, 2 H), 7.30-7.38 (m, 2 H), 7.48 (s, 1 H), 7.80-7.83 (m, 1 H), 7.88-7.91 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.2 (CH₃), -0.9 (CH₃), 22.5 (CH₂), 29.5 (CH), 54.0 (CH₂), 55.8 (CH₃), 113.8 (CH), 114.8 (CH), 122.2 (CH), 123.4 (CH), 124.0 (CH), 124.2 (CH), 131.3 (CH), 141.0 (C), 141.3 (C), 142.6 (C), 143.5 (C), 151.8 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3057$, 3029, 2958, 2896, 2829, 1580, 1512, 1456, 1309, 1234, 1181, 1158, 1037, 1020, 970, 850, 817, 750, 728, 700, 638 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 370 ([M+1]⁺, 8), 369 ([M]⁺, 34), 234 (5), 191 (19), 136 (100). HRMS: calcd. [C₂₁H₂₇ONSSi]⁺ 369.1577; found 369.1572. *N*-(3-(Benzo[*b*]thiophen-2-yldimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4-(methylthio)aniline (P133a)



 $C_{21}H_{27}NS_2Si$ M = 385.66 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P133a** from **E57** (511 mg, 2.20 mmol) and **E68** (306 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P133a** (686 mg, 1.78 mmol, 89 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.29$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): *δ* = 0.45 (s, 3 H), 0.45 (s, 3 H), 0.81 (dd, *J* = 14.9, 8.9 Hz, 1 H), 1.03 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.11 (dd, *J* = 14.9, 4.6 Hz, 1 H), 1.94-2.05 (m, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 2.83-2.95 (m, 1 H), 2.95-3.07 (m, 1 H), 3.86 (br. s, NH), 6.41-6.50 (m, 2 H), 7.13-7.18 (m, 2 H), 7.33-7.40 (m, 2 H), 7.50 (s, 1 H), 7.81-7.85 (m, 1 H), 7.90-7.93 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* –1.3 (CH₃), –0.9 (CH₃), 19.2 (CH₃), 21.0 (CH₃), 22.5 (CH₂), 29.4 (CH), 53.0 (CH₂), 113.3 (CH), 122.1 (CH), 123.4 (CH), 124.0 (CH), 124.2 (CH), 131.3 (CH), 131.5 (CH), 141.0 (C), 141.1 (C), 143.5 (C), 147.1 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3417$, 3056, 2951, 2919, 2901, 2868, 1598, 1500, 1471, 1454, 1421, 1315, 1289, 1248, 1182, 1077, 1018, 967, 848, 812, 745, 726, 708, 637 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 386 ([M+1]⁺, 11), 385 ([M]⁺, 45), 191 (28), 152 (100). HRMS: calcd. [C₂₁H₂₇NS₂Si]⁺ 385.1349; found 385.1345.

N-(3-((3-Bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2-methylpropyl)aniline (P134a)



C₁₆H₂₂BrNSSi M = 368.41 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P134a** from **E60** (575 mg, 2.20 mmol) and **E2** (214 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P134a** (677 mg, 1.84 mmol, 92 %) was obtained as a yellow oil. $R_f = 0.23$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.45 (s, 3 H), 0.45 (s, 3 H), 0.87 (dd, *J* = 14.8, 9.0 Hz, 1 H), 0.99 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.21 (dd, *J* = 14.8, 4.6 Hz, 1 H), 1.89-2.00 (m, 1 H), 2.89 (dd, *J* = 12.3, 7.2 Hz, 1 H), 3.01 (dd, *J* = 12.3, 6.1 Hz, 1 H), 3.75 (br. s, NH), 6.53-6.57 (m, 2 H), 6.66-6.70 (m, 1 H), 7.13 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 7.13-7.18 (m, 2 H), 7.48 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.6 (CH₃), -1.3 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.4 (CH₂), 29.5 (CH), 52.9 (CH₂), 112.6 (CH), 116.9 (CH), 117.5 (C), 129.2 (CH), 131.0 (CH), 132.6 (CH), 133.6 (C), 148.3 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCI₃): δ = -4.4 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3022$, 2959, 2869, 1602, 1505, 1478, 1396, 1329, 1250, 1179, 1135, 1084, 990, 860, 820, 791, 747, 715, 690, 656 cm⁻¹.

MS (ESI+): *m*/*z* (%) = 370 ([M+2+H]⁺, 91), 369 ([M+1+H]⁺, 22), 368 ([M+H]⁺, 91), 333 (6), 206 (100), 146 (10), 119 (6).

HRMS: calcd. [C₁₆H₂₃N⁷⁹BrSSi]⁺ 368.0498; found 368.0499.

N-(3-((3-Bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2-methylpropyl)-2-methylaniline (P135a)



C₁₇H₂₄BrNSSi M = 382.44 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P135a** from **E60** (575 mg, 2.20 mmol) and **E42** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P135a** (61 mg, 0.16 mmol, 8 %) was obtained as a yellow oil. $R_f = 0.29$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.46 (s, 3 H), 0.46 (s, 3 H), 0.88 (dd, *J* = 14.9, 9.2 Hz, 1 H), 1.01 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.25 (dd, *J* = 14.9, 4.4 Hz, 1 H), 1.94-2.05 (m, 1 H), 2.14 (s, 3 H), 2.94 (dd, *J* = 12.2, 7.3 Hz, 1 H), 3.07 (dd, *J* = 12.1, 6.0 Hz, 1 H), 3.61 (br. s,

NH), 6.53 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 6.64 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.05 (d, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.10 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.13 (d, J = 4.8 Hz, 1 H), 7.48 (d, J = 4.8 Hz, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -1.6$ (CH₃), -1.3 (CH₃), 17.5 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.4 (CH₂), 29.4 (CH), 52.9 (CH₂), 109.6 (CH), 116.5 (CH), 117.5 (C), 121.6 (C), 127.1 (CH), 130.0 (CH), 131.0 (CH), 132.6 (CH), 133.5 (C), 146.1 (C) ppm. IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3063$, 2959, 2911, 1606, 1586, 1512, 1478, 1446, 1396, 1330, 1251, 1135, 1083, 1050, 990, 860, 820, 792, 744, 713, 634 cm⁻¹. MS (ESI+): m/z (%) = 384 ([M+2+H]⁺, 100), 383 ([M+1+H]⁺, 25), 382 ([M+H]⁺, 97), 243 (8), 220 (68), 119 (9).

HRMS: calcd. [C₁₇H₂₅N⁷⁹BrSSi]⁺ 382.0655; found 382.0661.

N-(3-((3-Bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2-methylpropyl)-3-methylaniline (P136a)



 $C_{17}H_{24}BrNSSi$ M = 382.44 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P136a** from **E60** (575 mg, 2.20 mmol) and **E63** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P136a** (619 mg, 1.62 mmol, 81 %) was obtained as a yellow oil. $R_f = 0.23$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.47 (s, 3 H), 0.48 (s, 3 H), 0.89 (dd, *J* = 14.9, 9.0 Hz, 1 H), 1.01 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.23 (dd, *J* = 14.9, 4.6 Hz, 1 H), 1.90-2.01 (m, 1 H), 2.30 (s, 3 H), 2.90 (dd, *J* = 12.2, 7.3 Hz, 1 H), 3.03 (dd, *J* = 12.3, 6.0 Hz, 1 H), 3.72 (br. s, NH), 6.37-6.43 (m, 2 H), 6.53 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.06 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.14 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 7.48 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -1.6$ (CH₃), -1.3 (CH₃), 20.8 (CH₃), 21.4 (CH₂), 21.6 (CH₃), 29.5 (CH), 53.0 (CH₂), 109.9 (CH), 113.5 (CH), 117.5 (C), 118.0 (CH), 129.0 (CH), 131.0 (CH), 132.6 (CH), 133.6 (C), 138.9 (C), 148.3 (C) ppm. IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3081$, 2954, 2918, 2880, 1604, 1509, 1479, 1396, 1330, 1250,

1181, 1135, 1084, 991, 860, 837, 820, 790, 767, 715, 691 cm^{−1}.

MS (ESI+): *m*/*z* (%) = 384 ([M+2+H]⁺, 100), 383 ([M+1+H]⁺, 24), 382 ([M+H]⁺, 96), 220 (16), 119 (14).

HRMS: calcd. [C17H25N⁷⁹BrSSi]⁺ 382.0655; found 382.0661.

N-(3-((3-Bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4-methylaniline (P137a)



 $C_{17}H_{24}BrNSSi$ M = 382.44 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P137a** from **E60** (575 mg, 2.20 mmol) and **E64** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P137a** (648 mg, 1.69 mmol, 85 %) was obtained as a yellow oil. $R_f = 0.22$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.46 (s, 6 H), 0.88 (dd, *J* = 14.9, 9.0 Hz, 1 H), 1.00 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.21 (dd, *J* = 14.9, 4.6 Hz, 1 H), 1.90-2.01 (m, 1 H), 2.26 (s, 3 H), 2.88 (dd, *J* = 12.2, 7.3 Hz, 1 H), 3.01 (dd, *J* = 12.2, 6.0 Hz, 1 H), 3.62 (br. s, NH), 6.50 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.98 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.14 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 7.49 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.6 (CH₃), -1.3 (CH₃), 20.3 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.4 (CH₂), 29.5 (CH), 53.3 (CH₂), 112.8 (CH), 117.4 (C), 126.1 (C), 129.6 (CH), 131.0 (CH), 132.6 (CH), 133.6 (C), 146.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3036$, 3006, 2953, 2905, 2865, 1616, 1519, 1478, 1396, 1330, 1250, 1182, 1135, 1083, 990, 860, 805, 753, 715, 635 cm⁻¹.

MS (ESI+): *m*/*z* (%) = 384 ([M+2+H]⁺, 100), 383 ([M+1+H]⁺, 24), 382 ([M+H]⁺, 97), 220 (13).

HRMS: calcd. $[C_{17}H_{25}N^{79}BrSSi]^+$ 382.0655; found 382.0649.

N-(3-((3-Bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4-fluoroaniline (P138a)



 $C_{16}H_{21}BrFNSSi$ M = 386.40 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P138a** from **E60** (575 mg, 2.20 mmol) and **E65** (250 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P138a** (668 mg, 1.73 mmol, 86 %) was obtained as a yellow oil. $R_f = 0.19$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.43 (s, 3 H), 0.44 (s, 3 H), 0.85 (dd, *J* = 14.9, 8.9 Hz, 1 H), 0.98 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.19 (dd, *J* = 14.8, 4.7 Hz, 1 H), 1.86-1.97 (m, 1 H), 2.85 (dd, *J* = 12.1, 7.1 Hz, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 12.2, 6.2 Hz, 1 H), 3.75 (br. s, NH), 6.43-6.50 (m, 2 H), 6.81-6.88 (m, 2 H), 7.11 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 7.47 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.6 (CH₃), -1.3 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.4 (CH₂), 29.4 (CH), 53.7 (CH₂), 113.5 (d, *J* = 7 Hz, CH), 115.5 (d, *J* = 22 Hz, CH), 117.5 (C), 131.0 (CH), 132.7 (CH), 133.5 (C), 144.6 (C), 155.7 (d, *J* = 235 Hz, CF) ppm. ¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): δ = -128.4 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3040$, 2955, 2870, 1509, 1478, 1396, 1330, 1251, 1218, 1135, 1084, 990, 815, 792, 715 cm⁻¹.

MS (ESI+): *m*/*z* (%) = 388 ([M+2+H]⁺, 100), 387 ([M+1+H]⁺, 23), 386 ([M+H]⁺, 95), 224 (36).

HRMS: calcd. [C₁₆H₂₂N⁷⁹BrFSSi]⁺ 386.0404; found 386.0399.

N-(3-((3-Bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4-chloroaniline (P139a)



 $C_{16}H_{21}BrCINSSi$ M = 402.85 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P139a** from **E60** (575 mg, 2.20 mmol) and **E43** (283 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P139a** (636 mg, 1.58 mmol, 79 %) was obtained as a yellow oil. $R_f = 0.23$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.43$ (s, 3 H), 0.44 (s, 3 H), 0.84 (dd, J = 14.9, 9.0 Hz, 1 H), 0.97 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 1.18 (d, J = 14.8, 4.6 Hz, 1 H), 1.86-1.96 (m, 1 H), 2.85 (dd, J = 12.3, 7.1 Hz, 1 H), 2.94 (dd, J = 12.3, 6.2 Hz, 1 H), 3.93 (br. s, NH), 6.42-6.47 (m, 2 H), 7.05-7.10 (m, 2 H), 7.11 (d, J = 4.8 Hz, 1 H), 7.47 (d, J = 4.8 Hz, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -1.6$ (CH₃), -1.3 (CH₃), 20.8 (CH₃), 21.3 (CH₂), 29.3 (CH), 53.0 (CH₂), 113.8 (CH), 117.5 (C), 121.6 (C), 128.9 (CH), 131.1 (CH), 132.7 (CH), 133.4 (C), 146.7 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3430$, 2958, 2889, 2814, 2768, 1599, 1499, 1478, 1396, 1330, 1250, 1177, 1135, 1084, 990, 860, 812, 792, 753, 716, 634 cm⁻¹.

