

Asymmetrische Hydroaminierung mit heterobimetallischen Katalysatoren

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Lenard Hussein
aus Zürich (Schweiz)

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Martin Lerch
Erster Bericht: Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Blechert
Zweiter Bericht: Prof. Dr. rer. nat. Bernd Schmidt

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 06.12.2013

Berlin 2014
D 83

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert in der Zeit von September 2010 bis November 2013 am Institut für Chemie der Fakultät II der Technischen Universität Berlin angefertigt.

- für meine Familie -

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Studien zum Einsatz von heterobimetallischen Katalysatoren in der intramolekularen asymmetrischen Hydroaminierung, sowie Arbeiten zu Aminierungen mit metallbeladenen Kohlenstoffnitriden vorgestellt.

Im ersten Teil wird die Synthese von diversen Salen-Liganden vorgestellt. Für die Reaktionen wurde ein heterobimetallisches Katalysatorsystem aus dem Ligand sowie einer Kupfer- und Zirkoniumspezies entwickelt. Neben den Metallen wurden auch die einzelnen Substituenten und die Konfiguration der im Liganden vorhandenen Stereozentren auf deren Einfluss auf die Enantioselektivität untersucht. Unter den optimierten Bedingungen wurde das Substratspektrum untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass exzellente und im Vergleich zu bisher bekannten Publikationen deutlich höhere Enantiomerenüberschüsse von bis zu 97% für Hydroaminierungen zu Piperidin-Produkten erzielt werden konnten. DFT-Rechnungen bezüglich der Symmetrie des Katalysators in Lösung sowie Studien zur Erstellung eines plausiblen Mechanismus wurden vorgenommen.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den Studien zur Aluminium-vermittelten asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierung unter Einsatz der im ersten Teil vorgestellten Salen-Liganden. Ein heterobimetallischer Katalysator aus dem Liganden sowie einer Zink- und Aluminiumspezies wurde entwickelt. Unter den optimierten Bedingungen wurde das Substratspektrum untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse stellen die ersten berichteten Daten zu enantioselektiven Aluminium-vermittelten Hydroaminierungen dar. Ein plausibler Reaktionsmechanismus wurde vorgestellt.

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von Kupfer- und Nickel-beladenen Kohlenstoffnitriden und deren Einsatz in einer Vielzahl an Aminierungen. Für die Nickel-beladenen Polymere wurden Untersuchungen zu photochemischen Reduktionen zur Generierung von Ni(0)-Clustern sowie TEM-Messungen zur Analyse dieser Cluster vorgenommen. Ein positiver Einfluss der Kohlenstoffnitride auf den Reaktionsverlauf konnte nicht festgestellt werden.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den Menschen danken, die eine Erstellung dieser Arbeit ermöglichten oder mich dabei unterstützten.

Prof. Dr. Siegfried Blechert möchte ich für die Möglichkeit meine Promotion in seinem Arbeitskreis anzufertigen, die fordernde und interessante Themenstellung, die Freiheiten in der Durchführung der Experimente sowie der Vielzahl an fachlichen Diskussionen danken.

Prof. Dr. Bernd Schmidt danke ich für die Übernahme der zweiten Berichterstattung.

Prof. Dr. Martin Lerch danke ich für die Übernahme des Vorsitzes im Prüfungsausschuss.

Prof. Dr. Peter Roesky danke ich für die hilfreiche Zusammenarbeit und interessanten Diskussionen.

Ein besonderer Dank gilt den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises. Hervorzuheben sind vor allem meine Laborkollegen Lennart Möhlmann, Axel Kannenberg und Yue Cheng. Die Zeit mit euch war wunderbar und ich habe schöne Erinnerungen an gemeinsame Erlebnisse innerhalb und außerhalb der Universität. In diesem Zusammenhang sind außerdem Steffen Kreß, Johanna Tornatzky, Burkhard Butschke, Anke Berger, Moritz Baar, Christian Kuhn, Dominik Siegel, Jens Döbler, Matthias Grabowski, Marta Porta, Peter Döhlert, Selina Altenkirch, Soraya Taabache, Jessica Nickling, Leon Buschbeck und Nicolas Chaoui zu nennen.

Steffen Kreß, Lennart Möhlmann, Moritz Baar und Peter Döhlert danke ich für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Zu erwähnen sind außerdem alle Mitarbeiter der Technischen Universität, die mir in den letzten drei Jahren geholfen haben. Hierbei bedanke ich mich vor allem bei Roswitha Hentschel, Monika Ulrich, Marianne Lehmann, Dr. Maria Schlangen, Juana Krone, Erik Neumann und Christine Klose.

Mein größter Dank gebührt meiner Familie für ihre Unterstützung, ihr Verständnis und ihre Liebe.

Inhaltsverzeichnis

I. Allgemeiner Teil.....	1
1. Einleitung.....	1
1.1. Hydroaminierung	1
1.1.1. Alkali- und Erdalkalimetallkatalysatoren.....	3
1.1.2. Frühe Übergangsmetallkatalysatoren der Gruppe 4 und 5	5
1.1.3. Katalysatoren der späten Übergangsmetalle	6
1.1.4. Seltenerdmetallkatalysatoren	8
1.1.5. Weitere Katalysatorsysteme	9
1.1.6. Hydroaminierung als Schlüsselschritt in der Synthese von Naturstoffen	11
2. Synthese chiraler Salen-Komplexe und deren Einsatz in asymmetrischen Hydroaminierungsreaktionen	13
2.1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	13
2.2. Synthese des Salen-Liganden	15
2.3. Asymmetrische intramolekulare Hydroaminierung.....	23
2.4. Substratsynthese und asymmetrische intramolekulare Hydroaminierungen zur Generierung von Pyrrolidin- und Piperidinsystemen	37
2.5. Substratsynthese und asymmetrische intramolekulare Hydroaminierungen zur Generierung weiterer Heterozyklen	45
2.6. Synthese weiterer Salen-Liganden und deren Einsatz in der asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierung.....	48
2.7. Diskussion zum Katalysatorsystem und Mechanismus	57
2.8. Zusammenfassung und Ausblick	68
3. Aluminium-katalysierte intramolekulare asymmetrische Hydroaminierung	70
3.1. Einleitung und Zielsetzung	70
3.2. Untersuchungen zur Aluminium-vermittelten intramolekularen asymmetrischen Hydroaminierung	71
3.3. Synthese weiterer Substrate und deren Umsetzung in der asymmetrischen Hydroaminierung	81
3.4. Diskussion zum Mechanismus.....	85
3.5. Zusammenfassung und Ausblick	88
4. Versuche zur Aminierung mit metalldotierten Kohlenstoffnitridpolymeren	89
4.1. Einleitung	89

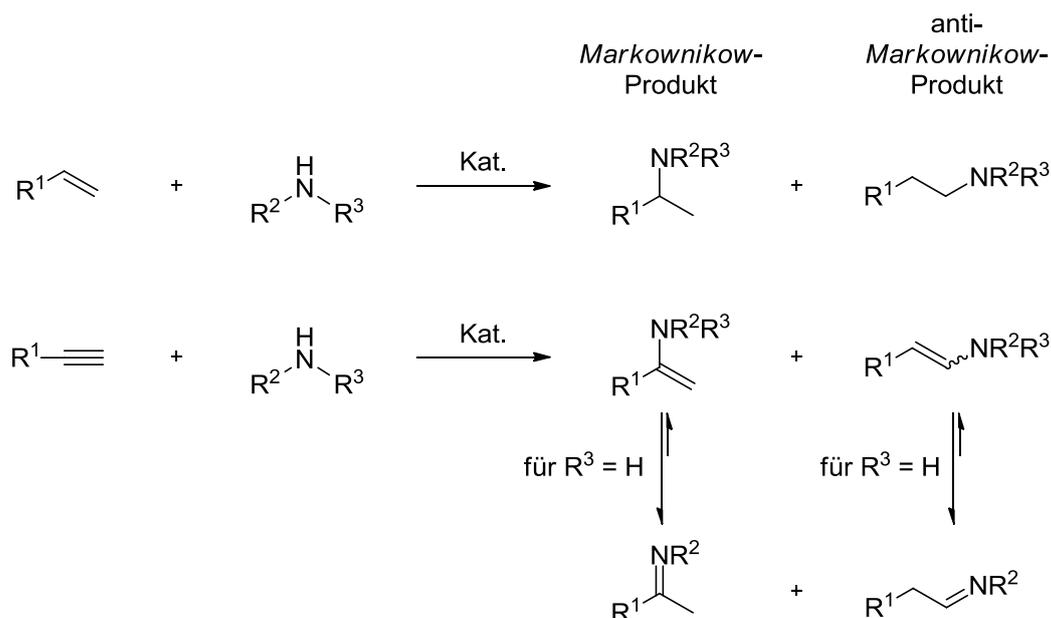
4.1.1. Entdeckung und Synthese der Kohlenstoffnitride	89
4.1.2. Eigenschaften der Kohlenstoffnitride.....	90
4.1.3. Modifikation der Kohlenstoffnitride	91
4.1.4. Anwendungsbereiche der Kohlenstoffnitride als Katalysator.....	92
4.2. Aufgabenstellung	93
4.3. Präparation von Cu@mpg-C ₃ N ₄ und Einsatz in verschiedenen Aminierungen.....	93
4.4. Präparation von Ni@mpg-C ₃ N ₄ und deren Einsatz in Nickel-vermittelten Aminierungen	98
4.5. Zusammenfassung und Ausblick	108
II. Experimenteller Teil	110
1. Allgemeines	110
2. Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten	114
III. Anhang.....	177
1. Abkürzungsverzeichnis	177
2. Literaturverweis.....	182
3. Strukturverzeichnis	215

I. Allgemeiner Teil

1. Einleitung

1.1. Hydroaminierung

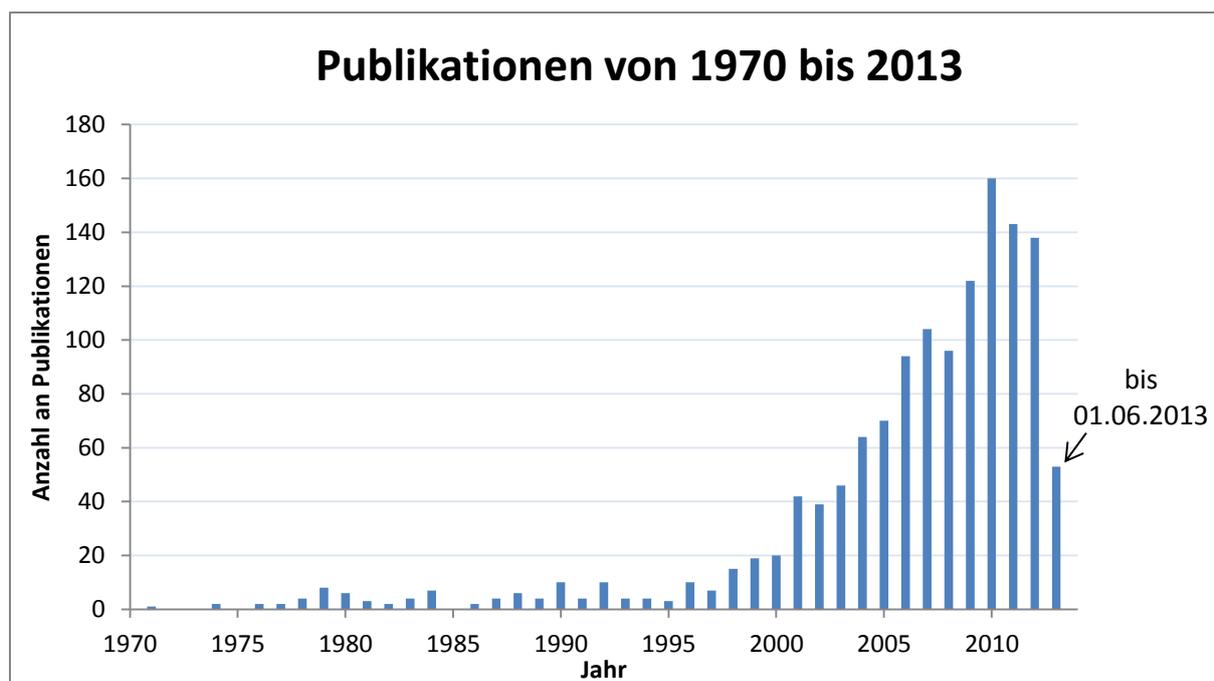
Amine und deren Derivate stellen eine der wichtigsten Verbindungsklassen in der Chemie dar. Die Aminofunktion findet sich in einer Vielzahl von biologisch aktiven Verbindungen wie z.B. Aminosäuren, Vitaminen, Alkaloiden oder den Nukleinbasen wieder und auch in Bulk- und Feinchemikalien, sowie Pharmazeutika sind Amine als Strukturmotiv nahezu ubiquitär.^[1] Für die Synthese und Derivatisierung von Aminen wurden seit der Entdeckung und Charakterisierung von Ammoniak eine Vielzahl an sehr unterschiedlichen Verfahren entwickelt. Die Hydroaminierung beschreibt die direkte Addition von Aminen an C-C-Mehrfachbindungen und stellt aufgrund entfallender Nebenprodukte eine sehr atomökonomische und umweltfreundliche Methode dar. Je nach Art der Reaktionsführung können sich entweder das *Markownikow*- oder das *anti-Markownikow*-Produkt bilden (Schema 1).



Schema 1: Allgemeines Reaktionsprinzip der Hydroaminierung von Aminen mit Alkenen und Alkinen zu den *Markownikow*- und *anti-Markownikow*-Produkten.

Die Reaktionen sind leicht exotherm, aber vor allem die intermolekulare Variante ist aufgrund der negativen Entropie energetisch annähernd neutral.^{[2],[3]} Eine [2+2]-Cycloaddition zwischen den Elektronen der N-H-Bindung und den π -Elektronen der C-C-Mehrfachbindung läuft unter rein thermischen Bedingungen nicht spontan ab.^[4] Aufgrund der elektronischen Abstoßung zwischen der Aminogruppe und der Mehrfachbindung müssen für eine erfolgreiche Umsetzung dieser beiden Komponenten hohe Energiebarrieren überwunden werden, wobei sehr hohe Temperaturen das Gleichgewicht der Reaktion jedoch auf die Eduktseite verschieben.^[5] Unkatalysiert läuft die Addition von Aminfunktionen an Doppelbindungen nur bei Systemen ab, die in α -Position zur ungesättigten Mehrfachbindung eine elektronenziehende Gruppe aufweisen, wodurch die Elektronendichte dieser Bindungen gesenkt ist. Eine dementsprechend zentrale Rolle spielen geeignete Katalysatorsysteme für die Hydroaminierungen von nicht-aktivierten Olefinen bzw. Alkinen. Außerdem kann über die Wahl des Katalysators entscheidender Einfluss auf den Reaktionsverlauf genommen werden. Zählte die Synthese von anti-*Markownikow*-Produkten vor 20 Jahren noch zu den 10 größten Herausforderungen in der Katalyse,^[6] so wurden mittlerweile Systeme entwickelt, mit denen sich derartige Produkte selektiv herstellen lassen.^[7] Außerdem eignen sich einige Katalysatoren für die intermolekulare Reaktionsführung, während andere eine hohe Effizienz bezüglich der intramolekularen Cyclisierung zeigen. Eine Herausforderung stellt die Entwicklung von Katalysatorsystemen dar, die asymmetrische Hydroaminierungen vermitteln und den Zugang zu enantiomerenreinen Verbindungen erlauben.^[8] So können beispielsweise mittels asymmetrischer Cyclisierung vor allem Pyrrolidin-Systeme aufgebaut werden, während die Synthesen von größeren Ringsystemen, wie Piperidin-Derivaten, unter Gebrauch des gleichen Katalysatorsystems wesentlich schlechtere Ergebnisse liefern.^[8] Weiterhin ist die Entwicklung von homogenen Katalysatoren deutlich weiter fortgeschritten als von heterogenen Systemen, die gerade für den industriellen Gebrauch von großem Nutzen sein sollten.^[9] Obwohl durch den verstärkten Fokus auf Hydroaminierungen für viele Problemstellungen eine adäquate Lösung gefunden werden konnte, gibt es somit weitere Bereiche, die zusätzlicher Forschungsarbeit bedürfen.

Die Attraktivität dieser Methode auf industrieller wie akademischer Ebene spiegelt sich in der Anzahl der Publikationen wieder, die in den letzten 15 Jahren stark gewachsen ist (Graph 1).^[10]

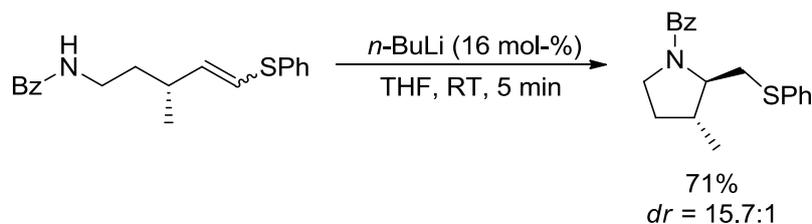


Graph 1: Anzahl der Publikationen zum Thema Hydroaminierung vom Jahr 1970 bis Juni 2013.

Eine genauere Analyse der in dieser Statistik beinhalteten Publikationen macht deutlich, dass viele verschiedene Katalysatorsysteme für unterschiedliche Problemstellungen eingesetzt werden können. Diese Katalysatoren lassen sich anhand ihrer Eigenschaften in verschiedene Kategorien einordnen.

1.1.1. Alkali- und Erdalkalimetallkatalysatoren

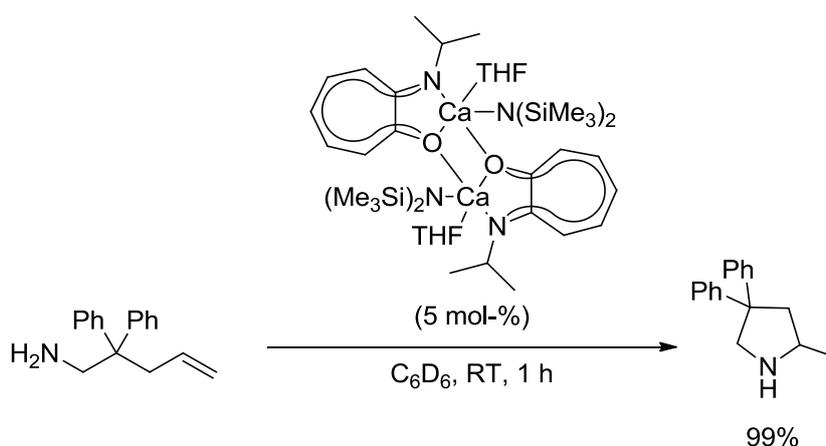
Sowohl Alkali-^[11] als auch Erdalkalimetallverbindungen^[12] können als Katalysator für die Hydroaminierung eingesetzt werden. Bei den Alkalimetallen kommen Metallorganyle zum Einsatz, wobei vor allem MeLi, *n*-BuLi und Lithiumamide verwendet werden.^{[13],[14]} Die Katalysatoren dieser Kategorie zeigen häufig bereits bei niedrigen Temperaturen hohe Aktivitäten, was die Reaktionsführung unter milden Bedingungen erlaubt. *Markó et al.* beschrieben die *n*-BuLi katalysierte intramolekulare Hydroaminierung von Vinylsulfiden, welche bei Raumtemperatur und sehr kurzen Reaktionszeiten ablief, wobei sehr gute Diastereomerenverhältnisse erreicht werden konnten (Schema 2).^[14j]



Schema 2: Basen-katalysierte intramolekulare Hydroaminierung von Vinylsulfiden.

Ein weiteres erwähnenswertes Beispiel ist die von *Tomioka et al.* beschriebene asymmetrische Cyclisierung von Aminoalkenen, für welche *n*-BuLi in Kombination mit chiralen Bisoxazolinen eingesetzt wurde und bis zu 91% *ee* erhalten werden konnte.^[14f] Allgemein ist das Substratspektrum bei Alkalimetall-katalysierten Hydroaminierungen stark eingeschränkt, da etwaige in dem Substrat vorhandene elektrophile Zentren von den nukleophilen Metallorganen angegriffen werden können. Ein weiterer Nachteil dieser Katalysatoren liegt in ihrer Basizität, wodurch basenlabile Substrate nicht umgesetzt werden können.

Unter den Erdalkalimetallen finden vor allem Calcium-^[15] und Magnesiumkatalysatoren^{[16],[17]} Anwendung in der Hydroaminierung und weisen ebenfalls bereits bei Raumtemperatur hohe Aktivitäten auf. So konnte in Arbeiten von *Roesky et al.* und *Blechert et al.* gezeigt werden, dass Calciumkatalysatoren die Cyclisierung von nicht-aktivierten Aminoalkenen schon unter milden Bedingungen und bei kurzen Reaktionszeiten in ausgezeichneten Ausbeuten vermitteln können (Schema 3).^[15e]

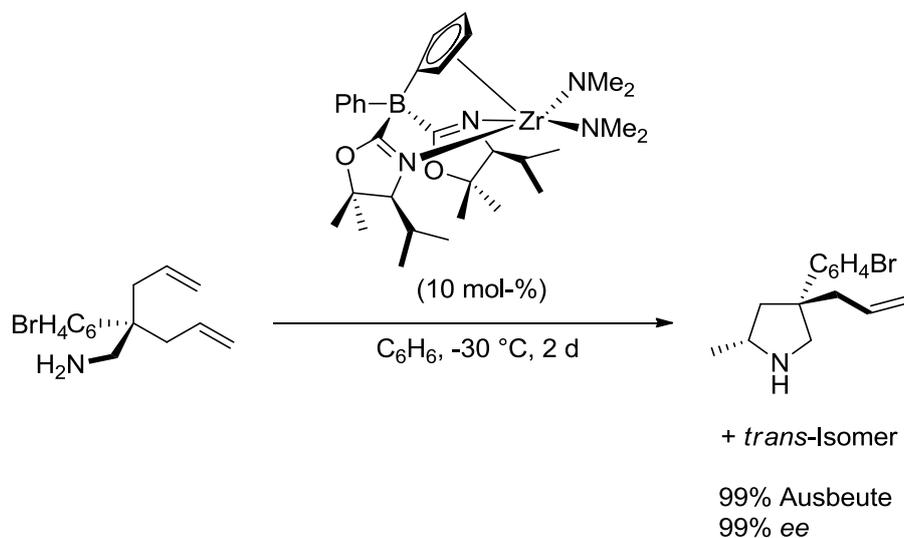


Schema 3: Calcium-katalysierte intramolekulare Hydroaminierung von nicht-aktivierten Aminoalkenen.

Mechanistisch laufen Hydroaminierungen in Gegenwart eines Katalysators der ersten beiden Hauptgruppen über die Aktivierung des Aminstickstoffs ab.

1.1.2. Frühe Übergangsmetallkatalysatoren der Gruppe 4 und 5

Innerhalb der Titan- und Vanadiumgruppe gibt es viele Elemente, die sich für den Einsatz in der Hydroaminierung anbieten. Bekannt sind Reaktionen mit Titan-,^[18] Zirkonium-,^[19] Hafnium-,^[20] Tantal-^[21] und Vanadiumkatalysatoren,^[22] wobei vor allem die Elemente der Gruppe 4 in vielen katalytisch aktiven Systemen zu finden sind.^[23] Erste Arbeiten von *Bergman et al.*^{[19c],[24]} und *Livinghouse et al.*^[25] zeigten bereits das Potential dieser Katalysatoren, wobei sich die ersten Publikationen vor allem mit der inter- und intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen und Allenen befassten. Durch die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme konnten die anfänglichen Probleme, wie die geringe Toleranz gegenüber funktioneller Gruppen oder die schlechte Regioselektivität bezüglich der Ausbildung von *Markownikow*- und *anti-Markownikow*-Produkten bei der Umsetzung von Alkinen, gelöst werden. In den letzten Jahren wurde außerdem die Forschung auf dem Gebiet der Hydroaminierungen von Alkenen intensiviert, wobei vor allem Zirkoniumkatalysatoren eingesetzt wurden, die sehr gute Ergebnisse erzielten. Ein Beispiel hierfür sind Arbeiten von *Sadow et al.* über die intramolekulare asymmetrische Hydroaminierung von Aminoalkenen, bei denen exzellente Enantiodiskriminierungen erreicht wurden (Schema 4).^[19k]



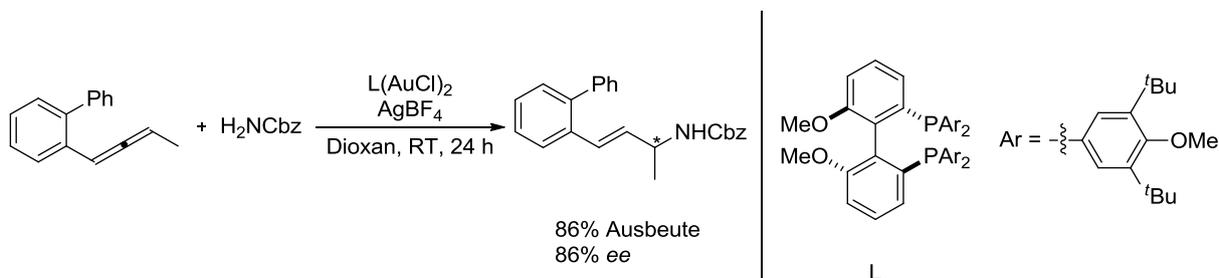
Schema 4: Intramolekulare asymmetrische Hydroaminierung nach *Sadow et al.*.

Allgemein vermitteln die bisher bekannten Katalysatorsysteme asymmetrische Cyclisierungen zu Pyrrolidin-Derivaten unter Erhalt von deutlich besseren Enantiodiskriminierungen als es für die Reaktion zu Heterocyclen mit höheren Ringgrößen der Fall ist. Auch mit diesen Cyclopentadienylbis(oxazoliny)borat-Komplexen wurden für die Synthese von Piperidin-Derivaten deutlich schlechtere *ee*-Werte erreicht. Die Suche nach für diese Umsetzungen geeigneten Katalysatorsystemen bleibt somit ein wichtiges Forschungsgebiet.

Zunächst wurde vermutet, dass Reaktionen unter Einsatz von Katalysatoren der frühen Übergangsmetalle ausschließlich über die Bildung eines Metall-Imido-Komplexes aus Katalysator und einem primären Amin, einer anschließenden intramolekularen [2+2]-Cycloaddition und der folgenden Protonierung ablaufen.^[24] Neuere Untersuchungen berichten jedoch von anderen Reaktionsmechanismen, in denen Metall-Amido-Komplexe ein Intermediat darstellen.^{[26],[27]}

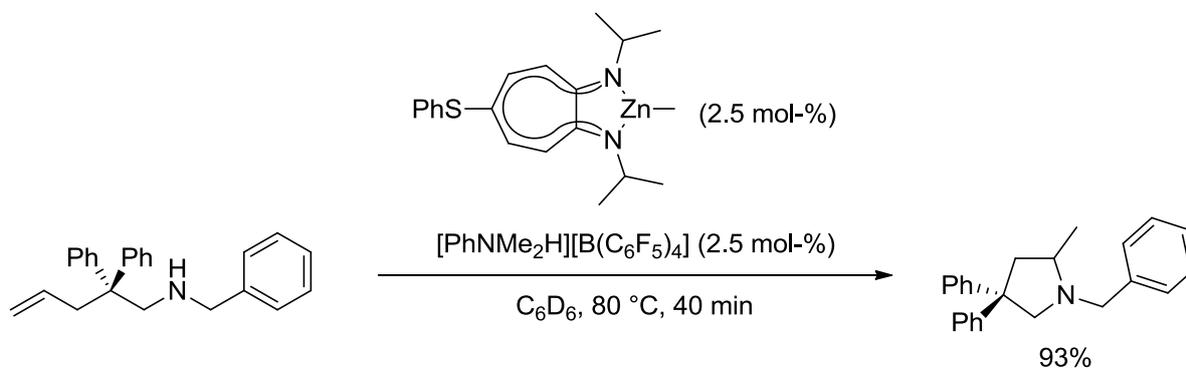
1.1.3. Katalysatoren der späten Übergangsmetalle

Lewis-saure Metallkomplexe der späten Übergangsmetalle lassen sich als Katalysatoren für Hydroaminierungsreaktionen verwenden. Bekannt sind Katalysatorsysteme mit Eisen,^[28] Ruthenium,^{[7b],[7e],[29]} Cobalt,^[30] Rhodium,^{[7c],[7d],[7h],[31]} Iridium,^[32] Nickel,^[33] Palladium,^{[5],[34]} Platin,^[35] Kupfer,^{[7g],[36]} Silber,^[37] Gold^[38] und Zink,^[39] wobei vor allem Metallverbindungen mit einer Elektronenkonfiguration d8 oder d10 wie Pd(II), Au(I) und Au(III) gute Aktivitäten zeigen. Außerdem sind Quecksilber-vermittelte Hydroaminierungen in Form von reduktiven Mercurierungen publiziert.^[40] *Widenhoefer et al.* beschrieben eine Au(I)-vermittelte intermolekulare enantioselektive Hydroaminierung von Allenen, wodurch ein einfacher Zugang zu α -chiralen allylischen Aminen möglich ist (Schema 5).^[38w]



Schema 5: Intermolekulare enantioselektive Hydroaminierung für die Synthese von α -chiralen allylischen Aminen.

Im Gegensatz zu den frühen Übergangsmetallen laufen die Hydroaminierungen mit Katalysatoren dieser Klasse über die Aktivierung der ungesättigten C-C-Bindung ab. Das *Lewis*-saure Metallzentrum koordiniert hierbei an die Doppel- oder Dreifachbindung, wodurch deren Elektronendichte gesenkt und somit der nukleophile Angriff des Stickstoffs ermöglicht wird. Der generierte β -Aminoalkyl-Metallkomplex kann nun durch Protonierung in das gewünschte Produkt überführt werden. Um die Nebenreaktion in Form einer β -Hydrideliminierung zu unterdrücken, können anspruchsvolle Chelatliganden eingesetzt werden.^{[5],[34ad],[34as]} Da auch Amine als Nukleophil an das *Lewis*-saure Metallzentrum koordinieren und den Katalysator inaktivieren können, ist das Substratspektrum eingeschränkt und es werden häufig elektronenarme Amine eingesetzt. Weitere Nachteile sind beispielsweise die schlechte Umweltverträglichkeit und hohe Giftigkeit von Nickel- oder Quecksilberverbindungen, sowie der allgemein hohe Preis der eingesetzten Metallverbindungen. Eine Ausnahme stellt hierbei Zink dar, dessen Verbindungen vergleichsweise günstig zu erwerben und toxikologisch eher unbedenklich sind. *Blechert et al.* und *Roesky et al.* nutzten modifizierte Troponiminatmethylzinkkomplexe für die intramolekulare Cyclisierung von sekundären Aminoalkenen unter Erhalt von sehr guten Ausbeuten (Schema 6).^[39t]

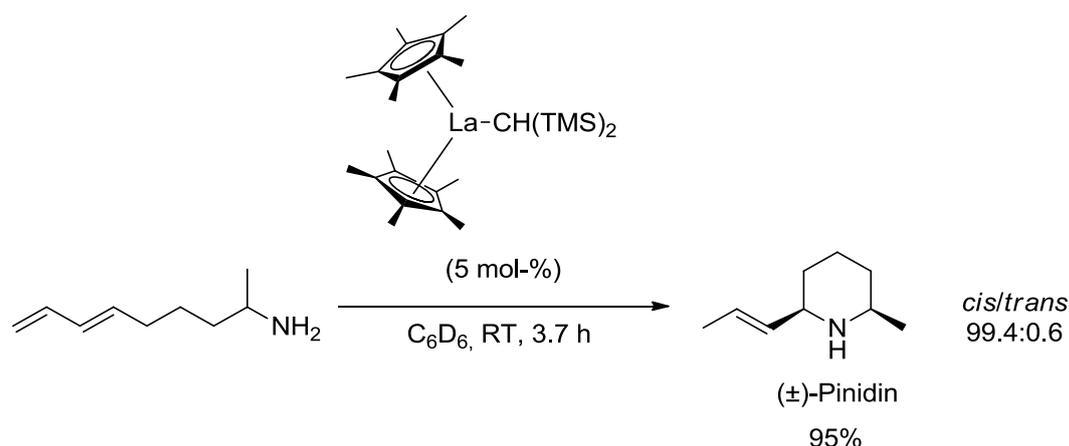


Schema 6: Troponiminatmethylzinkkomplexe für die intramolekulare Hydroaminierung von sekundären Aminoalkenen.

Der im Vergleich zu frühen Übergangsmetall- und Alkali-/Erdalkalimetallkatalysatoren geringeren Aktivität der späten Übergangsmetallkatalysatoren steht eine hohe Toleranz bezüglich funktioneller Gruppen gegenüber.

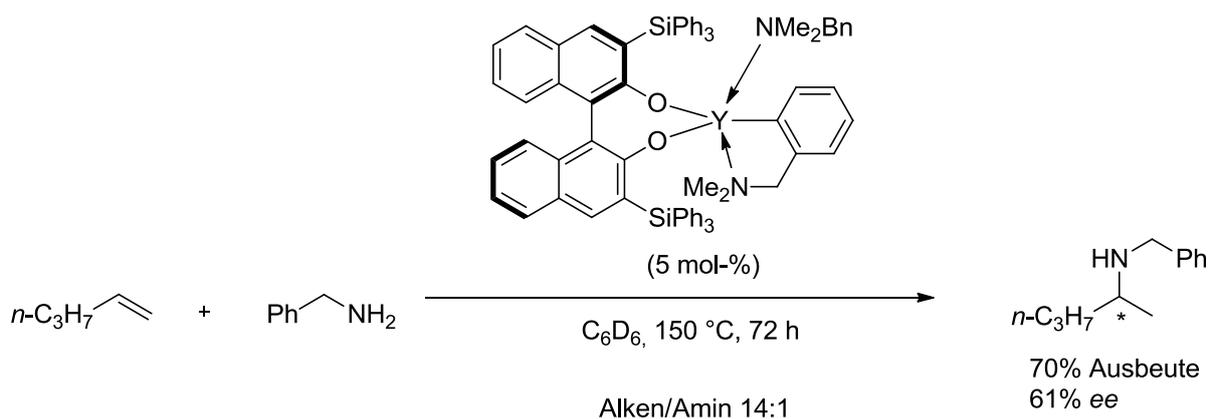
1.1.4. Seltenerdmetallkatalysatoren

Zu den Seltenerdmetallkatalysatoren gehören Scandium-,^[41] Yttrium-^[42] und diverse Lanthanoidverbindungen,^[43] welche einen großen Anteil der anfänglich eingesetzten Metallkomplexe in der Hydroaminierung ausmachten. Katalysatoren dieser Kategorie zeichnen sich durch ihre sehr hohen Aktivitäten und Turnover-Frequenzen aus, wodurch sie auch heute noch einen attraktiven Forschungsbereich darstellen. Erste Arbeiten auf dem Gebiet wurden 1989 von *Marks et al.* vorgestellt, wobei Organolanthanoidkatalysatoren für die intramolekulare Cyclisierung von Aminoolefinen eingesetzt wurden.^[43a] Unter Einsatz von chiralen Lanthanocenkomplexen beschrieben *Marks et al.* drei Jahre später die erste enantioselektive Hydroaminierung für die Synthese von Pyrrolidin- und Piperidinverbindungen.^[43c] Durch den Einsatz von sterisch weniger anspruchsvollen Ligandensystemen konnten die Reaktionsraten und die Stereoselektivitäten verbessert werden. Nachteile der Seltenerdmetallkomplexe sind die hohe Sensibilität gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, sowie die für gewöhnlich geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Obwohl der Einsatz in der Naturstoffsynthese somit eingeschränkt ist, konnte zum Beispiel das Piperidinalkaloid (\pm)-Pinidin durch Verwendung von Lanthankatalysatoren in einer stereoselektiven intramolekularen Cyclisierung konjugierter Aminodiene von *Marks et al.* synthetisiert werden (Schema 7).^[43n]



Schema 7: Synthese von (\pm)-Pinidin durch die Lanthan-vermittelte intramolekulare Hydroaminierung von konjugierten Aminodienen.

Allgemein zeigen Seltenerdmetallkomplexe höhere katalytische Aktivitäten in der intramolekularen Cyclisierung als in der intermolekularen Hydroaminierung. Zu letzteren gehören die Arbeiten von *Hultsch et al.* bezüglich der asymmetrischen intermolekularen Addition von Aminen an nicht-aktivierte Alkene.^[43au] Obwohl ein großer Überschuss an Alken und hohe Temperaturen von 150 °C benötigt wurden, sind die erhaltenen Ergebnisse in Anbetracht der Schwierigkeit von intermolekularen Umsetzungen beeindruckend (Schema 8).

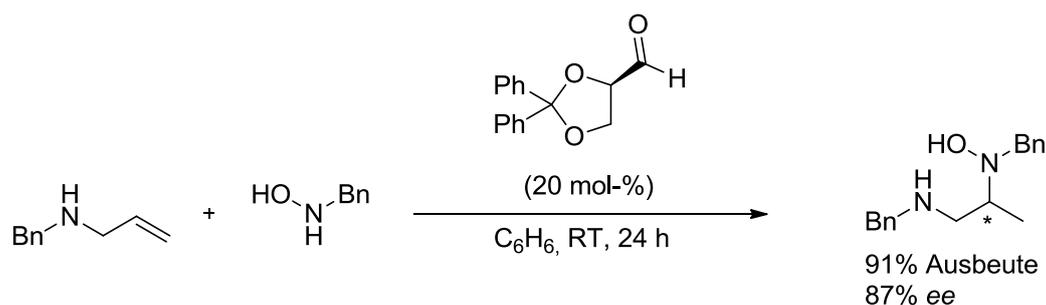


Schema 8: Intermolekulare asymmetrische Hydroaminierung von nicht-aktivierten Alkenen und Aminen nach *Hultsch et al.*.