MS (ESI+): *m*/*z* (%) = 406 ([M+4+H]⁺, 24), 405 ([M+3+H]⁺, 16), 404 ([M+2+H]⁺, 72), 403 ([M+1+H]⁺, 13), 402 ([M+H]⁺, 53), 285 (9), 283 (9), 242 (41), 240 (100), 146 (15), 119 (20).

HRMS: calcd. [C₁₆H₂₂N⁷⁹Br³⁵CISSi]⁺ 402.0109; found 402.0108.

4-Bromo-*N*-(3-((3-bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2-methylpropyl)aniline (P140a)



 $C_{16}H_{21}Br_2NSSi$ M = 447.30 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P140a** from **E60** (575 mg, 2.20 mmol) and **E66** (372 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P140a** (377 mg, 0.84 mmol, 42 %) was obtained as a yellow oil. $R_f = 0.23$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.43 (s, 3 H), 0.43 (s, 3 H), 0.84 (dd, *J* = 14.9, 8.9 Hz, 1 H), 0.97 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.18 (d, *J* = 14.8, 4.6 Hz, 1 H), 1.85-1.96 (m, 1 H), 2.84 (dd, *J* = 12.3, 7.1 Hz, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 12.3, 6.2 Hz, 1 H), 3.95 (br. s, NH), 6.37-6.43 (m, 2 H), 7.11 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 7.18-7.22 (m, 2 H), 7.47 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.6 (CH₃), -1.3 (CH₃), 20.8 (CH₃), 21.3 (CH₂), 29.3 (CH), 52.9 (CH₂), 108.6 (C), 114.3 (CH), 117.5 (C), 131.1 (CH), 131.8 (CH), 132.7 (CH), 133.4 (C), 147.1 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3413$, 2958, 2890, 1594, 1496, 1478, 1396, 1329, 1250, 1178, 1135, 1083, 991, 860, 810, 753, 716, 630 cm⁻¹.

MS (ESI+): *m*/*z* (%) = 450 ([M+4+H]⁺, 54), 449 ([M+3+H]⁺, 23), 448 ([M+2+H]⁺, 100), 447 ([M+1+H]⁺, 13), 446 ([M+H]⁺, 52), 370 (5), 368 (5), 286 (45), 284 (46), 267 (5), 243 (25), 146 (9), 119 (34).

HRMS: calcd. $[C_{16}H_{22}N^{79}Br_2SSi]^+$ 445.9603; found 445.9609.

N-(3-((3-Bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4-methoxyaniline (P141a)



 $C_{17}H_{24}BrNOSSi$ M = 398.43 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P141a** from **E60** (575 mg, 2.20 mmol) and **E67** (274 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 20:1), **P141a** (709 mg, 1.78 mmol, 89 %) was obtained as a yellow oil. $R_f = 0.07$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.43 (s, 3 H), 0.44 (s, 3 H), 0.86 (dd, *J* = 14.9, 8.9 Hz, 1 H), 0.98 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.19 (dd, *J* = 14.9, 4.6 Hz, 1 H), 1.87-1.98 (m, 1 H), 2.80-2.90 (m, 1 H), 2.90-3.00 (m, 1 H), 3.73 (br. s, NH), 3.74 (s, 3 H), 6.48-6.57 (m, 2 H), 6.73-6.78 (m, 2 H), 7.11 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 7.46 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.6 (CH₃), -1.3 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.5 (CH₂), 29.5 (CH), 54.0 (CH₂), 55.9 (CH₃), 114.1 (CH), 114.9 (CH), 117.5 (C), 131.0 (CH), 132.6 (CH), 133.7 (C), 142.5 (C), 152.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2954$, 2901, 2831, 1510, 1478, 1396, 1330, 1232, 1178, 1135, 1083, 1037, 990, 860, 815, 790, 754, 716, 632 cm⁻¹.

MS (ESI+): *m*/*z* (%) = 400 ([M+2+H]⁺, 100), 399 ([M+1+H]⁺, 28), 398 ([M+H]⁺, 98), 377 (6), 333 (6), 241 (12), 181 (8), 137 (8), 123 (43).

HRMS: calcd. [C₁₇H₂₅ON⁷⁹BrSSi]⁺ 398.0604; found 398.0601.
N-(3-((3-Bromothiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4-(methylthio)aniline (P142a)



 $C_{17}H_{24}BrNS_2Si$ M = 414.50 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P142a** from **E60** (575 mg, 2.20 mmol) and **E68** (306 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P142a** (633 mg, 1.53 mmol, 76 %) was obtained as a yellow oil. $R_f = 0.16$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.44 (s, 3 H), 0.44 (s, 3 H), 0.85 (dd, *J* = 14.8, 8.9 Hz, 1 H), 0.98 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.19 (dd, *J* = 14.9, 4.7 Hz, 1 H), 1.87-1.98 (m, 1 H), 2.40 (s, 3 H) 2.78-3.08 (m, 2 H), 3.92 (br. s, NH), 6.42-6.54 (m, 2 H), 7.11 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 7.19 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.47 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.6 (CH₃), -1.3 (CH₃), 19.3 (CH₃), 20.8 (CH₃), 21.4 (CH₂), 29.4 (CH), 52.9 (CH₂), 113.3 (CH), 117.5 (C), 123.8 (C), 131.0 (CH), 131.7 (CH), 132.7 (CH), 133.5 (C), 147.2 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3050$, 2954, 2922, 1595, 1495, 1454, 1375, 1325, 1253, 1194, 1163, 1075, 1031, 979, 922, 850, 816, 795, 768, 736, 704, 645 cm⁻¹.

MS (ESI+): m/z (%) = 416 ([M+2+H]⁺, 100), 415 ([M+1+H]⁺, 25), 414 ([M+H]⁺, 94). HRMS: calcd. [C₁₇H₂₅N⁷⁹BrS₂Si]⁺ 414.0376; found 414.0369.

N-(3-((3-Bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2-methylpropyl)aniline (P143a)



 $C_{20}H_{24}BrNSSi$ M = 418.47 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P143a** from **E62** (685 mg, 2.20 mmol) and **E2** (214 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P143a** (708 mg, 1.69 mmol, 85 %) was obtained as a light-yellow oil. 246

 $R_f = 0.24$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.51 (s, 3 H), 0.51 (s, 3 H), 0.95 (dd, *J* = 14.9, 9.0 Hz, 1 H), 1.00 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.28 (dd, *J* = 14.9, 4.7 Hz, 1 H), 1.94-2.04 (m, 1 H), 2.91 (dd, *J* = 12.3, 7.2 Hz, 1 H), 3.02 (dd, *J* = 12.3, 6.1 Hz, 1 H), 4.47 (br. s, NH), 6.55 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 6.66 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.05-7.11 (m, 2 H), 7.37-7.42 (m, 1 H), 7.43-7.48 (m, 1 H), 7.82-7.87 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.6 (CH₃), -1.3 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.3 (CH₂), 29.5 (CH), 52.9 (CH₂), 112.6 (CH), 115.0 (C), 116.9 (CH), 122.2 (CH), 123.0 (CH), 124.9 (CH), 125.2 (CH), 129.1 (CH), 135.3 (C), 139.8 (C), 141.5 (C), 148.3 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -3.2 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 2955$, 2895, 2868, 1601, 1505, 1481, 1450, 1320, 1290, 1243, 1179, 1071, 1021, 989, 880, 841, 816, 796, 745, 727, 711, 690, 639 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 419 ([M+2]⁺, 19), 418 ([M+1]⁺, 6), 417 ([M]⁺, 19), 271 (22), 269 (20), 147 (42), 106 (100).

HRMS: calcd. [C₂₀H₂₄N⁷⁹BrSSi]⁺ 417.0577; found 417.0584.

N-(3-((3-Bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2-methylpropyl)-2-methylaniline (P144a)



 $C_{21}H_{26}BrNSSi$ M = 432.50 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P144a** from **E62** (685 mg, 2.20 mmol) and **E42** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P144a** (183 mg, 0.42 mmol, 21 %) was obtained as a light-yellow oil. $R_f = 0.30$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.55 (s, 3 H), 0.56 (s, 3 H), 0.98 (dd, *J* = 14.9, 9.2 Hz, 1 H), 1.05 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.36 (dd, *J* = 14.9, 4.5 Hz, 1 H), 2.01-2.10 (m, 1 H), 2.13 (s, 3 H), 2.97 (dd, *J* = 12.2, 7.3 Hz, 1 H), 3.10 (dd, *J* = 12.2, 6.1 Hz, 1 H), 3.59 (br. s, NH), 6.50 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.63 (td, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1 H), 7.00-7.06 (m, 2 H), 7.42

(ddd, *J* = 8.2, 7.0, 1.3 Hz, 1 H), 7.48 (ddd, *J* = 8.1, 7.0, 1.2 Hz, 1 H), 7.87 (t, *J* = 8.0 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -1.6$ (CH₃), -1.3 (CH₃), 17.5 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.4 (CH₂), 29.5 (CH), 52.9 (CH₂), 109.5 (CH), 115.0 (C), 116.5 (CH), 121.5 (C), 122.1 (CH), 123.0 (CH), 124.9 (CH), 125.2 (CH), 127.0 (CH), 130.0 (CH), 135.2 (C), 139.8 (C), 141.5 (C), 146.1 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3056$, 3004, 2953, 1606, 1586, 1513, 1479, 1449, 1319, 1291, 1244, 1071, 1021, 989, 880, 817, 745, 727, 712, 612 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 433 ([M+2]⁺, 38), 432 ([M+1]⁺, 8), 431 ([M]⁺, 35), 271 (13), 269 (10), 147 (30), 120 (100).

HRMS: calcd. [C₂₁H₂₆N⁷⁹BrSSi]⁺ 431.0733; found 431.0736.

N-(3-((3-Bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2-methylpropyl)-3methylaniline (P145a)



 $C_{21}H_{26}BrNSSi$ M = 432.50 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P145a** from **E62** (685 mg, 2.20 mmol) and **E63** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P145a** (646 mg, 1.49 mmol, 75 %) was obtained as an orange oil. $R_f = 0.23$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.52 (s, 3 H), 0.53 (s, 3 H), 0.95 (dd, *J* = 14.9, 9.0 Hz, 1 H), 1.00 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.29 (dd, *J* = 14.9, 4.7 Hz, 1 H), 1.93-2.04 (m, 1 H), 2.23 (s, 3 H), 2.89 (dd, *J* = 12.3, 7.3 Hz, 1 H), 3.02 (dd, *J* = 12.3, 6.0 Hz, 1 H), 3.89 (br. s, NH), 6.32-6.38 (m, 2 H), 6.48 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.98 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.40 (ddd, *J* = 8.2, 7.0, 1.2 Hz, 1 H), 7.46 (ddd, *J* = 8.1, 7.0, 1.1 Hz, 1 H), 7.83-7.88 (m, 2 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.6 (CH₃), -1.4 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.4 (CH₂), 21.6 (CH₃), 29.5 (CH), 53.1 (CH₂), 110.0 (CH), 113.6 (CH), 114.9 (C), 118.1 (CH), 122.2 (CH), 123.0 (CH), 124.9 (CH), 125.2 (CH), 129.0 (CH), 135.3 (C), 138.9 (C), 139.8 (C), 141.5 (C), 148.1 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3041$, 2951, 2900, 1604, 1589, 1510, 1482, 1450, 1327, 1290, 1243, 1180, 1166, 1071, 1021, 989, 880, 839, 817, 796, 766, 752, 727, 711, 691, 645 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 433 ([M+2]⁺, 39), 432 ([M+1]⁺, 8), 431 ([M]⁺, 35), 271 (13), 269 (10), 147 (31), 120 (100).

HRMS: calcd. [C₂₁H₂₆N⁷⁹BrSSi]⁺ 431.0733; found 431.0730.

N-(3-((3-Bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4-methylaniline (P146a)



 $C_{21}H_{26}BrNSSi$ M = 432.50 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P146a** from **E62** (685 mg, 2.20 mmol) and **E64** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P146a** (749 mg, 1.73 mmol, 87 %) was obtained as an orange oil. $R_f = 0.20$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.52 (s, 3 H), 0.52 (s, 3 H), 0.95 (dd, *J* = 14.9, 9.0 Hz, 1 H), 1.00 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.28 (dd, *J* = 14.9, 4.7 Hz, 1 H), 1.92-2.03 (m, 1 H), 2.21 (s, 3 H), 2.88 (dd, *J* = 12.3, 7.2 Hz, 1 H), 3.00 (dd, *J* = 12.3, 6.1 Hz, 1 H), 3.66 (br. s, NH), 6.42-6.46 (m, 2 H), 6.87-6.91 (m, 2 H), 7.38-7.42 (m, 1 H), 7.44-7.48 (m, 1 H), 7.82-7.88 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -1.6$ (CH₃), -1.3 (CH₃), 20.3 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.4 (CH₂), 29.5 (CH), 53.3 (CH₂), 112.8 (CH), 114.9 (C), 122.1 (CH), 123.0 (CH), 124.8 (CH), 125.2 (CH), 126.2 (C), 129.6 (CH), 135.4 (C), 139.8 (C), 141.5 (C), 146.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3058$, 2952, 2868, 1617, 1519, 1480, 1450, 1319, 1291, 1244, 1182, 1071, 1021, 989, 880, 805, 752, 727, 711 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 433 ([M+2]⁺, 38), 432 ([M+1]⁺, 8), 431 ([M]⁺, 34), 271 (13), 269 (10), 147 (30), 120 (100).

HRMS: calcd. [C₂₁H₂₆N⁷⁹BrSSi]⁺ 431.0733; found 431.0732.

N-(3-((3-Bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4-fluoroaniline (P147a)



 $C_{20}H_{23}BrFNSSi$ M = 436.46 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P147a** from **E62** (685 mg, 2.20 mmol) and **E65** (250 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P147a** (708 mg, 1.62 mmol, 81 %) was obtained as a dark-yellow oil. $R_f = 0.18$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): *δ* = 0.51 (s, 3 H), 0.51 (s, 3 H), 0.93 (dd, *J* = 14.9, 8.9 Hz, 1 H), 1.00 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.28 (dd, *J* = 14.9, 4.8 Hz, 1 H), 1.90-2.01 (m, 1 H), 2.85 (dd, *J* = 12.2, 7.1 Hz, 1 H), 2.95 (dd, *J* = 12.2, 6.2 Hz, 1 H), 3.71 (br. s, NH), 6.37-6.43 (m, 2 H), 6.72-6.79 (m, 2 H), 7.38-7.43 (m, 1 H), 7.43-7.49 (m, 1 H), 7.82-7.87 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.6 (CH₃), -1.3 (CH₃), 21.0 (CH₃), 21.3 (CH₂), 29.4 (CH), 53.6 (CH₂), 113.4 (d, *J* = 7 Hz, CH), 115.0 (C), 155.6 (d, *J* = 22 Hz, CH), 122.2 (CH), 123.0 (CH), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 135.2 (C), 139.8 (C), 141.4 (C), 144.4 (C), 155.6 (d, *J* = 234 Hz, CF) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): δ = -128.1 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3054$, 2959, 1509, 1481, 1451, 1320, 1290, 1244, 1217, 1071, 1021, 989, 880, 815, 752, 727, 711 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 437 ([M+2]⁺, 16), 436 ([M+1]⁺, 4), 435 ([M]⁺, 15), 271 (36), 269 (29), 147 (34), 124 (100), 120 (57).

HRMS: calcd. [C₂₀H₂₃N⁷⁹BrFSSi]⁺ 435.0482; found 435.0469.

N-(3-((3-Bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4chloroaniline (P148a)



 $C_{20}H_{23}BrCINSSi$ M = 452.91 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P148a** from **E62** (685 mg, 2.20 mmol) and **E43** (283 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P148a** (560 mg, 1.24 mmol, 62 %) was obtained as an orange oil. $R_f = 0.22$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.50 (s, 3 H), 0.51 (s, 3 H), 0.92 (dd, *J* = 14.9, 8.9 Hz, 1 H), 0.99 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 1.27 (dd, *J* = 14.9, 4.8 Hz, 1 H), 1.90-2.01 (m, 1 H), 2.86 (dd, *J* = 12.4, 7.1 Hz, 1 H), 2.95 (dd, *J* = 12.4, 6.2 Hz, 1 H), 4.16 (br. s, NH), 6.38-6.43 (m, 2 H), 6.95-7.00 (m, 2 H), 7.38-7.43 (m, 1 H), 7.44-7.48 (m, 1 H), 7.82-7.85 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.6 (CH₃), -1.3 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.3 (CH₂), 29.3 (CH), 53.1 (CH₂), 114.0 (CH), 115.0 (C), 121.6 (C), 122.2 (CH), 123.0 (CH), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 128.9 (CH), 135.1 (C), 139.7 (C), 141.4 (C), 146.3 (C) ppm. IR (neat, ATR): 1/λ = 3063, 3031, 2955, 1599, 1499, 1450, 1319, 1290, 1243, 1177, 1091, 1071, 1021, 989, 880, 811, 752, 727, 710, 643 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 455 ([M+4]⁺, 6), 453 ([M+2]⁺, 20), 452 ([M+1]⁺, 5), 451 ([M]⁺, 14), 271 (40), 269 (37), 147 (50), 142 (50), 140 (100), 120 (63). HRMS: calcd. [C₂₀H₂₃N⁷⁹Br³⁵ClSSi]⁺ 451.0187; found 451.0177.

4-Bromo-*N*-(3-((3-bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2methylpropyl)aniline (P149a)



M = 497.36 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P149a** from **E62** (685 mg, 2.20 mmol) and **E66** (372 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂,

PE/MTBE, 40:1), **P149a** (309 mg, 0.62 mmol, 31 %) was obtained as a dark-orange oil.

 $R_f = 0.22$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.52 (s, 3 H), 0.53 (s, 3 H), 0.94 (dd, *J* = 14.9, 8.8 Hz, 1 H), 1.00 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.28 (dd, *J* = 14.9, 4.8 Hz, 1 H), 1.91-2.02 (m, 1 H), 2.86 (dd, *J* = 12.4, 7.0 Hz, 1 H), 2.96 (dd, *J* = 12.4, 6.2 Hz, 1 H), 3.87 (br. s, NH), 6.32-6.37 (m, 2 H), 7.09-7.14 (m, 2 H), 7.39-7.44 (m, 1 H), 7.45-7.50 (m, 1 H), 7.82-7.85 (m, 1 H), 7.85-7.88 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.6 (CH₃), -1.3 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.3 (CH₂), 29.4 (CH), 52.8 (CH₂), 108.5 (C), 114.2 (CH), 115.0 (C), 122.1 (CH), 123.0 (CH), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 131.7 (CH), 135.1 (C), 139.7 (C), 141.4 (C), 147.0 (C) ppm. IR (neat, ATR): 1/λ = 2960, 2878, 1595, 1496, 1451, 1319, 1291, 1243, 1178, 1071, 1021, 989, 880, 840, 809, 752, 727, 711, 646, 612 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 499 ([M+4]⁺, 11), 497 ([M+2]⁺, 20), 496 ([M+1]⁺, 3), 495 ([M]⁺, 9), 271 (38), 269 (34), 186 (94), 184 (100), 147 (35), 120 (62).

HRMS: calcd. [C₂₀H₂₃N⁷⁹Br₂SSi]⁺ 494.9682; found 494.9691.

N-(3-((3-Bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4methoxyaniline (P150a)



 $C_{21}H_{26}BrNOSSi$ M = 448.49 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P150a** from **E62** (685 mg, 2.20 mmol) and **E67** (274 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 20:1), **P150a** (763 mg, 1.70 mmol, 85 %) was obtained as a dark-yellow oil. $R_f = 0.07$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.52 (s, 3 H), 0.52 (s, 3 H), 0.95 (dd, *J* = 14.9, 8.8 Hz, 1 H), 1.00 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.28 (dd, *J* = 14.9, 4.9 Hz, 1 H), 1.92-2.03 (m, 1 H), 2.82-2.90 (m, 1 H), 2.94-3.01 (m, 1 H), 3.62 (br. s, NH), 3.72 (s, 3 H), 6.44-6.51 (m, 2 H), 6.65-6.70 (m, 2 H), 7.37-7.42 (m, 1 H), 7.43-7.48 (m, 1 H), 7.82-7.88 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -1.6$ (CH₃), -1.3 (CH₃), 21.0 (CH₃), 21.4 (CH₂), 29.5 (CH), 54.0 (CH₂), 55.8 (CH₃), 114.1 (CH), 114.8 (CH), 114.9 (C), 122.1 (CH), 123.0 (CH), 124.8 (CH), 125.2 (CH), 135.4 (C), 139.8 (C), 141.5 (C), 142.3 (C), 152.0 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3035$, 2951, 2899, 2829, 1510, 1480, 1451, 1407, 1290, 1232, 1179, 1071, 1037, 989, 880, 814, 794, 753, 727, 710, 646, 635, 615 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 449 ([M+2]⁺, 64), 448 ([M+1]⁺, 15), 447 ([M]⁺, 49), 271 (8),

269 (7), 147 (23), 136 (100).

HRMS: calcd. [C₂₁H₂₆ON⁷⁹BrSSi]⁺ 447.0682; found 447.0670.

N-(3-((3-Bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)dimethylsilyl)-2-methylpropyl)-4-(methylthio)aniline (P151a)



M = 464.56 g/mol

General procedure **M** was used to synthesize **P151a** from **E62** (685 mg, 2.20 mmol) and **E68** (306 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 40:1), **P151a** (766 mg, 1.65 mmol, 82 %) was obtained as a yellow oil. $R_f = 0.16$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.51 (s, 3 H), 0.52 (s, 3 H), 0.93 (dd, *J* = 14.9, 8.9 Hz, 1 H), 0.99 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.27 (dd, *J* = 14.8, 4.7 Hz, 1 H), 1.90-2.01 (m, 1 H), 2.38 (s, 3 H), 2.87 (dd, *J* = 12.4, 7.2 Hz, 1 H), 2.99 (dd, *J* = 12.4, 6.1 Hz, 1 H), 3.71 (br. s, NH), 6.39-6.44 (m, 2 H), 7.07-7.12 (m, 2 H), 7.38-7.43 (m, 1 H), 7.44-7.48 (m, 1 H), 7.82-7.87 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -1.6$ (CH₃), -1.3 (CH₃), 19.3 (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.3 (CH₂), 29.5 (CH), 52.8 (CH₂), 113.1 (CH), 115.0 (C), 122.2 (CH), 123.0 (CH), 123.5 (C), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 131.6 (CH), 135.2 (C), 139.8 (C), 141.4 (C), 147.2 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3016$, 2959, 2917, 1598, 1500, 1481, 1450, 1421, 1401, 1313, 1289, 1243, 1182, 1071, 1021, 989, 880, 840, 812, 752, 727, 710, 635 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 465 ([M+2]⁺, 71), 464 ([M+1]⁺, 19), 463 ([M]⁺, 67), 243 (38), 152 (100).

HRMS: calcd. $[C_{21}H_{26}N^{79}BrS_2Si]^+$ 463.0454; found 463.0441.

5.7 One-Pot Reaction Products

General Procedure N: 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 **II** (155 mg, 0.02 mmol, 10 Mol%), alkene (2.20 mmol), amine (2.00 mmol) and toluene (1 mL). After heating the mixture to 160 °C for 24 h, the mixture was cooled to room temperature and transferred into a nitrogen-filled glovebox, again. Pd₂(bda)₃ (46 mg, 0.05 mmol, 2.5 Mol%), RuPhos (66 mg, 0.14 mmol, 7 Mol%), NaO*t*-Bu (288 mg, 3.00 mmol) and toluene (4 mL) were added. After heating the mixture to 110 °C for 24 h, the mixture was cooled to room temperature and MTBE (40 mL) was added. The suspension was filtered through Celite to remove solids and the crude product was purified by flash chromatography (SiO₂).

3,5,5-Trimethyl-1-phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[4,5]thieno[3,2*b*][1,4]azasilepine (P152)



C₂₀H₂₃NSSi M = 337.56 g/mol

General procedure **N** was used to synthesize **P152** from **E62** (685 mg, 2.20 mmol) and **E2** (214 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 80:1), **P152** (493 mg, 1.46 mmol, 73 %) was obtained as a dark-yellow oil.