Mechanistisch laufen die Reaktionen mit Seltenerdmetallkatalysatoren über die Aktivierung des Aminstickstoffs ab, gefolgt von der Insertion der C-C-Mehrfachbindung in die Metall-Amido-Bindung und der Protonierung durch ein weiteres Amins substrat.

1.1.5. Weitere Katalysatorsysteme

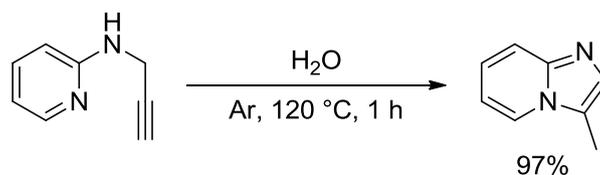
Zusätzlich zu den Übergangsmetall-,^[44] Seltenerdmetall-^[45] und Actinoidkomplexen^[46] gibt es eine Reihe weiterer Katalysatoren, die in der Lage sind, Hydroaminierungen zu vermitteln. Neben Elementen der Borgruppe^{[47],[48]} und Bismut^[49] ist auch der Einsatz einfacher Aldehyde als reaktionsvermittelnde Komponente beschrieben. *Beauchemin et al.* gelangen so asymmetrische intermolekulare Reaktionen unter metallfreien Bedingungen bei Raumtemperatur (Schema 9).^[50]



Schema 9: Aldehyd-katalysierte asymmetrische intermolekulare Hydroaminierung von Hydroxylaminen und Allylaminen.

Der Aldehyd ermöglicht die Bildung eines gemischten Aminals, welches eine intramolekulare Cyclisierung durchläuft, um das intermolekulare Hydroaminierungsprodukt zu liefern. Aufgrund der durch den Mechanismus gegebenen Abhängigkeit von Hydroxylaminen und Allylaminen ist das Substratspektrum für diese Art von Umsetzungen stark eingeschränkt.

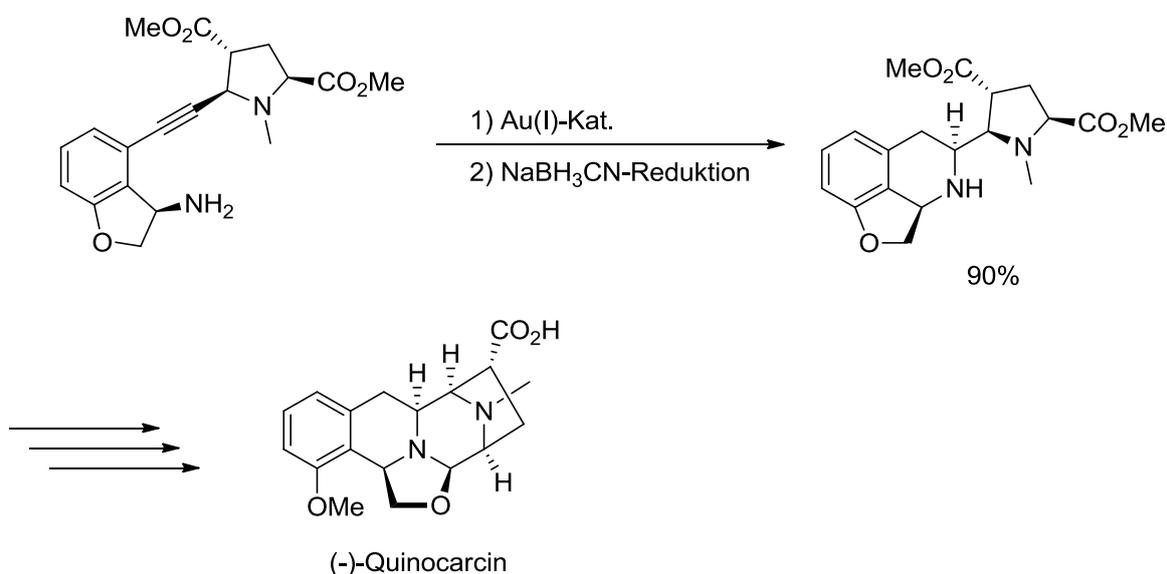
Weiterhin finden sich in der Literatur Arbeiten zu *Brønsted*-Säure-katalysierten^[51] und Radikal-vermittelten^[52] Hydroaminierungen, sowie dem Einsatz von Mikrowellen^[53] und ionischen Flüssigkeiten.^[54] Müller *et al.* beschrieben die Immobilisierung von homogenen kationischen Übergangsmetallkatalysatoren mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten.^[9b] Hierzu wurden die Metallkomplexe bei Raumtemperatur in der ionischen Flüssigkeit bis zur Sättigung gelöst und in einem geeigneten Lösungsmittel verdünnt. Nach Zugabe von Kieselgur wurde das Gemisch gefriergetrocknet, wodurch heterogene Katalysatoren erhalten werden konnten. Ein weiteres interessantes Beispiel ist die von Adimurthy *et al.* vorgestellte Wasser-katalysierte intramolekulare Hydroaminierung zu Imidazo[1,2-*a*]pyridin-Derivaten, welche jedoch stark substratabhängig ist und somit als Sonderfall statt allgemeiner Synthesemethode anzusehen ist (Schema 10).^[55]



Schema 10: Wasser-katalysierte intramolekulare Hydroaminierung zu Imidazo[1,2-*a*]pyridin-Derivaten.

1.1.6. Hydroaminierung als Schlüsselschritt in der Synthese von Naturstoffen

In der Literatur finden sich viele Beispiele für Naturstoffsynthesen, in denen eine Hydroaminierung als Schlüsselschritt genutzt wurde.^[56] *Fujii et al.* und *Ohno et al.* nutzten Gold(I)-Katalysatoren in Kombination mit einer NaBH_3CN -Reduktion für eine intramolekulare Cyclisierung in der Synthese von (-)-Quinocarcin (Schema 11).^[56d] Quinocarcin-Derivate sind aus synthetischer wie biologischer Sicht interessant und zeigen anti-Tumor-Aktivitäten.^[57]



Schema 11: Gold(I)-katalysierte Hydroaminierung als Schlüsselschritt in der Synthese von (-)-Quinocarcin nach *Fujii et al.* und *Ohno et al.*.

Unter Verwendung von 20 mol-% des Gold(I)-Katalysators konnten für die 6-*endo-dig* selektive intramolekulare Hydroaminierung und die anschließende NaBH_3CN -Reduktion nach 1 h bei 45 °C Ausbeuten von 90% erhalten werden.

Weitere Beispiele für mittels Hydroaminierung hergestellte Naturstoffe sind (+)-Terreusinon,^[56e] (+)-Saxitoxin,^[56i] Hyacinthacin A₂,^[56f] (-)-Crambidin^[56k] und (-)-Dihydroisocodein^[56q] (Abbildung 1). Das auf einem Dipyrrrolbenzochinon-Gerüst basierende (+)-Terreusinon bietet einen besseren Schutz vor UV-Strahlung als das in vielen

Sonnenschutzmitteln enthaltene Oxybenzon, was es zu einer interessanten Verbindung für biomedizinische und dermatologische Anwendungen macht. (+)-Saxitoxin kann als Ionenkanal-Sensor eingesetzt werden, während Hyacinthacin A₂ Aktivität gegen HIV^[58] aufweist und zur selektiven Glycosidase-Inhibierung^[59] genutzt werden kann. (-)-Crambidin und weitere Verbindungen dieser Naturstoffklasse weisen eine ganze Reihe von biologischen Aktivitäten auf und können als Krebs- und HIV-Medikament, sowie als Antimykotikum verwendet werden.^[60] Codein-Verbindungen werden als Schmerz- und Hustenmittel genutzt und in Kombinationspräparaten mit Paracetamol, Koffein, Diclofenac oder Acetylsalicylsäure eingesetzt.

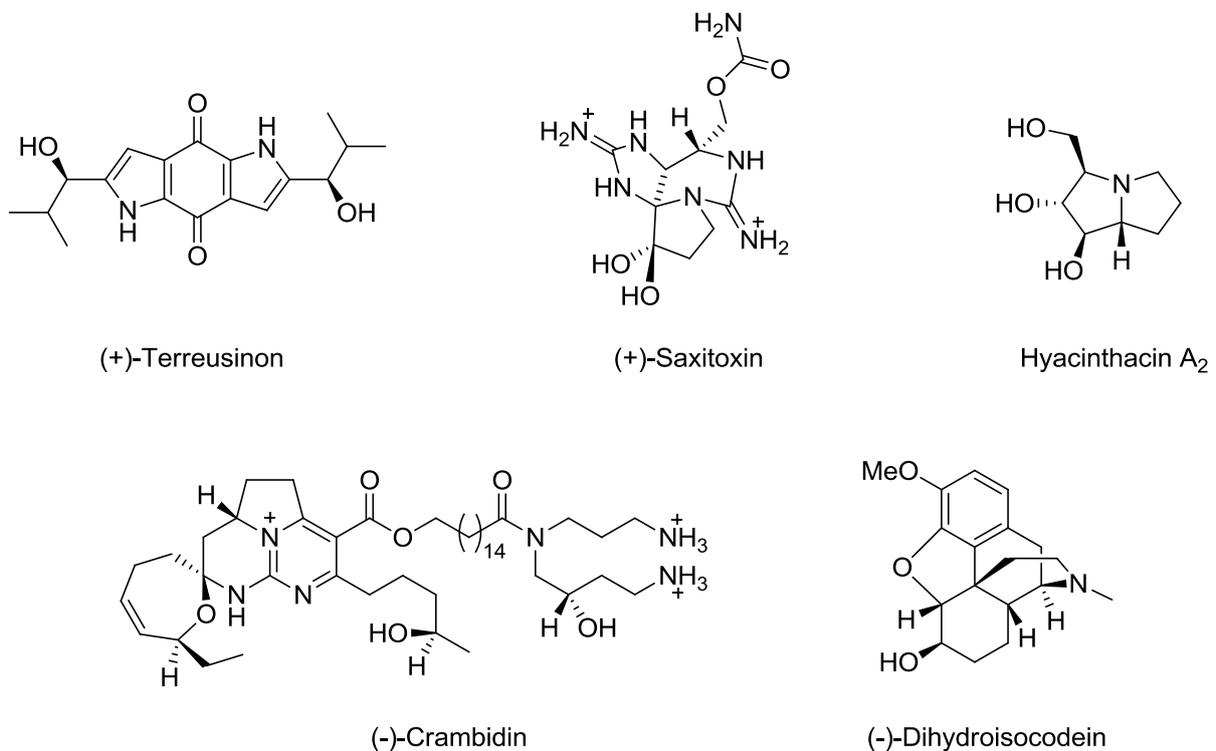
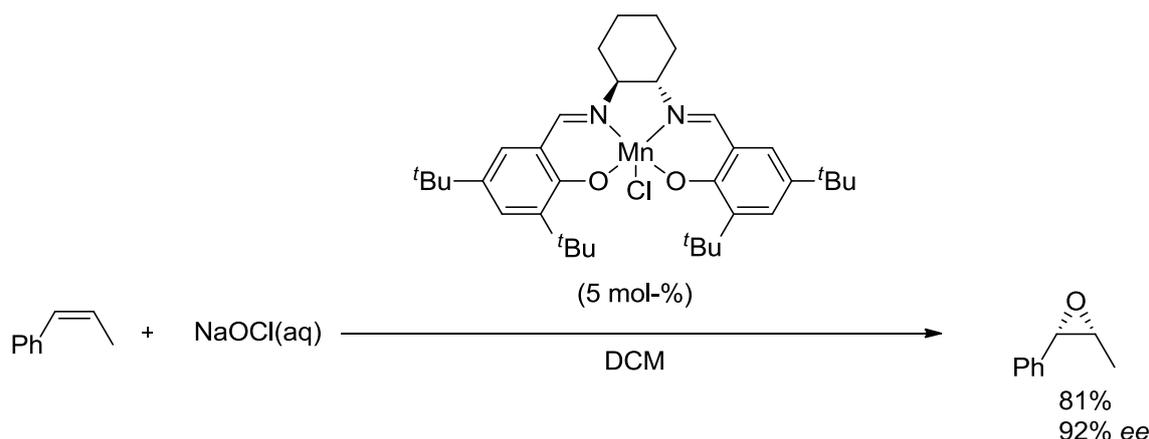


Abbildung 1: Naturstoffe, die mittels Hydroaminierung als Schlüsselschritt hergestellt werden können.

2. Synthese chiraler Salen-Komplexe und deren Einsatz in asymmetrischen Hydroaminierungsreaktionen

2.1. Einleitung und Aufgabenstellung

Durch asymmetrische Synthesen lassen sich wichtige Strukturen für Medikamente und Feinchemikalien aufbauen, was sie zu einem wichtigen Forschungsbereich in der organischen Chemie macht.^[61] Da sich Enantiomere in einer chiralen Umgebung unterschiedlich voneinander verhalten, ist es bei einer Synthese von beispielsweise pharmakologisch aktiven Verbindungen häufig von entscheidender Bedeutung nur das gewünschte Stereoisomer zu erhalten.^[62] Im vergangenen Jahrhundert wurden große Anstrengungen unternommen, um geeignete homogene chirale Katalysatoren für die asymmetrische Synthese zu entwickeln, wobei es sich bei den katalysierten Reaktionen beispielhaft um Hydrierungen,^[63] Alkylierungen^[64] oder Epoxidierungen^[65] handelt. 2001 wurde der Chemie-Nobelpreis *W. S. Knowles* und *R. Noyori* für ihre Arbeiten über chiral katalysierende Hydrierungsreaktionen, sowie *B. Sharpless* für seine Arbeiten über chiral katalysierende Oxidationsreaktionen verliehen. Zu letzteren gehören unter anderem auch asymmetrische Epoxidierungen von prochiralen Verbindungen, wobei diese Reaktionen allerdings auf die Umsetzung von Allylalkoholen beschränkt sind. Eine Alternative hierzu stellen die von *Jacobsen et al.*^{[65t],[65u]} entwickelten und von *Katsuki et al.*^{[65h],[65i]} untersuchten Manganvermittelten Epoxidierungsreaktionen dar, bei denen unter Verwendung von Salen-Liganden vor allem *cis*-konjugierte Doppelbindungen in hoher Enantioselektivität umgesetzt werden können (Schema 12).



Schema 12: Asymmetrische Epoxidierung von *cis*-konfigurierten Doppelbindungssubstraten nach *Jacobsen et al.*^[65u]

Die erste Synthese eines Salen-Liganden erfolgte 1933 durch *Pfeifer et al.*,^[66] wobei die Kondensation von Ethylendiamin und Salicylaldehyd einen direkten Syntheseweg darstellt.^[67] Salen-Liganden stellen privilegierte Systeme für Übergangsmetall-vermittelte Reaktionen dar. Eine konvergente Syntheseroute erlaubt bei einfachem Zugang zur Kernstruktur eine Vielzahl an strukturellen Modifikationen am Liganden. Dies ermöglicht eine unkomplizierte Installation von Chiralität und eine hohe Flexibilität im Substitutionsmuster. Enantiomerenreine Salen-Liganden sind luft- und wasserstabil und wurden in Kombination mit verschiedenen Metallen in einer Vielzahl von asymmetrischen Reaktionen unterschiedlichster Art eingesetzt, welche beispielhaft in Tabelle 1 aufgeführt sind.^[68]

Tabelle 1: Chirale Salen-Metallkomplexe und deren Anwendung in verschiedenen asymmetrischen Reaktionen.

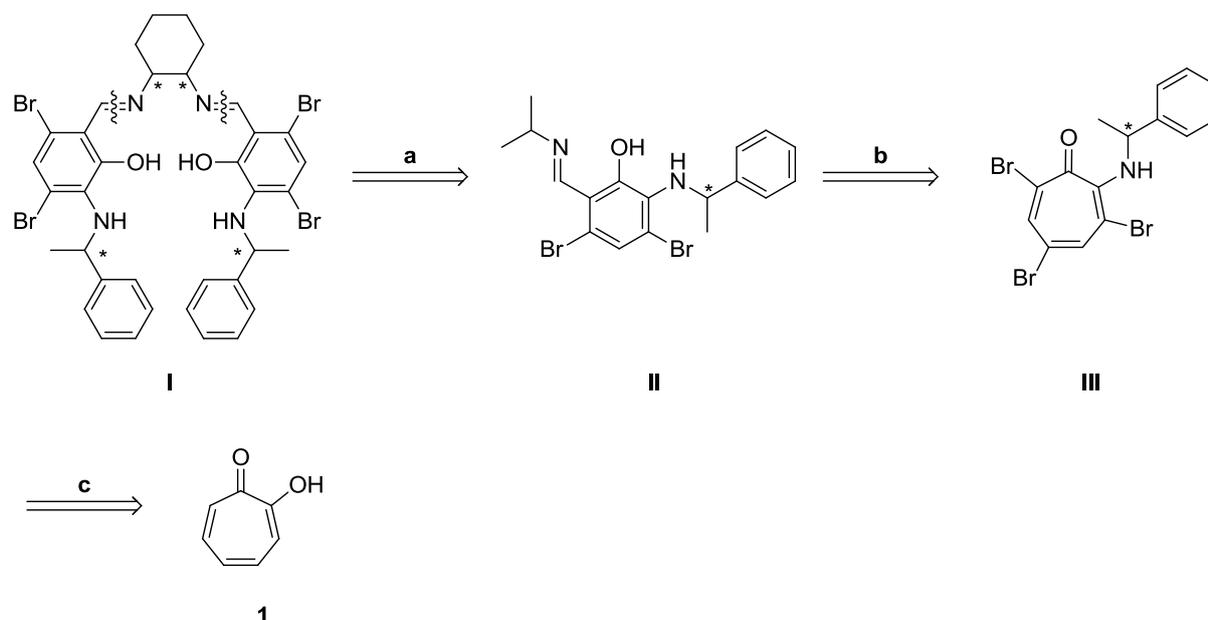
Metall	Reaktionstyp
Mn	Epoxidierung von Alkenen ^[65u]
Cu	Aziridierung von Alkenen ^[69]
Cr	Ringöffnung von Epoxiden ^[70] Hetero-Diels-Alder ^[71]
Co	Racematspaltung von Epoxiden ^[72]

Metall	Reaktionstyp
Al	Cyanierung α,β -ungesättigter Imide ^[73] Strecker-Reaktion ^[74]
Ru	Sulfimidierung ^[75] Cyclopropanierung ^[76]
Ti	Sulfoxidation ^[77]
Zn	Alkylierung von Aldehyden ^[78] Alkinierung von Ketonen ^[79]
V	Cyanohydrinsynthese ^[80]
Zr	Baeyer-Villiger-Oxidation ^[81]

Es ist anzumerken, dass durch den Einsatz von Salen-Liganden in den meisten der genannten Reaktionen Enantioselektivitäten von über 90% erreicht werden konnten. Desto überraschender ist die Tatsache, dass diese Ligandenklasse in der asymmetrischen Hydroaminierung bislang wenig beachtet wurde.^[82] Ziel der Arbeit war es den Einsatz von Salen-Liganden in der asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierung zu untersuchen.

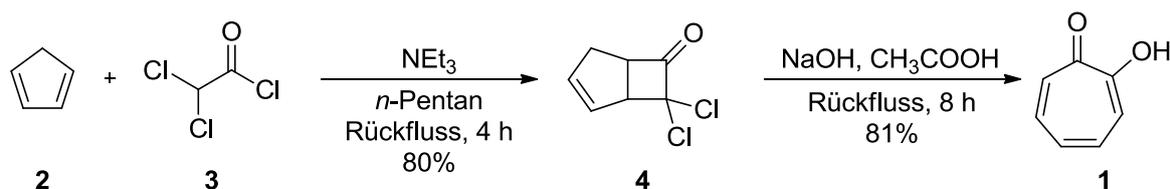
2.2. Synthese des Salen-Liganden

Ein in unserem Arbeitskreis entwickeltes System aus Zink-haltigen *ortho*-aminierten Salicylaldiminen zeigte bereits bei Raumtemperatur hohe Aktivitäten in der intramolekularen Hydroaminierung von nicht-aktivierten Aminoalkenen und war die Grundlage für die Herstellung von chiralen Salen-Liganden.^[39u] Eine erste Synthese wurde von *M. Biyikal* entwickelt und wird im Folgenden retrosynthetisch aufgezeigt (Schema 13).^[83]



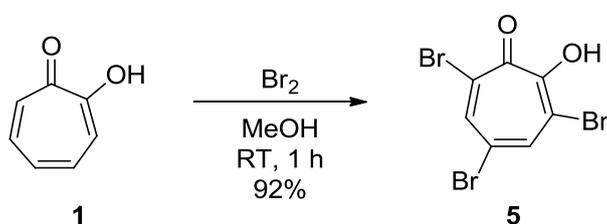
Schema 13: Retrosynthetische Analyse der Schlüsselschritte zur Synthese des Salen-Liganden nach *M. Biyikal*.

Gegenüber dem klassischen Salen-Liganden sind in Verbindung **I** einige zusätzliche Strukturelemente vorhanden. So befinden sich an den aromatischen Phenolen je zwei Bromatome sowie ein sekundäres Amin. Die Kondensationsreaktion (**a**) erfolgte aus 1,2-Diaminocyclohexan und der Verbindung **II**, welche wiederum über eine in unserem Arbeitskreis entwickelte Ringverengungsreaktion (**b**) erhalten wurde.^{[83],[84]} Ausgangsstoff der Ringverengung war das Tropolon-Derivat **III**, das über eine geeignete, mehrstufige Funktionalisierung (**c**) aus Tropolon (**1**) hergestellt wurde. Die in dieser Arbeit durchgeführte Ligandensynthese wurde hinsichtlich der von *M. Biyikal* entwickelten Vorschriften modifiziert, um eine effizientere Maßstabsübertragung zu gewährleisten. Das für die geplante Syntheseroute notwendige Tropolon (**1**) ist kommerziell erhältlich, kann jedoch auch in einer 2-stufigen Synthese aus Cyclopentadien (**2**) hergestellt werden (Schema 14).^[85]



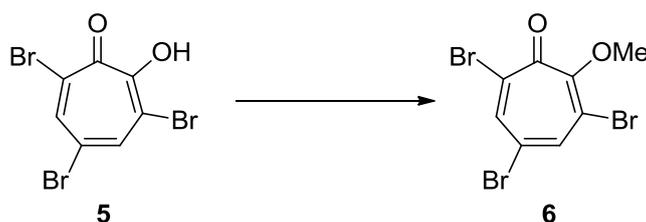
Schema 14: Synthese von Tropolon (**1**) ausgehend von Cyclopentadien (**2**).

Da Cyclopentadien (**2**) leicht zu Dicyclopentadien dimerisiert, musste dieses in einem ersten Schritt bei Temperaturen über 180 °C gespalten werden.^[86] Das erhaltene Monomer wurde anschließend mit Dichloracetylchlorid (**3**) unter Zugabe von NEt_3 in Pentan unter Rückfluss erhitzt. Das unter den basischen Bedingungen gebildete Dichlorketen reagiert in einer thermisch induzierten [2+2]-Cycloaddition mit Cyclopentadien (**2**) in Ausbeuten von 80% zu 7,7-Dichlorbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**4**). Aus dem gebildeten Bicyclus **4** konnte Tropolon (**1**) über eine Umlagerungsreaktion, unter Abspaltung der Chloride, in 81% Ausbeute erhalten werden. Unter Betrachtung der retrosynthetischen Analyse mussten nun zum einen die Bromsubstituenten eingeführt werden, zum anderen musste die Hydroxygruppe durch ein gewünschtes Amin substituiert werden. Es wurde festgestellt, dass es für eine Aminierung nötig war, die Hydroxygruppe zunächst in eine geeignete Abgangsgruppe zu überführen, weshalb die Einführung einer Methoxygruppe als zusätzliche Funktionalisierung geplant war. Außerdem zeigten Vergleichsexperimente, dass hierbei die Reihenfolge der Syntheseschritte von entscheidender Wichtigkeit war, um das gewünschte Produkt zu erhalten. Aus diesem Grund erfolgte in einem ersten Schritt die Bromierung von Tropolon (**1**) durch Behandlung mit Br_2 in MeOH, wodurch 3,5,7-Tribromtropolon (**5**) in einer Ausbeute von 92% erhalten wurde (Schema 15).^[87]



Schema 15: Bromierung von Tropolon (**1**) für die Synthese von 3,5,7-Tribromtropolon (**5**).

Für die Überführung der Hydroxygruppe in eine Methoxygruppe wurden verschiedene Methylierungsreagenzien und Reaktionsbedingungen auf ihre Effizienz untersucht (Tabelle 2).

Tabelle 2: Umsetzung von 3,5,7-Tribromtropolon (**5**) zu 3,5,7-Tribrom-2-methoxycyclohepta-2,4,6-trienon (**6**).

Eintrag	Reagenzien	Lösungsmittel	Zeit [h]	Ausbeute [%]
1 ^a	NaH (1.2 Äq.) MeI (3.2 Äq.)	THF	20	-
2	NaH (1.2 Äq.) MeI (3.2 Äq.)	DMF	20	-
3	CH ₂ N ₂	DCM	10	-
4	PPh ₃ (1.5 Äq.) MeOH (1.5 Äq.) DEAD (1.5 Äq.)	Et ₂ O	15	84
5	PPh₃ (1.5 Äq.) MeOH (1.5 Äq.) DIAD (1.5 Äq.)	Et₂O	12	90
6	PPh ₃ (1.5 Äq.) MeOH (1.5 Äq.) ADDP (1.5 Äq.)	Et ₂ O	14	86
7	PBu ₃ (1.5 Äq.) MeOH (1.5 Äq.) ADDP (1.5 Äq.)	Et ₂ O	14	87

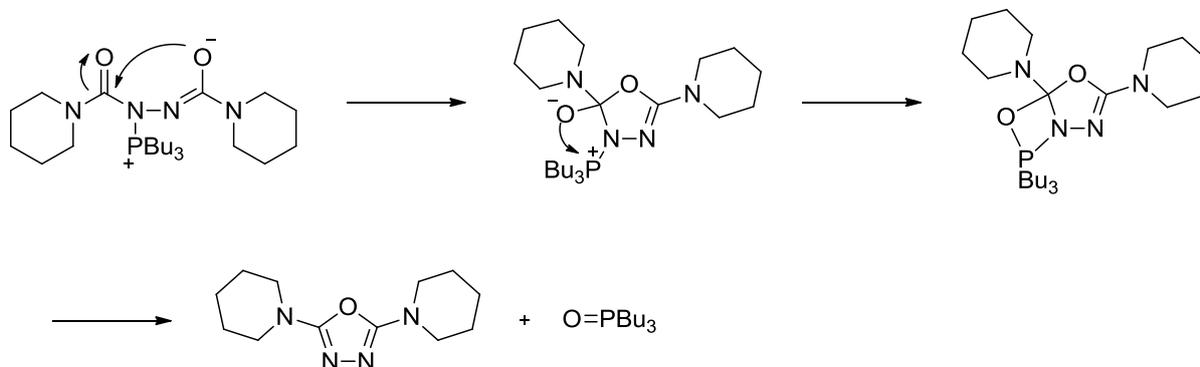
Reaktionsbedingungen: 0.1 mol **5**, RT; die Ausbeute wurde nach säulenchromatographischer Reinigung bestimmt; a) Die Reaktion wurde bei 0 °C angesetzt und bei RT gerührt.

Als erstes wurde die Umsetzung von 3,5,7-Tribromtropolon (**5**) mit Methyljodid als Methylierungsreagenz und NaH als Base in THF (Eintrag 1) und DMF (Eintrag 2) untersucht. Die Base dient hierbei zur Deprotonierung des Tropolons, welches dann das Methyljodid nukleophil angreift. Da in beiden Fällen auch nach längerer Reaktionszeit von 20 h kein Umsatz über ¹H-NMR-Spektroskopie festgestellt werden konnte, wird angenommen, dass auch das deprotonierte Tropolon-Derivat aufgrund der Delokalisierung der negativen Ladung

kein geeignetes Nukleophil für die Reaktion darstellt. Verbindungen, deren Anion durch eine solche Delokalisierung stabilisiert ist, weisen einen gewissen Grad an Azidität auf. Aus diesem Grund wurde als weiteres Reagenz Diazomethan-Lsg. eingesetzt, welche aus *N*-Methyl-*N*-Nitrosoaminen hergestellt werden kann und sich zur Methylierung von aziden Verbindungen eignet.^[88] Da allerdings auch hierbei kein Umsatz festgestellt werden konnte, muss angenommen werden, dass **5** nicht azide genug ist, um mit Diazomethan methyliert zu werden (Eintrag 3).

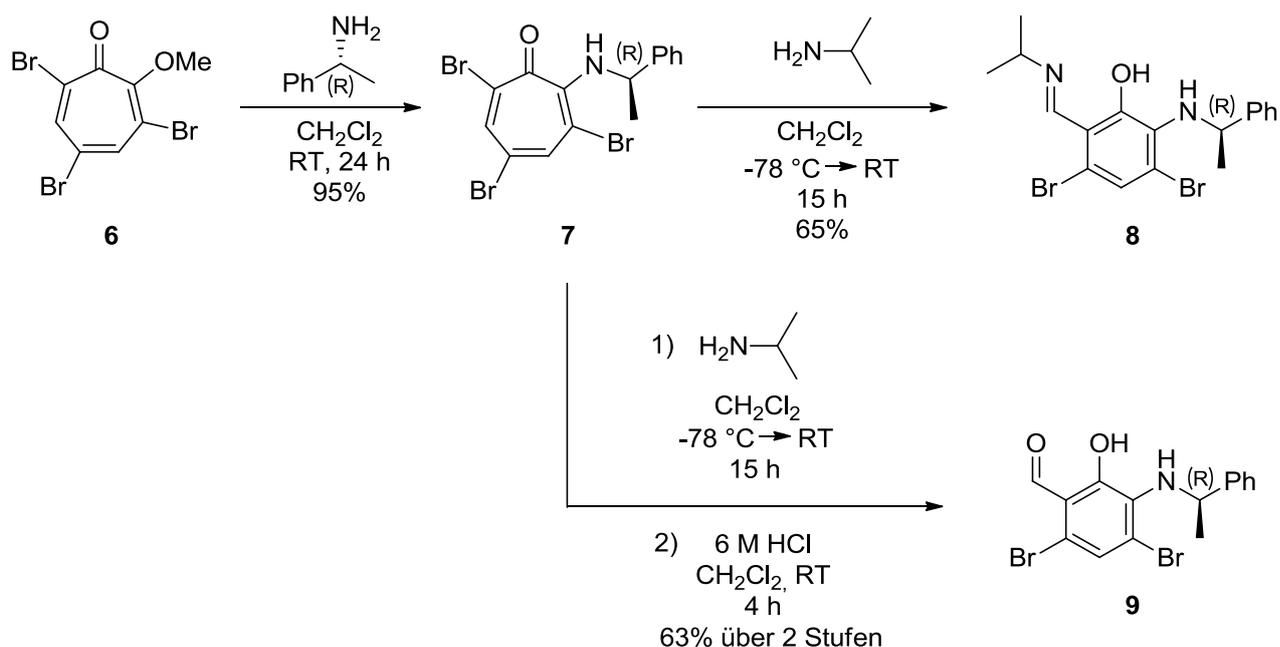
Eine weitere Möglichkeit für die gewünschte Transformation stellt die Methylierung unter *Mitsunobu*-Bedingungen dar, welche sich für Umsetzungen anbietet, bei denen der pK_s -Wert der eingesetzten *Brønsted*-*Lowry*-Säure unter 11 liegt. Der pK_s -Wert von Tropolon (**1**) liegt bei 6.7, weshalb angenommen werden kann, dass **5** mit den zusätzlichen Bromsubstituenten einen pK_s -Wert von unter 11 besitzt und somit für die Reaktionen geeignet sein sollte.^[89] Wurde Substrat **5** mit PPh_3 , MeOH und DEAD in Et_2O bei RT umgesetzt, konnte Produkt **6** in einer Ausbeute von 84% erhalten werden (Eintrag 4). Für einen nächsten Versuch wurde DIAD als Oxidationsmittel eingesetzt, wodurch die Ausbeute auf 90% erhöht werden konnte (Eintrag 5). Als Nebenreaktion wurde die bei *Mitsunobu*-Reaktionen häufig auftretende Kupplung zwischen dem während der Reaktion generierten Hydrazo-Anion und dem Alkoxyphosphonium-Kation beobachtet. Diese Nebenreaktion tritt vor allem dann auf, wenn das Substrat nicht vollständig deprotoniert vorliegt und das Hydrazo-Anion somit als stärkstes Nukleophil fungiert. Um dies zu umgehen wurde das eingesetzte Redox-System variiert. In einem weiteren Versuch wurde deswegen zunächst ADDP als Azo-Verbindung eingesetzt, um durch die erhöhte Basizität eine Deprotonierung des Tropolon-Derivates **5** zu erleichtern und durch die erhöhte sterische Hinderung durch die Substituenten im ADDP einen nukleophilen Angriff des entstehenden Hydrazo-Anions zu erschweren.^[90] Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte allerdings nur eine vergleichsweise leicht verringerte Ausbeute von 86% erhalten werden (Eintrag 6), was darauf zurückgeführt werden kann, dass das ADDP einen schlechteren *Michael*-Akzeptor darstellt als DIAD. Aus diesem Grund wurde in einem letzten Versuch das Phosphan variiert. Im Vergleich zu Triphenylphosphan besitzt Tributylphosphan eine höhere Nukleophilie, was einen Angriff auf das ADDP und somit die Bildung der nötigen Zwischenstufe erleichtern sollte. Außerdem ist die positive Ladung bei dem entsprechenden Alkoxyphosphonium-Kation weniger stark delokalisiert, was einen Angriff des Substratnukleophils erleichtert. Unter den beschriebenen Bedingungen wurde eine Ausbeute von 87% erhalten (Eintrag 7). Trotz der Anstrengungen das Redox-System weiter zu optimieren erwies sich der Einsatz von DIAD und Triphenylphosphan als am effizientesten.

Ein Grund hierfür kann die bei der Verwendung von ADDP und Triphenylphosphan bzw. Tributylphosphan auftretende, literaturbekannte Bildung eines Oxadiazols sein (Schema 16).^[91] Entsprechende Signale wurden in den Massenspektren der Rohlösung nachgewiesen.



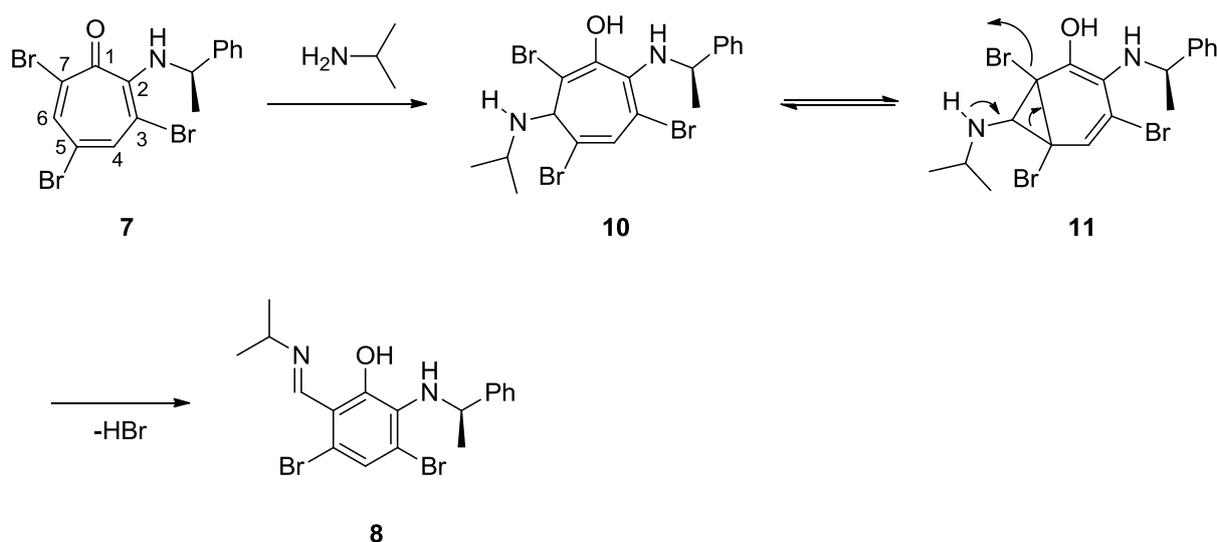
Schema 16: Möglicher Mechanismus der Bildung des Oxadiazols als Nebenreaktion während der Methylierung unter *Mitsunobu*-Bedingungen.