 $R_f = 0.51$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.07 (s, 3 H), 0.40 (s, 3 H), 0.62 (dd, *J* = 14.4, 11.4 Hz, 1 H), 0.97 (ddd, *J* = 14.4, 3.4, 1.7 Hz, 1 H), 1.11 (d, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 2.34-2.45 (m, 1 H), 3.00 (dd, *J* = 14.9, 10.6 Hz, 1 H), 4.11-4.16 (m, 1 H), 6.50-6.60 (m, 2 H), 6.72 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.13-7.19 (m, 2 H), 7.21-7.26 (m, 1 H), 7.30-7.35 (m, 1 H), 7.36-7.40 (m, 1 H), 7.84-7.87 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -2.4 (CH₃), -2.2 (CH₃), 23.6 (CH₃), 23.7 (CH₂), 29.3 (CH), 57.8 (CH₂), 113.4 (CH), 116.9 (CH), 122.2 (CH), 123.0 (CH), 123.8

(CH), 124.4 (CH), 129.0 (CH), 134.2 (C), 136.1 (C), 142.8 (C), 146.6 (C), 147.9 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -6.2 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3060$, 3038, 2950, 2924, 2896, 2865, 1595, 1496, 1450, 1373, 1250, 1195, 1030, 847, 815, 792, 763, 744, 733, 720, 691, 635 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 338 ([M+1]⁺, 32), 337 ([M]⁺, 100), 282 (91), 186 (37), 184 (42).

HRMS: calcd. $[C_{20}H_{23}NSSi]^+$ 337.1315; found 337.1312.

3,5,5-Trimethyl-1-(m-tolyl)-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzo[4,5]thieno[3,2-

b][1,4]azasilepine (P153)



C₂₁H₂₅NSSi M = 351.58 g/mol

General procedure **N** was used to synthesize **P153** from **E62** (685 mg, 2.20 mmol) and **E63** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 80:1), **P153** (434 mg, 1.23 mmol, 62 %) was obtained as a dark-yellow oil.

 $R_f = 0.55$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.08 (s, 3 H), 0.39 (s, 3 H), 0.60 (dd, *J* = 14.4, 11.3 Hz, 1 H), 0.96 (ddd, *J* = 14.3, 3.4, 1.6 Hz, 1 H), 1.10 (d, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 2.25 (s, 3 H), 2.32-2.42 (m, 1 H), 2.97 (dd, *J* = 14.9, 10.6 Hz, 1 H), 4.09-4.14 (m, 1 H), 7.02-7.07 (m, 1 H), 6.25-6.45 (br. s, 2 H), 6.53-6.56 (m, 1 H), 7.20-7.26 (m, 1 H), 7.29-7.34 (m, 1 H), 7.35-7.39 (m, 1 H), 7.83-7.86 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -2.3 (CH₃), -2.2 (CH₃), 21.9 (CH₃), 23.6 (CH₃), 23.6 (CH₂), 29.4 (CH), 57.9 (CH₂), 113.2 (CH), 116.5 (CH), 117.9 (CH), 122.3 (CH), 123.0 (CH), 123.8 (CH), 124.4 (CH), 128.8 (CH), 134.0 (C), 136.2 (C), 138.6 (C), 142.8 (C), 146.7 (C), 148.1 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCI₃): δ = -6.3 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3057$, 3026, 2953, 2923, 2900, 2866, 1601, 1491, 1451, 1363, 1252, 1186, 1045, 836, 825, 791, 764, 733, 697 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 352 ([M+1]⁺, 3), 351 ([M]⁺, 12), 304 (26), 244 (25), 215 (26), 193 (25), 75 (100).

HRMS: calcd. [C₂₁H₂₅NSSi]⁺ 351.1471; found 351.1466.

3,5,5-Trimethyl-1-(*p*-tolyl)-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[4,5]thieno[3,2*b*][1,4]azasilepine (P154)



General procedure **N** was used to synthesize **P154** from **E62** (685 mg, 2.20 mmol) and **E64** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 80:1), **P154** (458 mg, 1.30 mmol, 65 %) was obtained as colorless crystals. Slow cooling of a hot, saturated solution of **P154** in *n*-hexane gave crystals suitable for X-ray analysis.

Mp.: 106-108 °C

R_f = 0.51 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.10 (s, 3 H), 0.43 (s, 3 H), 0.63 (dd, *J* = 14.4, 11.2 Hz, 1 H), 0.98 (ddd, *J* = 14.4, 3.5, 1.5 Hz, 1 H), 1.12 (d, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 2.27 (s, 3 H), 2.34-2.44 (m, 1 H), 3.02 (dd, *J* = 14.9, 10.5 Hz, 1 H), 4.12-4.17 (m, 1 H), 6.45-7.55 (br. s, 2 H), 6.99 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.22-7.26 (m, 1 H), 7.30-7.35 (m, 1 H), 7.38-7.41 (m, 1 H), 7.85-7.88 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -2.3 (CH₃), -2.0 (CH₃), 20.3 (CH₃), 22.6 (CH₃), 23.6 (CH₂), 29.4 (CH), 58.1 (CH₂), 113.4 (CH), 122.3 (CH), 123.0 (CH), 123.7 (CH), 124.4 (CH), 126.0 (C), 129.6 (CH), 133.6 (C), 136.2 (C), 142.8 (C), 144.4 (C), 148.2 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -6.3 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3064$, 3027, 2958, 2924, 2883, 1613, 1498, 1450, 1368, 1321, 1248, 1121, 1071, 1027, 971, 919, 846, 816, 803, 790, 767, 736, 712, 626 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 352 ([M+1]⁺, 21), 351 ([M]⁺, 63), 296 (100).

257

HRMS: calcd. [C₂₁H₂₅NSSi]⁺ 351.1471; found 351.1468.

1-(4-Fluorophenyl)-3,5,5-trimethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[4,5]thieno[3,2*b*][1,4]azasilepine (P155)



C₂₀H₂₂FNSSi M = 355.55 g/mol

General procedure **N** was used to synthesize **P155** from **E62** (685 mg, 2.20 mmol) and **E65** (250 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 80:1), **P155** (454 mg, 1.28 mmol, 64 %) was obtained as a dark-yellow oil.

 $R_f = 0.51$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.08 (s, 3 H), 0.41 (s, 3 H), 0.62 (dd, *J* = 14.4, 11.3 Hz, 1 H), 0.97 (ddd, *J* = 14.4, 3.5, 1.6 Hz, 1 H), 1.10 (d, *J* = 6.9 Hz, 1 H), 2.30-2.40 (m, 1 H), 3.02 (dd, *J* = 14.9, 10.5 Hz, 1 H), 4.05-4.11 (m, 1 H), 6.44-6.52 (br. s, 2 H), 6.87 (t, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.22-7.27 (m, 1 H), 7.30-7.36 (m, 2 H), 7.84-7.87 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -2.3 (CH₃), -2.1 (CH₃), 23.6 (CH₂), 23.6 (CH₃), 29.3 (CH), 58.3 (CH₂), 114.0 (CH), 115.5 (d, *J* = 22 Hz, CH), 122.1 (CH), 123.1 (CH), 123.9 (CH), 124.5 (CH), 134.1 (C), 136.0 (C), 142.9 (C), 143.1 (C), 147.8 (C), 155.5 (d, *J* = 235 Hz, CF) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): δ = -128.9 (CF) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCI₃): δ = -6.3 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3055$, 2951, 2866, 1500, 1451, 1372, 1322, 1251, 1224, 1194, 1159, 1028, 847, 814, 790, 767, 752, 735, 646 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 356 ([M+1]⁺, 30), 355 ([M]⁺, 100), 313 (22), 300 (78), 113 (14).

HRMS: calcd. [C₂₀H₂₂NFSSi]⁺ 355.1221; found 355.1222.

1-(4-Chlorophenyl)-3,5,5-trimethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[4,5]thieno[3,2*b*][1,4]azasilepine (P156)



C₂₀H₂₂CINSSi M = 372.00 g/mol

General procedure **N** was used to synthesize **P156** from **E62** (685 mg, 2.20 mmol) and **E43** (283 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 80:1), **P156** (456 mg, 1.23 mmol, 61 %) was obtained as a dark-yellow oil.

 $R_f = 0.51$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.08 (s, 3 H), 0.42 (s, 3 H), 0.63 (dd, *J* = 14.4, 11.5 Hz, 1 H), 0.99 (ddd, *J* = 14.4, 3.3, 1.6 Hz, 1 H), 1.12 (d, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 2.32-2.42 (m, 1 H), 3.01 (dd, *J* = 15.0, 10.6 Hz, 1 H), 4.08 (d, *J* = 14.9 Hz, 1 H), 6.38-6.58 (br. s, 2 H), 7.08-7.14 (m, 2 H), 7.24-7.28 (m, 1 H), 7.32-7.38 (m, 2 H), 7.87 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -2.5$ (CH₃), -2.2 (CH₃), 23.6 (CH₃), 23.6 (CH₂), 29.3 (CH), 58.0 (CH₂), 114.4 (CH), 121.7 (C), 122.0 (CH), 123.1 (CH), 123.9 (CH), 124.6 (CH), 128.9 (CH), 134.6 (C), 135.8 (C), 142.8 (C), 145.3 (C), 147.3 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -6.2 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3064$, 2950, 2896, 2866, 1593, 1489, 1372, 1323, 1250, 1194, 1184, 1028, 847, 811, 792, 766, 733, 670, 643 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 373 ([M+2]⁺, 46), 372 ([M+1]⁺, 33), 371 ([M]⁺, 100), 318 (37), 316 (87), 113 (91), 59 (43).

HRMS: calcd. [C₂₀H₂₂N³⁵CISSi]⁺ 371.0925; found 371.0921.

1-(4-Methoxyphenyl)-3,5,5-trimethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[4,5]thieno[3,2*b*][1,4]azasilepine (P157)



 $C_{21}H_{25}NOSSi$ M = 367.58 g/mol

General procedure **N** was used to synthesize **P157** from **E62** (685 mg, 2.20 mmol) and **E67** (274 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 80:1), **P157** (492 mg, 1.34 mmol, 67 %) was obtained as a dark-yellow oil.

 $R_f = 0.12$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.10 (s, 3 H), 0.41 (s, 3 H), 0.62 (dd, *J* = 14.4, 10.9 Hz, 1 H), 0.97 (ddd, *J* = 14.3, 3.5, 1.3 Hz, 1 H), 1.09 (d, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 2.29-2.39 (m, 1 H), 3.03 (dd, *J* = 14.9, 10.5 Hz, 1 H), 3.75 (s, 3 H), 4.08-4.13 (m, 1 H), 6.53 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 6.76 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 7.19-7.23 (m, 1 H), 7.28-7.33 (m, 1 H), 7.33-7.36 (m, 1 H), 7.82-7.85 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -2.1 (CH₃), -1.9 (CH₃), 23.4 (CH₂), 23.5 (CH₃), 29.4 (CH), 55.5 (CH₃), 58.5 (CH₂), 114.6 (CH), 114.7 (CH), 122.4 (CH), 123.0 (CH), 123.7 (CH), 124.4 (CH), 132.9 (C), 136.3 (C), 140.9 (C), 142.8 (C), 148.4 (C), 151.6 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = 7.3 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3060$, 2952, 2901, 2869, 2832, 1504, 1461, 1352, 1287, 1236, 1180, 1162, 1035, 827, 793, 758, 750, 735, 703 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 367 ([M]⁺, 3), 268 (100), 240 (27), 133 (14).

HRMS: calcd. [C₂₁H₂₅ONSSi]⁺ 367.1421; found 367.1426.

3,5,5-Trimethyl-1-(4-(methylthio)phenyl)-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*benzo[4,5]thieno[3,2-*b*][1,4]azasilepine (P158)



 $C_{21}H_{25}NS_2Si$ M = 383.64 g/mol

General procedure **N** was used to synthesize **P158** from **E62** (685 mg, 2.20 mmol) and **E68** (306 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 80:1), **P158** (474 mg, 1.24 mmol, 62 %) was obtained as a dark-yellow oil.

 $R_f = 0.35$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.06 (s, 3 H), 0.40 (s, 3 H), 0.61 (dd, *J* = 14.4, 11.4 Hz, 1 H), 0.96 (ddd, *J* = 14.4, 3.4, 1.6 Hz, 1 H), 1.10 (d, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 2.29-2.42 (m, 1 H), 2.42 (s, 3 H), 2.99 (dd, *J* = 14.9, 10.6 Hz, 1 H), 4.06-4.12 (m, 1 H), 6.44-6.56 (br. s, 2 H), 7.12-7.19 (m, 2 H), 7.22-7.26 (m, 1 H), 7.31-7.35 (m, 1 H), 7.35-7.38 (m, 1 H), 7.83-7.87 (m, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = -2.4$ (CH₃), -2.2 (CH₃), 18.5 (CH₃), 23.6 (CH₃), 23.7 (CH₂), 29.4 (CH), 58.0 (CH₂), 114.1 (CH), 122.1 (CH), 123.1 (CH), 123.9 (CH), 123.9 (C), 124.5 (CH), 130.6 (CH), 134.3 (C), 136.0 (C), 142.8 (C), 145.4 (C), 147.5 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -6.7 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3064$, 3027, 2953, 2924, 2883, 1591, 1554, 1490, 1250, 1184, 1028, 847, 826, 792, 760, 733, 670 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 384 ([M+1]⁺, 31), 383 ([M]⁺, 100), 328 (75), 113 (12). HRMS: calcd. [C₂₁H₂₅NS₂Si]⁺ 383.1192; found 383.1186. 3,4,4-Trimethyl-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[4,5]thieno[3,2-*b*][1,4]azasiline (P159)



C₁₉H₂₁NSSi M = 323.53 g/mol

General procedure **N** was used to synthesize **P159** from **E61** (654 mg, 2.20 mmol) and **E2** (214 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 80:1), **P159** (442 mg, 1.37 mmol, 68 %) was obtained as a dark-yellow oil.

R_f = 0.43 (SiO₂, PE/MTBE 80:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.34 (s, 3 H), 0.36 (s, 3 H), 1.03 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H), 1.31-1.42 (m, 1 H), 3.73 (dd, *J* = 13.7, 11.4 Hz, 1 H), 4.07 (dd, *J* = 13.7, 3.7 Hz, 1 H), 6.94-7.00 (m, 3 H), 7.11-7.14 (m, 2 H), 7.21-7.28 (m, 3 H), 7.81-7.84 (m, 1 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -4.1 (CH₃), -1.8 (CH₃), 12.8 (CH₃), 15.9 (CH), 59.6 (CH₂), 120.9 (C), 121.3 (CH), 121.5 (CH), 122.6 (CH), 123.2 (CH), 123.5 (CH), 124.5 (CH), 128.9 (CH), 135.0 (C), 142.7 (C), 148.6 (C), 149.0 (C) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -7.7 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3058$, 3034, 2953, 2925, 2902, 2865, 1594, 1492, 1454, 1345, 1248, 1188, 1164, 1051, 1022, 976, 938, 851, 831, 799, 764, 747, 733, 692 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 324 ([M+1]⁺, 3), 323 ([M]⁺, 14), 264 (30), 207 (32), 193 (100), 191 (58), 162 (95).

HRMS: calcd. [C₁₉H₂₁NSSi]⁺ 323.1158; found 323.1161.

6,8,8-Trimethyl-4-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-4*H*-thieno[3,2-*b*][1,4]azasilepine (P160)



C₁₆H₂₁NSSi M = 287.50 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 **II** (155 mg, 0.02 mmol, 10 Mol%), alkene **E60** (575 mg, 2.20 mmol), amine **E2** (214 mg, 2.00 mmol) and toluene (1 mL). After heating the mixture to 160 °C for 24 h, the mixture was cooled to room temperature and was transferred into a nitrogen-filled glovebox, again. Pd₂(bda)₃ (46 mg, 0.05 mmol, 2.5 Mol%), RuPhos (66 mg, 0.14 mmol, 7 Mol%), NaO*t*-Bu (288 mg, 3.00 mmol) and toluene (4 mL) were added. After heating the mixture to 110 °C for 24 h, the mixture was cooled to room temperature and PE (40 mL) was added. The regioselectivity of the products was determined by GC. The suspension was filtered through a pad of Celite to remove solids. The solvent was removed under reduced pressure. PE (100 mL) was added to the residue. The solution was heated to reflux, then cooled to 0 °C and filtered through a pad of Al₂O₃ (activated, neutral). The solvent was removed under reduced pressure and Preduced pressure and **P160** (507 mg, 1.76 mmol, 88 %) was obtained as a dark-yellow oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.04 (s, 3 H), 0.35 (s, 3 H), 0.60 (dd, *J* = 14.4, 10.8 Hz, 1 H), 0.94 (ddd, *J* = 14.1, 3.5, 1.4 Hz, 1 H), 1.08 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H), 2.23-2.33 (m, 1 H), 3.02 (dd, *J* = 14.9, 10.3 Hz, 1 H), 3.96 (ddd, *J* = 14.8, 2.4, 1.5 Hz, 1 H), 6.65-6.69 (m, 2 H), 6.70-6.75 (m, 1 H), 7.01 (d, *J* = 4.7 Hz, 1 H), 7.17-7.21 (m, 2 H), 7.50 (d, *J* = 4.7 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -1.9 (CH₃), -1.6 (CH₃), 23.5 (CH₃), 23.8 (CH₂), 29.6 (CH), 58.4 (CH₂), 113.4 (CH), 117.0 (CH), 127.1 (CH), 129.0 (CH), 129.9 (C), 130.1 (CH), 147.2 (C), 154.2 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -7.3 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3087$, 3058, 3029, 2951, 2923, 2897, 2866, 1595, 1496, 1450, 1405, 1386, 1253, 1170, 1085, 1028, 992, 843, 792, 743, 687 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 288 ([M+1]⁺, 16), 287 ([M]⁺, 84), 232 (100), 230 (39). HRMS: calcd. [C₁₆H₂₁NSSi]⁺ 287.1158; found 287.1158.

3,4,4-Trimethyl-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydrothieno[3,2-b][1,4]azasiline (P161)



M = 273.47 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 **II** (155 mg, 0.02 mmol, 10 Mol%), alkene **E58** (544 mg, 2.20 mmol), amine **E2** (214 mg, 2.00 mmol) and toluene (1 mL). After heating the mixture to 160 °C for 24 h, the mixture was cooled to room temperature and was transferred into a nitrogen-filled glovebox, again. Pd₂(bda)₃ (46 mg, 0.05 mmol, 2.5 Mol%), RuPhos (66 mg, 0.14 mmol, 7 Mol%), NaO*t*-Bu (288 mg, 3.00 mmol) and toluene (4 mL) were added. After heating the mixture to 110 °C for 24 h, the mixture was cooled to room temperature and PE (40 mL) was added. The regioselectivity of the products was determined by GC. The suspension was filtered through a pad of Celite to remove solids. The solvent was removed under reduced pressure. PE (100 mL) was added to the residue, the solution was heated to reflux, then cooled to 0 °C and filtered through a pad of Al₂O₃ (activated, neutral). The solvent was removed under reduced pressure and PE 1433 mg, 1.58 mmol, 79 %) was obtained as a dark-yellow oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.29 (s, 3 H), 0.32 (s, 3 H), 1.04 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H), 1.15-1.25 (m, 1 H), 3.66 (dd, *J* = 12.9, 9.4 Hz, 1 H), 3.84 (dd, *J* = 12.9, 3.3 Hz, 1 H), 6.74 (d, *J* = 4.9 Hz, 1 H), 7.01-7.06 (m, 1 H), 7.15-7.19 (m, 2 H), 7.28-7.31 (m, 2 H), 7.38 (d, *J* = 4.9 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = -3.4 (CH₃), -1.0 (CH₃), 12.7 (CH₃), 17.1 (CH), 58.1 (CH₂), 109.8 (C), 121.7 (CH), 122.5 (CH), 122.9 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 149.8 (C), 154.8 (C) ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (99 MHz, INEPT, CDCl₃): δ = -9.9 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3082$, 3058, 3030, 2948, 2926, 2900, 2865, 1594, 1515, 1494, 1455, 1408, 1387, 1344, 1247, 1179, 1114, 1095, 1032, 993, 845, 833, 800, 771, 726, 696, 660 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 274 ([M+1]⁺, 15), 273 ([M]⁺, 81), 231 (100), 216 (31). HRMS: calcd. [C₁₅H₁₉NSSi]⁺ 273.1002; found 273.1005.

6-Methyl-4-phenyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno[3,2-b]pyridine (P162)



C₁₄H₁₅NS M = 229.34 g/mol

General procedure **N** was used to synthesize **P162** from **E59** (447 mg, 2.20 mmol) and **E2** (214 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 80:1), **P162** (381 mg, 1.66 mmol, 83 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.44 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.08 (d, *J* = 5.8 Hz, 3 H), 2.18-2.29 (m, 1 H), 2.47 (dd, *J* = 15.8, 9.5 Hz, 1 H), 2.92 (dd, *J* = 16.1, 5.3 Hz, 1 H), 3.27 (t, *J* = 10.6 Hz, 1 H), 3.63-3.70 (m, 1 H), 6.79 (d, *J* = 4.5 Hz, 1 H), 6.95-7.02 (m, 2 H), 7.14 (d, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 7.29 (t, *J* = 6.9 Hz, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 18.6 (CH₃), 27.9 (CH), 31.2 (CH₂), 57.3 (CH₂), 116.5 (C), 120.2 (CH), 120.9 (CH), 120.9 (CH), 121.6 (CH), 129.0 (CH), 140.2 (C), 148.9 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3061$, 3036, 2956, 2912, 2871, 2839, 1597, 1558, 1495, 1458, 1401, 1382, 1347, 1303, 1251, 1188, 1156, 1127, 849, 767, 751, 698, 636 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 230 ([M+1]⁺, 23), 229 ([M]⁺, 100), 186 (55), 77 (15). HRMS: calcd. [C₁₄H₁₅NS]⁺ 229.0920; found 229.0915. 6-Methyl-4-(*m*-tolyl)-4,5,6,7-tetrahydrothieno[3,2-*b*]pyridine (P163)



General procedure **N** was used to synthesize **P163** from **E59** (447 mg, 2.20 mmol) and **E63** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 80:1), **P163** (411 mg, 1.69 mmol, 84 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.45 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.07 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.17-2.28 (m, 1 H), 2.33 (s, 3 H), 2.46 (dd, *J* = 16.1, 9.5 Hz, 1 H), 2.91 (dd, *J* = 16.1, 5.6 Hz, 1 H), 3.26 (dd, *J* = 12.0, 9.8 Hz, 1 H), 3.61-3.67 (m, 1 H), 6.78 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H), 6.79-6.83 (m, 1 H), 6.93-7.00 (m, 3 H), 7.18 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 18.6 (CH₃), 21.5 (CH₃), 27.9 (CH), 31.2 (CH₂), 57.4 (CH₂), 116.6 (C), 118.1 (CH), 120.4 (CH), 121.0 (CH), 121.6 (CH), 122.7 (CH), 128.8 (CH), 138.8 (C), 140.2 (C), 148.8 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3034$, 2953, 2912, 2869, 2838, 1601, 1582, 1557, 1488, 1454, 1396, 1345, 1301, 1247, 1125, 778, 701, 636 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 244 ([M+1]⁺, 14), 243 ([M]⁺, 100), 200 (17), 91 (11).

HRMS: calcd. [C₁₅H₁₇NS]⁺ 243.1076; found 243.1080.

6-Methyl-4-(p-tolyl)-4,5,6,7-tetrahydrothieno[3,2-b]pyridine (P164)



C₁₅H₁₇NS M = 243.37 g/mol

General procedure **N** was used to synthesize **P164** from **E59** (447 mg, 2.20 mmol) and **E64** (242 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 80:1), **P164** (404 mg, 1.66 mmol, 83 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.57$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.07 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.17-2.28 (m, 1 H), 2.32 (s, 3 H), 2.45 (dd, *J* = 16.1, 9.5 Hz, 1 H), 2.90 (dd, *J* = 16.3, 5.3 Hz, 1 H), 3.24 (dd, *J* = 12.0, 9.9 Hz, 1 H), 3.60 (ddd, *J* = 12.0, 3.1, 1.3 Hz, 1 H), 6.72 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H), 6.97 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 7.03-7.07 (m, 2 H), 7.09-7.12 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 18.6 (CH₃), 20.7 (CH₃), 27.8 (CH), 31.2 (CH₂), 57.8 (CH₂), 116.0 (C), 120.2 (CH), 120.9 (CH), 121.4 (CH), 129.6 (CH), 131.5 (C), 140.6 (C), 146.6 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3025$, 2953, 2914, 2868, 2838, 1611, 1557, 1509, 1455, 1419, 1395, 1380, 1344, 1299, 1249, 1127, 816, 706, 661, 630 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 244 ([M+1]⁺, 16), 243 ([M]⁺, 100), 200 (23), 91 (12).

HRMS: calcd. [C₁₅H₁₇NS]⁺ 243.1076; found 243.1075.