Als nächster Schritt in der Synthese war die Einführung eines chiralen Amins vorgesehen, wofür 3,5,7-Tribrom-2-methoxycyclohepta-2,4,6-trienon (**6**) mit (*R*)-1-Phenylethylamin in DCM umgesetzt wurde. Nach 24 h Rühren bei RT konnte das Produkt (*R*)-3,5,7-Tribrom-2-((1-phenylethyl)amin)cyclohepta-2,4,6-trienon (**7**) als hochviskoses rotes Öl in einer Ausbeute von 92% erhalten werden. Die spezielle Reaktivität des Tropolons konnte bis zu diesem Schritt in der Synthese für die erfolgreiche Einführung der angestrebten Substituenten genutzt werden. Um das für eine Kondensationsreaktion erforderliche Salicylaldimin oder den Salicylaldehyd zu erhalten, wurde eine Ringverengungsreaktion durchgeführt. Durch Umsetzung von **7** mit Isopropylamin in DCM konnte das Salicylaldimin **8** nach 15 h in einer Ausbeute von 65% erhalten werden. Die Synthese des Salicylaldehyden **9** gelang in einem Eintopfverfahren in dem der erste Schritt analog verläuft und die Reaktionsmischung nach 15 h mit 6 M HCl versetzt wurde. Somit konnte **9** in einer vergleichbaren Ausbeute von 63% über 2 Stufen erhalten werden (Schema 17).



Schema 17: Synthese des Salicylaldimins **8** und des Salicylaldehyds **9**.

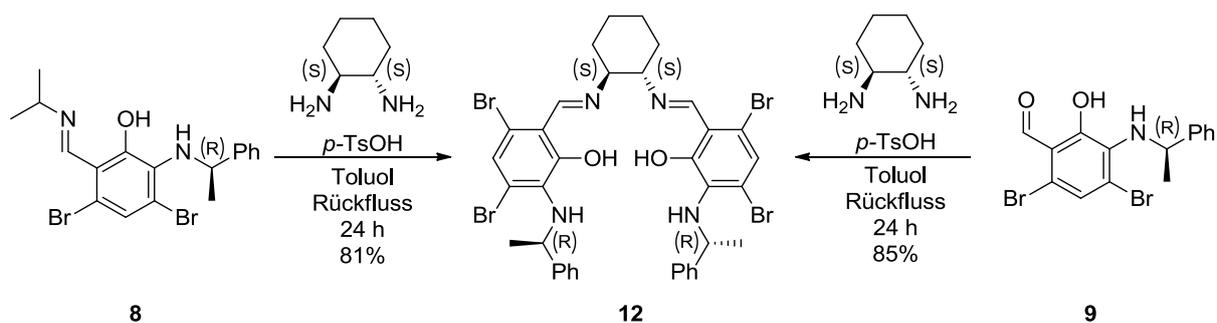
Bei der Ringverengungsreaktion handelt es sich um eine im Arbeitskreis *Bleichert et al.* entwickelten Methode, die auf Arbeiten von *Nozoe et al.* beruht.^[92] Ein Vorschlag zum Mechanismus ist in Schema 18 dargestellt.



Schema 18: Plausibler Mechanismus für die Ringverengungsreaktion von **7** zu **8**.

In einem ersten Schritt wird **7** am C6-Kohlenstoff von Isopropylamin nukleophil angegriffen, wodurch **10** gebildet wird. **10** steht über eine electrocyclische Reaktion in einem Gleichgewicht zur entsprechenden bicyclischen Form **11**. Die Generierung eines aromatischen Systems ist die Triebkraft für eine bei RT ablaufende irreversible Abspaltung von HBr, wodurch das Salicylaldimin **8** gebildet wird. Dieses kann nun, falls benötigt, wie beschrieben in den korrespondierenden Aldehyd überführt werden. Die Ausbeute der Ringverengungsreaktion ist lediglich moderat, was sich über die vielen möglichen Nebenreaktionen erklären lässt. Erfolgt beispielsweise der nukleophile Angriff des Isopropylamins nicht am C6-Kohlenstoff, sondern am C4-Kohlenstoff von **7** wird das gewünschte Produkt nicht erhalten.

Der Salen-Ligand **12** konnte sowohl aus dem Salicylaldimin **8** als auch aus dem Salicylaldehyd **9** durch Kondensation mit einem Diamin generiert werden (Schema 19).



Schema 19: Synthese des Salen-Liganden **12** aus dem Salicylaldimin **8** oder dem Salicylaldehyd **9**.

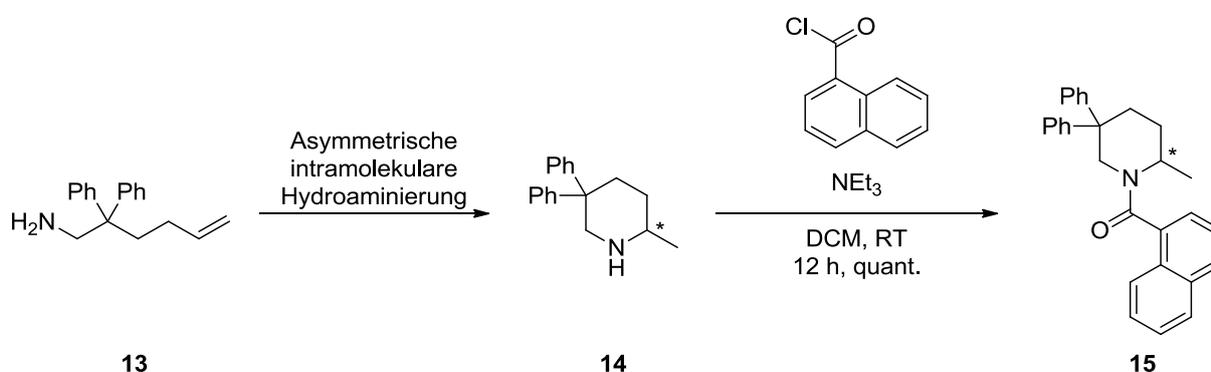
Die Reaktionen erfolgten durch Umsetzung des jeweiligen Edukts mit (1S,2S)-Diaminocyclohexan und katalytischen Mengen an *p*-TsOH für 24 h in Toluol. Das Erhitzen unter Rückfluss erfolgte für **9** in einer *Dean-Stark*-Apparatur, um das bei der Reaktion entstehende Wasser aus dem Reaktionsgleichgewicht zu entfernen. Mit dem Aldimin **8** als Edukt wurde **12** hierbei in Ausbeuten von 81% erhalten, für den Aldehyd **9** wurde eine Ausbeute von 85% erzielt. Wurde zur Entfernung des Wassers statt der Verwendung eines Wasserabscheiders aktiviertes 4 Å Molsieb oder MgSO₄ in die Reaktionslösung gegeben, wurde **12** in deutlich geringeren Ausbeuten erhalten.

Mit Ausnahme der Ringverengungsreaktion von **7** zu **8** konnten für jeden Syntheseschritt gute bis sehr gute Ausbeuten von 80% bis 95% erhalten werden. Ausgehend von Cyclopentadien (**2**) konnte **12** somit in einer Gesamtausbeute von 27.3% über 8 Stufen erhalten werden.

Wurde Tropolon (**1**) als kommerziell erwerblicher Ausgangsstoff genutzt, lag die Gesamtausbeute bei 42.1% über 6 Stufen. Die Synthese konnte im Grammmaßstab durchgeführt werden.

2.3. Asymmetrische intramolekulare Hydroaminierung

Der Ligand **12** wurde in Kombination mit verschiedenen Metallen für asymmetrische intramolekulare Hydroaminierungen von primären Aminen untersucht. Basierend auf Vorversuchen in unserer Arbeitsgruppe wurde 2,2-Diphenylhex-5-en-1-amin (**13**) als Modellsubstrat gewählt, welches zunächst unter variierenden Bedingungen bezüglich des reaktionsvermittelnden Metalls, Katalysatorbeladung und Temperatur umgesetzt wurde. Vor Bestimmung des *ee*-Wertes *via* HPLC wurde das nach der Hydroaminierung erhaltene sekundäre Amin 2-Methyl-5,5-diphenylpiperidin (**14**) mit 1-Naphthoylchlorid geschützt. Zum einen lassen sich die tertiären Amine leicht *via* HPLC vermessen, wohingegen es bei sekundären Aminen häufig zu einer Bandenverbreiterung der Peaks im Chromatogramm kommt. Zum anderen wurden im Zuge der Erweiterung des Substratspektrums auch Amine ohne chromophore Gruppen untersucht. Deren Enantiomerenüberschüsse können durch Einführung der Naphthoylgruppe auch mittels DAD bestimmt werden, was gegenüber der sonst notwendigen Bestimmung der *ee*-Werte *via* Massenspektrometrie eine höhere Genauigkeit gewährleistet. Die Reaktion inklusive Schützung des sekundären Amins zu (2-Methyl-5,5-diphenylpiperidin-1-yl)(naphthalen-1-yl)methanon (**15**) ist in Schema 20 dargestellt. Die Umsetzung der Amine mit 1-Naphthoylchlorid verlief in allen in dieser Arbeit besprochenen Fällen quantitativ.

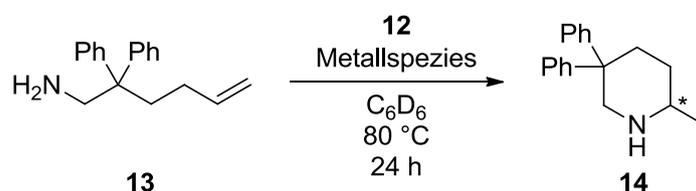


Schema 20: Asymmetrische Cyclisierung von **13** und Schützung von **14** mit 1-Naphthoylchlorid.

Alle in dieser Arbeit diskutierten Hydroaminierungen wurden in der Glovebox durchgeführt, wobei zunächst 10 mol-% des Liganden **12** und 10 mol-% der Metallverbindungen eingesetzt wurden (Tabelle 3). In einem ersten Versuch wurde $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ als Metallspezies gewählt, da sich diese Zirkoniumverbindung bereits in einer Vielzahl von Hydroaminierungsreaktionen als sehr reaktiv erwies. Die Reaktion erfolgte in C_6D_6 ($c = 0.61 \text{ M}$) bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem luftdicht verschlossenen NMR-Rohr über 24 h. Der Umsatz dieser ersten Reaktion lag bei 98%, der bestimmte *ee*-Wert nach Schätzung bei 77% (Eintrag 1). Durch dieses bemerkenswerte Resultat konnte gezeigt werden, dass sich Salen-Liganden für den Einsatz in der asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierung eignen, was Motivation für weitere Untersuchungen war. Weiterhin wurde getestet, ob es möglich ist simultan unterschiedliche Metalle einzusetzen, welche gleichzeitig an verschiedene potenzielle Koordinationsstellen im Liganden koordinieren. Die Bildung eines solchen heterobimetallischen Systems stellt ein interessantes Konzept mit vielseitigen Einsatzmöglichkeiten dar. Zunächst wurde das Kupfersalz $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als zusätzliche Metallquelle verwendet, welches kostengünstig und leicht zu handhaben ist. Die Generierung des gewünschten heterobimetallischen Katalysators sollte *in situ* erfolgen, wofür beide Salze zeitgleich mit dem Liganden in C_6D_6 zusammengegeben wurden. Der ermittelte Enantiomerenüberschuss lag bei 77%, was zeigte, dass die Zugabe von $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ keinen Einfluss auf den asymmetrischen Reaktionsverlauf hatte (Eintrag 2). Auffällig war, dass sich das Kupfersalz während der Reaktion nicht löste, was darauf schließen lässt, dass sich kein kupferhaltiger Komplex gebildet hat. Das kann darauf zurückzuführen sein, dass die Koordination des Kupfers an den Liganden unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht begünstigt ist oder aber, dass die Koordination des Zirkoniums schneller erfolgt und die verbleibende Koordinationsstelle im Liganden sich allgemein nicht für eine Fixierung des Kupfers eignet. Darüber hinaus ist es möglich, dass eine geringe Menge Kupfer an den Liganden koordiniert, dieses jedoch keinen Einfluss auf die Enantiomerenüberschüsse hat. Zum genaueren Verständnis der Reaktion wurde der Versuch wiederholt, wobei allerdings zunächst nur der Ligand **12** und das $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in C_6D_6 suspendiert und für 12 h bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wurden. Auch in Abwesenheit der Zirkoniumverbindung schien sich das Kupfersalz nicht zu lösen. Da jedoch wie erwähnt nicht auszuschließen ist, dass sich Teile des Kupfersalzes lösten und sich der gewünschte Komplex zu einer gewissen Menge bildete, wurde die Reaktionslösung mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$, welches sich spontan löste, und direkt anschließend mit dem Substrat **13** versetzt. Die Reaktion wurde für weitere 24 h bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und der Enantiomerenüberschuss lag erneut bei 77% (Eintrag 3). In weiteren Versuchen wurden CuBr_2 (Eintrag 4) und CuSO_4

(Eintrag 5) als Kupfersalze für diese Reaktion einsetzt. Auch diese Salze lösten sich nicht und der ermittelte *ee*-Wert lag in beiden Fällen erneut bei 77%.

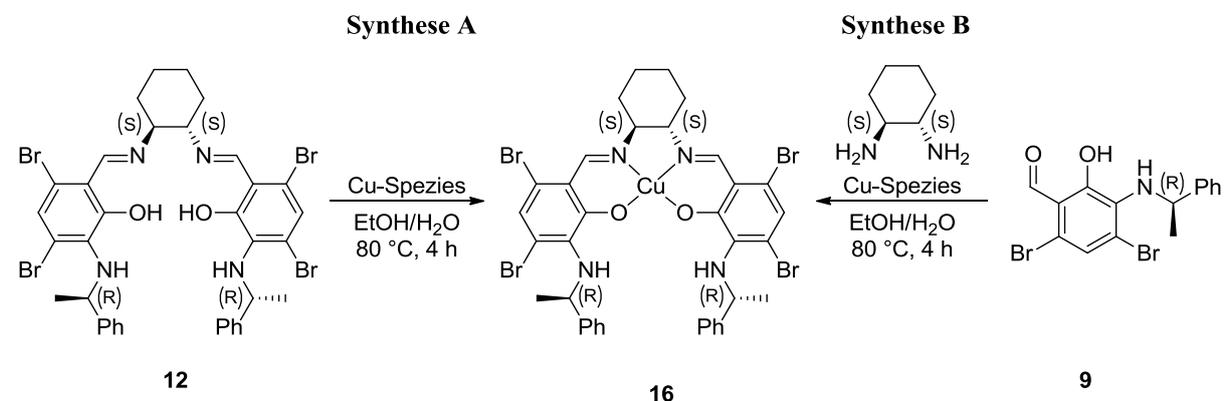
Tabelle 3: Einsatz von Ligand **12** in der asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierung.



Eintrag	Metallspezies	Umsatz ^c [%]	<i>ee</i> ^d [%]
1	Zr(NMe ₂) ₄	98	77
2 ^a	Zr(NMe ₂) ₄ Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	98	77
3 ^b	Zr(NMe ₂) ₄ Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	97	77
4 ^b	Zr(NMe ₂) ₄ CuBr ₂	97	77
5 ^b	Zr(NMe ₂) ₄ CuSO ₄	98	77

Reaktionsbedingungen: 0.43 mmol **13**, 10 mol-% **12**, 10 mol-% der Metallspezies, 0.7 ml C₆D₆ (c = 0.61 M); die Reaktionen wurden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr durchgeführt; a) beide Salze und der Ligand **12** wurden gleichzeitig hinzugegeben b) der Ligand **12** und das Kupfersalz wurden zunächst 12 h bei 80 °C in C₆D₆ gerührt bevor das Zirkoniumsalz und das Substrat **13** hinzugegeben wurde; c) der Umsatz wurde über ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt; d) die Bestimmung des *ee*-Wertes erfolgte auf Stufe des Naphthoyl-geschützten Amins **15**.

Es zeigte sich, dass die vollständige *in situ* Generierung eines heterobimetallischen Katalysators nicht gelang. Um nun Aussage über den Einfluss einer solchen Spezies auf die Reaktion und die Enantiomerenüberschüsse treffen zu können, wurde zunächst eine Verbindung hergestellt, in der das Kupfer bereits in der Ligandensphäre gebunden vorliegt. Eine solche Verbindung **16** ließ sich entweder aus dem Salen-Liganden **12** oder aus dem Salicylaldehyd **9** synthetisieren (Tabelle 4).

Tabelle 4: Darstellung von **16** aus dem Salen-Liganden oder dem Salicylaldehyd.

Synthese A			Synthese B		
Eintrag	Cu-Spezies	Ausbeute 16 [%]	Eintrag	Cu-Spezies	Ausbeute 16 [%]
1	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	97	4	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	81
2	CuBr_2	94	5	CuBr_2	78
3	CuSO_4	93	6	CuSO_4	76

Reaktionsbedingungen **Synthese A**: 1 mmol **12**, 1 mmol Cu-Salz, 20 ml EtOH, 2 ml dest. H_2O .

Reaktionsbedingungen **Synthese B**: 2 mmol **9**, 1 mmol Cu-Salz, 1 mmol Diaminocyclohexan, 20 ml EtOH, 2 ml dest. H_2O .

Synthese A beschreibt die Synthese ausgehend von **12**, welches mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in einem EtOH/ H_2O -Gemisch (10:1) für 4 h bei 80 °C gerührt wurde. Es bildete sich ein hellbrauner Niederschlag, der abfiltriert und gründlich mit dest. Wasser und Et_2O gewaschen wurde. Nachdem der Feststoff über Nacht im Ofen bei 120 °C und einige Stunden am HV getrocknet wurde, konnte eine Ausbeute von 97% festgestellt werden (Eintrag 1). Weitere Versuche mit anderen Kupfersalzen zeigten bei gleicher Reaktionsführung niedrigere Ausbeuten. So wurde mit CuBr_2 eine Ausbeute von 94% (Eintrag 2) und mit CuSO_4 eine Ausbeute von 93% erhalten (Eintrag 3). Eine alternative Methode stellt **Synthese B** dar. Hierbei erfolgen die Kondensation vom Salicylaldehyd **9** mit (1*S*,2*S*)-Diaminocyclohexan sowie die Generierung des Metall-haltigen Liganden in einem Schritt, wofür alle Komponenten in ein EtOH/ H_2O -Gemisch (10:1) gegeben und für 4 h bei 80 °C gerührt wurden. Über diese Synthese konnte **16** ebenfalls erhalten werden, wobei die Ausbeuten für alle eingesetzten Kupfersalze unter denen von **Synthese A** lagen (Eintrag 4-6). Auch in Anbetracht des für **Synthese A** vorher zusätzlich nötigen Kondensationsschrittes von **9** zu **12** war die Gesamtausbeute für diese

Syntheseroute insgesamt höher. Es ist anzumerken, dass die Struktur von **16** lediglich anhand von massenspektrometrischen Untersuchungen und Vergleichen mit anderen, in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Versuchen zu Salen-Liganden und Zink^[83] postuliert wurde. Ein aussagekräftiges NMR-Spektrum der Verbindung konnte aufgrund der Unlöslichkeit von **16** in diversen deuterierten organischen Lösungsmitteln und Wasser nicht erhalten werden. Außerdem war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich eine Kristallstruktur der Verbindung zu erhalten. Die Signale im Massenspektrum zeigen jedoch eindeutig die Bildung einer Kupfer-Salen-Spezies (Abbildung 2).

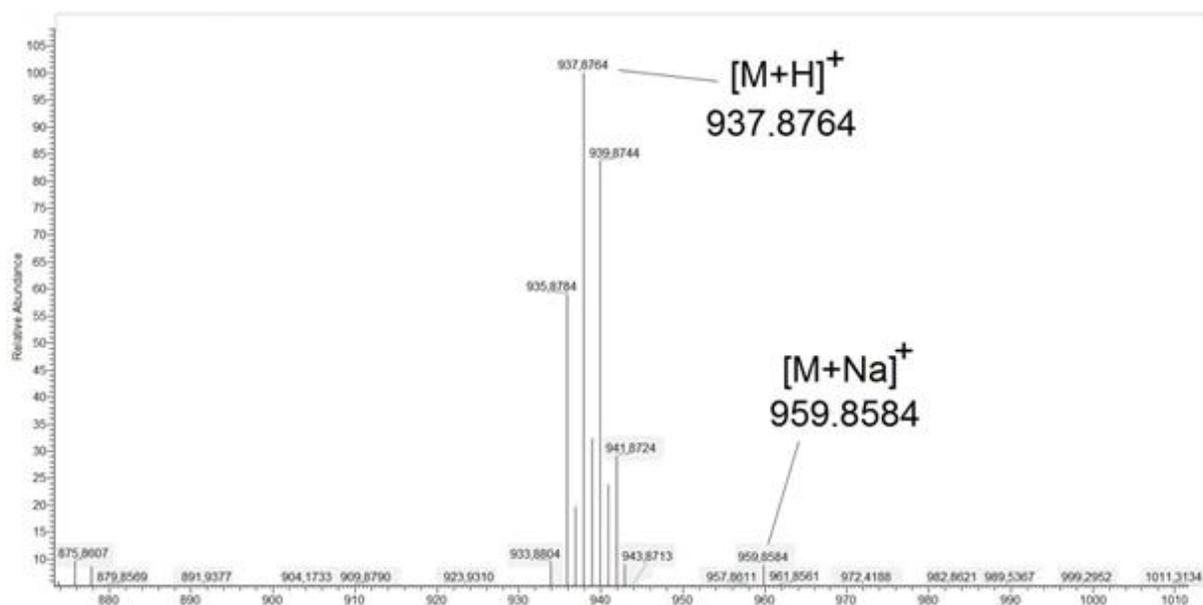
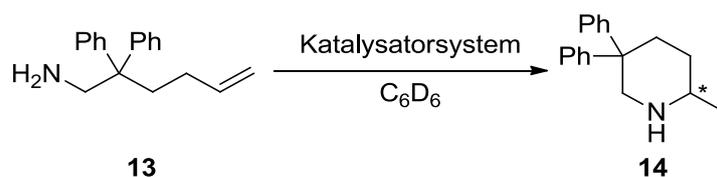


Abbildung 2: Massenspektrum von **16**.

Im Rahmen der üblichen Abweichungen entspricht das Signal von 937.8764 m/z dem protonierten **16** ($[M+H]^+$) und 959.8584 m/z dem Signal, bei dem das Proton durch ein Natrium-Kation ausgetauscht wurde ($[M+Na]^+$). Auch die Signale der Isotopen entsprechen unter Berücksichtigung der vorliegenden Abweichung dem erwarteten Muster.

Um festzustellen, ob in dem Liganden gebundenes Kupfer einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf einer asymmetrischen Hydroaminierung hat, wurde **16** in der Modellreaktion eingesetzt (Tabelle 5).

Tabelle 5: Untersuchungen der optimierten Bedingungen für die Umsetzung von **13** zu **14**.

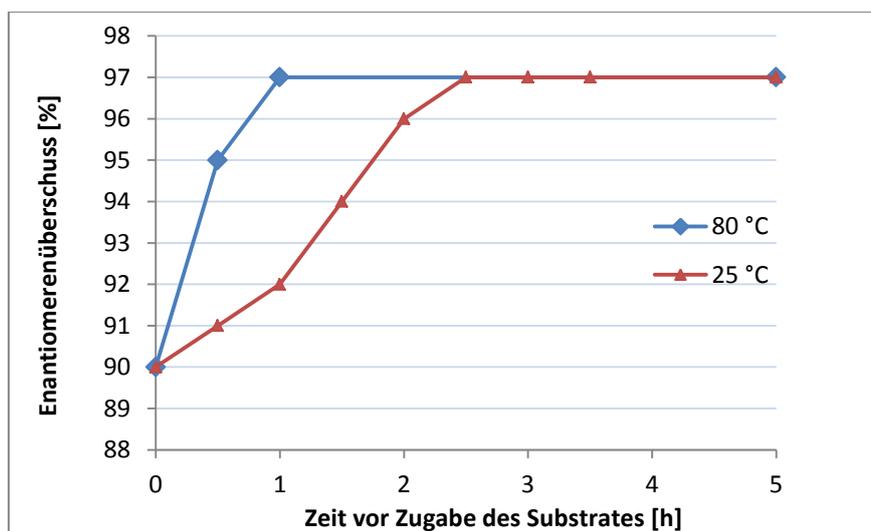
Eintrag	Katalysatorsystem	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Umsatz ^c [%]	ee ^d [%]
1	16 (10 mol-%)	80	24	-	-
2	16 (10 mol-%) Zr(NMe ₂) ₄ (10 mol-%)	80	10	98	90
3 ^a		80	10	97	96
4 ^a		60	24	-	-
5 ^{a,b}		80	12	98	95
6 ^{a,b}		110	10	99	80
7 ^a		16 (5 mol-%) Zr(NMe ₂) ₄ (5 mol-%)	80	34	98
8 ^a	16 (2 mol-%) Zr(NMe ₂) ₄ (2 mol-%)	80	72	37	95
9 ^a	16 (5 mol-%) Zr(NMe ₂) ₄ (10 mol-%)	80	20	97	85

Reaktionsbedingungen: 0.43 mmol **13**, 0.7 ml C₆D₆ (c = 0.61 M); die Reaktionen wurden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr durchgeführt; a) **16** und Zr(NMe₂)₄ wurden zunächst 5 h bei 80 °C gerührt; b) die Reaktion wurde in 0.7 ml C₇D₈ (c = 0.61 M) durchgeführt; c) der Umsatz wurde über ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt; d) die Bestimmung des ee-Wertes erfolgte auf Stufe des Naphthoyl-geschützten Amins **15**.

In einem ersten Versuch wurde getestet, ob **16** auch in Abwesenheit von Zr(NMe₂)₄ in der Lage ist Hydroaminierungsreaktionen zu vermitteln. Hierzu wurde das Substrat **13** mit **16** in C₆D₆ bei 80 °C erhitzt und der Umsatz über ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Da auch nach 24 h kein Umsatz zu erkennen war, konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von **16** alleine nicht ausreicht um die Reaktion zu katalysieren (Eintrag 1). Wurde zusätzlich Zr(NMe₂)₄ zur Reaktion gegeben, konnte nach 10 h ein quantitativer Umsatz festgestellt werden. Über

Analyse *via* HPLC wurde ein *ee*-Wert von 90% festgestellt (Eintrag 2), wodurch sich zwei entscheidende Aussagen treffen lassen. Zum einen konnte eindeutig gezeigt werden, dass das Kupfer einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf und den Enantiomerenüberschuss hat, zum anderen wurde festgestellt, dass es nötig ist einen Kupferhaltigen Liganden einzusetzen, da eine *in situ* Generierung aus Ligand und Kupfersalz nicht möglich war. Ausgehend von den bisher erhaltenen Ergebnissen wurden nun die optimierten Bedingungen bestimmt. Zunächst wurde untersucht, ob sich die vermutlich heterobimetallische, katalytisch aktive Spezies bei Zusammengabe von **16** und der Zirkoniumspezies spontan bildet, oder ob dies erst nach einer bestimmten Zeit erfolgt. Wurden bei dem vorangehenden Versuch noch Substrat **13**, **16** und $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ zeitgleich in C_6D_6 gelöst, so wurden bei dem nächsten Test zunächst nur **16** und $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ bei 80 °C in C_6D_6 erhitzt. Nach 5 h wurde das Substrat **13** hinzugegeben und der Reaktionsansatz für weitere 10 h gerührt, während der Reaktionsverlauf *via* ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt wurde. Da der *ee*-Wert für diese Reaktionsführung 96% betrug, konnte gezeigt werden, dass sich die effizienteste katalytische Spezies nicht direkt bei Zusammengabe von **16** und der Zr-Spezies bildet, sondern erst eine bestimmte Zeit benötigt wird (Eintrag 3). Aus diesem Grund wurden bei allen im Folgenden besprochenen Reaktionen zunächst $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ und **16** für 5 h bei 80 °C gerührt. In den nächsten Versuchen wurde der Einfluss der Temperatur untersucht, wozu zunächst eine erniedrigte Temperatur von 60 °C gewählt wurde. Da nach 24 h kein Umsatz zu erkennen war, musste festgestellt werden, dass die für die Reaktion notwendige Aktivierungsenergie bei der erniedrigten Temperatur nicht aufgebracht werden konnte (Eintrag 4). Da die Siedetemperatur von C_6D_6 80 °C beträgt, wurde C_7D_8 genutzt um die Reaktion bei höheren Temperaturen auf Reaktionsgeschwindigkeit und *ee*-Werte zu untersuchen. In einem ersten Versuch konnte zunächst gezeigt werden, dass die Reaktion in C_7D_8 bei 80 °C vergleichbar mit der Reaktion in C_6D_6 verläuft und ein Enantiomerenüberschuss von 95% wurde erhalten (Eintrag 5). Wurde die Reaktion bei 110 °C durchgeführt, verlief die Reaktion zwar schneller, allerdings konnte lediglich ein *ee*-Wert von 80% festgestellt werden (Eintrag 6). Als nächstes wurde die ideale Katalysatorbeladung untersucht, wobei sich zeigte, dass nach 34 h bei 80 °C in C_6D_6 unter Einsatz von jeweils nur 5 mol-% **16** und $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ ein Enantiomerenüberschuss von 97% erhalten werden konnte (Eintrag 7). Wurde die Katalysatorbeladung auf 2 mol-% gesenkt, konnte auch nach 72 h bei 80 °C lediglich ein Umsatz von rund 37% und 95% *ee* festgestellt werden (Eintrag 8). Weiterhin wurde untersucht, inwiefern zusätzliche Äquivalente an Zirkonium einen Einfluss auf die Reaktion haben, wofür in einem nächsten Versuch 10 mol-% $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ und 5 mol-%

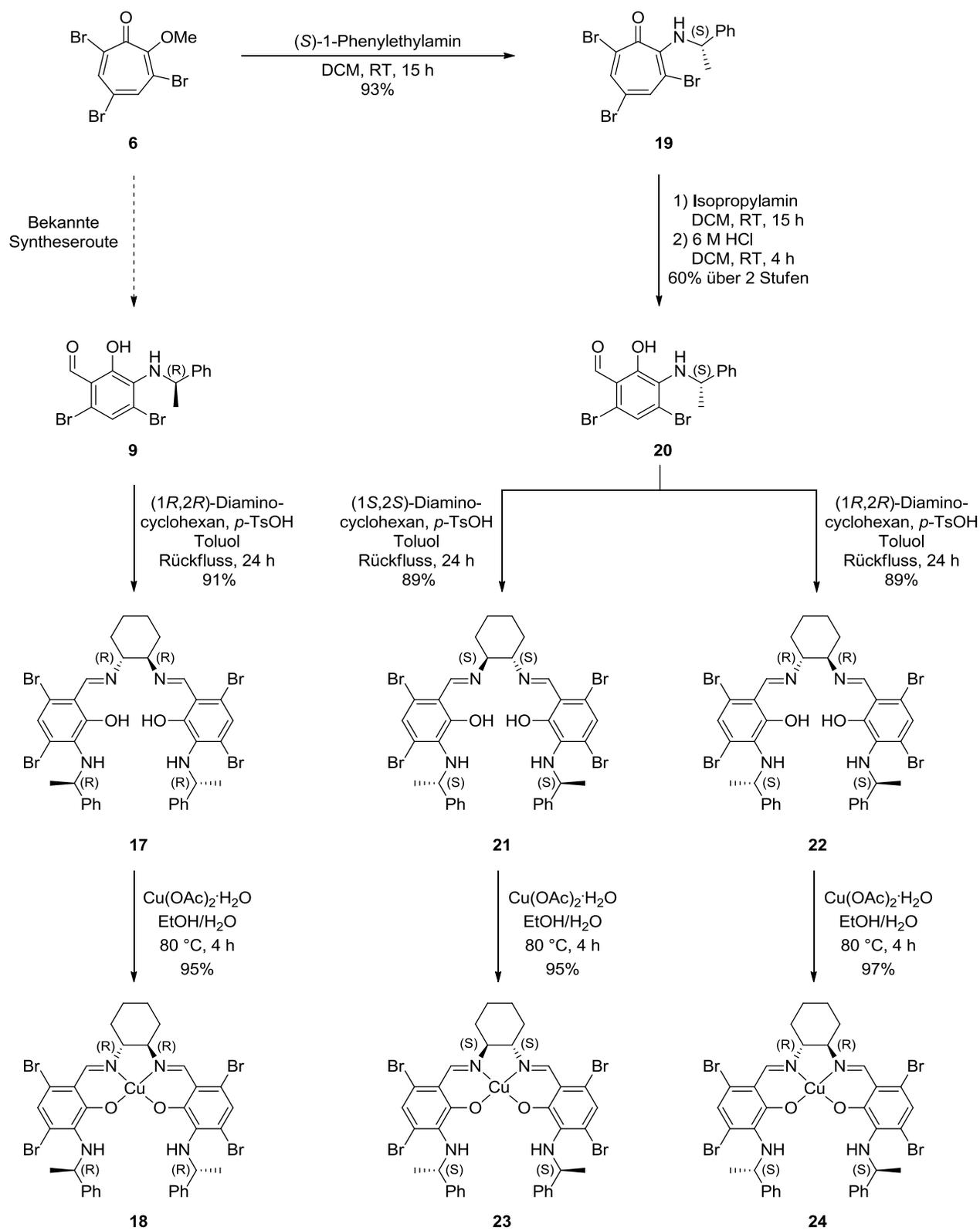
16 eingesetzt wurden. Bei dieser Art der Reaktionsführung sank der *ee*-Wert gegenüber dem Einsatzverhältnis von 1:1 Zirkoniumverbindung zu Ligandensystem auf 85%. Somit kann angenommen werden, dass ein Komplex aus 1 Äq. $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ und 1 Äq. **16** gebildet wird und die Reaktion stereoselektiv vermittelt, während der nicht in diesem Komplex vorliegende Anteil an $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ die Reaktion racemisch katalysiert (Eintrag 9). Weiterhin zeigten die Ergebnisse, dass die besten Enantiodiskriminierungen erreicht werden konnten, wenn jeweils 5 mol-% **16** und $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ vor der Reaktion für 5 h bei 80 °C in C_6D_6 erhitzt wurden und das Substrat erst anschließend hinzugegeben wurde. Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen wurde eine Messreihe durchgeführt, in der jeweils 5 mol-% **16** und $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ für unterschiedliche Zeiten und bei unterschiedlichen Temperaturen in C_6D_6 gerührt wurden, bevor Substrat **13** hinzugegeben wurde. Die erhaltenen Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Graph 2 gezeigt.



Graph 2: Vergleich der Zeit bis zur Bildung der effizientesten Katalysatorspezies bei verschiedenen Temperaturen und die erhaltenen *ee*-Werte in der Reaktion von **13** zu **14**.

Ein Zusammenhang zwischen Zeit bzw. Temperatur vor der Zugabe des Substrates und den erhaltenen Enantiomerenüberschüssen ist klar erkennbar. So konnte nach 1 h bei 80 °C bereits das effizienteste Katalysatorsystem generiert werden, während dieser Vorgang bei 25 °C erst nach 3.5 h abgeschlossen war. Durch das Erhitzen von $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ und **16** vor der Substratzugabe konnte der Enantiomerenüberschuss somit von 90% auf 97% gesteigert werden.

I. Allgemeiner Teil

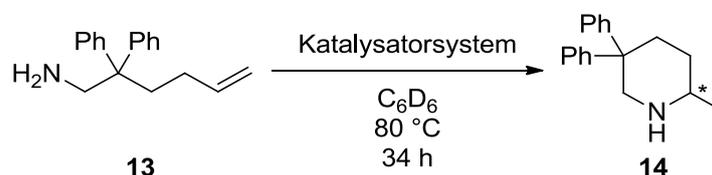


Schema 21: Synthese der Verbindungen **18**, **23** und **24** aus **6**.

Da der Ligand über vier chirale Zentren verfügt (zwei am Diaminocyclohexanrest, jeweils eins an den beiden 1-Phenylethylaminresten) war es notwendig zu wissen, welchen Einfluss

diese Gruppen und die jeweilige Konfiguration auf die Enantiodiskriminierung haben. Aus diesem Grund wurden analog der bekannten Syntheseroute drei weitere Isomere von **16** hergestellt, um diese anschließend in der Modellreaktion zu untersuchen (Schema 21). Das bereits aus der ursprünglichen Synthese erhaltene **9** wurde mit (1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan zum Salen-Liganden **17** umgesetzt, aus welchem **18** nach Umsetzung mit Cu(OAc)₂·H₂O erhalten werden konnte. Für die beiden anderen Liganden wurde **6** mit (*S*)-1-Phenylethylamin in 93% Ausbeute zu **19** umgesetzt, aus welchem nach Ringverengungsreaktion und Behandlung mit 6 M HCl **20** in 60% Ausbeute über 2 Stufen erhalten werden konnte. Dieses wurde nun entweder mit (1*S*,2*S*)-1,2-Diaminocyclohexan zu **21** oder mit (1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan zu **22** umgesetzt, wobei Ausbeuten von jeweils 89% erzielt wurden. Beide Salen-Liganden konnten anschließend mit Cu(OAc)₂·H₂O quantitativ in die jeweiligen Verbindungen **23** und **24** überführt werden. **18**, **23** und **24** unterscheiden sich in der absoluten Konfiguration sowohl voneinander wie auch vom bereits getesteten **16** und wurden nun unter den optimierten Bedingungen in der Modellreaktion eingesetzt (Tabelle 6).

Tabelle 6: Einsatz von **18**, **23** und **24** in der Modellreaktion.