4-(4-Fluorophenyl)-6-methyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno[3,2-*b*]pyridine (P165)



 $C_{14}H_{14}FNS$ M = 247.33 g/mol

General procedure **N** was used to synthesize **P165** from **E59** (447 mg, 2.20 mmol) and **E65** (250 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 80:1), **P165** (403 mg, 1.63 mmol, 81 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.42$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.07 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.17-2.28 (m, 1 H), 2.46 (dd, *J* = 16.1, 9.5 Hz, 1 H), 2.90 (d, *J* = 16.1, 5.5 Hz, 1 H), 3.22 (dd, *J* = 11.9, 9.9 Hz, 1 H), 3.54 (dd, *J* = 12.0, 3.2, 1.4 Hz, 1 H), 6.64 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H), 6.95-7.01 (m, 3 H), 7.06-7.12 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 18.6 (CH₃), 27.8 (CH), 31.1 (CH₂), 58.1 (CH₂), 115.6 (d, *J* = 22 Hz, CH), 116.2 (C), 119.9 (CH), 121.2 (CH), 123.1 (d, *J* = 8 Hz, CH), 140.6 (C), 145.3 (C), 158.4 (d, *J* = 241 Hz, CF) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz): δ = -120.8 ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3049$, 2955, 2912, 2870, 2839, 1558, 1503, 1456, 1423, 1395, 1381, 1346, 1301, 1245, 1216, 1186, 1155, 1125, 830, 765, 706, 630 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 248 ([M+1]⁺, 16), 247 ([M]⁺, 100), 204 (42), 95 (9). HRMS: calcd. [C₁₄H₁₄NFS]⁺ 247.0825; found 247.0824.

4-(4-Chlorophenyl)-6-methyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno[3,2-b]pyridine (P166)



M = 263.78 g/mol

General procedure **N** was used to synthesize **P166** from **E59** (447 mg, 2.20 mmol) and **E43** (283 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 80:1), **P166** (286 mg, 1.08 mmol, 54 %) was obtained as a light-yellow oil.

 $R_f = 0.42$ (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.06 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.16-2.27 (m, 1 H), 2.45 (dd, *J* = 16.2, 9.5 Hz, 1 H), 2.91 (dd, *J* = 16.2, 5.6 Hz, 1 H), 3.24 (dd, *J* = 12.0, 9.8 Hz, 1H), 3.60 (ddd, *J* = 12.1, 3.2, 1.4 Hz, 1 H), 6.73 (d, *J* = 5.5 Hz, 1 H), 7.00 (d, *J* = 5.5 Hz, 1 H), 7.04-7.08 (m, 2 H), 7.21-7.25 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 18.6 (CH₃), 27.9 (CH), 31.1 (CH₂), 57.4 (CH₂), 117.5 (C), 120.0 (CH), 121.3 (CH), 121.9 (CH), 126.4 (C), 129.0 (CH), 139.6 (C), 147.4 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3038$, 2957, 2913, 2871, 2840, 1593, 1558, 1489, 1457, 1421, 1393, 1383, 1349, 1303, 1249, 1129, 1092, 1008, 827, 708, 690, 628 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 265 ([M+2]⁺, 65), 264 ([M+1]⁺, 35), 263 ([M]⁺, 100), 186 (51). HRMS: calcd. [C₁₄H₁₄N³⁵CIS]⁺ 263.0530; found 263.0526. 4-(4-Methoxyphenyl)-6-methyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno[3,2-b]pyridine (P167)



M = 259.37 g/mol

General procedure **N** was used to synthesize **P167** from **E59** (447 mg, 2.20 mmol) and **E67** (274 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 80:1), **P167** (427 mg, 1.65 mmol, 82 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.31 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.10 (d, *J* = 6.5 Hz, 3 H), 2.22-2.33 (m, 1 H), 2.49 (dd, *J* = 16.0, 9.6 Hz, 1 H), 2.92 (dd, *J* = 16.0, 5.4 Hz, 1 H), 3.23 (t, *J* = 10.9 Hz, 1 H), 3.52-3.57 (m, 1 H), 3.84 (s, 3 H), 6.63 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 6.89 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 6.98 (d, *J* = 5.3 Hz, 1 H), 7.13 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 18.7 (CH₃), 27.7 (CH), 31.2 (CH₂), 55.5 (CH₃), 58.4 (CH₂), 114.3 (CH), 115.0 (C), 120.0 (CH), 120.9 (CH), 123.7 (CH), 141.5 (C), 142.7 (C), 155.4 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3101$, 3037, 2995, 2952, 2907, 2869, 2833, 1558, 1505, 1457, 1439, 1397, 1287, 1237, 1179, 1126, 1035, 828, 706, 630 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 260 ([M+1]⁺, 32), 259 ([M]⁺, 100), 244 (41), 202 (29). HRMS: calcd. [C₁₅H₁₇ONS]⁺ 259.1025; found 259.1023.

6-Methyl-4-(4-(methylthio)phenyl)-4,5,6,7-tetrahydrothieno[3,2-b]pyridine (P168)



M = 259.37 g/mol

General procedure **N** was used to synthesize **P168** from **E59** (447 mg, 2.20 mmol) and **E68** (306 mg, 2.00 mmol). After purification by flash chromatography (SiO₂, PE/MTBE, 80:1), **P168** (410 mg, 1.58 mmol, 79 %) was obtained as a light-yellow oil.

R_f = 0.39 (SiO₂, PE/MTBE 40:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.06 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.15-2.26 (m, 1 H), 2.45 (dd, *J* = 16.1, 9.4 Hz, 1 H), 2.47 (s, 3 H), 2.90 (dd, *J* = 16.1, 5.6 Hz, 1 H), 3.24 (dd, *J* = 12.0, 9.7 Hz, 1 H), 3.58-3.63 (m, 1 H), 6.75 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H), 6.98 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H), 7.04-7.09 (m, 2 H), 7.21-7.25 (m, 2 H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): *δ* = 17.4 (CH₃), 18.6 (CH₃), 27.9 (CH), 31.2 (CH₂), 57.3 (CH₂), 116.7 (C), 120.1 (CH), 121.1 (CH), 121.4 (CH), 129.0 (CH), 129.9 (C), 140.0 (C), 146.9 (C) ppm.

IR (neat, ATR): $1/\lambda = 3027$, 2953, 2915, 2868, 2836, 1591, 1554, 1490, 1454, 1436, 1416, 1391, 1380, 1345, 1300, 1246, 1185, 1127, 846, 822, 706, 683, 655, 625 cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 276 ([M+1]⁺, 67), 275 ([M]⁺, 100), 260 (40), 186 (44). HRMS: calcd. [C₁₅H₁₇NS₂]⁺ 275.0797; found 275.0797.

6. Crystallographic Data

Suitable crystals were selected and measured on a 'Bruker APEX-II CCD' diffractometer with graphite-monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The crystal was kept at 100 K during data collection. Using Olex2^[108], the structure was solved with the ShelXS^[109] structure solution program using Direct Methods and refined with the ShelXL^[110] refinement package using Least Squares minimization.

	V ^[47a]	VII ^[47c]	VIII ^[27a]	IV ^[47b]
empirical formula	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ NTi	C ₁₅ H ₁₉ Cl ₂ NTi	C ₁₇ H ₂₁ Cl ₂ NTi	C ₁₇ H ₁₅ Cl ₂ NTi
fw	318.08	332.11	358.15	352.10
cryst dimens, mm	0.30 x 0.20 x 0.15	0.24 x 0.18 x 0.14	0.30 x 0.15 x 0.10	0.30 x 0.20 x 0.08
cryst syst	orthorhombic	monoclinic	monoclinic	triclinic
space group	P212121	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> -1
a, Å	7.4294(3)	15.6041(5)	10.0526(12)	7.0749(4)
b, Å	13.2455(4)	7.6087(3)	8.9882(11)	9.4997(5)
c, Å	14.4799 (5)	13.0110(5)	18.505(2)	12.3215(7)
α , deg	90	90	90	109.033(2)
eta, deg	90	93.1412(17)	99.114(4)	99.959(2)
γ, deg	90	90	90	99.348(2)
V, Å ³	1424.91(9)	1542.43(10)	1650.9(3)	749.45(7)
Z	4	4	4	2
D _{caclcd} , g cm ⁻³	1.483	1.430	1.441	1.560
μ, mm ⁻¹	0.956	0.887	0.835	0.918
Т, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
heta range, deg	2.084 - 36.316	1.307 - 36.318	2.052 - 34.969	1.802 - 40.247
no. of rflns collected	55980	121369	77403	92703
no. of indep rflns	6909	7474	7260	9441
(R(int))	(0.0277)	(0.0271)	(0.0342)	(0.0244)
no. of rflns with $I>2\sigma(I)$	6566	6736	6356	8537
abs cor	numerical	numerical	semi-empirical	numerical
max, min transmission	0.8895 and 0.7805	0.9144 and 0.8371	1.0000 and 0.9389	0.9577 and 0.8046
final R indices	R1 = 0.0224	R1 = 0.0220	R1 = 0.0237	R1 = 0.0213
[l>2 <i>o</i> (l)]	wR2 = 0.0591	wR2 = 0.0594	wR2 = 0.0615	wR2 = 0.0592
R indices (all data)	R1 = 0.0247	R1 = 0.0263	R1 = 0.0294	R1 = 0.0252
	wR2 = 0.0605	wR2 = 0.0617	wR2 = 0.0643	wR2 = 0.0612
GOF on F ²	1.040	1.078	1.072	1.095
largest diff peak / hole	0.639 /0.257	0.631 /0.236	0.540 /0.242	0.692 / -0.409
(e.Å ⁻³)				

Table 6.1.1: Crystal Structure Data for Compounds IV, V, VII and VIII.

	IXa ^[48]	L6 ³ -HCI ^[44]	P154 ^[86]
empirical formula	C ₁₉ H ₁₉ Cl ₂ NTi	C ₁₉ H ₂₂ CIN	C ₂₁ H ₂₅ NSSi
fw	380.15	299.82	351.57
cryst dimens, mm	0.48 x 0.06 x 0.04	0.32 x 0.12 x 0.04	0.46 x 0.40 x 0.28
cryst syst	orthorhombic	monoclinic	triclinic
space group	P212121	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> -1
a, Å	6.9165(2)	10.4522(4)	9.1101(4)
b, Å	8.9243(3)	7.1194(2)	9.9647(4)
c, Å	28.4978(8)	11.0487(4)	11.3489(4)
lpha, deg	90	90	108.0206(15)
β , deg	90	92.2592(16)	95.4015(16)
γ, deg	90	90	100.4726(16)
V, Å ³	1759.02(9)	821.53(5)	950.85(7)
Z	4	2	2
D _{caclcd} , g cm ⁻³	1.435	1.212	1.228
μ, mm ⁻¹	0.788	0.226	0.235
Т, К	100(2)	120(2)	100(2)
heta range, deg	1.429 - 30.032	1.845 - 30.030	1.912 - 40.248
no. of rflns collected	38644	31908	74984
no. of indep rflns	5136	4812	11971
(R(int))	(0.0610)	(0.0290)	(0.0180)
no. of rflns with I>2 <i>o</i> (I)	4554	4549	10708
abs cor	semi-empirical	semi-empirical	numerical
max, min transmission	1.0000 and 0.8860	1.0000 and 0.9774	0.9493 and 0.9101
final R indices	R1 = 0.0313	R1 = 0.0323	R1 = 0.0276
[l>2 <i>o</i> (l)]	wR2 = 0.0656	wR2 = 0.0800	wR2 = 0.0838
Diadiana (all data)	R1 = 0.0407	R1 = 0.0354	R1 = 0.0323
r indices (all data)	wR2 = 0.0695	wR2 = 0.0819	wR2 = 0.0883
GOF on F ²	1.033	1.039	1.047
largest diff peak / hole (e.Å ⁻³)	0.370 / -0.341	0.455 / -0.141	0.687 / -0.204

Table 6.1.2: Crystal Structure Data for Compounds L6³-HCI, P154 and IXa.

7. Literatur

- [1] K. Aktories, W. Forth, *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*, Elsevier, Urban & Fischer, München, **2013**.
- [2] J. Frackenpohl, *Chem. Unserer Zeit* **2000**, *34*, 99-112.
- [3] R. Pott, Chem. Unserer Zeit **2010**, 44, 260-274.
- [4] G. Klebe, *Wirkstoffdesign Entwurf und Wirkung von Arzneistoffen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2009**.
- [5] S. Streller, K. Roth, *Chem. Unserer Zeit* **2009**, *43*, 272-287.
- [6] R. N. Salvatore, C. H. Yoon, K. W. Jung, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7785-7811.
- [7] A. Goyer, Curr. Opin. Biotechnol. 2017, 44, 1-7.
- [8] a) B. Schäfer, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 330-344; b) B. Schäfer, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 408-424.
- [9] M. J. O'Neil, Merck & Co, *The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*, Royal Soc. of Chemistry, Cambridge, **2013**.
- [10] Sanofi, *Financial Report*, **2016**.
- [11] Eli Lilly and Company, *Financial Report*, **2016**.
- [12] K. Bozorov, L. F. Nie, J. Zhao, H. A. Aisa, Eur. J. Med. Chem. 2017, 140, 465-493.
- [13] a) F. D. Suvire, M. Sortino, V. V. Kouznetsov, L. Y. Vargas M, S. A. Zacchino, U. M. Cruz, R. D. Enriz, *Bioorg. Med. Chem.* 2006, *14*, 1851-1862; b) V. V. Kouznetsov, L. Y. Vargas Méndez, M. Sortino, Y. Vásquez, M. P. Gupta, M. Freile, R. D. Enriz, S. A. Zacchino, *Bioorg. Med. Chem.* 2008, *16*, 794-809.
- [14] C. C. Marvin, Synthesis of Amines and Ammonium Salts. Comprehensive Organic Synthesis, Elsevier, Amsterdam, **2014**.
- [15] a) T. E. Müller, K. C. Hultzsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* 2008, 108, 3795-3892; b) R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 1407-1420;
 c) L. Huang, M. Arndt, K. Gooßen, H. Heydt, L. J. Gooßen, *Chem. Rev.* 2015, 115, 2596-2697; d) L. L. Schafer, C. H. Yim Jacky, N. Yonson, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More* (Hrsg.: A. de Maijere, S. Bräse, M. Oestreich), Wiley-VCH Verlag, 2013, S.1135-1258.
- [16] a) P. W. Roesky, Angew. Chem. 2009, 121, 4988-4991; Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 4892-4894; b) L. L. Schafer, E. Chong, P. Garcia, Synthesis 2014, 46, 2884-2896.
- [17] M. G. Clerici, F. Maspero, Synthesis **1980**, 305-306.
- [18] W. A. Nugent, D. W. Ovenall, S. J. Holmes, *Organometallics* **1983**, *2*, 161-162.
- [19] S. B. Herzon, J. F. Hartwig, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 6690-6691.
- [20] Z. Dong, Z. Ren, S. J. Thompson, Y. Xu, G. Dong, Chem. Rev. 2017, 117, 9333-9403.
- [21] a) S. Pan, Y. Matsuo, K. Endo, T. Shibata, *Tetrahedron* 2012, 68, 9009-9015;
 b) G. Lahm, T. Opatz, *Org. Lett.* 2014, 16, 4201-4203; c) A. T. Tran, J. Q. Yu, *Angew. Chem.* 2017, 129, 10666-10670; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 10530-10534; d) M. Nagai, M. Nagamoto, T. Nishimura, H. Yorimitsu, *Chem. Lett.* 2017, 46, 1176-1178.
- [22] a) C.-H. Jun, *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; c) S. D. Bergman, T. E. Storr, H. Prokopcova, K. Aelvoet, G. Diels, L. Meerpoel, B. U. Maes, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10393-10398; d) D. C. Schmitt, J. Lee, A.-M. R. Dechert-Schmitt, E. Yamaguchi, M. J. Krische, *Chem.*

Commun. **2013**, *49*, 6096-6098; e) M. Schinkel, L. Wang, K. Bielefeld, L. Ackermann, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1876-1879.

- [23] S. M. Thullen, T. Rovis, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 15504-15508.
- [24] a) A. E. Nako, J. Oyamada, M. Nishiura, Z. Hou, *Chem. Sci.* 2016, 7, 6429-6434; b) F. Liu, G. Luo, Z. Hou, Y. Luo, *Organometallics* 2017, 36, 1557-1565.
- [25] a) R. Kubiak, I. Prochnow, S. Doye, Angew. Chem. 2009, 121, 1173-1176; Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 1153-1156; b) I. Prochnow, R. Kubiak, O. N. Frey, R. Beckhaus, S. Doye, ChemCatChem 2009, 1, 162-172; c) I. Prochnow, P. Zark, T. Müller, S. Doye, Angew. Chem. 2011, 123, 6525-6529; Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 6401-6405; d) E. Chong, L. L. Schafer, Org. Lett. 2013, 15, 6002-6005; e) J. Dörfler, S. Doye, Angew. Chem. 2013, 125, 1851-1854; Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 1806-1809; f) J. Dörfler, T. Preuß, A. Schischko, M. Schmidtmann, S. Doye, Angew. Chem. 2014, 126, 8052-8056; Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 7918-7922; g) J. Dörfler, T. Preuss, C. Brahms, D. Scheuer, S. Dove, Dalton Trans. 2015, 44, 12149-12168; h) S. A. Ryken, L. L. Schafer, Acc. Chem. Res. 2015, 48, 2576-2586; i) L. H. Lühning, C. Brahms, J. P. Nimoth, M. Schmidtmann, S. Doye, Z. Anorg. Allg. Chem. 2015, 641, 2071-2082; j) L. H. Luhning, J. Strehl, M. Schmidtmann, S. Doye, Chem. Eur. J. 2017, 23, 4197-4202; k) M. Weers, L. H. Luhning, V. Luhrs, C. Brahms, S. Doye, Chem. Eur. J. 2017, 23, 1237-1240; I) S. Doye, L. Lühning, M. Rosien, Synlett 2017, 28, 2489-2494; m) R. Kubiak, I. Prochnow, S. Doye, Angew. Chem. 2010, 122, 2683-2686; Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 2626-2629; n) J. Bielefeld, S. Doye, Angew. Chem. 2017, 129, 15352-15355; Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 15155-15158.
- [26] J. A. Bexrud, P. Eisenberger, D. C. Leitch, P. R. Payne, L. L. Schafer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2116-2118.
- [27] a) S. H. Rohjans, M. Schmidtmann, S. Doye, *CCDC 1560434: Experimental Crystal Structure Determination*; b) G. Zi, F. Zhang, H. Song, *Chem. Commun.* 2010, 46, 6296-6298; c) 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; d) P. R. Payne, P. Garcia, P. Eisenberger, J. C. H. Yim, L. L. Schafer, *Org. Lett.* 2013, 15, 2182-2185; e) Z. Zhang, J. D. Hamel, L. L. Schafer, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 8751-8754; f) E. Chong, J. W. Brandt, L. L. Schafer, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 10898-10901; g) P. M. Edwards, L. L. Schafer, *Org. Lett.* 2018, 130, 3527-3530; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 3469-3472; i) S. B. Herzon, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 14940-14941; j) 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; k) J. W. Brandt, E. Chong, L. L. Schafer, *ACS Catalysis* 2017, 7, 6323-6330.
- [28] a) A. L. Reznichenko, T. J. Emge, S. Audörsch, E. G. Klauber, K. C. Hultzsch,
 B. Schmidt, *Organometallics* 2011, *30*, 921-924; b) A. L. Reznichenko, K. C.
 Hultzsch, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134*, 3300-3311; c) J. M. Lauzon, P.
 Eisenberger, S.-C. Roşca, L. L. Schafer, *ACS Catalysis* 2017, *7*, 5921-5931.
- [29] B. Malczewska-Toth, *Patty's Toxicology* (Hrsg.: E. Bingham, B. Cohrssen), Wiley, Hoboken, **2012**, S. 427-474.
- [30] 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.
- [31] T. Elkin, N. V. Kulkarni, B. Tumanskii, M. Botoshansky, L. J. W. Shimon, M. S. Eisen, *Organometallics* **2013**, *32*, 6337-6352.

- [32] T. Preuß, *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg), **2015**.
- [33] B. M. Trost, M. C. Ryan, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2906-2924; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2862-2879.
- [34] A. J. Hart-Davis, C. White, R. J. Mawby, Inorg. Chim. Acta 1970, 4, 441-446.
- [35] M. E. Rerek, L.-N. Ji, F. Basolo, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 1208-1209.
- [36] R. Kubiak, *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg), **2011**.
- [37] J. S. Johnson, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 2923-2924.
- [38] J. H. Ross, S. H. Rohjans, M. Schmidtmann, S. Doye, *Arkivoc* **2015**, *(ii)*, 76.
- [39] S. H. Rohjans, *Masterarbeit*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg), **2015**.
- [40] P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564-12649.
- [41] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, J. Org. Chem. 2000, 65, 1144-1157.
- [42] a) J. L. Henderson, S. L. Buchwald, Org. Lett. 2010, 12, 4442-4445; b) K. O. Kirlikovali, E. Cho, T. J. Downard, L. Grigoryan, Z. Han, S. Hong, D. Jung, J. C. Quintana, V. Reynoso, S. Ro, Y. Shen, K. Swartz, E. Ter Sahakyan, A. I. Wixtrom, B. Yoshida, A. L. Rheingold, A. M. Spokoyny, Dalton Trans. 2018, 47, 3684-3688; c) H. Doušová, Z. Růžičková, P. Šimůnek, J. Heterocycl. Chem. 2018, 55, 670-684.
- [43] N. C. Bruno, M. T. Tudge, S. L. Buchwald, Chem. Sci. 2013, 4, 916-920.
- [44] S. H. Rohjans, M. Schmidtmann, S. Doye, *CCDC 1013030: Experimental Crystal Structure Determination*, **2014**.
- [45] a) K. Gräbe, F. Pohlki, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4815-4823; b) C. Brahms, P. Tholen, W. Saak, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7583-7592.
- [46] P. J. Alonso, L. R. Falvello, J. Forniés, M. A. García-Monforte, B. Menjón, Angew. Chem. 2004, 116, 5337-5340; Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 5225-5228.
- [47] a) S. H. Rohjans, M. Schmidtmann, S. Doye, CCDC 1560433: Experimental Crystal Structure Determination; b) J. H. Ross, M. Schmidtmann, S. Doye, CCDC 1013015: Experimental Crystal Structure Determination, 2014; c) J. H. Ross, M. Schmidtmann, S. Doye, CCDC 1497528: Experimental Crystal Structure Determination, 2016.
- [48] S. H. Rohjans, M. Schmidtmann, S. Doye, *CCDC 1560691: Experimental Crystal Structure Determination*, **2018**.
- [49] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1-S83.
- [50] J. W. Faller, R. H. Crabtree, A. Habib, Organometallics **1985**, *4*, 929-935.
- [51] E. Riedel, Anorganische Chemie, 6. Auflage, de Gruyter, Berlin, 2004.
- [52] a) D. R. Lide, Tetrahedron 1962, 17, 125-134; b) F. H. Allen, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, International tables for crystallography vol. C: mathematical, physical and chemical tables, Kluver Academic Publishers, Dordrecht, 2006, S. 790-811.
- [53] M. Schlegel, K. H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem. 2004, 526, 43-47.
- [54] J. H. Ross, M. Schmidtmann, S. Doye, *CCDC 1497352: Experimental Crystal Structure Determination*, **2016**.
- [55] J. J. Eisch, F. A. Owuor, P. O. Otieno, *Organometallics* **2001**, *20*, 4132-4134.
- [56] B. Thiyagarajan, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics* **1999**, *18*, 5347-5359.