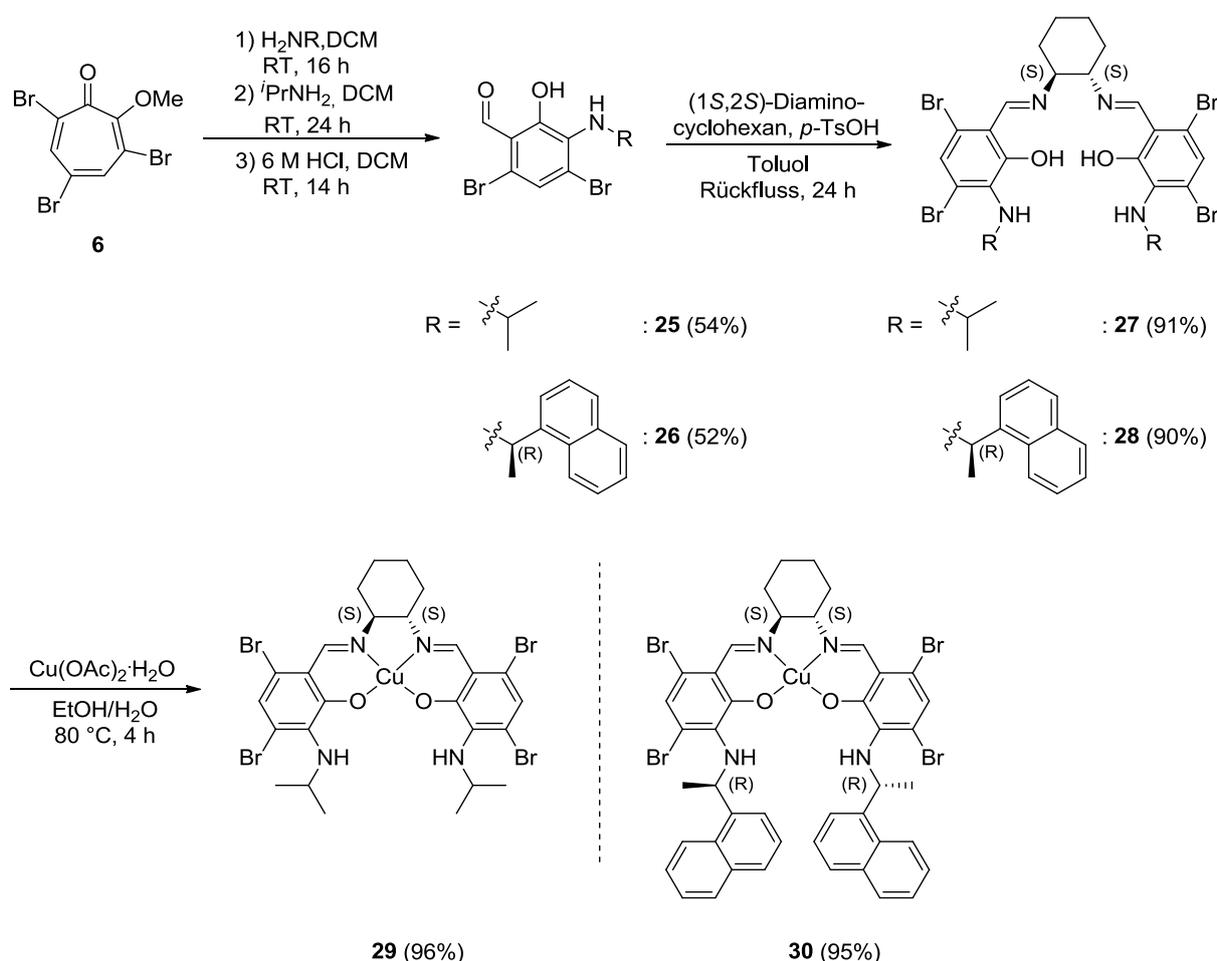
Eintrag	Katalysatorsystem	Umsatz ^a [%]	<i>ee</i> ^b [%]
1	23 (5 mol-%) Zr(NMe ₂) ₄ (5 mol-%)	96	96
2	24 (5 mol-%) Zr(NMe ₂) ₄ (5 mol-%)	95	- 94
3	18 (5 mol-%) Zr(NMe ₂) ₄ (5 mol-%)	97	- 96

Reaktionsbedingungen: 0.43 mmol **13**, 0.7 ml C₆D₆ (c = 0.61 M); die Reaktionen wurden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr durchgeführt; a) der Umsatz wurde über ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt; b) die Bestimmung des *ee*-Wertes erfolgte auf Stufe des Naphthoyl-geschützten Amins **15**.

Unter Betrachtung der Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass eine Änderung der Stereoinformation am 1-Phenylethylaminrest nur einen geringen Einfluss auf den ermittelten

Enantiomerenüberschüsse hat. Im Vergleich zu **16** konnte somit unter Einsatz von **23** das gleiche Enantiomer von **14** als Hauptprodukt in etwas geringerem Enantiomerenüberschuss erhalten werden (Eintrag 1). Wurde die Stereoinformation am 1,2-Diaminocyclohexan geändert, so ging unabhängig von der Stereoinformation am 1-Phenylethylaminrest das andere Enantiomer von **14** als Hauptprodukt aus der Reaktion hervor (Eintrag 2 und 3).

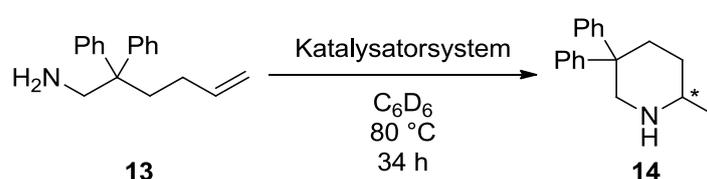
Neben der Stereoinformation an den chiralen Zentren des Liganden wurde auch der sterische Einfluss der Substituenten untersucht. Hierzu wurde die Struktur des Liganden an diesen Positionen variiert und die generierten Kupfer-haltigen Liganden in der Modellreaktion eingesetzt. Angefangen wurde hierbei mit der Variation der 1-Phenylethylamingruppe, wobei zum einen eine sterisch anspruchsvollere Gruppe und zum anderen ein Amin ohne chirales Zentrum eingesetzt wurden (Schema 22).



Schema 22: Synthese der Verbindungen **29** und **30**.

Ausgehend von **6** wurde das Amin in bekannter Weise eingeführt, wobei der Einsatz von Isopropylamin das Produkt **25** lieferte und durch die Umsetzung mit (*R*)-1-(1-Naphthyl)ethylamin **26** erhalten wurde. Die Kondensation mit (1*S*,2*S*)-Diaminocyclohexan lieferte die Liganden **27** und **28**, aus welchen nach Behandlung mit Cu(OAc)₂H₂O die entsprechenden Verbindungen **29** und **30** generiert wurden. Diese wurden nun in der Modellreaktion eingesetzt, um zu überprüfen, welchen Einfluss eine Variation der diskutierten Substituenten auf den Enantiomerenüberschuss hat (Tabelle 7).

Tabelle 7: Einsatz von **29** und **30** in der Modellreaktion.



Eintrag	Katalysatorsystem	Umsatz ^a [%]	<i>ee</i> ^b [%]
1	29 (5 mol-%) Zr(NMe ₂) ₄ (5 mol-%)	92	88
2	30 (5 mol-%) Zr(NMe ₂) ₄ (5 mol-%)	92	93

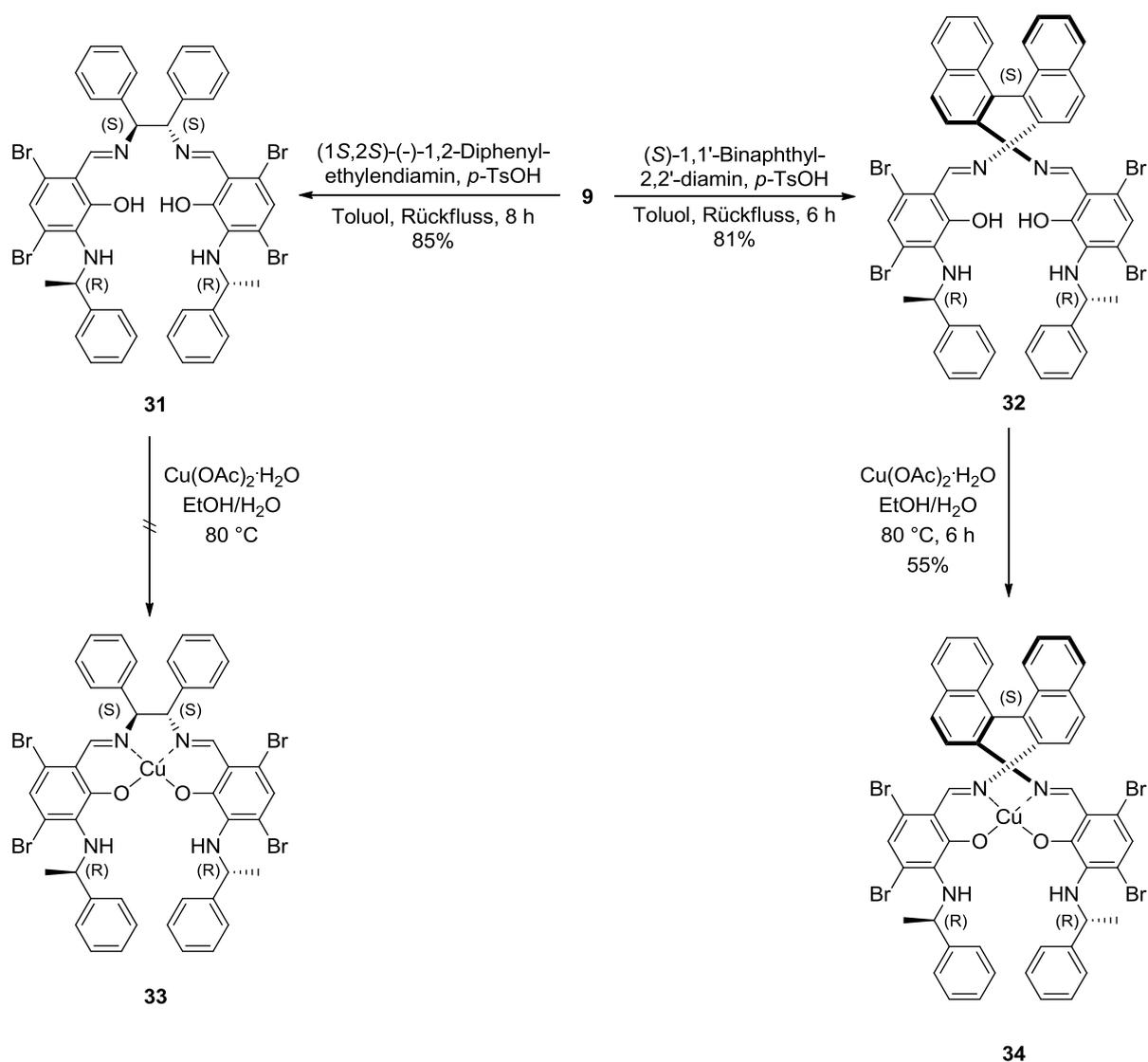
Reaktionsbedingungen: 0.43 mmol **13**, 0.7 ml C₆D₆ (c = 0.61 M); die Reaktionen wurden in einem luftdicht verschlossenen NMR-Rohr durchgeführt; a) der Umsatz wurde über ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt; b) die Bestimmung des *ee*-Wertes erfolgte auf Stufe des Naphthoyl-geschützten Amins **15**.

In einem ersten Versuch zeigte sich, dass eine Substitution der 1-Phenylethylamingruppe durch Isopropylamin einen deutlichen Einfluss auf die Enantiodiskriminierung hat. Durch den Einsatz von **29** konnten somit nur *ee*-Werte von 88% erhalten werden (Eintrag 1). Unklar ist hierbei, ob dieses Resultat lediglich auf sterische Effekte, oder aber auch auf das nicht vorhandene Stereozentrum zurückzuführen ist. In einem weiteren Versuch wurde **30** eingesetzt, welcher an der diskutierten Stelle eine sterisch anspruchsvollere, *R*-konfigurierte 1-(1-Naphthyl)ethylamingruppe aufweist. Unter diesen Bedingungen wurde ein *ee*-Wert von 93% erhalten, was ebenfalls keine Verbesserung gegenüber **16** darstellt (Eintrag 2). Sollte das Zirkonium wie vermutet an das sekundäre Amin und den Phenolatsauerstoff koordinieren, kann angenommen werden, dass eine erhöhte sterische Hinderung an dem Substituenten diesen Vorgang erschwert.

I. Allgemeiner Teil

Da vorhergehende Resultate zeigten, dass die 1,2-Diaminocyclohexangruppe von entscheidender Wichtigkeit für den Verlauf der Reaktion ist, wurde nun diese Struktureinheit modifiziert.

Durch eine Variation des Diamins in der Kondensationsreaktion ließen sich ausgehend von **9** schnell und einfach die Strukturen **31** und **32** synthetisieren, wobei der entsprechende Kupferhaltige Ligand **33** nicht erhalten werden konnte, und **34** im Gegensatz zu den zuvor generierten Systemen deutlich schlechtere Ausbeuten lieferte (Schema 23).

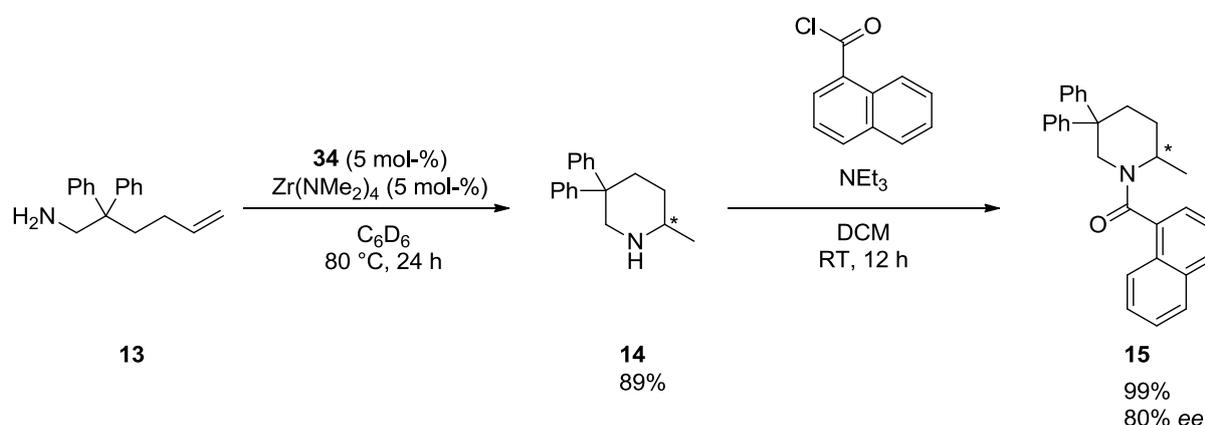


Schema 23: Synthese der Liganden **31** und **32**, sowie von **34**.

Dieses Ergebnis lässt sich im Fall von **31** darauf zurückführen, dass sich die 1,2-Diphenylethylenediamingruppe bezüglich der freien Rotation um die C1-C2-Bindungsachse

von der 1,2-Diaminocyclohexangruppe unterscheidet. Für 1,2-Diaminocyclohexan ist die freie Rotation um diese Bindungsachse aufgrund der cyclischen Struktur nicht möglich, und die beiden Aminogruppen stehen in einer festen, für eine Komplexierung des Kupfers günstigen Position zueinander. Im Gegensatz dazu ist für 1,2-Diphenylethylendiamin die Bildung von Konformationsisomeren möglich, und es kann angenommen werden, dass die beiden Stickstoffatome in der für das Molekül energetisch günstigsten Konformation für eine Komplexierung des Kupfers nicht optimal zueinander orientiert sind. Im Fall des 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamins ist eine freie Rotation um die C1-C1'-Bindung möglich, wobei auch hier wahrscheinlich ist, dass die räumliche Stellung der beiden Aminogruppen im energetisch favorisierten Rotamer eine Komplexierung des Kupfers eher erschwert.

34 wurde nun in der Modellreaktion eingesetzt (Schema 24).



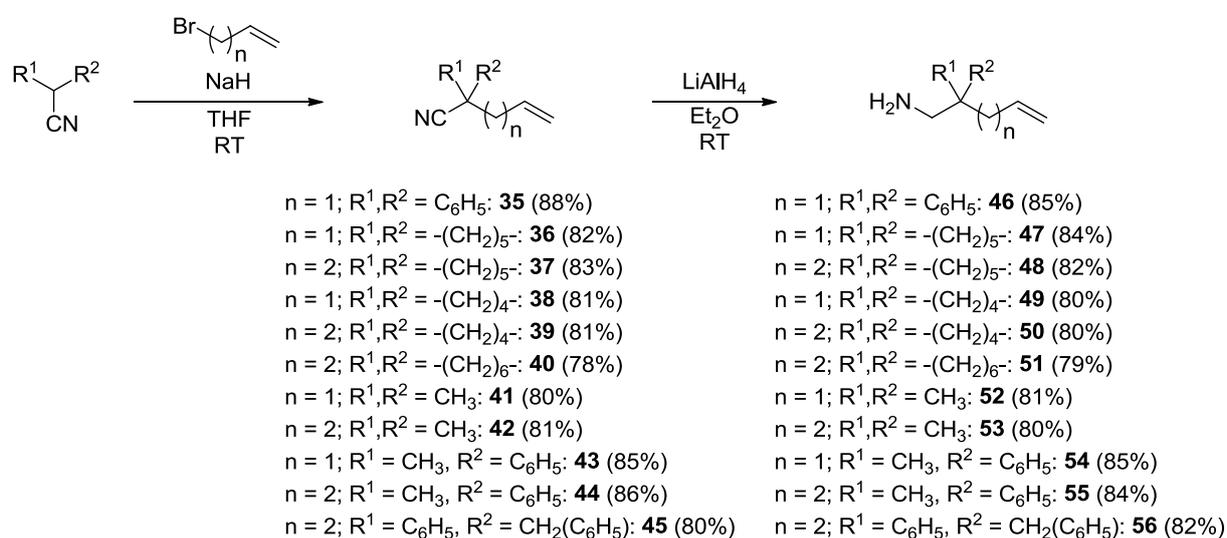
Schema 24: Einsatz von **34** in der Modellreaktion.

Diese Art der Variation der Katalysatorstruktur ergab keine Verbesserung und deutlich schlechtere Enantiomerenüberschüsse wurden erreicht.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Wahl der Substituenten einen erheblichen Einfluss auf die Enantiodiskriminierung hat. Von weiteren Variationen des Liganden wurde zunächst abgesehen und im Folgenden wurden weitere Substrate unter den optimierten Bedingungen umgesetzt.

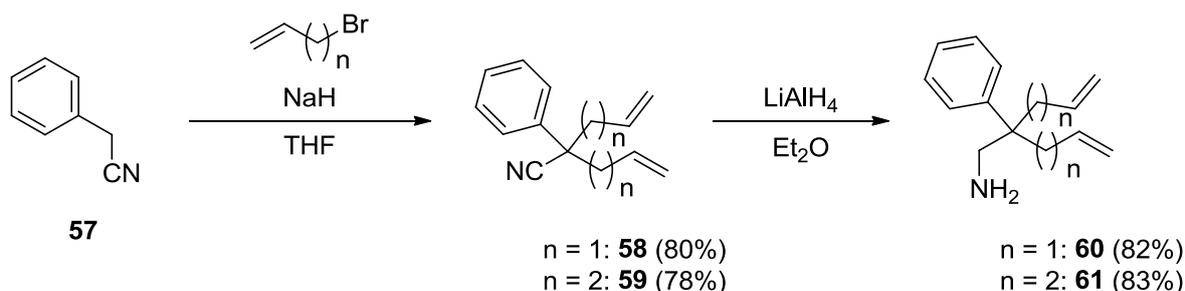
2.4. Substratsynthese und asymmetrische intramolekulare Hydroaminierungen zur Generierung von Pyrrolidin- und Piperidinsystemen

Die intramolekulare Hydroaminierung bietet für gewöhnlich einen sehr guten Zugang zu Pyrrolidin- und Piperidin-Gerüsten. Um nun das neue, heterobimetallische System mit literaturbekannten Katalysatoren zu vergleichen, wurde zunächst eine dafür erforderliche Substratbibliothek erstellt. Die Synthese der in diesem Abschnitt diskutierten Substrate ist im Folgenden dargestellt (Schema 25).



Schema 25: Syntheseroute zur Herstellung der Substrate.

Die gewählte Syntheseroute erlaubt einen schnellen und effizienten Zugang zu den gewünschten Verbindungen. Im ersten Schritt wurden hierzu kommerziell erhältliche α -disubstituierte Acetonitrilderivate mit NaH in α -Position deprotoniert und mit Allylbromid oder Homoallylbromid umgesetzt. Durch Reduktion der Cyanofunktionalität mit Lithiumaluminiumhydrid in die Aminogruppe konnten diverse in C2-Position disubstituierte 1-Aminopent-4-en- bzw. 1-Aminohex-5-en-Derivate erhalten werden. Da 2-Phenylpent-4-enitril und 2-Phenylhex-5-enitril nicht kommerziell erworben werden konnten, wurden Substrate mit zwei Allyl- bzw. Homoallylsubstituenten über die in Schema 26 dargestellte Syntheseroute hergestellt.

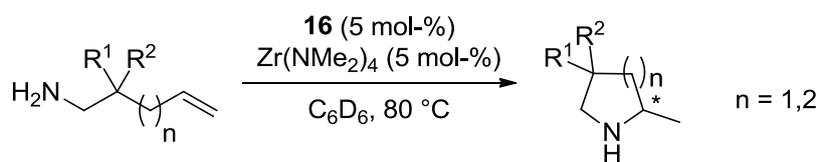


Schema 26: Synthese weiterer Substrate für die Hydroaminierungsreaktionen.

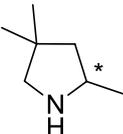
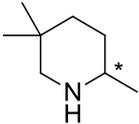
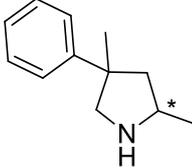
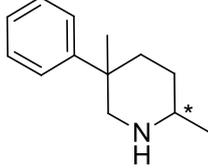
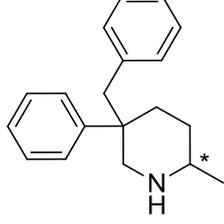
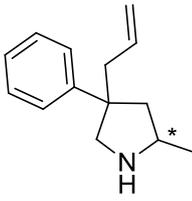
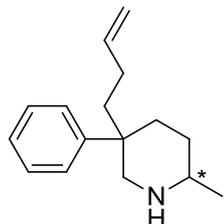
Analog der bereits beschriebenen Syntheseroute wurde Phenylacetonitril (**57**) in α -Position mit NaH deprotoniert und mit einem Überschuss an Allylbromid oder Homoallylbromid umgesetzt. Die so erhaltenen diallylierten bzw. dihomomallylierten Verbindungen **58** und **59** wurden nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in die jeweiligen Amine **60** und **61** überführt.

Die hergestellten Substrate wurden unter den optimierten Bedingungen umgesetzt. Je nach Länge der Kohlenstoffkette zwischen Aminogruppe und Olefinfunktionalität wurden durch die Cyclisierung zum *Markownikow*-Produkt Verbindungen der Pyrrolidin- oder Piperidin-Klasse erhalten. Bei den Reaktionen bildeten sich bei gleichen Substituenten an C2-Position des Substrats zwei Stereoisomere und bei unterschiedlichen Substituenten bis zu vier verschieden konfigurierte Produkte. Die Resultate der Versuchsreihe sind in Tabelle 8 aufgeführt.

2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**46**) unterscheidet sich von dem als Modellsubstrat eingesetzten 2,2-Diphenylhex-5-en-1-amin (**13**) in der Kettenlänge um eine CH₂-Gruppe, wodurch sich bei einer intramolekularen Hydroaminierung ein Pyrrolidin-Heterozyklus als *Markownikow*-Produkt ausbildet. Im Vergleich zu dem Modellsubstrat waren die benötigten Reaktionszeiten länger und der Enantiomerenüberschuss mit 70% geringer (Eintrag 1). Verglichen mit literaturbekannten Daten stellt sich dieses Ergebnis als interessant und unüblich dar. Im Gegensatz zu dem heterobimetallischen Katalysator wurden unter Einsatz von literaturbekannten Katalysatorsystemen in asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierungen für die Umsetzung von 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**46**) bessere Enantiomerenüberschüsse erzielt als für 2,2-Diphenylhex-5-en-1-amin (**13**), und auch allgemein ist festzustellen, dass bei der Cyclisierung zu den Pyrrolidin-Derivaten bei gleichem Substitutionsmuster in der Regel bessere *ee*-Werte erreicht wurden als für die analogen Piperidin-Derivate.^{[8],[19k],[19l],[82],[93]}

Tabelle 8: Aminopent-4-en- und Aminohex-5-en-Derivate in der asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierung.

Eintrag	Edukt	Produkt	Zeit [h]	Ausbeute ^a [%]	ee ^b [%]
1	46	 62	34	94	70
2 ^c	47	 63	72	84	73
3	48	 64	48	93	75
4 ^d	49	 65	96	-	-
5 ^d	50	 66	96	-	-
6 ^d	51	 67	96	-	-

Eintrag	Edukt	Produkt	Zeit [h]	Ausbeute ^a [%]	<i>ee</i> ^b [%]
7 ^d	52	 68	96	-	-
8 ^d	53	 69	96	-	-
9	54	 70	96	76	0 (<i>dr</i> 1:3)
10	55	 71	90	74	0 (<i>dr</i> 1:2)
11	56	 72	90	78	0 (<i>dr</i> 1:2)
12 ^c	60	 73	96	82	0 (<i>dr</i> 2:1)
13 ^c	61	 74	96	80	0 (<i>dr</i> 1:1)

Reaktionsbedingungen: 0.43 mmol Edukt, 5 mol-% **16**, 5 mol-% Zr(NMe₂)₄, 0.7 ml C₆D₆ (c = 0.61 M); die Reaktionen wurden in einem luftdicht verschlossenen NMR-Rohr durchgeführt; a) die Ausbeute wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an SiO₂ bestimmt; b) die Bestimmung des *ee*-Wertes erfolgte auf Stufe des Naphthoyl-geschützten Amins; c) die Reaktion wurde bei 100 °C durchgeführt, d) die Reaktion wurde bei 120 °C durchgeführt.

In einer weiteren Reaktion mit (1-Allylcyclohexyl)methanamin (**47**) konnte erst nach 72 h bei 100 °C vollständiger Umsatz festgestellt werden, wobei der *ee*-Wert bei 73% lag (Eintrag 2). Durch den Einsatz von (1-(But-3-en-1-yl)cyclohexyl)methanamin (**48**) konnte erneut gezeigt werden, dass das eingesetzte Katalysatorsystem sich auch für die Bildung von Piperidin-Derivaten eignet. Im Vergleich zu der in Eintrag 2 beschriebenen Reaktion verlief diese bereits bei 80 °C und die Enantiomerenüberschüsse lagen bei 75% (Eintrag 3). Zwar ist der ermittelte *ee*-Wert höher als bei dem korrespondierenden Pyrrolidin-Derivat, allerdings kann das auf die Differenz zwischen den für eine Reaktion notwendigen Temperaturen zurückzuführen sein. Obwohl gezeigt wurde, dass für die Reaktion auch Substrate mit aliphatischen Substituenten eingesetzt werden konnten, wurde für die Umsetzung von (1-Allylcyclopentyl)methanamin (**49**), (1-(But-3-en-1-yl)cyclopentyl)methanamin (**50**), (1-(But-3-en-1-yl)cycloheptyl)methanamin (**51**), 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin (**52**) und 2,2-Dimethylhex-5-en-1-amin (**53**) auch bei erhöhten Temperaturen kein Umsatz festgestellt (Eintrag 4-8). Bei den bisher eingesetzten Substraten waren die Substituenten in C2-Position entweder identisch oder aliphatische Ringsysteme, wodurch die Produkte lediglich das sich während der Reaktion ausbildende Stereozentrum aufweisen. Im Folgenden wurden Substrate untersucht, die in C2-Position über unterschiedliche Substituenten verfügen, so dass in den Produkten zwei Stereozentren vorliegen. Als erstes wurde 2-Methyl-2-phenylpent-4-en-1-amin (**54**), das eine Phenyl- und eine Methylgruppe in C2-Position aufweist, umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 96 h bei 80 °C wurde ein *ee*-Wert von 0% ermittelt, wobei der Diastereomerenüberschuss bei 1:3 lag (Eintrag 9). Für den Aufbau des Piperidin-Derivates konnte bei ähnlichen Reaktionszeiten ebenfalls kein Enantiomerenüberschuss festgestellt werden, während sich ein Diastereomerenverhältnis von 1:2 einstellte (Eintrag 10). Vergleichbare Ergebnisse konnten für die Cyclisierung von 2-Benzyl-2-phenylhex-5-en-1-amin (**56**) zu 5-Benzyl-2-methyl-5-phenylpiperidin (**72**) erzielt werden (Eintrag 11). Ein weiteres interessantes Substrat stellte 2-Allyl-2-phenylpent-4-en-1-amin (**60**) dar, welches in C2-Position zwei Allylsubstituenten trägt und somit kein Stereozentrum besitzt. Während der Ausbildung des *Markownikow*-Produkts wird ein Stereozentrum am tertiären C5-Kohlenstoff generiert und gleichzeitig verfügt das quartäre C2-Kohlenstoff nach der Cyclisierung über vier unterschiedliche Reste, wodurch während der Reaktion in einem Schritt zwei Stereozentren aufgebaut werden können. Die Reaktion verlief bei 100 °C und Reaktionszeiten von 96 h, wobei für **73** kein Enantiomerenüberschuss und ein Diastereomerenverhältnis von 2:1 ermittelt werden konnte (Eintrag 12). Für die Reaktion von 2-(But-3-en-1-yl)-2-

phenylhex-5-en-1-amin (**61**) zum entsprechenden Piperidin-Derivat **74** wurde weder ein Enantiomeren- noch ein Diastereomerenüberschuss detektiert (Eintrag 13).

Wie bereits erwähnt wurden die Untersuchungen bezüglich der Stereoisomerenüberschüsse für die vorgestellten Reaktionen an den 1-Naphthoyl-geschützten Verbindungen vorgenommen, welche analog Schema 20 aus den jeweiligen Hydroaminierungsprodukten nach Umsetzung mit 1-Naphthoylchlorid erhalten wurden und in Abbildung 3 dargestellt sind.

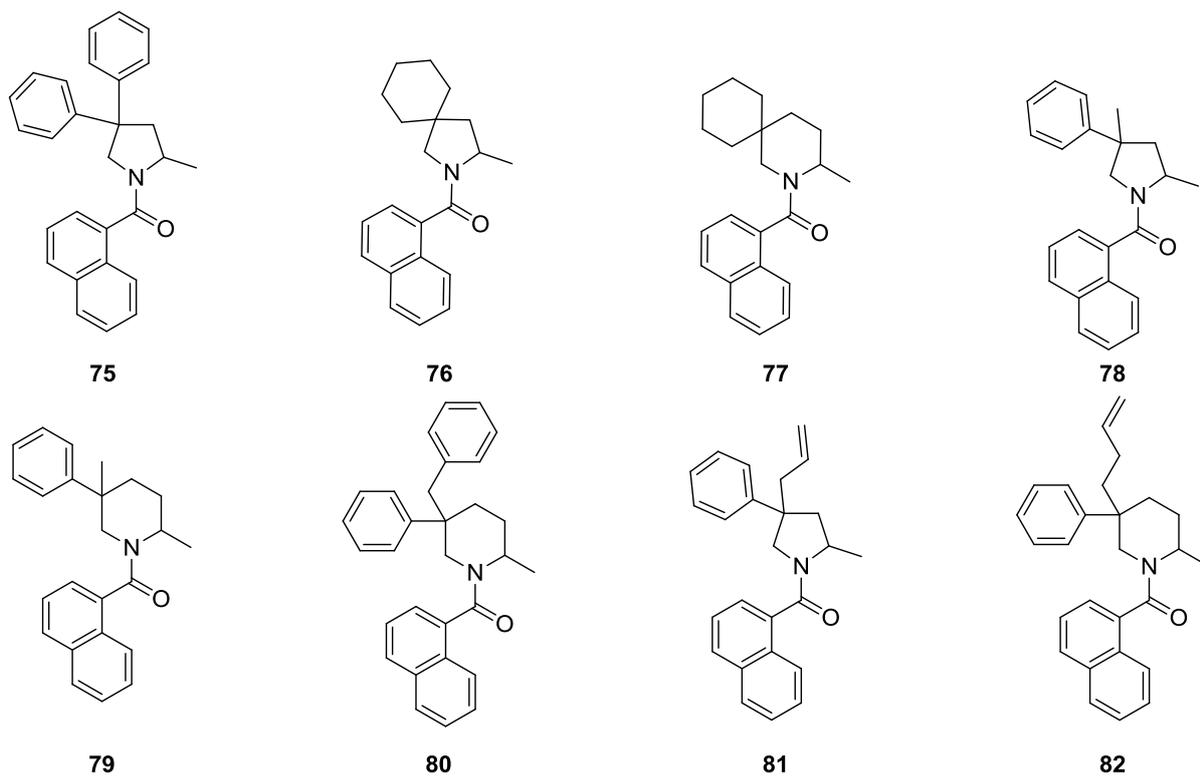
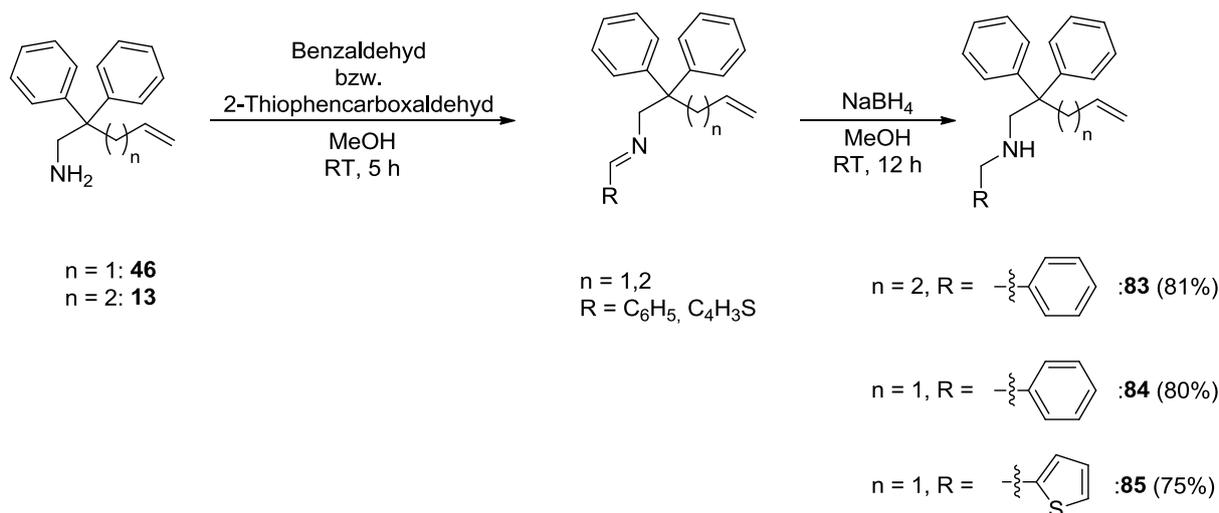


Abbildung 3: Verbindungen zur Bestimmung des *ee*-Wertes und des Diastereomerenverhältnisses.

Die bisher untersuchten Substrate unterschieden sich in Kohlenstoffkettenlänge und Substitutionsmuster, wobei jedoch in allen Fällen primäre Amine umgesetzt wurden. Nachfolgend wurde untersucht, ob das Katalysatorsystem auch zur Umsetzung von sekundären Aminen eingesetzt werden kann. Da ein Substitutionsmuster mit zwei Phenylresten in C2-Position des Substrats in der Reaktion von primären Aminen gute Ergebnisse lieferte, wurden auch für die geplanten Reaktionen dementsprechende Verbindungen hergestellt. Weiterhin wurde der Einfluss des zusätzlichen Substituenten am Stickstoff, sowie der Kettenlänge untersucht. Die Synthese der Substrate ist in Schema 27 dargestellt.

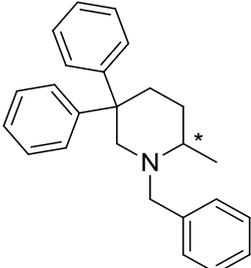
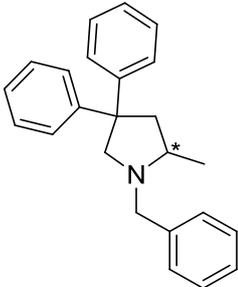
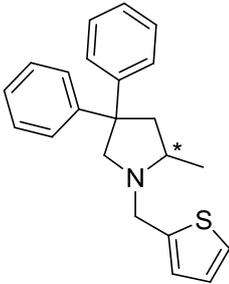


Schema 27: Synthese der sekundären Amine **83**, **84** und **85** mittels reduktiver Aminierung über ein Imin als Zwischenprodukt.

Die Synthesen erfolgten aus den primären Aminen **46** und **13** mittels reduktiver Aminierung. *N*-Benzyl-2,2-diphenylhex-5-en-1-amin (**83**) wurde nach einer Vorschrift von *Hollis et al.* durch Umsetzung mit Benzaldehyd und anschließender Reduktion mit Natriumborhydrid erhalten.^[94] Gemäß *Li et al.* wurde *N*-Benzyl-2,2-diphenylpent-4-en-1-amin (**84**) hergestellt,^[95] während die Umsetzung von **46** mit 2-Thiophenecarboxaldehyd und die nachfolgende Reduktion die Synthese von 2,2-Diphenyl-*N*-(thiophen-2-ylmethyl)pent-4-en-1-amin (**85**) ermöglichte. Die Hydroaminierungen dieser sekundären Amine wurden nun unter den optimierten Reaktionsbedingungen untersucht und die Ergebnisse in Tabelle 9 dargestellt. Da es sich bei den Hydroaminierungsprodukten um tertiäre Amine handelte, wurde vor der Bestimmung des *ee*-Wertes keine Umsetzung mit 1-Naphthoylchlorid vorgenommen.