- [57] a) J. Y. Kim, T. Livinghouse, Org. Lett. 2005, 7, 1737-1739; b) P. H. Martinez, K. C. Hultzsch, F. Hampel, Chem. Commun. 2006, 2221-2223.
- [58] L. Lühning, *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg), **2017**.
- [59] I. Prochnow, *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg **2011**.
- [60] a) J. A. Bexrud, L. L. Schafer, *Dalton Trans.* 2010, 39, 361-363; b) M. A. Antunes, R. F. Munhá, L. G. Alves, L. L. Schafer, A. M. Martins, *J. Organomet. Chem.* 2011, 696, 2-6; c) R. O. Ayinla, T. Gibson, L. L. Schafer, *J. Organomet. Chem.* 2011, 696, 50-60; d) J. M. P. Lauzon, L. L. Schafer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2014, 641, 128-135; e) C. Braun, S. Bräse, L. L. Schafer, *Eur. J. Org. Chem.* 2017, 1760-1764; f) D. A. Watson, M. Chiu, R. G. Bergman, *Organometallics* 2006, 25, 4731-4733.
- [61] K. Manna, W. C. Everett, G. Schoendorff, A. Ellern, T. L. Windus, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7235-7250.
- [62] C. Müller, W. Saak, S. Doye, Eur. J. Org. Chem. 2008, 2731-2739.
- [63] W. D. Clark, K. N. Leigh, C. E. Webster, T. K. Hollis, Aust. J. Chem. 2016, 69, 573-582.
- [64] a) A. Heutling, S. Doye, *J. Org. Chem.* 2002, *67*, 1961-1964; b) A. Heutling, F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Eur. J.* 2004, *10*, 3059-3071; c) K. Marcseková, C. Loos, F. Rominger, S. Doye, *Synlett* 2007, 2564-2568; d) K. Weitershaus, B. D. Ward, R. Kubiak, C. Muller, H. Wadepohl, S. Doye, L. H. Gade, *Dalton Trans.* 2009, 4586-4602.
- [65] K. Born, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 764-771.
- [66] J. Dörfler, *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg), **2015**.
- [67] A. Teichert, K. Jantos, K. Harms, A. Studer, Org. Lett. 2004, 6, 3477-3480.
- [68] C. A. Ramsden, V. Milata, *Advances in Heterocyclic Chemistry* (Hrsg.: A. R. Katritzky), Academic Press, **2006**, S. 1-54.
- [69] S. Yuquan, Z. Yuxia, L. Zao, W. Jianghong, Q. Ling, L. Shixiong, Z. Jianfeng, Z. Jiayun, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1 **1999**, 3691-3695.
- [70] D. T. Davies, Aromatische Heterocyclen, VCH, Weinheim, **1995**.
- [71] L. F. Pedrosa, W. P. de Macedo, A. C. R. Furtado, G. P. Guedes, L. C. S. Pinheiro, J. A. L. C. Resende, M. G. F. Vaz, A. M. R. Bernardino, M. C. de Souza, *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 3373-3386.
- [72] J. R. Regan, P. F. Cirillo, E. R. Hickey, N. Moss, C. L. Cywin, C. Pargellis, T. A. Gilmore, Patent US006080763A, **2000**.
- [73] R. J. Rahaim, R. E. Maleczka, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5087-5090.
- [74] K. Matsuno, T. Nakajima, M. Ichimura, N. A. Giese, J.-C. Yu, N. A. Lokker, J. Ushiki, S.-I. Ide, S. Oda, Y. Nomoto, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 4513-4523.
- [75] C. Zheng, Y. Lu, J. Zhang, X. Chen, Z. Chai, W. Ma, G. Zhao, *Chem. Eur. J.* 2010, *16*, 5853-5857.
- [76] S. Kim, C. H. Oh, J. S. Ko, K. H. Ahn, Y. J. Kim, J. Org. Chem. 1985, 50, 1927-1932.
- [77] Y. Ren, Y. Su, L. Sun, S. He, L. Meng, D. Liao, X. Liu, Y. Ma, C. Liu, S. Li, H. Ruan, X. Lei, X. Wang, Z. Zhang, *J. Med. Chem.* **2017**, *60*, 972-986.
- [78] K. J. Hock, R. Spitzner, R. M. Koenigs, Green Chem. 2017, 19, 2118-2122.
- [79] A. Giuliani, I. C. Walker, J. Delwiche, S. V. Hoffmann, C. Kech, P. Limão-Vieira, N. J. Mason, M. J. Hubin-Franskin, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10972-10982.
- [80] a) Y. Zhang, C. Wang, L. Rothberg, M.-K. Ng, *J. Mater. Chem.* 2006, *16*, 3721-3725; b) M. Lara, F. G. Mutti, S. M. Glueck, W. Kroutil, *Eur. J. Org. Chem.* 2008, 3668-3672.

- [81] L. Albertin, C. Bertarelli, M. C. Gallazzi, S. V. Meille, S. C. Capelli, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2 **2002**, 1752-1759.
- [82] J. F. Dit Chabert, L. Joucla, E. David, M. Lemaire, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3221-3230.
- [83] C. O. Kappe, S. S. Murphree, A. Padwa, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14179-14233.
- [84] C.-B. Chen, X.-F. Wang, Y.-J. Cao, H.-G. Cheng, W.-J. Xiao, J. Org. Chem. 2009, 74, 3532-3535.
- [85] S. Abou-Shehada, M. C. Teasdale, S. D. Bull, C. E. Wade, J. M. J. Williams, *ChemSusChem* 2015, 8, 1083-1087.
- [86] S. H. Rohjans, M. Schmidtmann, S. Doye, *CCDC* 1833474: Experimental Crystal Structure Determination, **2018**.
- [87] N. Walchshofer, M. Minjat, B. Tinland, P. Jaussaud, A.-F. Petavy, J. Paris, *Eur. J. Med. Chem.* **1986**, *21*, 59-64.
- [88] C. E. Murar, F. Thuaud, J. W. Bode, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 18140-18148.
- [89] G. La Regina, R. Silvestri, V. Gatti, A. Lavecchia, E. Novellino, O. Befani, P. Turini, E. Agostinelli, *Bioorg. Med. Chem.* 2008, 16, 9729-9740.
- [90] D. Weickmann, W. Frey, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2741-2748.
- [91] C. Wang, C. Chen, J. Han, J. Zhang, Y. Yao, Y. Zhao, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2972-2977.
- [92] W. Liao, Y. Chen, Y. Liu, H. Duan, J. L. Petersen, X. Shi, *Chem. Commun.* 2009, 6436-6438.
- [93] Q. Zou, C. Wang, J. Smith, D. Xue, J. Xiao, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9656-9661.
- [94] L. Ou, J. Shao, G. Zhang, Y. Yu, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *5*2, 1430-1431.
- [95] I. Iovel, L. Golomba, M. Fleisher, J. Popelis, S. Grinberga, E. Lukevics, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2004**, *40*, 701-714.
- [96] M. Mastalir, G. Tomsu, E. Pittenauer, G. Allmaier, K. Kirchner, Org. Lett. 2016, 18, 3462-3465.
- [97] F. I. López, F. N. de la Cruz, J. López, J. M. Martínez, Y. Alcaraz, F. Delgado, A. Sánchez-Recillas, S. Estrada-Soto, M. A. Vázquez, *Med. Chem. Res.* 2017, 26, 1325-1335.
- [98] D. Prajapati, J. S. Sandhu, *Synthesis* **1988**, 342-344.
- [99] I. Iovel, L. Golomba, J. Popelis, E. Lukevics, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2002**, *38*, 46-53.
- [100] P.-Q. Huang, Q.-W. Lang, Y.-R. Wang, J. Org. Chem. 2016, 81, 4235-4243.
- [101] S. Y. Pyun, D. C. Lee, Y. J. Seung, B. R. Cho, J. Org. Chem. 2005, 70, 5327-5330.
- [102] T. Lebleu, X. Ma, J. Maddaluno, J. Legros, Chem. Commun. 2014, 50, 1836-1838.
- [103] K. S. Kanyiva, F. Löbermann, Y. Nakao, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3463-3466.
- [104] C.-X. Song, P. Chen, Y. Tang, RSC Adv. 2017, 7, 11233-11243.
- [105] G. Wienhofer, F. A. Westerhaus, R. V. Jagadeesh, K. Junge, H. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4827-4829.
- [106] M. Shiramizu, F. D. Toste, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8206-8210; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8082-8086.
- [107] E. M. Rochette, W. Lewis, A. G. Dossetter, R. A. Stockman, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9395-9397.
- [108] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* 2009, 42, 339-341.
- [109] G. Sheldrick, Acta Cryst. 2008, A64, 112-122.

[110] G. Sheldrick, Acta Cryst. 2015, C71, 3-8.

8. Abkürzungsverzeichnis

2-MeAP-H	2-Methylaminopyridin	
Ac	Acetyl	
ATR	attenuated total reflection	
b.p.	Siedepunkt	
BHA	Buchwald-Hartwig-Aminierung	
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl	
br. s	breites Signal (NMR)	
calcd.	calculated	
CI	chemical ionization	
cm	Zentimeter	
Ср	η^5 -Cyclopentadienyl	
Су	Cyclohexyl	
d	Dublett (NMR)	
dba	Dibenzylidenaceton	
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer	
DMF	Dimethylformamid	
EI	electron ionization	
Equiv	Äquivalente	
ESI	Elektrosprayionisation	
et al.	et alii	
eV	Elektronenvolt	
FID	Flammenionisationsdetektor	
g	Gramm	
GC	Gaschromatographie	
h	Stunde	
HA	Hydroaminierung	
HAA	Hydroaminoalkylierung	
Hept.	Septett (NMR)	
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation	
HRMS	high resolution mass spectrometry	
Hz	Hertz	
Ind	η ⁵ -Indenyl	

INEPT	insensitive nuclei enhanced by polarization transfer	
<i>i</i> -Pr	iso-Propyl	
IR	Infrarot	
J	Kopplungskonstante	
kat.	katalytisch	
Kat.	Katalysator	
L	Liter	
LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid	
Μ	Molar	
т	meta	
m	Multiplett (NMR)	
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis	
Ме	Methyl	
MHz	Megahertz	
min	Minute	
Mio	Millionen	
mL	Milliliter	
Mp.	Schmelzpunkt	
MS	Massenspektrometrie	
MTBE	tert-Butylmethylether	
Ν	normale	
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid	
<i>n</i> -Bu	<i>n-</i> Butyl	
NMR	nuclear magnetic resonance	
0	ortho	
p	para	
р	Pentett (NMR)	
PE	Petrolether (b.p. 40-60 °C)	
Ph	Phenyl	
q	Quartett (NMR)	
<i>rac</i> -BINAP	rac-2,2´-Bis(diphenylphosphino)-1,1´-binaphthyl	
R _f	Retentionsfaktor	
RuPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2´,6´-diisopropoxybiphenyl	
S	Singulett (NMR)	

Sext.	Sextett (NMR)
t	Triplett (NMR)
t	Zeit
Т	Temperatur [°C]
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
Ti-	titankatalysiert
Ts	<i>para</i> -Toluolsulfonyl
wt%	Gewichtsprozent
δ	chemische Verschiebung in ppm (NMR)
Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und hierfür nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Bei der Anfertigung der Arbeit wurden die Prinzipien wissenschaftlicher Arbeit und Veröffentlichung sowie die Leitlinien der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg für gute wissenschaftliche Praxis befolgt. Die Dissertation wurde weder in ihrer Gesamtheit noch in Auszügen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegt. Für die vorliegende Arbeit wurden keine kommerziellen Vermittlungs- oder Beratungsdienste (Promotionsberatung) in Anspruch genommen.

Oldenburg, den

Stefan Rohjans

Stefan Rohjans

Anschrift:	Ofener Str. 52, 26121 Oldenburg	
Geboren:	19.09.1989 in Papenburg	
Email:	stefan.rohjans@uni-oldenburg.de	

Bildungsweg

10/2015 – heute	 Promotion Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Schwerpunkte: Entwicklung neuer Katalysatoren und Strukturmotive
10/2013 – 10/2015	 Master of Science-Chemie Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Masterarbeit: Neue Metallkomplexe mit Indenylethylamido- Liganden (Note: 1,0) Abschlussnote (1,02)
10/2010 – 09/2013	 Bachelor of Science-Chemie Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Bachelorarbeit: Titankatalysierte Hydroaminoalkylierung von Alkenen mit Dialkylaminen (Note: 1,0) Abschlussnote (1,35)
06/2009	AbiturHümmling-Gymnasium SögelAbschlussnote (2,1)
Berufserfahrung	
10/2015 – 03/2018	 Wissenschaftlicher Mitarbeiter Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Planung und Durchführung von Lehrveranstaltungen Betreuung von Auszubildenden, Studierenden und Abschlussarbeiten

Wissenschaftliche Hilfskraft	
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg	
 Planung und Betreuung von Praktika, sowie Leitung begleitender Lehrveranstaltungen 	
Deutsch – Muttersprache	
Englisch – fließend in Wort und Schrift	
Latein – Latinum	
MS Office	
Diverse Chemiesoftware (MestReNova, Diamond, OPUS, ChemOffice)	
gement	
Vorstandsmitglied KLJB Breddenberg-Heidbrücken	
 Organisation von Freizeitaktivitäten für Jugendliche 	
Zivildienst	
Caritas-Werkstatt Börger	
GDCh-Ortsverband Oldenburg	
 Auszeichnung f ür herausragende Studienleistungen 	
oster	
J. H. Ross, S. H. Rohjans, M. Schmidtmann, S. Doye, <i>ARKIVOC</i> 2015 , (ii), 76- 92.	
J. H. Ross, S. H. Rohjans, M. Schmidtmann, S. Doye, IRTG Münster-Nagoya Abschlusssymposium, Münster. "Highly flexible synthesis of indenylethylamines as ligand precursors for titanium complexes"	