Die Synthese von 1-Benzyl-2-methyl-5,5-diphenylpiperidin (**86**) erfolgte nach einer Reaktionszeit von 48 h in einer Ausbeute von 76% (Eintrag 1) und 1-Benzyl-2-methyl-4,4-diphenylpyrrolidin (**87**) konnte nach 72 h in einer Ausbeute von 74% erhalten werden (Eintrag 2). Die Vermessung beider Verbindungen *via* HPLC lieferte unabhängig von den eingesetzten Säulen nur unklare Ergebnisse aufgrund einer schlechten Trennung beider Enantiomere, weshalb eine Aussage über den Enantiomerenüberschuss nicht möglich ist. Das sekundäre Amin **85** zeigte keine Reaktion zum gewünschten 2-Methyl-4,4-diphenyl-1-(thiophen-2-ylmethyl)pyrrolidin (**88**) (Eintrag 3).

Tabelle 9: Umsetzung von sekundären Aminen in der asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierung unter den optimierten Reaktionsbedingungen.

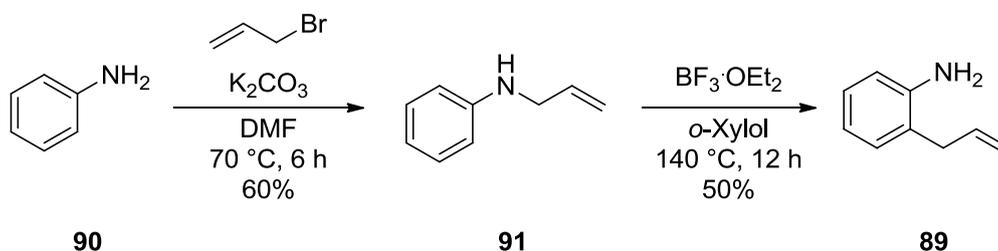
Eintrag	Edukt	Produkt	Zeit [h]	Ausbeute ^a [%]	ee [%]
1	83	 86	48	76	n.b.
2 ^c	84	 87	72	74	n.b.
3	85	 88	96	-	-

Reaktionsbedingungen: 0.43 mmol Edukt, 0.7 ml C₆D₆ (c = 0.61 M), 5 mol-% **16**, 5 mol-% Zr(NMe₂)₄, 120 °C; die Reaktionen wurden in einem luftdicht verschlossenen NMR-Rohr durchgeführt; a) die Ausbeute wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an SiO₂ bestimmt.

Es konnte gezeigt werden, dass für den Aufbau von Pyrrolidin- und Piperidin-Derivaten sowohl primäre als auch sekundäre Amine eingesetzt werden können.

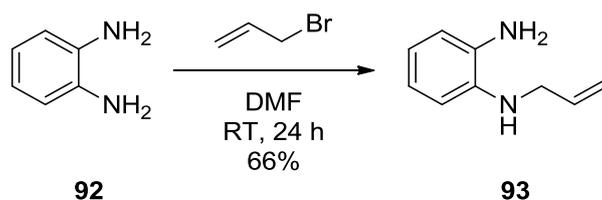
2.5. Substratsynthese und asymmetrische intramolekulare Hydroaminierungen zur Generierung weiterer Heterozyklen

Die bisher bei den Hydroaminierungsreaktionen generierten Produkte waren alle Heterozyklen der Pyrrolidin- oder Piperidin-Klasse. Im Folgenden wurde getestet, ob das Katalysatorsystem auch für die Umsetzung weiterer Substratklassen eingesetzt werden kann, aus welchen sich durch Hydroaminierung synthetisch interessante Heterozyklen darstellen lassen. Die gewählten Zielstrukturen waren Hydroderivate der Indol-,^[96] Isoindol-,^[97] Chinoxalin-,^[98] Isochinolin-^[99] und 1,4-Benzoxazin-Klasse,^[100] da diese Heterozyklen wichtige Struktur motive in einer Vielzahl an Naturstoffen ausmachen. Für die Synthese der Hydroindol-Derivate war 2-Allylanilin (**89**) als Ausgangsstoff vorgesehen, welches in einem von *Ramachary et al.* entwickelten Verfahren in einem 2-Stufenprozess erhalten werden konnte.^[101] Nach Monoallylierung von Anilin (**90**) zu *N*-Allylanilin (**91**) wurde über eine aromatische *Aza-Claisen*-Umlagerung 2-Allylanilin (**89**) erhalten (Schema 28).



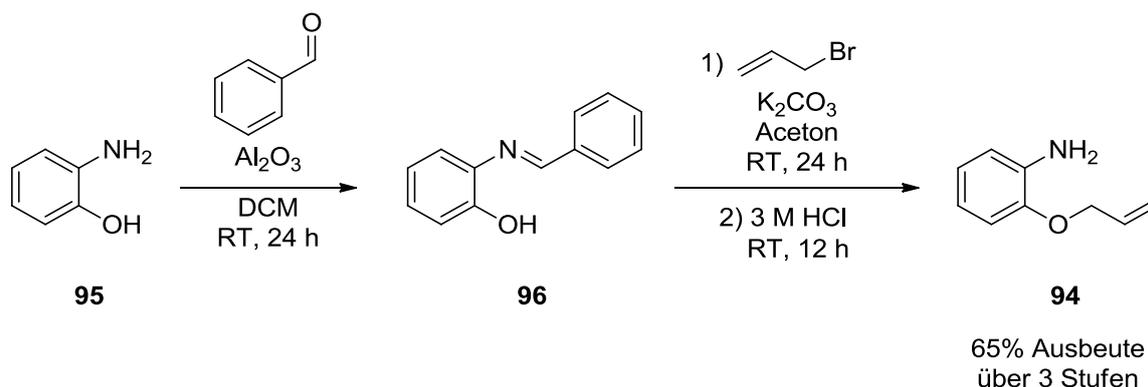
Schema 28: Synthese von 2-Allylanilin (**89**).

Die Synthese des Chinoxalin-Vorläufers war durch eine von *Anderson et al.* publizierte Synthese möglich.^[102] Durch die Monoallylierung von 1,2-Diaminobenzol (**92**) mit einem Überschuss an Allylbromid konnte *N*-Allyl-1,2-diaminobenzol (**93**) in guter Ausbeute erhalten werden (Schema 29).



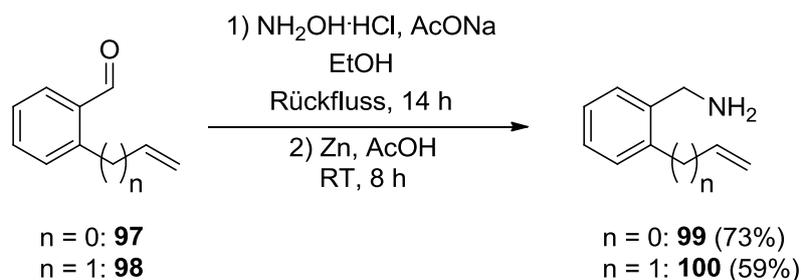
Schema 29: Synthese von *N*-Allylbenzol-1,2-diamin (**93**).

Zur Herstellung von 3,4-Dihydro-1,4-benzoxazin-Derivaten über Hydroaminierung war es notwendig 2-Allyloxyanilin (**94**) zu synthetisieren. Nach einer Vorschrift von *Fu et al.* wurde zunächst 2-Aminophenol (**95**) mit Benzaldehyd zu *N*-Benzyliden-2-hydroxyanilin (**96**) umgesetzt, welches anschließend durch Behandlung mit Allylbromid allyliert und durch Zugabe von 3 M HCl zum gewünschten 2-Allyloxyanilin (**94**) entschützt werden konnte (Schema 30).^[103]



Schema 30: Synthese von 2-Allyloxyanilin (**94**).

Zuletzt wurden die Edukte zur Generierung von Isoindolin- und Tetrahydroisochinolin-Derivaten synthetisiert. Nach einer Vorschrift von *Bennasar et al.* konnten aus 2-Vinylbenzaldehyd (**97**) bzw. 2-Allylbenzaldehyd (**98**) die jeweiligen Oxime generiert werden, aus denen nach Behandlung mit Zinkpulver und Essigsäure (2-Vinylphenyl)methanamin (**99**) und (2-Allylphenyl)methanamin (**100**) erhalten werden konnten (Schema 31).^[104]

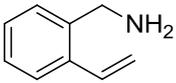
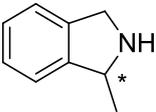
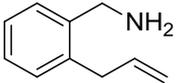
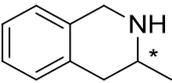


Schema 31: Synthese von 2-Vinylbenzylamin (**99**) und 2-Allylbenzylamin (**100**).

Es wurde versucht, die erhaltenen Verbindungen in Hydroaminierungsreaktionen zu den entsprechenden Heterozyklen umzusetzen. Die Ergebnisse dieser Reaktionen sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Versuchsreihe zum Aufbau verschiedener Heterozyklen über Hydroaminierung.

Eintrag	Edukt	Produkt	Zeit [h]	Umsatz ^a [%]	ee [%]
1			96	-	-
2			96	-	-
3			96	-	-

Eintrag	Edukt	Produkt	Zeit [h]	Umsatz ^a [%]	ee [%]
4	 99	 104	96	-	-
5	 100	 105	96	-	-

Reaktionsbedingungen: 0.43 mmol Edukt, 0.7 ml C₆D₆ (c = 0.61 M), 5 mol-% **16**, 5 mol-% Zr(NMe₂)₄, 120 °C; die Reaktionen wurden in einem luftdicht verschlossenen NMR-Rohr durchgeführt; a) der Umsatz wurde über ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

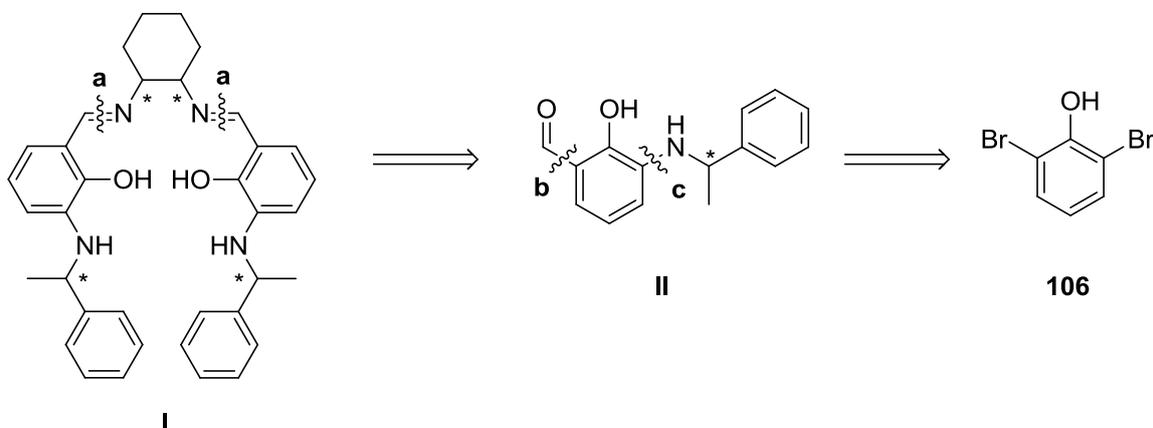
Es wurde festgestellt, dass auch bei erhöhten Temperaturen keines der Substrate unter den gewählten Reaktionsbedingungen umgesetzt werden konnte (Eintrag 1-5). Der Zugang zu den korrespondierenden heterozyklischen Verbindungen war somit mit dem eingesetzten Katalysatorsystem nicht möglich.

Nachdem das Substratspektrum für das Katalysatorsystem untersucht wurde, folgten nun weitere Studien bezüglich der Ligandenstruktur.

2.6. Synthese weiterer Salen-Liganden und deren Einsatz in der asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierung

Die bisherigen Untersuchungen an der Ligandenstruktur wurden durch Variation der Stereozentren und des Substitutionsmusters durchgeführt, was Rückschlüsse auf deren Einfluss auf die Enantioselektivität zuließ. Gänzlich ungeklärt blieb jedoch die Bedeutung der Bromsubstituenten an den Phenolsystemen des Salen-Liganden, wobei sowohl elektronische als auch sterische Einflüsse denkbar sind. Um genauere Aussagen über die Rolle des Broms zu treffen, wurde ein bromfreier Salen-Ligand synthetisiert und unter vergleichbaren Bedingungen wie der bereits verwendete Salen-Ligand eingesetzt. Als Grundlage dienen hierbei in unserem Arbeitskreis durchgeführte Arbeiten.^[39u] Die in diesem Kapitel

beschriebenen Synthesen wurden zugunsten einer effizienteren Maßstabsübertragung modifiziert. Eine retrosynthetische Analyse des Liganden ist in Schema 32 gezeigt.

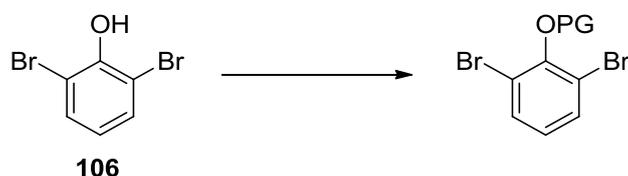


Schema 32: Retrosynthetische Analyse des bromfreien Salen-Liganden.

Für die Generierung der Schiff'schen Base **I** wurde eine klassische Dehydratisierung des entsprechenden Vorläufers **II** vorgesehen (**a**). **II** wurde über eine Formylierung (**b**) und eine *Buchwald-Hartwig*-Reaktion (**c**) aus 2,6-Dibromphenol (**106**) hergestellt.

Im ersten Schritt der Synthese wurde die Alkoholfunktion des kommerziell erhältlichen 2,6-Dibromphenol (**106**) geschützt, wobei der Einsatz mehrerer Schutzgruppen getestet wurde (Tabelle 11).

Tabelle 11: Schützung der Alkoholfunktion von 2,6-Dibromphenol **106**.



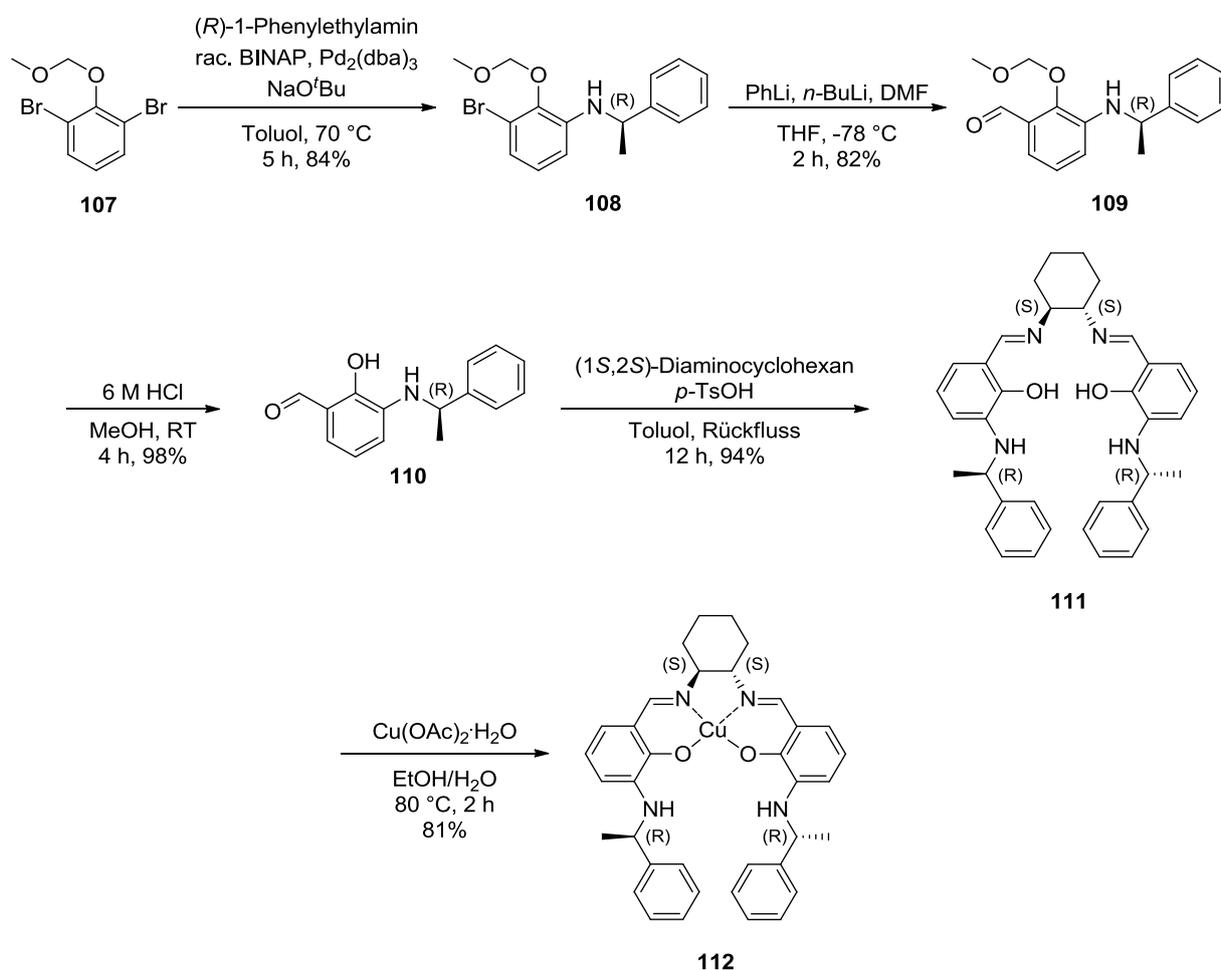
Eintrag	Reagenzien	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]
1 ^a	MOMCl (1.5 Äq.) NaH (2 Äq.)	THF (c = 0.8 mol/l)	RT	99
2 ^b	Vinylethylether (4 Äq.) ATPB (0.1 Äq.)	DCM (c = 0.45 mol/l)	RT	-

Eintrag	Reagenzien	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]
3 ^b	Vinylethylether (4 Äq.) PPTS (0.2 Äq.)	DCM (c = 0.1 mol/l)	RT	-
4 ^b	3,4-Dihydro-2H-pyran (4 Äq.) ATPB (0.1 Äq.)	DCM (c = 0.45 mol/l)	RT	-
5	(Chlormethyl)methylsulfid (2 Äq.) NaH (2 Äq.)	THF (c = 0.8 mol/l)	50	73

20 mmol **106**, 24 h, die Zusammengabe der Reagenzien erfolgte bei 0 °C; MOMCl = (Chlormethyl)methylether; PPTS = Pyridinium-*para*-toluolsulfonsäure; ATPB = Acetyltriphenylphosphoniumbromid; a) 2 h; b) über DC-Kontrollen konnte kein Umsatz festgestellt werden.

Gemäß einer literaturbekannten Vorschrift von *Nicolaou et al.*^[105] konnte **106** an der Alkoholfunktion mit MOMCl nach 2 h bei RT in sehr guten Ausbeuten geschützt werden (Eintrag 1). Da es sich jedoch bei (Chlormethyl)methylether laut Eintrag in der GESTIS-Stoffdatenbank der IFA um eine potentiell krebserzeugende Substanz handelt (Stand Juli 2013), wurden alternative Syntheserouten gesucht. Zunächst wurde versucht, **106** analog der Arbeit von *Hon et al.*^[106] und *Reek et al.*^[107] in welcher Phenol mit Vinylethylether geschützt wurde, umzusetzen. Es musste jedoch festgestellt werden, dass die Vorschriften nicht auf die 2,6-Dibromverbindung übertragbar waren und kein Umsatz erzielt werden konnte (Eintrag 2 und 3). Auch eine Änderung der Schutzgruppe zu DHP war, trotz guter Literatursausbeuten bei der Verwendung von Phenol,^[106] erfolglos (Eintrag 4). Ein möglicher Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse von Phenol und 2,6-Dibromphenol könnte die sterische Hinderung durch die Bromsubstituenten sein, welche die Schützung der Alkoholgruppe erschwert. Abschließend wurde (Chlormethyl)methylsulfid als Schutzgruppe eingesetzt, das im Vergleich zu MOMCl eine deutlich geringere Toxizität aufweist und somit ohne Bedenken in größeren Maßstäben eingesetzt werden kann. Da sich die Ausbeuten der Schützung auf 73% beliefen, wobei Temperaturen von 50 °C und Reaktionszeiten von 24 h nötig waren, stellt diese Variante eher eine nützliche Alternative dar, wenn es aus sicherheitstechnischen Gründen sinnvoll sein kann die Verwendung von hochtoxischen Reagenzien zu vermeiden (Eintrag 5). Von weiteren Versuchen wurde abgesehen und ausgehend von 1,3-Dibromo-2-methoxymethoxybenzol (**107**) wurde die Synthese fortgesetzt (Schema 33).

In einer Palladium-vermittelten *Buchwald-Hartwig-Reaktion* wurde **107** mit (*R*)-1-Phenylethylamin in guten Ausbeuten zu (*R*)-3-Brom-2-(methoxymethoxy)-*N*-(1-phenylethyl)anilin (**108**) umgesetzt. Da hierbei 1.01 Äq. des Amins eingesetzt wurde traten keine Nebenreaktionen in Form einer Diaminierung auf. Die anschließende Formylierung erfolgte in guten Ausbeuten unter Einsatz von Phenyllithium, *n*-Butyllithium und Dimethylformamid. Das somit erhaltene (*R*)-2-(Methoxymethoxy)-3-((1-phenylethyl)amino)benzaldehyd (**109**) wurde mit 6 M HCl quantitativ zu (*R*)-2-Hydroxy-3-((1-phenylethyl)amino)benzaldehyd (**110**) entschützt, welches in einer Kondensationsreaktion mit (1*S*,2*S*)-Diaminocyclohexan in einer *Dean-Stark*-Apparatur zu dem Salen-Liganden **111** umgesetzt wurden. Durch den Einsatz von $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in einem EtOH/ H_2O -Gemisch konnte **112** nach 2 h bei 80 °C in 81% Ausbeute erhalten werden.



Schema 33: Synthese des bromfreien Liganden **111** und **112** aus 1,3-Dibromo-2-methoxymethoxybenzol (**107**).

Für **111** konnte in Zusammenarbeit mit *Roesky et al.* eine Kristallstruktur erhalten werden, die in Abbildung 4 dargestellt ist. Verbindung **111** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe P21212. Im rechten Teil der Abbildung wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit die Kohlenstoffatome des 1-Phenylethylaminrests nicht gezeigt, um die entgegengesetzte räumliche Orientierung der Phenolatsauerstoffe deutlicher darzustellen.

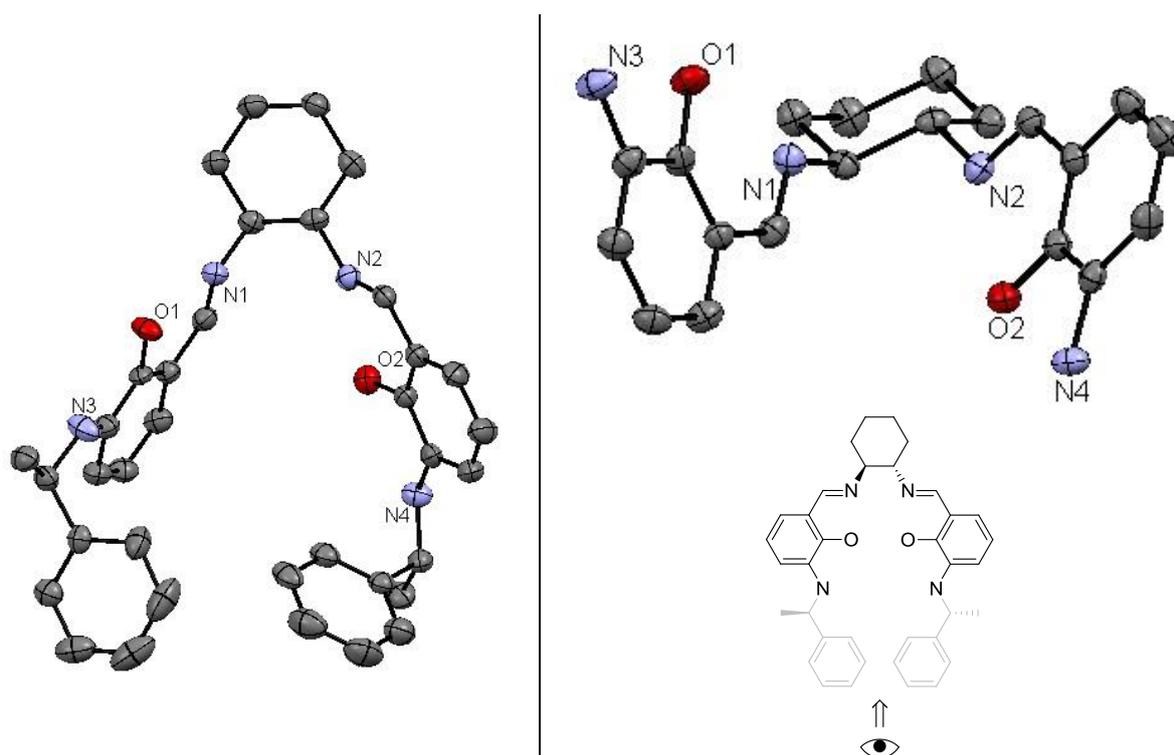


Abbildung 4: Molekülstruktur von **111** aus verschiedenen Perspektiven. Die Wasserstoffatome und die Kohlenstoffatome des 1-Phenylethylaminrests in der rechten Perspektive (graue Bereiche in der Struktur) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Auch für **112** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden, die in Abbildung 5 dargestellt ist. Die (*S,S,R,R*)-konfigurierte Verbindung **112** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2, wobei das Kupferzentrum an zwei Iminstickstoffatomen und zwei Phenolatsauerstoffatomen gebunden vorliegt. Die Cu-N-Bindungslängen betragen für Cu1-N1 1.960 Å sowie für Cu1-N2 1.945 Å und die Cu-O-Bindungslängen für Cu1-O1 1.905 Å sowie für Cu1-O2 1.919 Å. Durch den Vergleich der beiden Kristallstrukturen von **111** und **112** ist zu erkennen, dass die Komplexierung des Kupfers zu einer Fixierung der Ligandenstruktur führt.

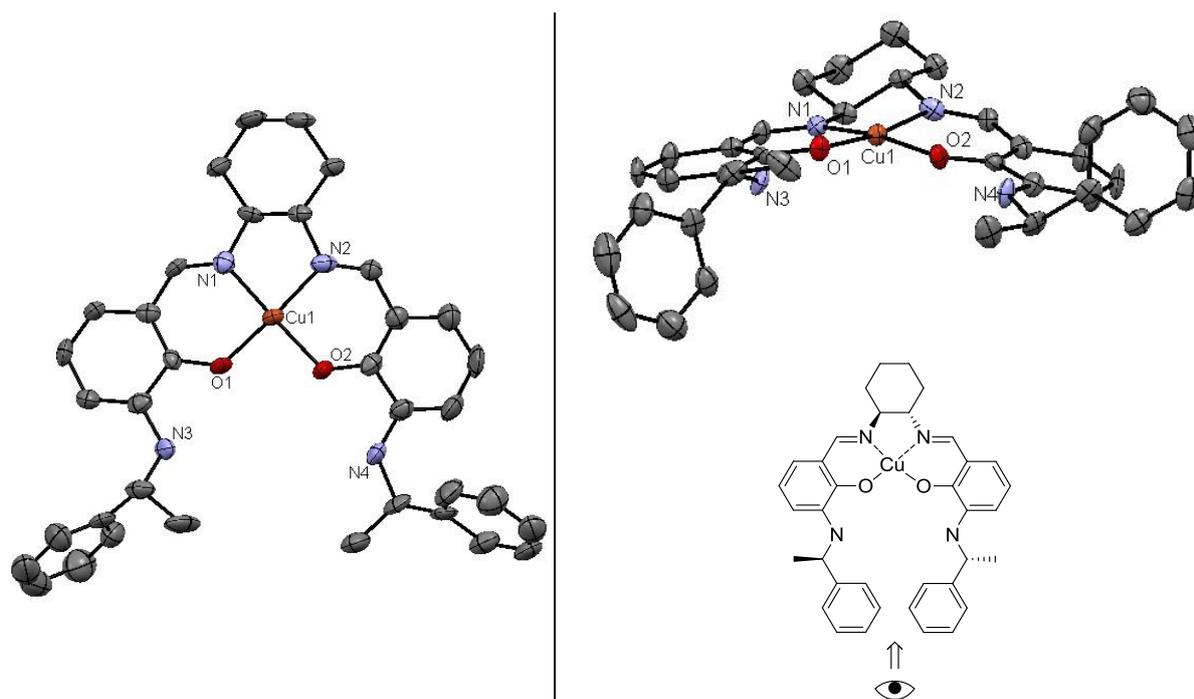


Abbildung 5: Molekülstruktur von **112** aus verschiedenen Perspektiven. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Um genaue Vergleiche zu den Liganden aus den Kapiteln I.2.2. bis I.2.5. ziehen zu können, wurden weitere Stereoisomere des Liganden generiert. Hierdurch wurde untersucht, ob sich der Einfluss der jeweiligen Stereozentren im Liganden ähnlich verhält wie in den bromhaltigen Salen-Liganden. Die Synthesen erfolgten analog der in Schema 33 gezeigten Syntheseroute, wobei die entsprechenden Stereoisomere von 1-Phenylethylamin und 1,2-Diaminocyclohexan eingesetzt wurden. Die Strukturen der über die Syntheseroute erhaltenen Produkte sind im Strukturverzeichnis in Kapitel III.3. abgebildet. Ausgehend von **107** wurden (*S*)-3-Brom-2-(methoxymethoxy)-*N*-(1-phenylethyl)anilin (**113**) erhalten, das zu (*S*)-2-(Methoxymethoxy)-3-((1-phenyl-ethyl)amino)benzaldehyd (**114**) umgesetzt wurde. Nach Entschützung mit 6 M HCl zu (*S*)-2-Hydroxy-3-((1-phenylethyl)amino)benzaldehyd (**115**) wurde dieses in einer Kondensationsreaktion mit (1*S*,2*S*)-Diaminocyclohexan zu dem an allen Stereozentren *S*-konfigurierten Salen-Liganden **116** umgesetzt. Anschließend konnte durch Einsatz von $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die Verbindung **117** hergestellt werden. In einer weiteren Synthese konnte durch Kondensation von (*R*)-2-Hydroxy-3-((1-phenylethyl)amino)benzaldehyd (**110**) mit (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan der an allen Stereozentren *R*-konfigurierte Salen-Ligand **118** erhalten werden. **119** wurde nach Umsetzung

mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ generiert. Die in Abbildung 6 dargestellten Verbindungen **117** und **119** wurden über diesen Syntheseweg in vergleichbaren Ausbeuten zu **112** erhalten.

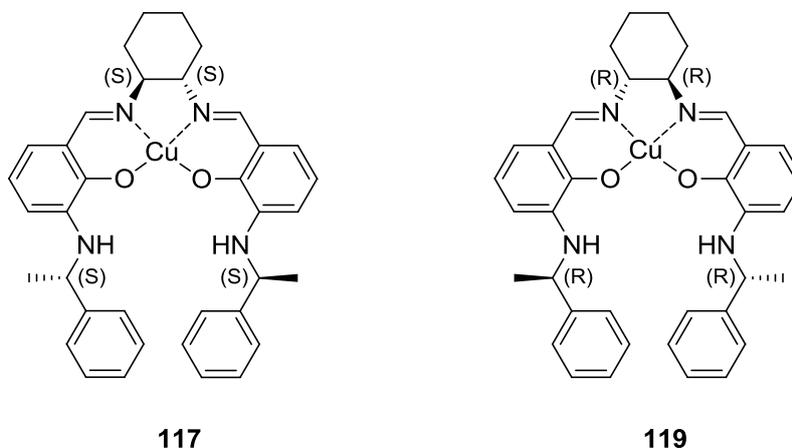
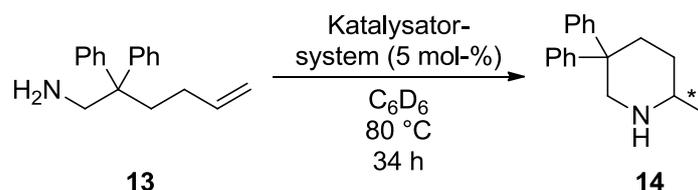


Abbildung 6: Strukturen von **117** und **119**.

Als Modellreaktion für den Vergleich der verschiedenen Katalysatorsysteme wurde die Umsetzung von 2,2-Diphenylhex-5-en-1-amin (**13**) zu 2-Methyl-5,5-diphenylpiperidin (**14**) untersucht und die Ergebnisse in Tabelle 12 zusammengefasst.

In einem ersten Versuch wurden der Ligand **111** und $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ in Abwesenheit einer $\text{Cu}(\text{II})$ -Verbindung eingesetzt, was in guten Ausbeuten und einem Enantiomerenüberschuss von 75% resultierte (Eintrag 1). Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit dem Einsatz des entsprechend konfigurierten bromhaltigen Liganden **12**. Wurde zusätzlich $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hinzugegeben konnten vergleichbare Resultate erzielt werden (Eintrag 2). Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass das Kupfer keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat oder unter den gegebenen Bedingungen nicht komplexiert. Aus diesem Grund wurde eine Kombination aus **112** und $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ eingesetzt, was bei gleichbleibend guten Ausbeuten zu einer Steigerung der *ee*-Werte auf 88% führte (Eintrag 3). Zuletzt wurde geprüft, ob eine Variation der Stereozentren einen ähnlichen Einfluss auf die Reaktionen hat wie bei Katalysatorsystemen, die auf bromhaltigen Salen-Liganden basieren.

Tabelle 12: Untersuchung verschiedener, auf bromfreien Salen-Liganden basierenden Katalysatorsysteme in der Modellreaktion.

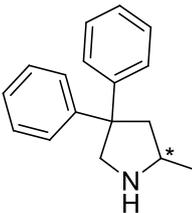
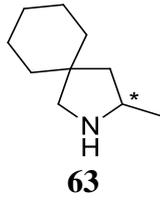
Eintrag	Katalysatorsystem	Ausbeute ^a [%]	<i>ee</i> ^b [%]
1	111 Zr(NMe ₂) ₄	91	75
2	111 Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O Zr(NMe ₂) ₄	90	75
3	112 Zr(NMe ₂) ₄	90	88
4	117 Zr(NMe ₂) ₄	88	87
5	119 Zr(NMe ₂) ₄	85	-87
6 ^c	112 Zr(NMe ₂) ₄	90	88

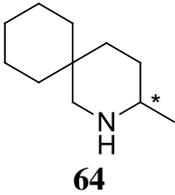
Reaktionsbedingungen: 0.43 mmol **13**, 0.7 ml C₆D₆ (c = 0.61 M), 5 mol-% des jeweiligen Katalysatorsystems; die Reaktionen wurden in einem luftdicht verschlossenen NMR-Rohr durchgeführt; vor Zugabe des Substrates wurde das Katalysatorsystem für 2 h bei 80 °C erhitzt; a) die Ausbeute wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an SiO₂ bestimmt; b) die Bestimmung des *ee*-Wertes erfolgte auf Stufe des Naphthoyl-geschützten Amins **15**; c) vor Zugabe des Substrats **13** wurde das Katalysatorsystem für 5 h bei 80 °C erhitzt.

In einer Reaktion mit **117**, welcher einen *S*-konfigurierten 1-Phenylethylaminsubstituenten ausweist, konnte gezeigt werden, dass die Änderung der Konfiguration an diesen Stereozentren keine entscheidende Relevanz bezüglich der erhaltenen Enantiomerenüberschüsse hat (Eintrag 4). Für den Einsatz von **119** und Zr(NMe₂)₄ konnte analog der in Kapitel I.2.3. erhaltenen Ergebnisse festgestellt werden, dass eine Variation der

Konfiguration an der 1,2-Diaminocyclohexangruppe das entgegengesetzte Enantiomer als Hauptprodukt lieferte, wobei ein vergleichbarer Enantiomerenüberschuss bestimmt wurde (Eintrag 5). In allen bisher durchgeführten Versuchen wurde das Katalysatorsystem vor Zugabe des Substrats **13** für 2 h bei 80 °C erhitzt, um so eine vollständige Bildung der heterobimetallischen Katalysatorspezies zu erreichen. Um zu überprüfen, ob durch längere Reaktionszeiten vor Zugabe des Substrates eine Verbesserung der Enantiomerenüberschüsse erreicht werden könnte, wurde der Versuch aus Eintrag 3 wiederholt, das Katalysatorsystem allerdings für 5 h bei 80 °C erhitzt, bevor das Substrat **13** in die Lösung zugegeben wurde. Da auch unter diesen Bedingungen *ee*-Werte von 88% erhalten wurden, konnte gezeigt werden, dass die effizienteste Katalysatorspezies bereits nach 2 h vollständig gebildet wurde (Eintrag 6). Im Vergleich lagen die erzielten Resultate für den Einsatz der bromfreien Katalysatoren in der Modellreaktion unterhalb der in Kapitel I.2.3. diskutierten Ergebnisse. Um zu verifizieren, ob dieser Sachverhalt substratabhängig ist, wurden weitere Reaktionen mit dem Kupfer-haltigen Liganden **112** durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Ergebnisse zur Untersuchung des bromfreien Katalysatorsystems bezüglich der Substratabhängigkeit.

Eintrag	Edukt	Produkt	Zeit [h]	Ausbeute ^a [%]	<i>ee</i> ^b [%]
1	46	 62	30	90	68
2 ^c	47	 63	66	80	66

Eintrag	Edukt	Produkt	Zeit [h]	Ausbeute ^a [%]	<i>ee</i> ^b [%]
3	48	 64	54	83	70

Reaktionsbedingungen: 0.43 mmol Edukt, 0.7 ml C₆D₆ (c = 0.61 M), **112** (5 mol-%), Zr(NMe₂)₄ (5 mol-%), 80 °C; die Reaktionen wurden in einem luftdicht verschlossenen NMR-Rohr durchgeführt; vor Zugabe des Substrates wurde das Katalysatorsystem für 2 h bei 80 °C erhitzt a) die Ausbeute wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an SiO₂ bestimmt; b) die Bestimmung des *ee*-Wertes erfolgte auf Stufe des Naphthoyl-geschützten Amins; c) die Reaktion wurde bei 100 °C durchgeführt.

Für die Synthese von 2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidin (**62**) konnte ein *ee*-Wert von 68% ermittelt werden (Eintrag 1), 3-Methyl-2-azaspiro[4.5]dekan (**63**) und 3-Methyl-2-azaspiro[5.5]undekane (**64**) konnten in Enantiomerenüberschüssen von 66% (Eintrag 2) und 70% (Eintrag 3) erhalten werden.

Die unter Verwendung von **112** erhaltenen Enantiomerenüberschüsse sind geringer als mit der vergleichbar konfigurierten bromhaltigen Verbindung **16**, wodurch ein positiver Einfluss der Bromsubstituenten nachgewiesen werden konnte. Allgemein konnte gezeigt werden, dass auch mit dem bromfreien Katalysatorsystem gute Ergebnisse in der asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierung, insbesondere für die Formierung von Piperidinsystemen, erzielt werden können.

2.7. Diskussion zum Katalysatorsystem und Mechanismus

Unter Betrachtung der erhaltenen Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass der Kupfer-haltige Ligand und die Zirkoniumverbindung einen heterobimetallischen Komplex bilden. Weiterhin ist aus der Kristallstruktur von **112** zu erkennen, dass das Kupfer an die Iminstickstoffe und die Phenolatsauerstoffe bindet, wobei die Bindungslänge von Cu1-O1 kürzer ist als von Cu1-O2, und die von Cu1-N2 kürzer als von Cu1-N1. Durch die Komplexierung des Kupferzentrums wurde somit die C₂-Symmetrie des Liganden aufgehoben. Ein solcher Symmetriebruch kann auf eine Ladungslokalisierung hindeuten, durch welche die Koordination der Zirkoniumspezies an eine der beiden somit elektronisch

unterschiedlichen Positionen **A** oder **B** begünstigt sein könnte, was einen Einfluss auf die erhaltenen Enantioselektivitäten haben sollte (Abbildung 7).

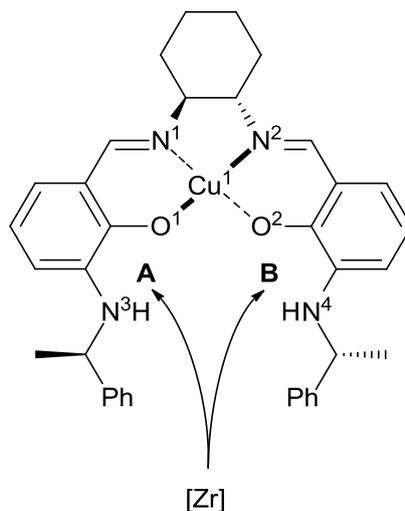


Abbildung 7: Mögliche Koordinationsstellen für die Zirkoniumspezies.

Um zu überprüfen, ob der in der Kristallstruktur vorhandene Symmetriebruch auch in Lösung vorliegt, wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von *Kaupp et al.* quantenchemische Rechnungen auf DFT-Niveau durchgeführt. Standard DFT-Funktionale tendieren auf Grund des Selbstwechselwirkungsfehlers zu einer delokalisierten Ladungsverteilung. Dieser Fehler kann durch die Beimischung von exaktem Austausch aus dem *Hartree-Fock*-Ansatz kompensiert werden. *Kaupp et al.* haben für sogenannte organische gemischtvalente Systeme ein quantenchemisches Protokoll entwickelt, das auf einem globalen Hybridfunktional (BLYP35) basiert, in welchem Gradienten-korrigierter DFT-Austausch mit 35% exaktem Austausch kombiniert wird.^{[108],[109]} Dieses Protokoll wurde zudem auf Übergangsmetallkomplexe übertragen, und es konnte gezeigt werden, dass eine korrekte Beschreibung der Ladungsverteilung nur unter Berücksichtigung von Solvens-Effekten erzielt werden kann.^[110] Die Struktur von Komplex **112** wurde ausgehend von der Kristallstruktur auf dem BLYP35/COSMO(DCM) optimiert. Der Einfluss von DCM (Permittivität $\epsilon = 8.93$) wurde mit Hilfe des COSMO Solvens Modells simuliert.^[111] Weiterhin wurden für alle Rechnungen „split-valence“ Basissätze def2-SVP verwendet.^{[112],[113]} Da der Komplex **112** in einem Duplett Grundzustand vorliegt, kann die Ladungsverteilung gut mit der Spindichtevertellung korreliert werden, sofern keine Spinpolarisation vorliegt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 8 dargestellt.

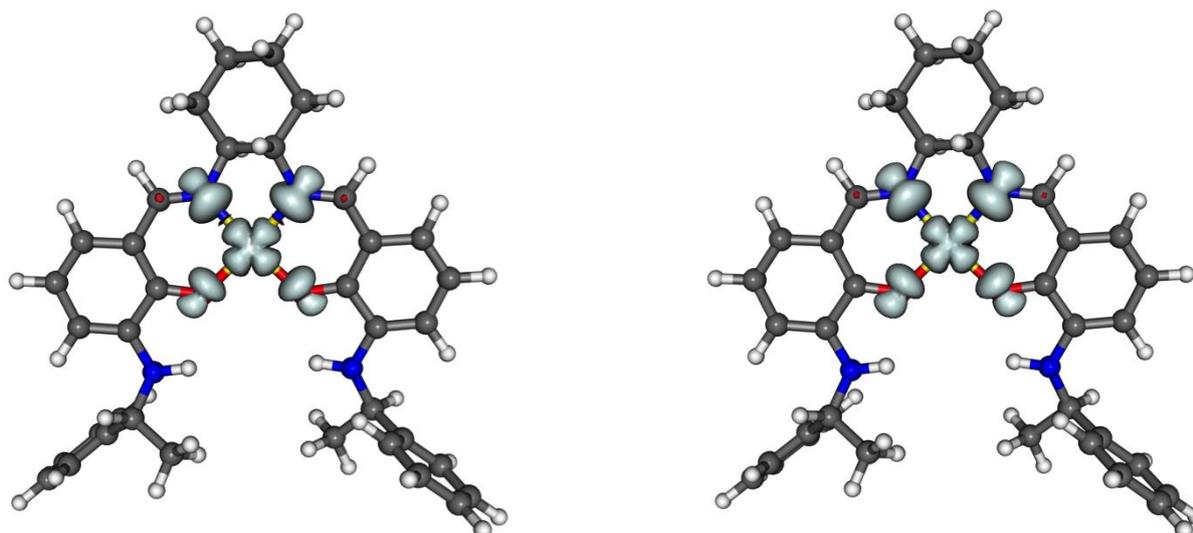


Abbildung 8: Spindichtevertellungen von **112** in DCM berechnet mit den DFT-Funktionalen BLYP35 (links) und BHandHLYP (rechts).

Die Rechnungen mit BLYP35 ergeben eine symmetrisch verteilte Spindichte für **112**. Die Optimierung liefert zudem eine symmetrische Struktur, in der die beiden Cu-O-Bindungsängen identisch sind (1.920 Å). Auch eine Optimierung mit dem BHandHLYP Funktional, welches einen höheren Anteil an exaktem Austausch (50%) besitzt, liefert eine symmetrisch verteilte Spindichte. Folglich liegt der in der Kristallstruktur beobachtete Symmetriebruch nicht in Lösung vor und keine der Koordinationsstellen wird durch eine Ladungslokalisierung für eine Koordination der Zirkoniumverbindung begünstigt. Die Differenz in den Cu-O- bzw. Cu-N-Bindungsängen im Kristall kann auf Packungseffekte zurückzuführen sein. Die aus der Komplexbildung von $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ mit dem Kupfer-haltigen Liganden resultierenden Bindungsverhältnisse sind in Abbildung 9 dargestellt.

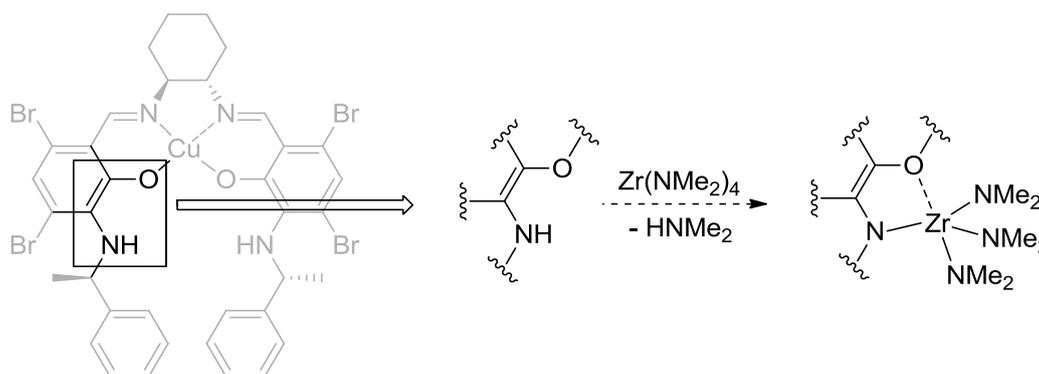


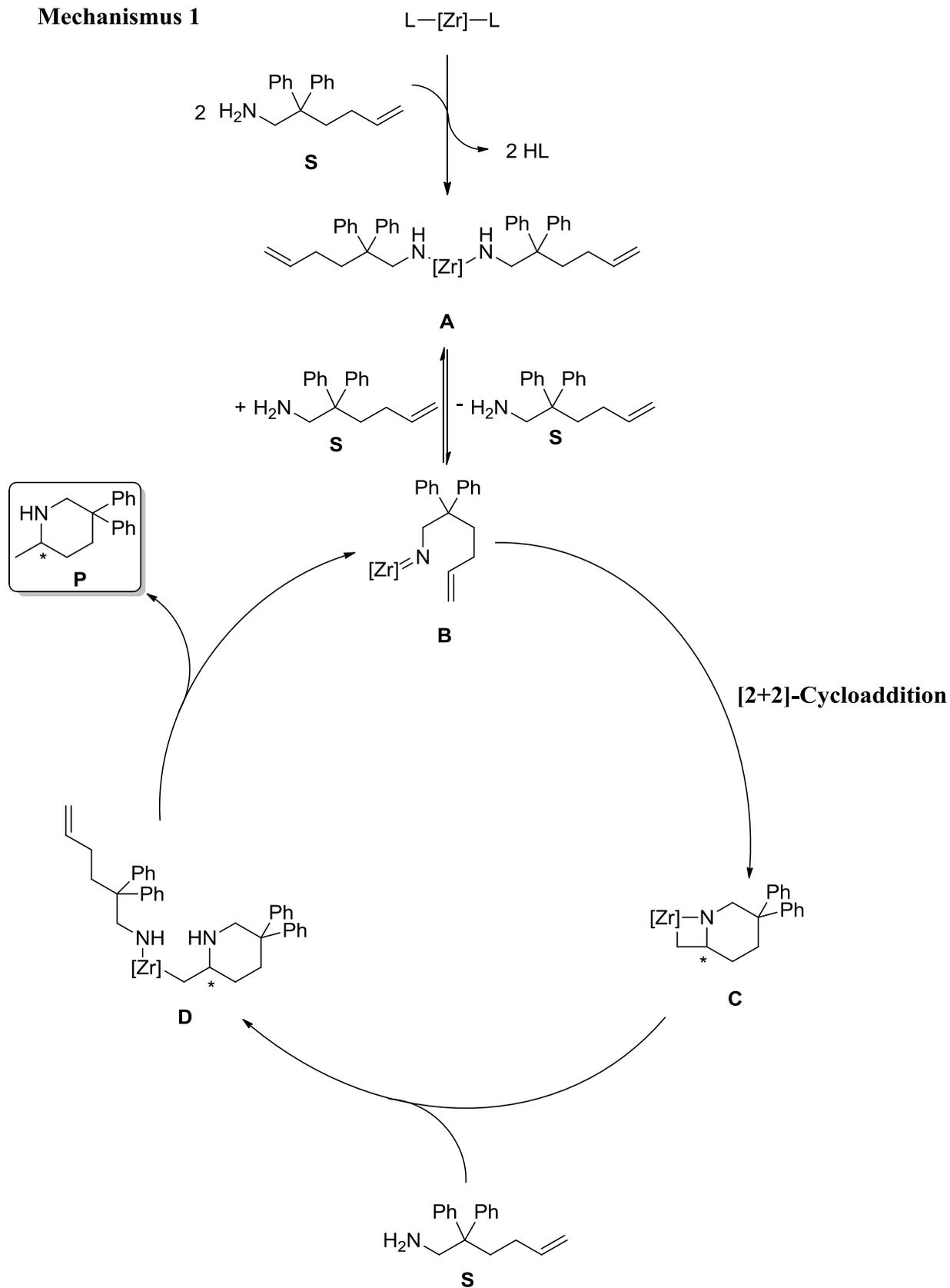
Abbildung 9: Komplexbildung und das resultierende Bindungsverhältnis.

Neben der Ausbildung einer Zr-N_{Ligand}- σ -Bindung zwischen dem Metall und dem Anilinstickstoff kommt es zu einer weiteren, stark koordinativen Bindung des Zirkoniums zum Phenolatsauerstoff. Diese zusätzliche Zr-O-Bindung ist entscheidend, um eine freie Rotation um die Zr-N_{Ligand}-Bindung zu unterbinden und somit asymmetrische Hydroaminierungen zu ermöglichen.

Für die Zirkonium-vermittelte Hydroaminierung sind drei verschiedene Mechanismen bekannt, wobei der jeweilige Reaktionsablauf hier am Beispiel der Modellreaktion von **13** zu **14** diskutiert wird. Ein erster auf Arbeiten von *Bergman et al.* basierende **Mechanismus 1** ist in Schema 34 dargestellt.^[24a] Zwar beruhten Überlegungen bezüglich des Mechanismus zunächst auf Beobachtungen intermolekularer Reaktionen zwischen primären Aminen und Allenen bzw. Alkinen, aber durch weitere Untersuchungen^[114] und computergestützte Rechnungen^[115] konnte gezeigt werden, dass dieser Reaktionsweg auch für intramolekulare Hydroaminierungen zutrifft. Der Katalysator reagiert mit 2 Substratmolekülen **S** unter Ausbildung einer Zirkonium-Diamido-Spezies **A**. Unter Abspaltung eines Substratmoleküls **S** reagiert **A** zur Zirkonium-Imido-Spezies **B**, wobei diese beiden Verbindungen bei Anwesenheit von Substratmolekülen **S** in einem Gleichgewicht zueinander stehen. Schlüsselschritt im Katalysezyklus ist die intramolekulare [2+2]-Cycloaddition zwischen der Zirkonium-Imido-Bindung und der ungesättigten C-C-Mehrfachbindung, bei der sich Verbindung **C** bildet und das Stereozentrum generiert wird. In Anwesenheit eines Substratmoleküls **S** bildet sich die Zwischenstufe **D**, welche unter Abspaltung des Produkts **P** erneut die Zirkonium-Imido-Spezies **B** liefert. **B** kann nun erneut in den Katalysezyklus eintreten, wobei zu beachten ist, dass in Anwesenheit von Substratmolekülen **S** ein Gleichgewicht zur Spezies **A** besteht.

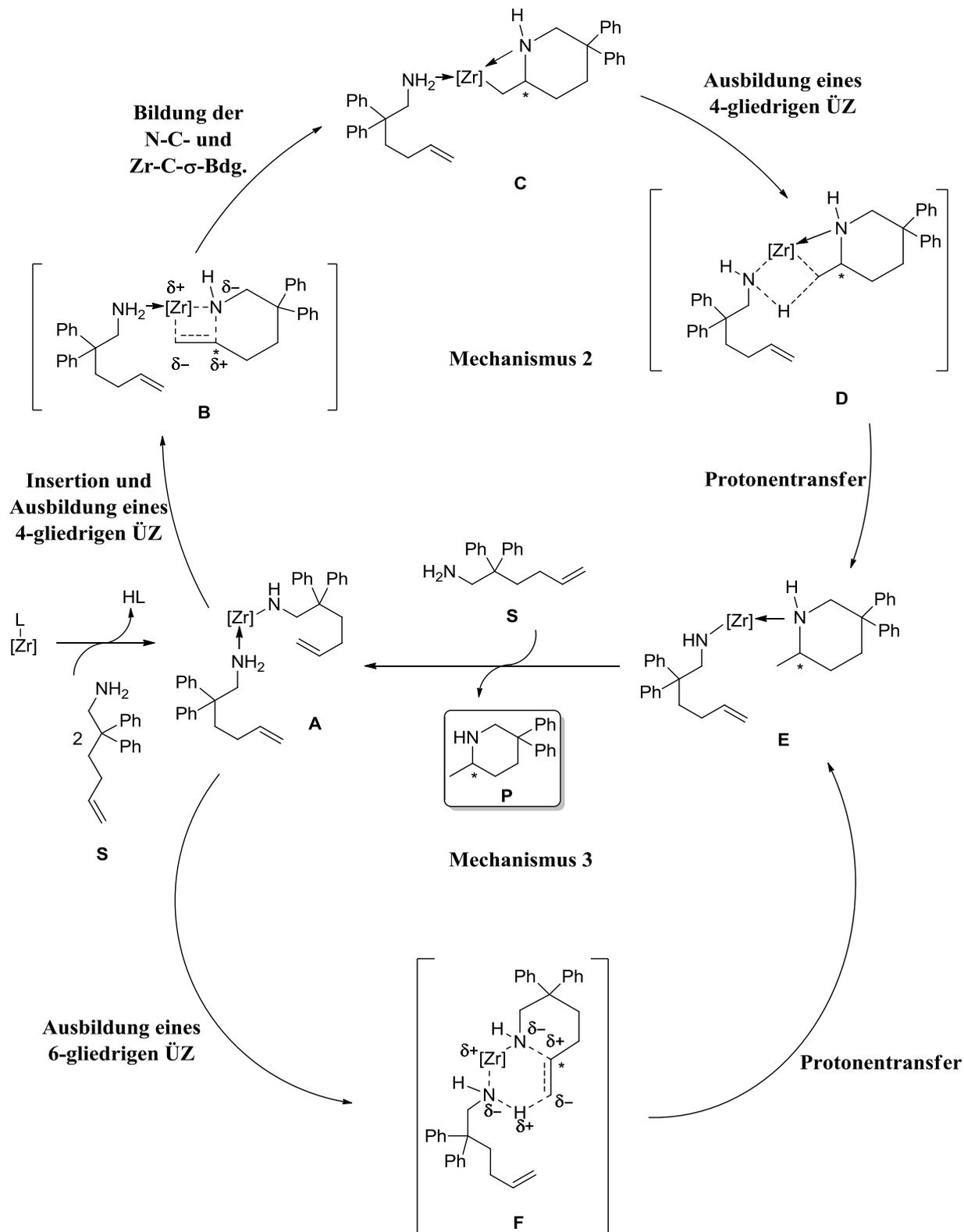
Die Hydroaminierung von sekundären Aminen ist über diesen Reaktionsweg nicht möglich.

Mechanismus 1



Schema 34: Über **Mechanismus 1** ablaufende intramolekulare Zirkonium-vermittelte Hydroaminierung.

Über **Mechanismus 2** und **Mechanismus 3** lassen sich Umsetzungen von primären und sekundären Aminoalkenen- und alkinen erklären. Der Reaktionsverlauf ist in Schema 35 dargestellt.



Schema 35: Allgemeiner Reaktionsablauf einer intramolekularen Hydroaminierung nach **Mechanismus 2** und **Mechanismus 3**.

In einem ersten Schritt reagiert der Katalysator unter Abspaltung von HL mit einem Substratmolekül **S**, wobei sich eine Zirkonium-Amido-Spezies **A** bildet, bei der ein weiteres Substratmolekül **S** an das Metallzentrum koordinieren kann. Ausgehend von dieser generierten Spezies **A** findet nun im ersten Schritt des **Mechanismus 2** eine Insertion der C-C-Doppelbindung in die Zr-N-Bindung statt, wobei das Stereozentrum generiert wird. Im 4-gliedrigen Übergangszustand **B** sind das Zirkonium und das interne Kohlenstoffatom der Doppelbindung positiv polarisiert und das Stickstoffatom sowie das terminale Kohlenstoffatom der Doppelbindung negativ polarisiert, wodurch sich die Bildung von *Markownikow*-Produkten erklären lässt. Die Zr-N-Bindung wird gebrochen und eine neue Zr-C- sowie eine C-N-Bindung ausgebildet, wodurch die Zwischenstufe **C** gebildet wird. Die Triebkraft der Transformation ist hierbei die Ausbildung der neuen σ -Bindung. Anschließend bildet sich ein 4-gliedriger Übergangszustand **D** zwischen dem Stickstoff- sowie einem Wasserstoffatom des an dem Zirkonium koordiniertenamins und der Zr-C-Bindung aus. Durch diese Protonierung bildet sich eine Spezies **E**, wobei die Methylgruppe im Produkt sowie eine neue Zr-N-Bindung zu dem Substratmolekül generiert wurden und das gewünschte Produkt über das Stickstoffatom an das Zirkonium koordiniert. In Gegenwart eines weiteren Substratmoleküls **S** wird das Produkt **P** freigesetzt und es wird die Spezies **A** generiert, welche erneut in den Katalysezyklus eintreten kann.^[116] Obwohl dieser Reaktionsweg hauptsächlich bei dem Einsatz von kationischen Metallkatalysatoren durchlaufen wird, sind auch Beispiele ladungsneutraler Zirkoniumkomplexe bekannt.^[117]

Mechanismus 3 beschreibt eine konzertierte Formation der C-H- und C-N-Bindung. Ausgehend von **A** bildet sich zunächst ein 6-gliedriger Übergangszustand **F** aus. Hierbei laufen Protonierung und Ausbildung des Stereozentrums in einem Schritt ab, wobei eine Zr-N-Bindung gebrochen und eine neue Zr-N-Bindung sowie eine C-N-Bindung generiert werden. Gleichzeitig wird ein Proton des vormals an dem Zirkonium koordiniertenamins auf das terminale Kohlenstoffatom der Doppelbindung übertragen. Auch über diesen Reaktionsweg wird zunächst die Zwischenstufe **E** erhalten, in der das Produkt noch an das Zirkonium koordiniert, um in Anwesenheit eines weiteren Substratmoleküls **S** unter Ausbildung der Spezies **A** freigesetzt zu werden. Der Reaktionszyklus kann nun erneut durchlaufen werden.^{[27],[93e],[191]} Über diesen Reaktionsweg können primäre und sekundäre Aminoalkene zyklisiert werden, wobei die Umsetzung von sekundären Aminen in einigen Fällen von der Zugabe von Additiven in Form eines primärenamins wie Propylamin als Protonenüberträger abhängig sein kann.^[191]

Zu den in dieser Arbeit diskutierten erfolgreichen Hydroaminierungen gehörten auch Umsetzungen von sekundären Aminen, welche lediglich über **Mechanismus 2** und **Mechanismus 3** ablaufen können. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass primäre Amine anteilhaft über den in **Mechanismus 1** beschriebenen Reaktionsweg zyklisiert werden könnten. Um genauere Einsicht über den ablaufenden Mechanismus zu erhalten, sind die Kinetiken von der Umsetzung primärer und sekundärer Amine untersucht und verglichen worden. Untersuchungen zeigten, dass über **Mechanismus 1** ablaufende Reaktionen einem anderen Kinetikprofil folgen als es bei über **Mechanismus 2** und **Mechanismus 3** ablaufenden Reaktionen der Fall ist.^{[93e],[117]} Typisch für letztere ist ein Reaktionsverlauf 0. Ordnung für den Beginn der Reaktion und ab einem gewissen Umsatz ein Übergang zu höheren Reaktionsordnungen.^{[27],[93e]} Reaktionen die dem **Mechanismus 1** folgen weisen mit Ausnahme von Spezialfällen ein Reaktionsgeschwindigkeitsprofil auf, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeitsraten für hohe Konzentrationen an Substrat gesenkt und für niedrige Konzentrationen erhöht sind. Dies ist auf die in Schema 34 beschriebene Gleichgewichtsreaktion zwischen **A** und **B** zurückzuführen. Bei einer hohen Konzentration an Substrat **S** liegt das Gleichgewicht somit eher auf Seitens der Metall-Diamido-Spezies **A** als es im Fall niedriger Substratkonzentrationen ist.^[117] Falls die Reaktion primärer Amine anteilig über **Mechanismus 1** abläuft, sollte ein anderes Reaktionsgeschwindigkeitsprofil als bei der Reaktion von sekundären Aminen erhalten werden.

Die Reaktionskinetik der Cyclisierungen lässt sich leicht über ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgen, wobei die Abnahme der Doppelbindungssignale bzw. die Zunahme des entstehenden Methylgruppensignals oder des stereogenen tertiären Kohlenstoffsignals Aufschluss über den Fortschritt der Reaktion gibt. Dies ist am Beispiel der Reaktion von **13** zu **14** in Abbildung 10 veranschaulicht.

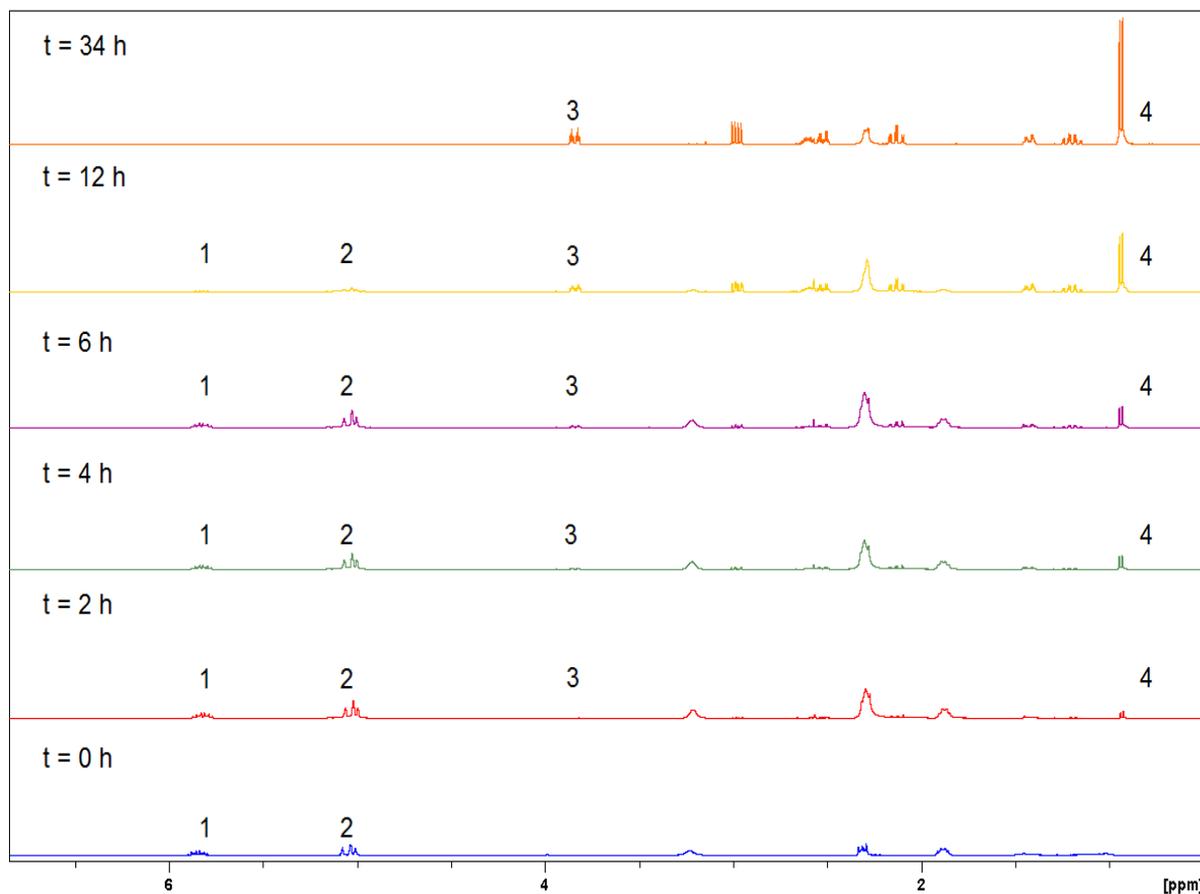
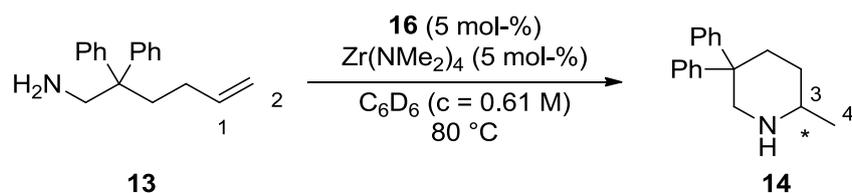
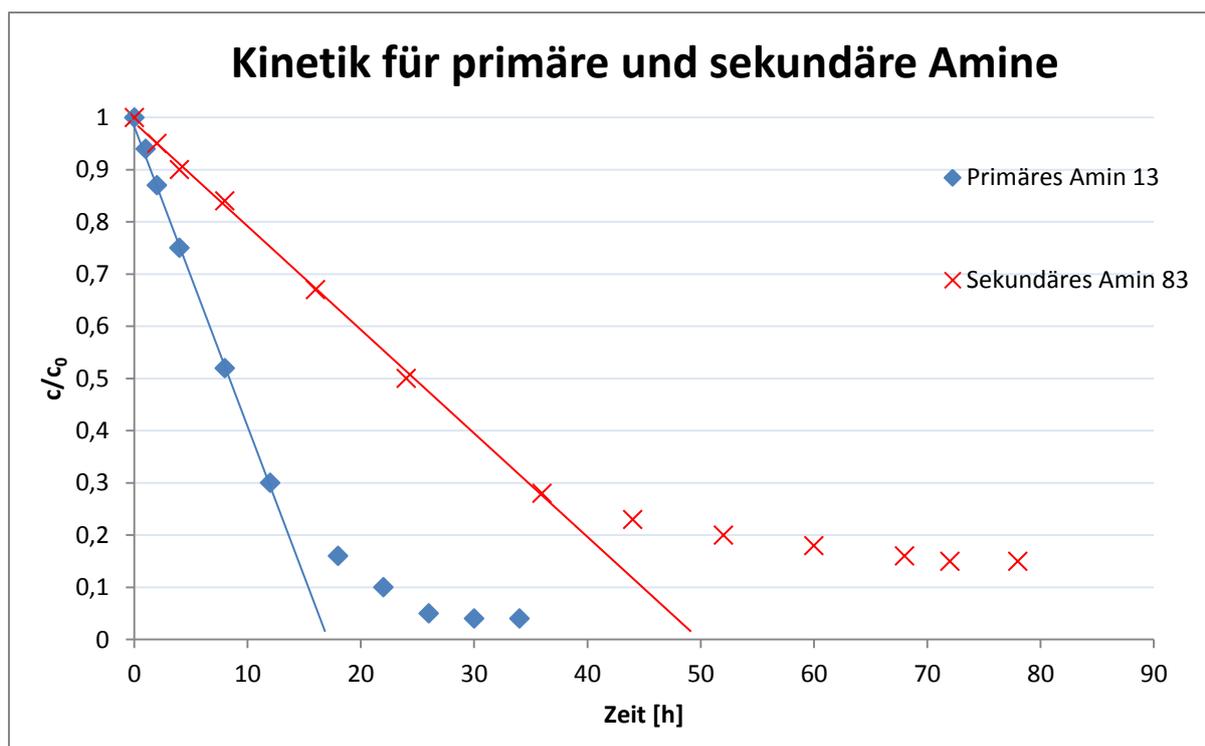


Abbildung 10: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktion von **13** zu **14** zu verschiedenen Zeitpunkten zur Untersuchung der Kinetik.

Die Reaktionen wurden in C_6D_6 bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ in einem verschließbaren NMR-Rohr durchgeführt, wodurch NMR-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten direkt aus der Reaktionslösung aufgenommen werden konnten. Da bei der Reaktion keine Nebenprodukte detektiert wurden, war es möglich den Fortschritt der Reaktion direkt über das Verhältnis der Integrale 1 und 2 zu 3 und 4 ohne Zugabe eines internen Standards festzustellen. Als sekundäres Amin wurde **83** gewählt, welches unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu **86** umgesetzt wurde. Auch in diesem Fall wurde zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktionsfortschritt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Graph 3 dargestellt.



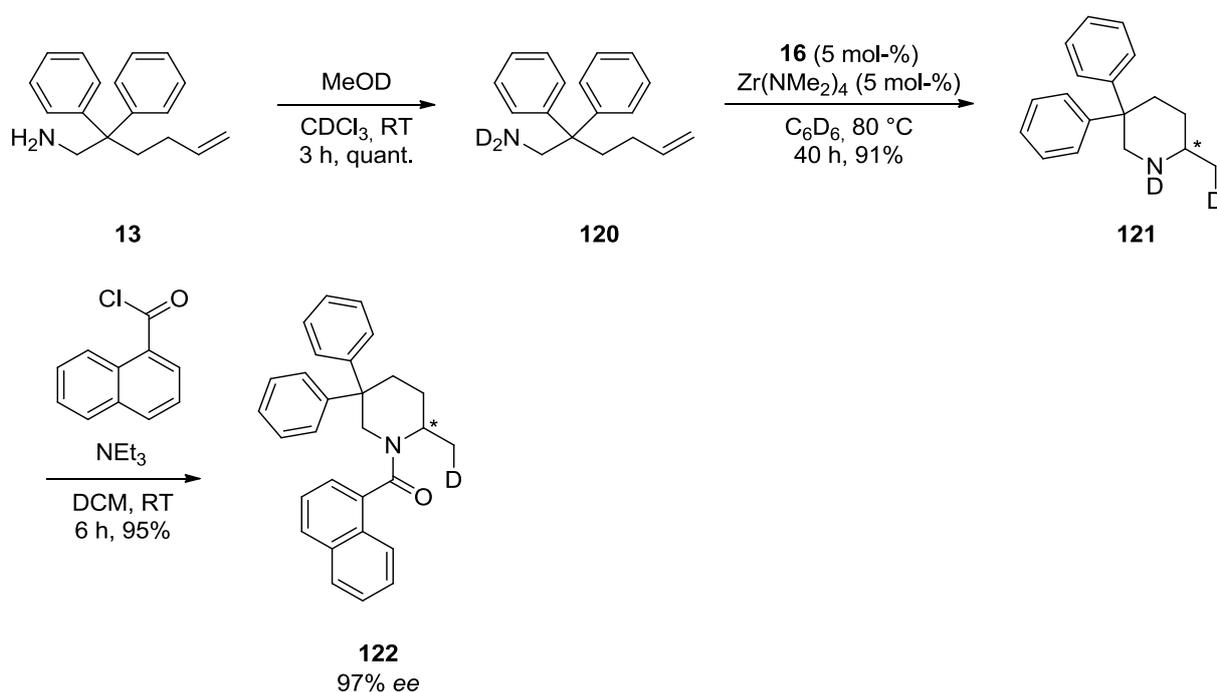
Graph 3: Reaktionsverlauf für das primäre Amin **13** und sekundäre Amin **83** in einer intramolekularen Hydroaminierung.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl die Cyclisierung des primären als auch des sekundärenamins zu Beginn nach 0. Reaktionsordnung und ab einer gewissen Konzentration des Amins nach einer höheren Reaktionsordnung abläuft. Würde die Reaktion von primären Aminen zu einem signifikanten Anteil über **Mechanismus 1** ablaufen, so hätte dies in einem nicht-linearen Reaktionsprofil zu Beginn der Reaktion resultiert.

Obwohl durch die erhaltenen Daten davon ausgegangen werden kann, dass die Reaktionen nicht über den **Mechanismus 1** ablaufen, kann keine Aussage getroffen werden, ob **Mechanismus 2** oder **Mechanismus 3** bevorzugt wird. Allgemein ist es schwer zwischen diesen beiden Reaktionswegen zu unterscheiden, da sie sich neben der Reaktionsordnung aufgrund von kinetischen Isotopeneffekten auch in veränderten Cyclisierungsraten in Reaktionen mit am Stickstoff Deuterium-markierten Substraten ähneln.^[27] Allerdings stellten *Sadow et al.* für Reaktionen die über **Mechanismus 3** ablaufen einen deutlichen Unterschied in den erhaltenen Enantiomerenüberschüssen fest, so dass mit Deuterium-markierten Substraten höhere *ee*-Werte erreicht werden konnten.^[19] Dies kann über den verlangsamten Protonierungsvorgang durch die Isotopenmarkierung erklärt werden. Wie bereits erwähnt kommt es in **Mechanismus 2** über einen 4-gliedrigen Zwischenzustand zunächst zur Ausbildung des stereogenen Zentrums und anschließend zur Protonierung zum Produkt, so dass sich eine Verlangsamung dieses Reaktionsschrittes nicht auf die Enantioselektivität

auswirken sollte. Im Fall von **Mechanismus 3** kann dies jedoch einen Einfluss auf die Enantiodiskriminierung haben, da sowohl die Ausbildung des Stereozentrums als auch der Protonentransfer in einem Schritt ablaufen. *Sadow et al.* argumentierten, dass sich das energetisch bevorzugte Enantiomer nun durch die Verlangsamung der Protonierung noch effektiver ausbilden kann.

Im Folgenden wurden vergleichbare Untersuchungen mit einem Deuterium-markierten Substrat für das System aus **16** und $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ durchgeführt (Schema 36).



Schema 36: Synthese vom Deuterium-markierten Amin **120**, dessen Umsetzung in der asymmetrischen Hydroaminierungsreaktion und Schützung mit 1-Naphthoylchlorid.

Die Isotopenmarkierung erfolgte durch Umsetzung von **13** mit MeOD in CDCl_3 , gefolgt von der Entfernung des Lösungsmittels unter reduzierter Atmosphäre, wobei dieser Vorgang 3 mal wiederholt wurde, um **120** in quantitativen Ausbeuten zu erhalten. Die asymmetrische Hydroaminierung zu **121** wurde unter den optimierten Bedingungen durchgeführt. Nach quantitativer Umsetzung von **121** mit 1-Naphthoylchlorid wurde **122** in der HPLC untersucht und ein Enantiomerenüberschuss von 97% festgestellt.

Die Isotopenmarkierung des Substrats hatte keinen Einfluss auf die Enantiomerendiskriminierung, was der Argumentation von *Sadow et al.* folgend für **Mechanismus 2** spricht. Aufgrund der geringen Anzahl an Vergleichsexperimenten in der

Literatur bezüglich der Erhöhung der Enantioselektivität durch Isotopenmarkierung sollte **Mechanismus 3** jedoch nicht zwangsläufig ausgeschlossen werden. Eine weitere Methode zur theoretischen Unterscheidung der beiden Mechanismen stellen DFT-Berechnungen dar,^[27] von welchen jedoch abgesehen wurde.

2.8. Zusammenfassung und Ausblick

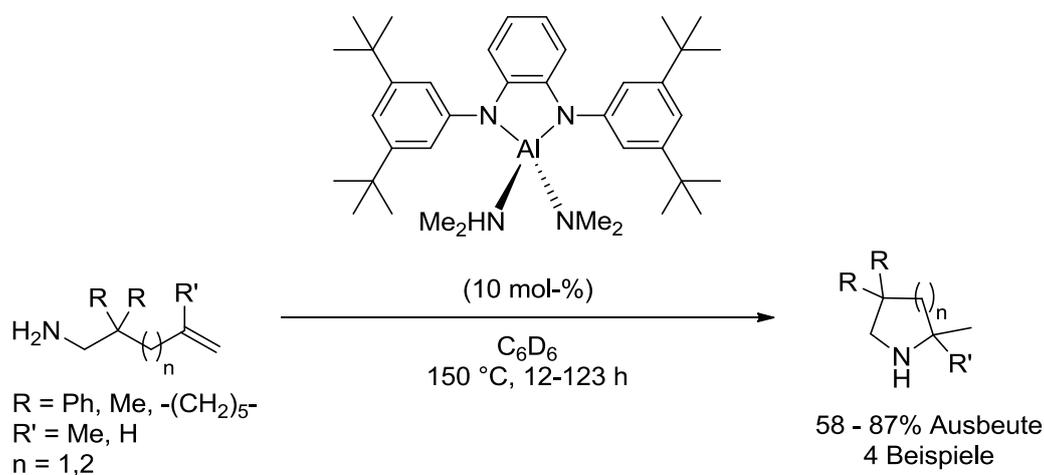
In diesem Abschnitt der Arbeit wurde zunächst die Synthese eines Salen-Ligandens für den Einsatz in der asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierung beschrieben. Der 6-stufige Prozess konnte ausgehend von kommerziell erhältlichem Tropolon (**1**) problemlos im Multigrammaßstab in Gesamtausbeuten von 42.1% durchgeführt werden. In Kombination mit $Zr(NMe_2)_4$ konnte für die Cyclisierung von **13** zu **14** ein *ee*-Wert von 77% erhalten werden. Die Enantiomerenüberschüsse dieser Zirkonium-vermittelten Reaktion konnten durch den Einsatz des Kupfer-haltigen Liganden **16** auf 97% verbessert werden, wobei die Bildung einer heterobimetallischen Spezies diskutiert wurde. Die im Liganden enthaltenen Stereozentren wurden auf deren jeweiligen Einfluss auf die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse überprüft. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Stereoinformation am 1,2-Diaminocyclohexansubstituenten entscheidend für die Konfiguration des Produktes ist. Die Chiralität an der 1-Phenylethylamingruppe hatte nur geringen Einfluss auf die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse. Durch den Einsatz anderer Liganden mit variierten Substituenten konnten nur geringere Enantiodiskriminierungen erreicht werden. Die Eigenschaften des neuen heterobimetallischen Systems wurden anschließend in der asymmetrischen Hydroaminierung literaturbekannter und neuer Substrate getestet, wobei moderate bis gute *ee*-Werte erhalten werden konnten. Hierbei wurden sowohl primäre als auch sekundäre Amine eingesetzt, wobei die Piperidin-Produkte in höheren Enantiomerenüberschüssen erhalten werden konnten als die entsprechend substituierten Pyrrolidin-Derivate. Dies ist verglichen mit literaturbekannten Arbeiten außergewöhnlich. Die Cyclisierung zu anderen Heterocyclen, wie z.B. Hydroderivaten der Indol- oder Isochinolin-Klasse, war unter Einsatz des Katalysatorsystems nicht möglich. Weiterhin wurden bromfreie Salen-Liganden synthetisiert, um den Einfluss der Bromsubstituenten zu untersuchen. Bei der Umsetzung verschiedener Substrate konnten mit diesem Katalysatorsystem *ee*-Werte von bis zu 88% erhalten werden. Kristallstrukturen von Ligand **111** und **112** ließen Aussagen über das vorliegende Bindungsverhältnis zu. Durch Untersuchungen bezüglich der Reaktionskinetik

von primären und sekundären Aminen sowie Versuche mit Deuterium-markierten Substraten konnte ein plausibler Mechanismus aufgestellt werden, wobei zwei Reaktionspfade denkbar sind. Die Ergebnisse deuten auf die Bildung eines 4-Ring Übergangszustandes und anschließender Protonierung durch ein weiteres Substrat hin, wobei auch die Bildung eines 6-Ring Übergangszustandes als entscheidender Reaktionsschritt nicht ausgeschlossen werden kann. Weitere Untersuchungen zum Mechanismus könnten DFT-Rechnungen beinhalten, wodurch eine zusätzliche Unterscheidung der beiden vorgeschlagenen Mechanismen möglich wäre. Weitere Metallkombinationen könnten auf ihre Einsatzmöglichkeit in der asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierung untersucht werden. Da sich das Ligandensystem als sehr effektiv erwies, ist dessen Einsatz in anderen asymmetrischen Reaktionen vielversprechend.

3. Aluminium-katalysierte intramolekulare asymmetrische Hydroaminierung

3.1. Einleitung und Zielsetzung

Wie in Kapitel I.1.1. aufgezeigt wurde, können intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen von einer Vielzahl an Metallen katalysiert werden, wobei viele asymmetrische Varianten in der Literatur beschrieben sind. Arbeiten zu Aluminium-vermittelten Hydroaminierungsreaktionen wurden bisher lediglich von *Wehmschulte et al.*^[47d] und *Bergman et al.*^[48] veröffentlicht, wobei das Substratspektrum stark eingeschränkt ist. Weiterhin waren sehr drastische Bedingungen und eine hohe Katalysatorbeladung nötig um die Reaktion durchzuführen. Bei dem erfolgreichsten Liganden handelt es sich um ein 1,2-Diaminobenzol-Derivat (Schema 37).



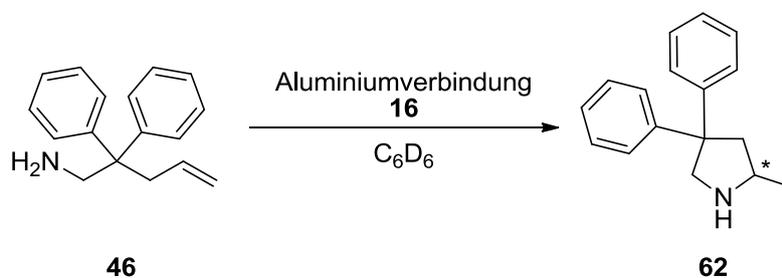
Schema 37: Aluminium-vermittelte intramolekulare Hydroaminierung nach *Bergman et al.*^[48c]

Arbeiten über Aluminium-vermittelte asymmetrische intramolekulare Hydroaminierungen sind bislang nicht bekannt. Ziel der Untersuchungen war es zu überprüfen, ob die in dieser Arbeit neu entwickelten, auf Salen basierenden Liganden in dieser Art von Reaktion erfolgreich eingesetzt und Enantiomerenüberschüsse erreicht werden können.

3.2. Untersuchungen zur Aluminium-vermittelten intramolekularen asymmetrischen Hydroaminierung

In ersten Untersuchungen wurde eine geeignete Aluminiumquelle gesucht, weshalb mehrere Aluminiumverbindungen in einer Modellreaktion getestet und miteinander verglichen wurden. In vorhergehenden Kapiteln wurde die Transformation von 2,2-Diphenylhex-5-en-1-amin (**13**) zu 2-Methyl-5,5-diphenylpiperidin (**14**) als Reaktion für die Ermittlung der optimierten Bedingungen gewählt. Diese Umsetzung ist Aluminium-vermittelt jedoch bisher nicht beschrieben und erlaubt somit keinen direkten Vergleich mit Literaturwerten. Um eine direktere Einordnung der Effektivität des Katalysatorsystems bezüglich Reaktionsbedingungen und Ausbeuten treffen zu können, wurde in diesem Kapitel die bereits beschriebene Umsetzung von 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**46**) zu 2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidin (**62**) als Modellreaktion gewählt und die Ergebnisse in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Testreihe zu Aluminium-vermittelten Hydroaminierungen mit verschiedenen Aluminiumverbindungen.

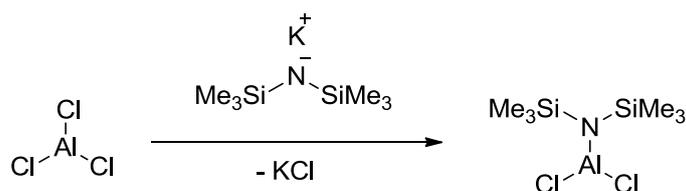


Eintrag	Aluminium- verbindung	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Umsatz ^a [%]	<i>ee</i> ^b [%]
1	AlMe ₃	120	20	96	10
2	Al(<i>t</i> Bu) ₃	80	22	95	13
3	AlCl ₃	120	48	0	-
4 ^c	AlCl ₃ KBTSA	120	20	92	14
5 ^c	- KBTSA	120	48	0	-

Eintrag	Aluminium- verbindung	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Umsatz ^a [%]	<i>ee</i> ^b [%]
6 ^{c,d}	AlCl ₃ KBTSA	120	20	92	14
7 ^e	AlClEt ₂ KBTSA	100	16	93	25
8	AlClEt ₂	120	48	0	-
9	Al(NMe₂)₃	80	20	95	31

Reaktionsbedingungen: 0.43 mmol **46**, 10 mol-% Aluminiumverbindung, 10 mol-% **16**, 0.7 ml C₆D₆ (c = 0.61 M); die Reaktionen wurden in einem luftdicht verschlossenen NMR-Rohr durchgeführt; a) der Umsatz wurde über ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt; b) die Bestimmung des *ee*-Wertes erfolgte auf Stufe des Naphthoyl-geschützten Amins **75**; c) es wurden 30 mol-% KBTSA eingesetzt; d) AlCl₃ und KBTSA wurden zunächst für 5 h in C₆D₆ bei 120 °C gerührt; e) es wurden 10 mol-% KBTSA eingesetzt.

In den untersuchten Reaktionen wurden jeweils 10 mol-% der Aluminiumverbindung und 10 mol-% des Kupfer-haltigen Liganden **16**, welcher in Kapitel I.2. die besten Ergebnisse erzielte, eingesetzt. Als erste Aluminiumverbindung wurde AlMe₃ gewählt, welches die Reaktion bei 120 °C katalysierte und nach 20 h 96% Umsatz und einen Enantiomerenüberschuss von 10% ermöglichte (Eintrag 1). Anhand dieses Ergebnisses konnte gezeigt werden, dass es durch den Einsatz von **16** möglich ist, Aluminium-katalysierte enantioselektive intramolekulare Hydroaminierungen zu vermitteln. Im Folgenden wurden nun weitere Aluminiumverbindungen getestet, wobei sich zeigte, dass Al(^{*i*}Bu) die Reaktion bereits bei 80 °C in ähnlichen Umsätzen und vergleichbaren Enantiomerenüberschüssen katalysiert (Eintrag 2). Der Einsatz von AlCl₃ zeigte auch bei erhöhten Temperaturen von 120 °C nach 2 Tagen keinen Umsatz (Eintrag 3). Durch Zugabe von KBTSA konnte AlCl₃ für die Reaktion aktiviert und in der Reaktion erfolgreich eingesetzt werden, wobei ein *ee*-Wert von 14% erreicht werden konnte (Eintrag 4). Der Vorgang der Aktivierung ist in Schema 38 dargestellt.



Schema 38: Aktivierung von AlCl₃ mit KBTSA.

In der Salzmetathesereaktion wurde durch Umsetzung der Aluminiumverbindung mit KBTSA die entsprechende katalytisch aktive Aluminium-BTSA-Spezies gebildet. Der Einsatz von KBTSA in Abwesenheit einer Aluminiumspezies zeigte keine katalytische Aktivität, womit gezeigt werden konnte, dass KBTSA lediglich für die Aktivierung der Aluminiumverbindung verantwortlich ist (Eintrag 5). Die Reaktion mit AlCl_3 und KBTSA wurde wiederholt, wobei in diesem Versuch beide Komponenten vor der Zugabe des Substrats **46** und Verbindung **16** zunächst für 5 h in C_6D_6 bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt wurden, um zu überprüfen, ob die Aktivierung eine gewisse Reaktionszeit benötigt. Die erzielten Ergebnisse waren vergleichbar zum Versuch ohne zusätzliche Aktivierungszeit, womit gezeigt werden konnte, dass die Reaktion zwischen AlCl_3 und KBTSA spontan abläuft (Eintrag 6). Aluminiumverbindungen mit ausschließlich Alkylresten reagierten ohne Zugabe von Additiven, wobei AlCl_3 , das über drei Chloridreste verfügt, in Abwesenheit von KBTSA katalytisch inaktiv war. Somit war es interessant zu sehen, wie eine Aluminiumverbindung, die sowohl über Alkyl- als auch Chloridsubstituenten verfügt, reagiert. In einem weiteren Versuch wurde daher eine Kombination von 10 mol-% AlClEt_2 und 10 mol-% KBTSA verwendet, wobei die Reaktion bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ nach 16 h eine Ausbeute von 93% und einen besseren *ee*-Wert von 25% lieferte (Eintrag 7). Ohne Zugabe von KBTSA konnte die Reaktion durch AlClEt_2 auch bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ und 48 h Reaktionszeit nicht katalysiert werden (Eintrag 8). Bisher zeigten Aluminiumspezies mit einer Al-N-Bindung die besten Reaktivitäten, weshalb abschließend das als Dimer vorliegende $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ eingesetzt wurde. Die Reaktion lief bereits bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ ab, und nach 20 h konnte eine Ausbeute von 95% und ein Enantiomerenüberschuss von 31% ermittelt werden (Eintrag 9). Von Experimenten mit weiteren Aluminiumverbindungen wurde abgesehen, stattdessen wurde nun die Kombination von $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ mit verschiedenen Ligandensystemen untersucht.

Neben den bereits bekannten Liganden **12** und **112** kamen außerdem Zink-haltige Ligandensysteme zum Einsatz, die zusammen mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ exzellente Ergebnisse bezüglich Reaktivität und Enantioselektivität für in unserem Arbeitskreis durchgeführte intramolekulare asymmetrische Hydroaminierungen zeigten (Abbildung 11).^[118]

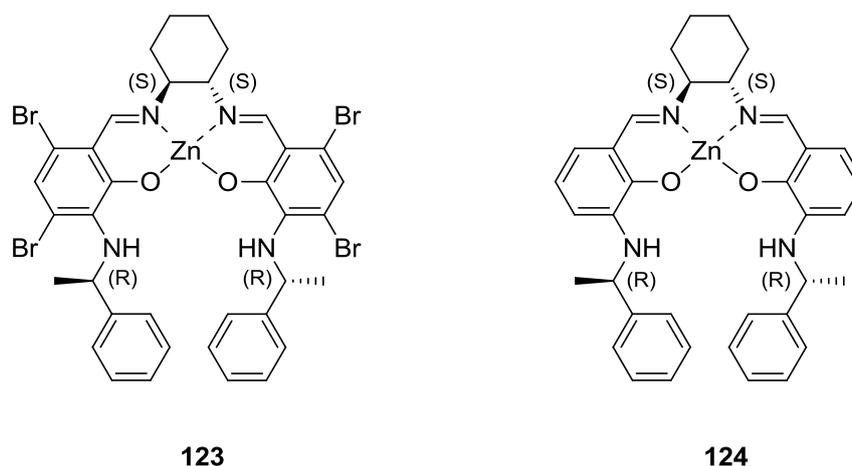


Abbildung 11: Zink-haltige Ligandensysteme **123** und **124**.

123 wurde von Mustafa Biyikal^[83] und **124** von Nibadita Purkait^[118] im Rahmen ihrer Dissertationen synthetisiert. Der Einsatz dieser Verbindungen wurde in Aluminium-vermittelten asymmetrischen Cyclisierungen untersucht und mit den Kupfer-haltigen Katalysatorsystemen verglichen. Die Ergebnisse dieser Testreihe sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Verschiedene Katalysatorsysteme in der Aluminium-vermittelten asymmetrischen Hydroaminierung von **46** zu **62**.

Eintrag	Katalysatorsystem	Temperatur [°C]	Zeit [t]	Umsatz ^a [%]	ee ^b [%]
1	Al(NMe ₂) ₃	120	72	-	-
2	12 Al(NMe ₂) ₃	120	48	70	5
3	112 Al(NMe ₂) ₃	80	20	92	26
4	123 Al(NMe ₂) ₃	80	22	94	56

Eintrag	Katalysatorsystem	Temperatur [°C]	Zeit [t]	Umsatz ^a [%]	<i>ee</i> ^b [%]
5	124 Al(NMe ₂) ₃	80	20	91	40
6 ^c	123 Al(NMe ₂) ₃	80	22	93	56
7	12 ZnMe ₂ Al(NMe ₂) ₃	80	22	92	56

Reaktionsbedingungen: 0.43 mmol **46**, 0.7 ml C₆D₆ (c = 0.61 M), 10 mol-% Katalysatorsystem; die Reaktionen wurden in einem luftdicht verschlossenen NMR-Rohr durchgeführt; a) der Umsatz wurde über ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt; b) die Bestimmung des *ee*-Wertes erfolgte auf Stufe des Naphthoyl-geschützten Amins **75**; c) **123** und Al(NMe₂)₃ wurden vor der Zugabe von Substrat **46** für 5 h bei 80 °C erhitzt.

Wurde Al(NMe₂)₃ in Abwesenheit eines Ligandensystems mit dem Substrat versetzt, so erfolgte auch bei erhöhten Temperaturen von 120 °C keine Reaktion (Eintrag 1). Bei Zusatz von Ligand **12** konnte festgestellt werden, dass die Reaktion zwar auch in Abwesenheit eines zusätzlichen, Ligandenstruktur-fixierenden Metallzentrums abläuft, die erhaltenen *ee*-Werte allerdings lediglich bei 5% lagen (Eintrag 2). Wurde Kupfer-haltiges **112** verwendet, konnten sehr gute Umsätze erzielt und die Enantioselektivität auf 26% gesteigert werden (Eintrag 3). In dem folgenden Versuch wurden nun die Ligandensysteme verwendet, bei denen Zink das Ligandenstruktur-fixierende Metall darstellte. In einem ersten Versuch wurde **123** eingesetzt, wodurch der Enantiomerenüberschuss auf 56% erhöht werden konnte (Eintrag 4). Die bisher besten Ergebnisse für intramolekulare asymmetrische Hydroaminierungen in unserer Arbeitsgruppe wurde unter Verwendung des Zink-haltigen **124** und Zr(NMe₂)₄ erhalten.^[118] In Kombination mit der Aluminium- anstatt Zirkoniumverbindung konnte bei guten Umsätzen allerdings nur ein *ee*-Wert von 40% festgestellt werden (Eintrag 5).

Es ist bekannt, dass die Aluminiumverbindungen in Abwesenheit eines Ligandensystems keine Reaktion vermittelt. Somit besteht nicht die Gefahr, dass die Aluminiumverbindung vor der Komplexbildung mit dem Chiralitätsübermittler die Reaktion zum racemischen Produkt katalysiert. Allerdings ist nicht bekannt, ob sich die katalytisch aktive Spezies spontan bildet und die beobachtete Reaktionszeit auch die tatsächlich benötigte Reaktionszeit ist, oder ob die Generierung der katalytisch aktiven Spezies nur sehr langsam vollzogen wird, die Reaktion

selbst dafür schneller abläuft. Aus diesem Grund wurde in weiteren Untersuchungen **123** zunächst für 5 h bei 80 °C mit $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ erhitzt, bevor das Substrat **46** hinzugegeben wurde. Es zeigte sich, dass die Reaktion ab dem Zeitpunkt der Zugabe von Substrat **46** ebenfalls 22 h benötigt und die Enantiomerenüberschüsse erneut bei 56% lagen (Eintrag 6). Dementsprechend konnte gezeigt werden, dass sich die katalytisch aktive Spezies spontan bildet. Abschließend wurde getestet, ob die katalytisch aktive Spezies auch aus Ligand **12**, ZnMe_2 und $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ *in situ* generiert werden kann, wofür alle Komponenten direkt mit dem Substrat zusammen gegeben wurden. Auch unter diesen Reaktionsbedingungen wurde nach einer Reaktionszeit von 22 h bei vergleichbaren Ausbeuten ein *ee*-Wert von 56% ermittelt (Eintrag 7). Einen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion hat diese Reaktionsführung somit nicht. Allerdings stellt dieses Resultat einen Unterschied zu den bisher verwendeten Kupferhaltigen Systemen dar, in denen eine *in situ* Generierung der katalytisch aktiven Spezies aus Ligand, Kupfer- und Aluminium-Spezies nicht möglich war und stets Ligandensysteme mit bereits komplexiertem Kupfer eingesetzt werden mussten. Mit dem Ziel, die optimierten Reaktionsbedingungen zu ermitteln, wurde im Folgenden der Einfluss von Katalysatorbeladung und Temperatur unter Verwendung von **123** untersucht (Tabelle 16).

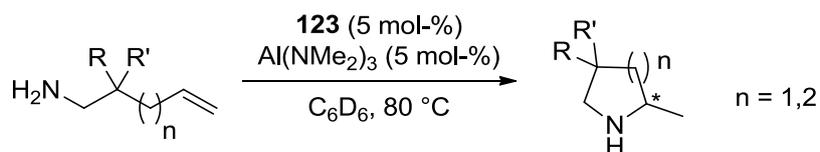
Tabelle 16: Testreihe der Aluminium-vermittelten Hydroaminierungsreaktionen von **46** zu **62** bezüglich der Katalysatorbeladungen und Temperaturen.

Eintrag	123 [mol-%]	$\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ [mol-%]	Temperatur [°C]	Zeit [t]	Umsatz ^a [%]	<i>ee</i> ^b [%]
1	5	10	80	36	93	56
2	5	5	80	36	95	56
3	2.5	2.5	80	76	60	56
4	5	5	70	96	-	-
5	5	5	100	10	94	18

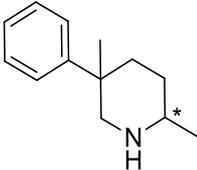
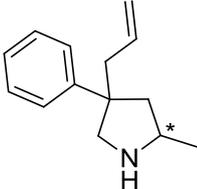
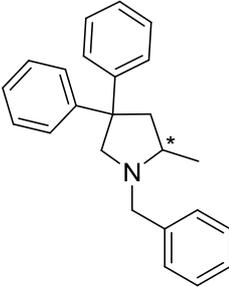
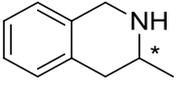
Reaktionsbedingungen: 0.43 mmol **46**, 0.7 ml C_6D_6 ($c = 0.61 \text{ M}$); die Reaktionen wurden in einem luftdicht verschlossenen NMR-Rohr durchgeführt; a) der Umsatz wurde über ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt; b) die Bestimmung des *ee*-Wertes erfolgte auf Stufe des Naphthoyl-geschützten Amins **75**.

Zunächst wurde die Katalysatorbeladung variiert und die Temperatur konstant gehalten. Wurde die Menge an **123** auf 5 mol-% erniedrigt und gleichzeitig 10 mol-% Al(NMe₂)₃ eingesetzt, konnte nach 36 h Reaktionszeit ein Umsatz von 93% und eine Enantiomerenanreicherung von 56% festgestellt werden (Eintrag 1). Verglichen mit dem Einsatz von jeweils 10 mol-% **123** und Aluminiumverbindung verlängerten sich somit lediglich die Reaktionszeiten, der Enantiomerenüberschuss war vergleichbar. Dieses Ergebnis lässt sich damit erklären, dass jeweils 1 Äq. **123** und 1 Äq. Al(NMe₂)₃ zusammen die katalytisch aktive Spezies bilden. Das zusätzliche, nicht im Ligandensystem komplexierte Äquivalent der Aluminiumspezies ist bekanntlich nicht in der Lage die Transformation zu katalysieren. Dementsprechend wurden unter Einsatz von 5 mol-% **123** und 5 mol-% Al(NMe₂)₃ vergleichbare Ergebnisse erzielt (Eintrag 2). Anschließend wurde untersucht, ob die Katalysatorbeladung ohne Verlust der Effizienz weiter gesenkt werden konnte, wofür 2.5 mol-% der Aluminiumspezies und 2.5 mol-% **123** eingesetzt wurden. Unter diesen Bedingungen wurden deutlich längere Reaktionszeiten von 76 h benötigt, um einen Umsatz von 60% und einen *ee*-Wert von 56% zu erreichen (Eintrag 3). Im Vergleich zu dem vorangehenden Versuch konnte der Enantiomerenüberschuss somit nicht verbessert werden. Des Weiteren wurde die Temperatur variiert, wobei die Modellreaktion zunächst bei 70 °C untersucht wurde. Da kein Umsatz detektiert werden konnte, zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen die Aktivierungsenergie für die Reaktion nicht aufgebracht werden konnte (Eintrag 4). Zuletzt wurde untersucht, ob die Reaktionszeit der Umsetzung durch Erhöhung der Temperatur bei gleichbleibenden Enantiomerenüberschüssen verkürzt werden könnte. Bei 100 °C betrug die Reaktionszeit 10 h, wobei allerdings ein *ee*-Wert von lediglich 18% erreicht werden konnte (Eintrag 5).

Der Einsatz von jeweils 5 mol-% **123** und Al(NMe₂)₃ und eine Reaktionstemperatur von 80 °C wurden somit als optimierte Reaktionsbedingungen ermittelt. Im Folgenden wurde eine Reihe von Substraten umgesetzt, welche bereits in Kapitel I.2. getestet wurden. Hierdurch war eine direkte Einordnung der Effizienz des neu entwickelten Aluminium-haltigen heterobimetallischen Katalysatorsystems möglich. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Untersuchung verschiedener Substrate in einer asymmetrischen Aluminium-vermittelten Cyclisierung unter den optimierten Bedingungen.

Eintrag	Edukt	Produkt	Zeit [h]	Ausbeute ^a [%]	ee ^b [%]
1	13	 14	48	84	80
2	47	 63	60	79	74
3	48	 64	72	90	16
4 ^c	52	 68	72	0	-
5 ^c	53	 69	72	0	-
6 ^d	54	 70	70	59	0 (<i>dr</i> 3:1)

Eintrag	Edukt	Produkt	Zeit [h]	Ausbeute ^a [%]	<i>ee</i> ^b [%]
7 ^d	55	 71	144	10	0 (<i>dr</i> 1:1)
8 ^d	60	 73	80	58	0 (<i>dr</i> 2:1)
9 ^c	84	 87	72	20	n.b.
10 ^c	100	 105	72	0	-

Reaktionsbedingungen: 0.43 mmol Edukt, **123** (5 mol-%), Al(NMe₂)₃ (5 mol-%), 0.7 ml C₆D₆ (c = 0.61 M), 80 °C; die Reaktionen wurden in einem luftdicht verschlossenen NMR-Rohr durchgeführt; a) die Ausbeute wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an SiO₂ bestimmt; b) mit Ausnahme von **87** erfolgte die Bestimmung des *ee*-Wertes auf Stufe des Naphthoyl-geschützten Amins; c) die Reaktion wurde bei 120 °C durchgeführt; d) die Reaktion wurde bei 100 °C durchgeführt.

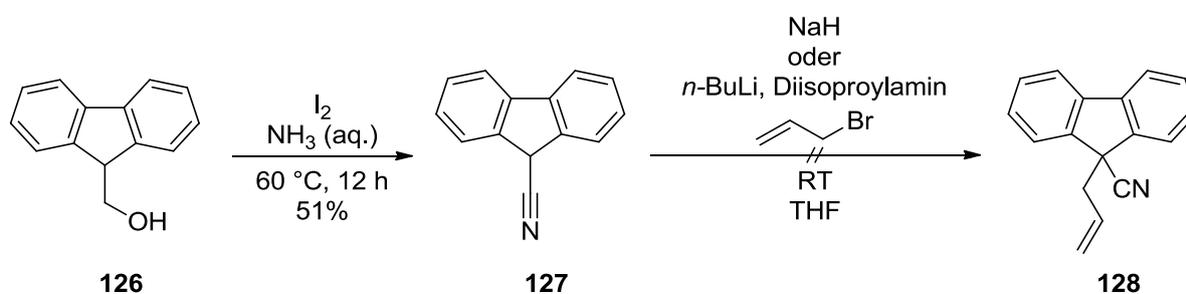
Die Reaktion von 2,2-Diphenylhex-5-en-1-amin (**13**) zu 2-Methyl-5,5-diphenylpiperidin (**14**) erfolgte bei 80 °C nach 48 h mit einer erhaltenen Ausbeute von 84% und einem *ee*-Wert von 80% (Eintrag 1). Als nächstes Substrat wurde (1-Allylcyclohexyl)methanamin (**47**) eingesetzt, das anstatt zweier Phenylsubstituenten eine Cyclohexylgruppe aufweist. Durch diese Versuche sind Aussagen über die Notwendigkeit von aromatischen Resten im Substrat möglich. Die Umsetzung zu 3-Methyl-2-azaspiro[4.5]dekan (**63**) lieferte nach 60 h Ausbeuten von 79% und 74% Enantiomerenüberschuss (Eintrag 2). Interessanterweise wurde 3-Methyl-

2-azaspiro[5.5]undekan (**64**) lediglich in einem Enantiomerenüberschuss von 16% erhalten (Eintrag 3). Dies überrascht, da bisher Substrate, die in den Reaktionen einen 6-Ring bilden stets bessere *ee*-Werte lieferten als Substrate, die bei gleichem Substitutionsmuster zum entsprechenden 5-Ring cyclisierten. 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin (**52**) und 2,2-Dimethylhex-5-en-1-amin (**53**) zeigten auch bei 120 °C keine Reaktion (Eintrag 4 und 5). Wurde eine der Methylgruppen durch eine Phenylgruppe ausgetauscht, so konnten im Fall der Reaktion von 2-Methyl-2-phenylpent-4-en-1-amin (**54**) zu 2,4-Dimethyl-4-phenylpyrrolidin (**70**) bei Temperaturen von 100 °C moderate Ausbeuten von 59% erhalten werden, wobei sich der Enantiomerenüberschuss bei 0% und das Diastereomerenverhältnis bei 3:1 einstellte (Eintrag 6). Bei der Bildung von 2,5-Dimethyl-5-phenylpiperidin (**71**) aus 2-Methyl-2-phenylhex-5-en-1-amin (**55**) wurden nach 144 h bei 100 °C lediglich eine Ausbeute von 10% erzielt, wobei das Produktgemisch racemisch vorlag (Eintrag 7). Die Umsetzung von 2-Allyl-2-phenylpent-4-en-1-amin (**60**) zu 4-Allyl-2-methyl-4-phenylpyrrolidin (**73**) benötigte ebenfalls mehrere Tage bei 100 °C, wonach eine Ausbeute von 58%, ein Enantiomerenüberschuss von 0% und ein Diastereomerenverhältnis von 2:1 festgestellt wurden (Eintrag 8). Weiterhin wurde untersucht, ob mit dem gewählten katalytischen System auch sekundäre Amine in einer Hydroaminierung umgesetzt werden können. Die Reaktion von *N*-Benzyl-2,2-diphenylpent-4-en-1-amin (**84**) zu 1-Benzyl-2-methyl-4,4-diphenylpyrrolidin (**87**) verlief bei erhöhten Temperaturen, wobei nach 72 h eine Ausbeute von 20% ermittelt werden konnte (Eintrag 9). Da eine Trennung der Enantiomere bei der Vermessung *via* HPLC nicht möglich war, konnte keine Aussage über die Enantiomerenüberschüsse getroffen werden. Zuletzt wurde in einer weiteren Reaktion getestet, ob auch andere Typen von Heterozyklen mit dem verwendeten System aufgebaut werden können. Beispielhaft wurde als Substrat hierfür (2-Allylphenyl)methanamin (**100**) eingesetzt, welches jedoch auch nach 72 h bei 120 °C keine Reaktion zu 3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin (**105**) zeigte (Eintrag 10).

Allgemein ließ sich ähnlich wie in Kapitel I.2. feststellen, dass primäre Aminoalkene mit zwei Phenylsubstituenten in C2-Position die besten Ergebnisse lieferten. Dies kann daran liegen, dass bei diesem Substitutionsmuster der *Thorpe-Ingold*-Effekt besonders ausgeprägt ist. Für zusätzliche Untersuchungen wurden weitere Substrate dieser Art hergestellt und in asymmetrischen Hydroaminierungsreaktionen getestet.

3.3. Synthese weiterer Substrate und deren Umsetzung in der asymmetrischen Hydroaminierung

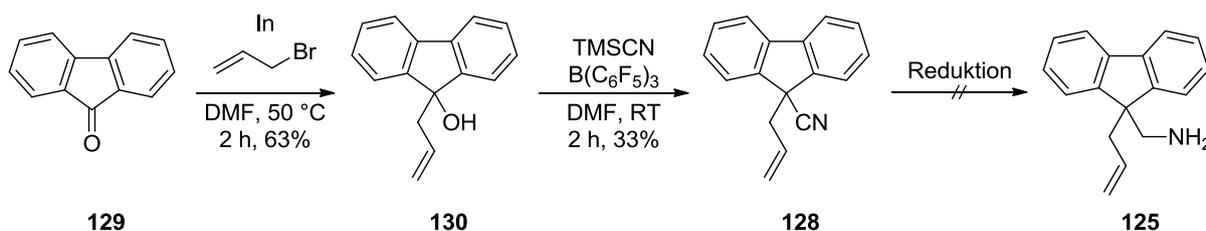
Für die nächsten Untersuchungen wurden die beiden Phenylreste in ihrer räumlichen Anordnung zueinander fixiert. Für den Fall, dass ein *Thorpe-Ingold*-Effekt Einfluss auf die Reaktion hat, sollte eine solche Fixierung Auswirkungen auf die Reaktion haben. Hierzu wurde zunächst ein Substrat synthetisiert, bei dem die Phenylringe miteinander in *ortho*-Position C-C-verknüpft sind. Eine Möglichkeit hierfür stellt ein Fluorensubstituent dar, welcher sich als Motiv in einer Vielzahl an Naturstoffen wiederfindet und zudem von Bedeutung für die pharmazeutische Industrie ist.^[119] Für viele der bisherigen Substratsynthesen wurde die jeweilige Nitrilverbindung als Ausgangsstoff genutzt, da somit ein Zugang zu den gewünschten Verbindungen über einen 2-stufigen Prozess möglich war. Die Synthesestrategie für (9-Allyl-9*H*-fluoren-9-yl)methanamin (**125**) folgte der bekannten Route, wobei als Ausgangsstoff 9-Fluorenylmethanol (**126**) gewählt wurde, da 9*H*-Fluoren-9-carbonitril (**127**) kommerziell nicht erhalten werden konnte (Schema 39). In Anlehnung an ein Protokoll von *Togo et al.* wurde die Alkoholgruppe durch Umsetzung mit elementarem Iod und einer wässrigen Ammoniak-Lösung bei 60 °C in eine Nitrilgruppe überführt.^[120] Mechanistisch wird hierbei in einem ersten Schritt eine *O*-Iod-Verbindung generiert und nach β -Eliminierung der Aldehyd erzeugt. Dieser reagiert weiter zum Aldimin, das über die Zwischenstufe des *N*-Iod-Aldimins und nach einer weiteren β -Eliminierung die Nitrilverbindung **127** in 51% Ausbeute liefert. Es wurde versucht, **127** mit Allylbromid zu allylieren, wofür verschiedene Basen getestet wurden. Das Produkt **128** konnte allerdings unter diesen Bedingungen nicht isoliert werden. (Schema 39)



Schema 39: Substratsynthese ausgehend von 9-Fluorenylmethanol (**126**).

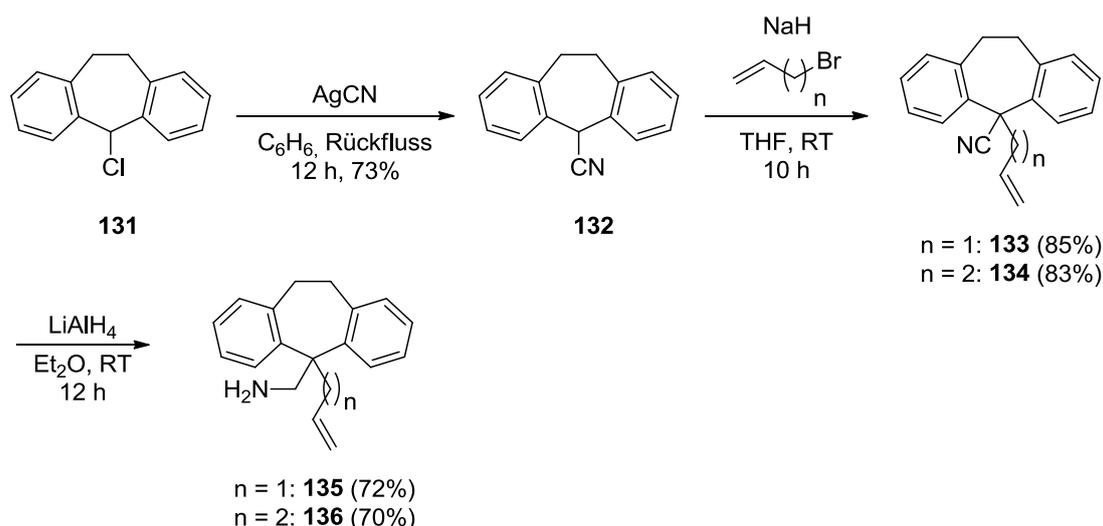
Die Analyse des Rohprodukts mittels Dünnschichtchromatographie und $^1\text{H-NMR}$ zeigte einen vollständigen Verbrauch von **127**, wobei jedoch ein Produktgemisch entstand, in der die gewünschte Verbindung **128** nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. In massenspektrometrischen Untersuchungen mit ESI als Ionisierungsmethode konnten lediglich Bausteine mit $m/z < 86$ detektiert und somit keine Strukturen identifiziert werden, die eine Aussage über den Reaktionsverlauf zuließen. Dies kann verschiedene Gründe haben. Einerseits könnte es bedeuten, dass das Fluorengerüst während der Reaktion oder während der massenspektrometrischen Untersuchung fragmentiert, was jedoch aufgrund der verhältnismäßig milden Bedingungen als unwahrscheinlich eingestuft werden kann. Eine mehrfache Protonierung während der Ionisierung würde ebenfalls zu kleineren m/z führen. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die zu vermessenden Verbindungen über ESI schwer detektierbar sind, was auf eine geringe Polarität und somit die Abwesenheit des Nitrils zurückzuführen wäre. Aus diesem Grund wurde für eine weitere Messung APCI als Ionisierungsverfahren verwendet, wodurch im Spektrum eindeutig die Signale des deprotonierten *9H*-Fluorens ($m/z = 165.0697$) und *9-Allyl-9H*-fluorens ($m/z = 205.1011$) detektiert werden konnten. In beiden Verbindungen ist keine Nitrilgruppe vorhanden und die Signale entsprechen den Anionen, da das Proton an C9-Position bei beiden Verbindungen leicht abstrahiert werden kann. Eine mehrfache Deprotonierung wäre im Fall des *9H*-Fluorens denkbar, im Gegensatz zur ESI-Methode tritt dies beim APCI-Verfahren jedoch nicht auf. Der beobachtete Verbrauch an Edukt **127** kann somit auf eine Abspaltung der Nitrilgruppe zurückgeführt werden, was sich aufgrund der guten Stabilisierung der entstehenden Verbindung erklären lässt und im Signal von $m/z = 165.0697$ resultiert. Ein Verlust der Nitrilgruppe ist hierbei während der Reaktion und nicht bei der Analyse des Rohprodukts zu erwarten, da es bei massenspektrometrischen Vermessungen des Edukts **127** zu keiner Abspaltung der Nitrilgruppe kam. Das Signal bei $m/z = 205.1011$ entspricht dem Verlust der Nitrilgruppe bei gleichzeitiger Allylierung. In diesem Fall ist die entstehende, geladene Verbindung sogar noch besser stabilisiert, was diesen Vorgang noch wahrscheinlicher macht. Da das Produkt **128** nicht isoliert werden konnte, kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Abspaltung lediglich während der Reaktion, oder auch bei massenspektrometrischen Messungen abläuft.

Um die Abspaltung der Nitrilgruppe im Allylierungsschritt zu umgehen, wurde eine alternative Synthesestrategie entwickelt, in der zunächst allyliert und anschließend die Nitrilgruppe eingeführt wird. Die Syntheseroute ist in Schema 40 dargestellt.



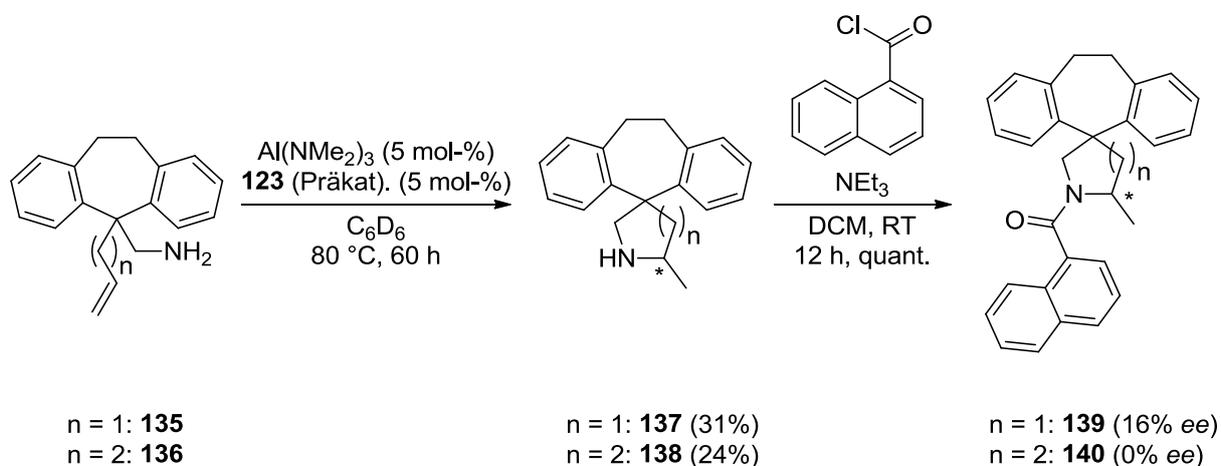
Schema 40: Geplante Synthese von (9-Allyl-9H-fluoren-9-yl)methanamin (**125**) aus 9-Fluorenon (**129**).

9H-Fluoren-9-on (**129**) wurde als Ausgangsstoff der Synthese gewählt und in einer Barbier-Reaktion mit Allylbromid umgesetzt. Erste Versuche mit aktiviertem Zink scheiterten und zeigten keinen Umsatz, weshalb Indium verwendet wurde, welches eine höhere Reaktivität aufweist und womit 9-Allyl-9H-fluoren-9-ol (**130**) nach 2 h in einer Ausbeute von 63% erhalten werden konnte. Anschließend wurde die Alkoholgruppe unter Einsatz von TMSCN und B(C₆F₅)₃ in eine Nitrilgruppe überführt. Die Reaktion lieferte nach 2 h bei Raumtemperatur Ausbeuten von 33%, wobei als Nebenprodukt erneut 9-Allyl-9H-fluoren detektiert werden konnte. Für die abschließende Reduktion der Nitril-Gruppe zum primären Amin **125** wurde eine Vielzahl an Reduktionsmethoden getestet. Unter Einsatz von Lithiumaluminiumhydrid in THF, Red-Al in Toluol, DIBAL-H in Toluol oder einer Kombination aus Natriumborhydrid und Trifluoressigsäure in THF konnte anstatt dem gewünschten Produkt lediglich 9-Allyl-9H-fluoren isoliert werden. Der Unterschied zwischen zwei Phenyl- und einem Fluorensubstituenten ist, dass eine durch Abspaltung der Nitrilgruppe entstehende Ladung im Falle des Fluorens durch die Verbrückung der beiden Phenylreste noch besser delokalisiert ist. Um dieses Problem zu umgehen, wurde ein Substituent gesucht, bei dem die Phenylsubstituenten zwar miteinander verbunden sind, es allerdings nicht die Möglichkeit einer zusätzlichen Isomerisierung über die Ringsysteme gibt. Die Wahl fiel hierbei auf Dibenzosuberan, welches ebenfalls ein Strukturmotiv in einer Vielzahl von Naturstoffen und Pharmazeutika darstellt.^[121] Hierbei wurden nun die Substrate synthetisiert, die in einer intramolekularen Hydroaminierung den Pyrrolidin- bzw. Piperidin-Heterozyklus bilden (Schema 41).



Schema 41: Synthese **135** und **136** aus 5-Chlor-10,11-dihydro-5H-dibenzo[*a,d*][7]annulen (**131**).

Für die Synthese wurde das kommerziell erwerbliche **131** als Ausgangsstoff gewählt, und in einem ersten Schritt konnte die Chlorfunktion durch Einsatz von Silbercyanid nach 12 h in einer guten Ausbeute in eine Nitrilgruppe überführt werden. Ausgehend vom erhaltenen **132** wurde nun eine Allyl- bzw. Homoallylgruppe eingeführt. Im Gegensatz zu den Fluorenverbindungen verlief diese Reaktion problemlos und es konnten Ausbeuten von 85% für **133** und 83% für **134** erhalten werden. Gleiches gilt für die abschließende Reduktion, welche mit Lithiumaluminiumhydrid nach 12 h gute Ausbeuten für **135** und **136** lieferte. Die erhaltenen Substrate wurden nun unter den optimierten Bedingungen für die Aluminium-vermittelte Hydroaminierung umgesetzt (Schema 42).



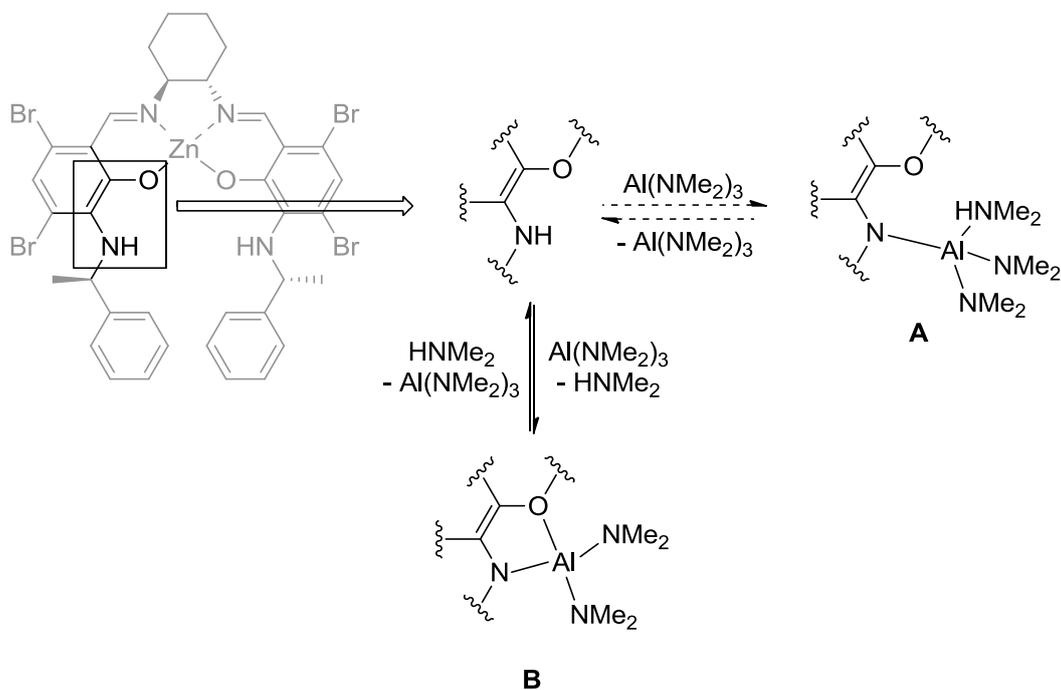
Schema 42: Hydroaminierung von **135** und **136**, sowie die Schützung mit 1-Naphthoylchlorid.

Während **135** nach 60 h bei 80 °C in 31% Ausbeute zum gewünschten **137** umgesetzt werden konnte, wurde für die Reaktion von **136** zu **138** eine Ausbeute von 24% erhalten. Zur Bestimmung des *ee*-Wertes wurden die Hydroaminierungsprodukte mit 1-Naphthoylchlorid und Triethylamin quantitativ geschützt. Die anschließende Vermessung in der HPLC ergab einen *ee*-Wert von 16% für **139**, wohingegen für **140** ein racemisches Gemisch festgestellt wurde.

Die erhaltenen Ergebnisse für Substrate, in denen die Phenylsubstituenten in *ortho*-Position über eine Kohlenstoffkette verknüpft vorliegen sind deutlich schlechter als für Substrate mit zwei nicht verknüpften Phenylresten. Dies kann auf den höheren sterischen Anspruch zurückzuführen sein. Es ist möglich, dass der *Thorpe-Ingold*-Effekt für Substrate mit nicht verknüpften Resten deutlich stärker ausgeprägt ist und einen positiven Einfluss auf die Hydroaminierungen hat.

3.4. Diskussion zum Mechanismus

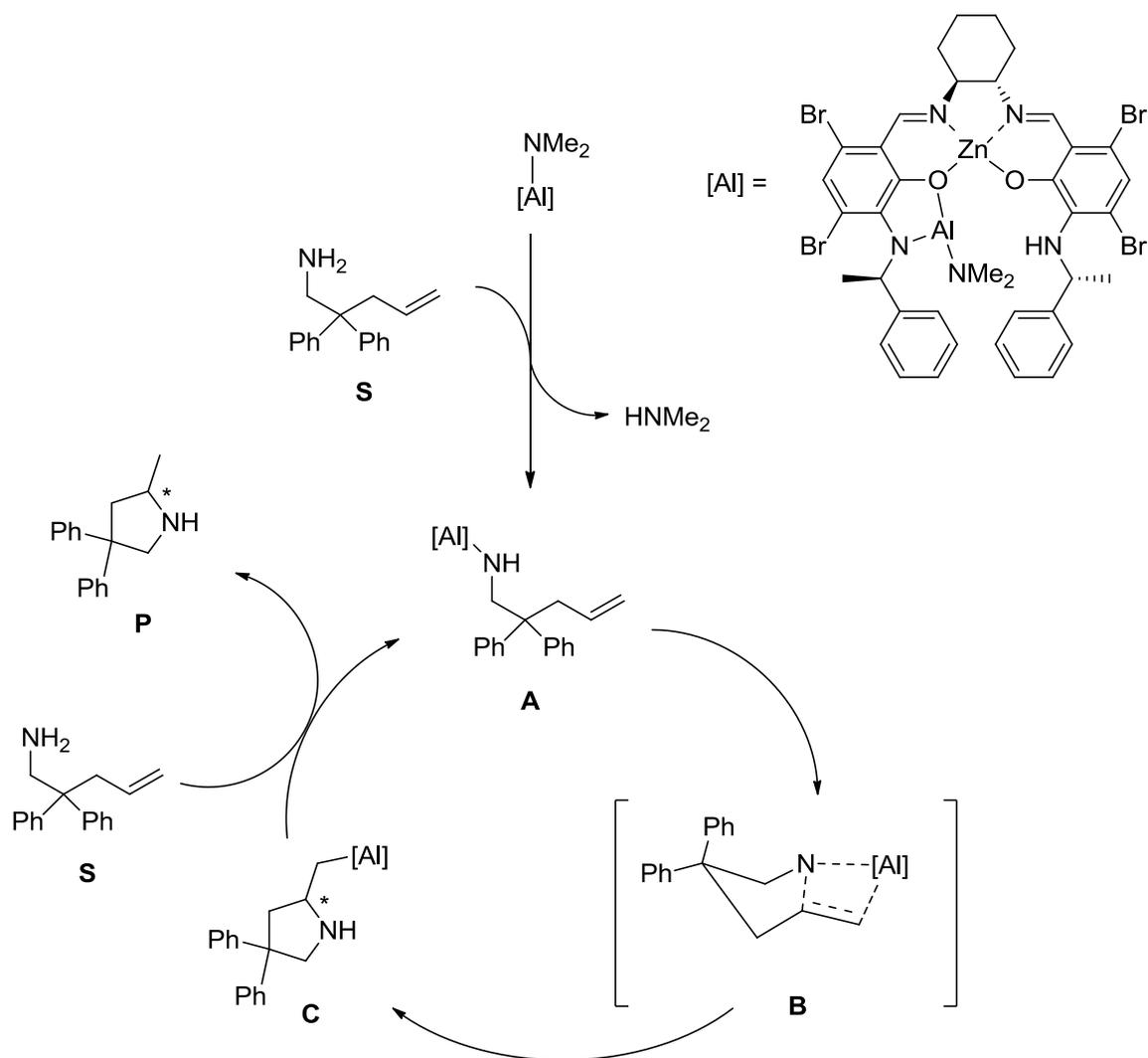
$\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ liegt als Dimer $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ vor, da das Aluminium eine tetraedrale Koordination bevorzugt. Es ist anzunehmen, dass die Aluminiumverbindung und das Ligandensystem in einer Gleichgewichtsreaktion unter Abspaltung von HNMe_2 zu einer Spezies reagiert, in der das Aluminium erneut tetraedral koordiniert vorliegt. Verschiedene Möglichkeiten des Bindungsverhältnisses sind hierbei in Schema 43 gezeigt, wobei Bis(μ -dimethylamin)tetrakis(dimethylamido)dialuminium als Tris(dimethylamido)aluminium-Monomer dargestellt ist.



Schema 43: Verschiedene Möglichkeiten einer Komplexbildung.

Eine Möglichkeit der tetrahedralen Koordination für das Aluminium besteht in einer Struktur, in der das abgespaltene HNMe_2 als ein Ligand an das Metall koordiniert (**A**). Eine solche Koordination wird häufig beobachtet, so auch in den von *Bergman et al.* beschriebenen Hydroaminierungsreaktionen.^[48c] Bezogen auf das eingesetzte katalytisch aktive System würde das jedoch bedeuten, dass eine freie Rotation um die $\text{Al-N}_{\text{Ligand}}$ -Bindung möglich ist, was eine stereoselektive Cyclisierung erschweren würde. Eine für die asymmetrische Reaktionsführung entscheidende Unterbindung dieser Rotation ist dadurch möglich, dass das Aluminium eine zusätzliche Koordination zum Phenolatsauerstoff des Ligandensystems anstatt zu HNMe_2 eingeht und die Struktur somit fixiert (**B**). Aufgrund der lediglich moderaten Enantiomerenüberschüsse die erzielt werden konnten, ist anzunehmen, dass beide Koordinationsvarianten anteilhaft vorliegen.

Im Folgenden ist ein plausibler Mechanismus der Aluminium-vermittelten asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierung am Beispiel der Cyclisierung von 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (**46**) dargestellt (Schema 44).



Schema 44: Vorschlag des Mechanismus der Aluminium-vermittelten Hydroaminierung.

Das Katalysatorsystem reagiert mit dem Substratmolekül **S** unter Abspaltung von $HNMe_2$ zur Aluminium-Amido-Spezies **A** und aktiviert somit die Aminogruppe. Die Ausbildung des stereogenen Zentrums erfolgt durch die Insertion der C-C-Doppelbindung in die Al-N-Bindung in einem 4-gliedrigen Übergangszustand **B**. Indem die Al-N-Bindung gebrochen wird, während sich eine neue C-N- und Al-C-Bindung ausbilden, wird die Zwischenstufe **C** generiert. In Anwesenheit eines weiteren Substratmoleküls **S** wird das Produkt **P** freigesetzt und die Spezies **A** gebildet, welche nun erneut den Katalysezyklus durchlaufen kann.

3.5. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Teil der Arbeit wurden die in Kapitel I.2. vorgestellten sowie weitere in unserer Arbeitsgruppe synthetisierte Ligandensysteme in Aluminium-vermittelten asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierung eingesetzt. Von den zunächst in der Modellreaktion von **46** zu **62** getesteten Aluminiumverbindungen zeigte $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ die höchste Reaktivität und Enantiodiskriminierung. Durch den Einsatz von Zink-haltigen Ligandensystemen konnten hierbei höhere Enantiomerenüberschüsse erzielt werden als mit den Kupfer-haltigen Systemen. Es zeigte sich außerdem, dass eine *in situ* Generierung des heterobimetallischen Katalysators aus jeweils 1 Äq. Ligand, Zink- und Aluminiumspezies möglich war. Verschiedene Substrate wurden in asymmetrischen Cyclisierungsreaktionen getestet, wobei *ee*-Werte von bis zu 80% erreicht und sowohl primäre als auch sekundäre Amine umgesetzt werden konnten. Umsetzungen zu Pyrrolidin- und Piperidin-Derivaten zeigten gute Ergebnisse, während weitere Heterozyklen nicht gebildet werden konnten. Ein plausibler Mechanismus für die Reaktionen wurde aufgestellt. Aluminium-vermittelte asymmetrische intramolekulare Hydroaminierungen sind bislang nicht in der Literatur beschrieben, wodurch die Ergebnisse in dieser Arbeit ein bemerkenswertes Novum darstellen. In weiterführenden Arbeiten könnte das Zinkzentrum gegen andere Metalle ausgetauscht werden, um deren Einfluss auf die Reaktion zu untersuchen. Darüber hinaus scheint es vielversprechend das Ligandensystem in weiteren Aluminium-vermittelten asymmetrischen Reaktionen außerhalb der Hydroaminierung einzusetzen, wie z.B. der asymmetrischen Cyanohydrinsynthese oder der asymmetrischen Oxidation von Thioacetalen.

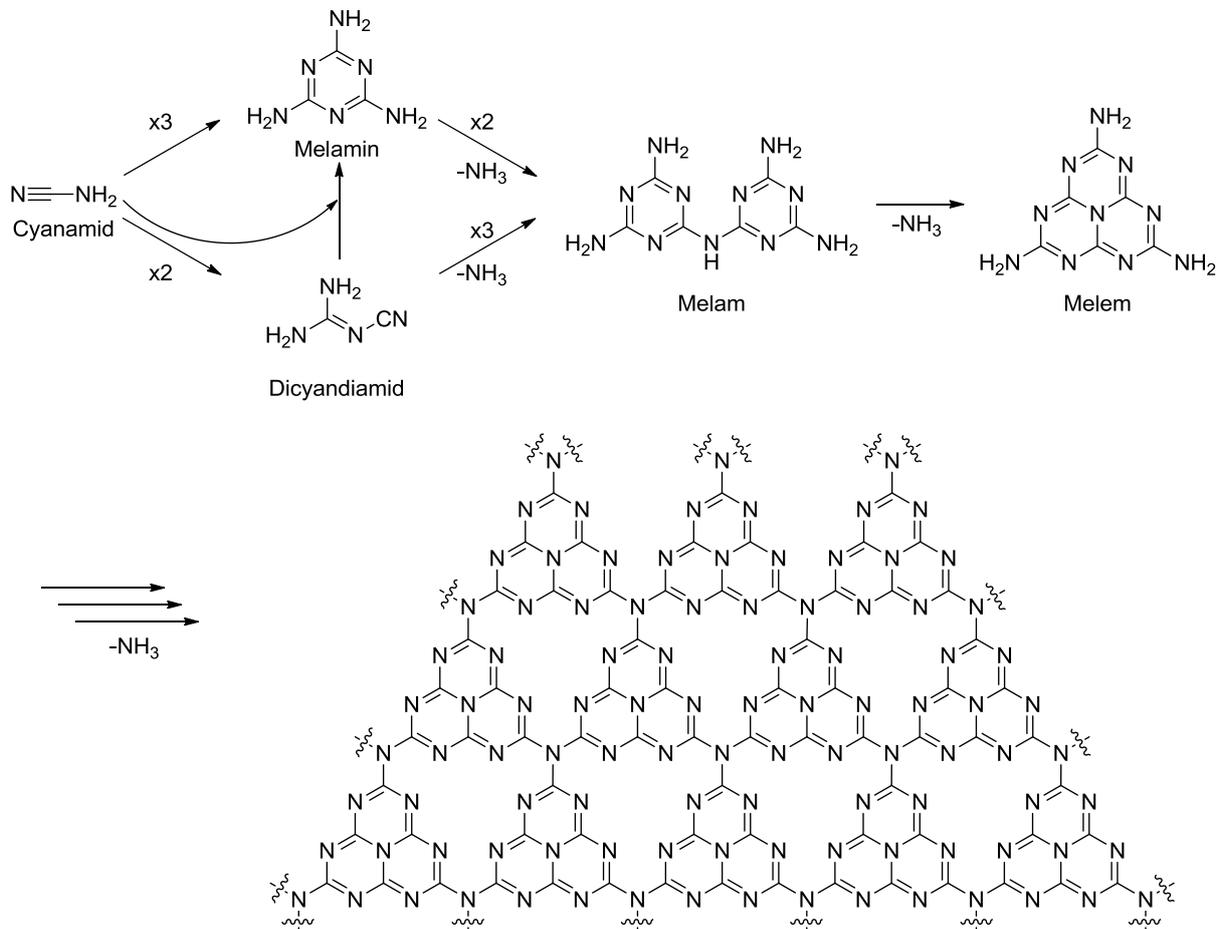
4. Versuche zur Aminierung mit metalldotierten Kohlenstoffnitridpolymeren

4.1. Einleitung

4.1.1. Entdeckung und Synthese der Kohlenstoffnitride

Kohlenstoffnitride sind exklusiv aus Kohlenstoff und Stickstoff, sowie einem geringen Anteil an Wasserstoff aufgebaut und gehören zu den ältesten in der Literatur beschriebenen Polymeren.^[122] Ein Derivat des Polymers wurde 1834 erstmals von *Berzelius* hergestellt und von *Liebig* als Melon bezeichnet. Der Begriff C_3N_4 wurde 1922 von *Franklin* eingeführt, der bei der Herstellung des Materials einen variierenden Wasserstoffgehalt von 1.1 bis 2.0 Gew.-% feststellte.^[123] *Pauling* und *Sturdivant* schlugen zunächst vor, dass coplanares Tri-*s*-triazin die Basisstruktur für das Polymer darstellt.^[124] Basierend auf Arbeiten von *Redemann* und *Lucas* wurde angenommen, dass das Polymer aus Grundeinheiten verschiedener Größe und Struktur aufgebaut ist.^[125] Genaue Analysen waren jedoch aufgrund der geringen Löslichkeit der Kohlenstoffnitride in organischen Lösungsmitteln und Wasser nicht möglich, weshalb weitere Arbeiten zunächst eingestellt wurden. Erst in den 1990ern rückte die Verbindung erneut in den Fokus aktueller Forschung. Theoretische Berechnungen zeigten, dass dichtgepackte C_3N_4 -Phasen eine höhere Härte als Diamant aufweisen sollten.^[126] Sogenanntes graphitisches C_3N_4 (g- C_3N_4) ist das stabilste Allotrop der Kohlenstoffnitride^[127] und wahrscheinlich aus Tri-*s*-triazin-Einheiten aufgebaut. Diese Polymere sind nach von *Kroke et al.* durchgeführten DFT-Berechnungen um 30 kJ/mol stabiler als Polymere, die aus Triazin-Einheiten bestehen.^[128] Für die Synthese von defektreichen Polymeren bietet sich die von *Liebig* vorgestellte Kondensationsreihe ausgehend von Cyanamid an (Schema 45),^[122] wobei die Synthese von defektfreien, kristallinen Kohlenstoffnitriden aus kinetischen Gründen problematisch ist.^[129] Allerdings sind defektfreie Polymere eher aus grundlegend struktureller Sicht von Interesse, da die defektreichen Kohlenstoffnitride weitaus höhere Aktivität in katalytischen Reaktionen zeigen.^[122] Röntgenbeugungsexperimente, sowie SEM-

und TEM-Messungen zeigten, dass aromatische *s*-Triazin-Ringe π -konjugierte, planare Schichten bilden und somit in ihrer Struktur dem Graphit ähnlich sind.^[130]

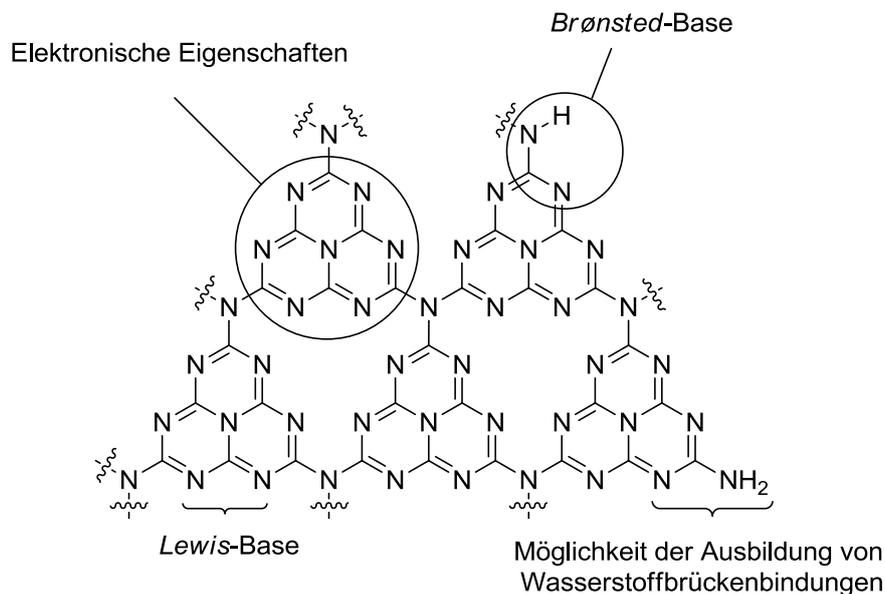


Schema 45: Kondensationsreihe von Cyanamid zum Polymer.

4.1.2. Eigenschaften der Kohlenstoffnitride

Die Kohlenstoffnitride sind, abhängig von der Präparationsmethode, an Luft bis zu 600 °C stabil, eine Zersetzung unter vollständigem Gewichtsverlust erfolgt erst bei 630 °C. Damit weist g-C₃N₄ eine höhere thermische Stabilität als typische Hochtemperaturpolymere und aromatische Polyamide und -imide auf.^[122] Die Unlöslichkeit der Kohlenstoffnitride in den gängigen organischen Lösungsmitteln und Wasser ist wie beim Graphit auf die zwischen den einzelnen Schichten wirkenden *Van-der-Waals*-Kräfte zurückzuführen.^[131] Die Verbindung ist auch über mehrere Tage in verschiedenen Lösungsmitteln, Säuren und Basen chemisch inert, wobei die Behandlung mit geschmolzenen Alkalimetallhydroxiden und die Behandlung

mit konzentrierten Säuren Ausnahmen darstellen.^[132] $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ist ein organischer Halbleiter und zeigt das dafür typische Absorptionsmuster, inklusive einer starken Bandlücken-Adsorption bei 420 nm und einer Bandlücke von 2.7 eV.^[133] Das genaue Absorptionsmuster ist hierbei abhängig von der Präparationsmethode des Polymers und etwaigen Dotierungen des Materials.^[134] Die Kohlenstoffnitride stellen einen multifunktionalen Katalysator mit nukleophilen Eigenschaften dar, der in der Lage ist Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden und außerdem als *Lewis*- oder *Brønsted*-Base fungieren kann (Schema 46).^[129]



Schema 46: Katalysatoreigenschaften der Kohlenstoffnitride.

4.1.3. Modifikation der Kohlenstoffnitride

Kohlenstoffnitride, die über direkte Kondensation aus den organischen Vorläufern hergestellt werden, weisen eine relativ geringe Oberfläche von $10 \text{ m}^2/\text{g}$ auf.^[135] Um das Material für katalytische Reaktionen gebräuchlich zu machen, muss kontrolliert Porosität eingebracht und somit die Oberfläche vergrößert werden. Eine Methode, die sich für die Synthese von mesoporösem $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($\text{mpg-C}_3\text{N}_4$) anbietet, ist das aus der Herstellung von Kohlenstoffnanostrukturen bekannte Nanocasting unter Verwendung von harten Templaten.^{[130a],[136]} Hierzu werden Silika-Templaten mit den organischen Vorläufern, wie zum Beispiel Cyanamid, in einer wässrigen Lösung gemischt, das Wasser entfernt und die

Mischung durch Erhitzen kondensiert. Anschließend werden die Silika-Templates mit beispielsweise NH_4HF_2 entfernt, wodurch Polymere mit mesoporösen Strukturen erhalten werden. Abhängig von der eingesetzten Menge an Template können Polymere mit einer Oberfläche von $86 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $439 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten werden.^{[129],[137]} Darüber hinaus besteht die Möglichkeit weiche Templates zu verwenden, bei denen es nicht nötig ist umweltbelastende Ätzmittel einzusetzen. Dieses Verfahren ist allerdings aus thermodynamischen und physikochemischen Gründen häufig problematisch.^{[136b],[138]}

Über nachträgliche oder *in situ* Modifikationen durch Protonierung^[132] oder Dotierung mit Bor,^[139] Fluor^[130c] und Schwefel^[140] können die Eigenschaften des Polymers verändert werden, was neue Anwendungsgebiete eröffnet. *Kawaguchi et al.* beschrieben 1995 die erste Synthese von metalldotierten Kohlenstoffnitriden, wobei durch Einsatz geeigneter Salze bis zu 59 Gew.-% Aluminium und Zink unter Aufrechterhaltung der Grundstruktur des Polymers in dessen Lücken eingebracht wurden.^[141] Da nur ein geringer Teil an Gegenionen nachgewiesen werden konnte, ist anzunehmen, dass die entsprechende Ladung von dem Kohlenstoffnitrid-Gerüst aufgenommen wurde. Weiterhin sind Arbeiten über Eisendotierungen bekannt, wodurch die elektronischen Eigenschaften des Polymers stark verändert und neue Funktionalitäten hinzugefügt werden konnten.^[142]

4.1.4. Anwendungsbereiche der Kohlenstoffnitride als Katalysator

Kohlenstoffnitride wurden erstmals 2006 von *Thomas et al.* und *Antonietti et al.* als metallfreier Katalysator für *Friedel-Crafts*-Reaktionen verwendet.^{[137],[143]} Neben dem erfolgreichen Einsatz in der Oxidation von Kohlenwasserstoffen^{[139],[144]} und der Wasserspaltung^{[130c],[134a],[145]} stellen die Energieumwandlung,^[146] die Wasserstoffspeicherung,^[147] die CO_2 -Speicherung,^[148] die Reinigung von kontaminiertem Wasser^[149] und der Einsatz in Solarzellen,^[150] sowie in Feuchtigkeits- und Gassensoren^[151] weitere potenzielle Anwendungsgebiete für die Polymere dar. In unserem Arbeitskreis wurden Kohlenstoffnitridkatalysatoren unter anderem erfolgreich zur C-C-Bindungsknüpfung an *N*-Aryltetrahydroisochinolen^[152] und zur photokatalytischen Wasserstoffentwicklung^[153] eingesetzt.

4.2. Aufgabenstellung

Arbeiten zur Beladung von Kohlenstoffnitriden mit Kupferionen wurden in unserer Arbeitsgruppe von *Lennart Möhlmann* und *Kristin Liesche* durchgeführt, wobei hierzu verschiedene Kupfersalze mit mpg-C₃N₄ in Acetonitril für mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt wurden.^[154] Auf diese Weise konnten kupferbeladene Kohlenstoffnitride, welche im Folgenden als Cu@mpg-C₃N₄ abgekürzt werden, generiert werden, bei denen ein Elektronentransfer zwischen Metallzentrum und dem mesoporösen Polymer ermöglicht war. Eine Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum beruht hierbei auf der elektronischen Anregung des Kohlenstoffnitrids durch Lichtabsorption. Das mesoporöse Material dient somit zugleich als Trägermaterial wie auch als photoaktiver Ligand für das Metall.

Ziel der Arbeiten war es mpg-C₃N₄ mit verschiedenen Kupfersalzen zu beladen und den Einsatz dieser modifizierten Kohlenstoffnitride in verschiedenen Kupfer-vermittelten Aminierungen zu untersuchen. Hierbei wurden Cu(I)-Salze wie auch Cu(II)-Salze eingesetzt und der Einfluss der Beladungsmenge untersucht.

4.3. Präparation von Cu@mpg-C₃N₄ und Einsatz in verschiedenen Aminierungen

Für die Präparierung der in diesem Abschnitt eingesetzten modifizierten Kohlenstoffnitride wurde die von *Kristin Liesche* entwickelte Methode verwendet. Eine Übersicht der hergestellten Verbindungen ist in Tabelle 18 zusammengefasst.

Als Cu(II)-Salze wurden Cu(OAc)₂·H₂O (Eintrag 1) und Cu(OTf)₂ (Eintrag 2) eingesetzt, während als Cu(I)-Salze CuI (Eintrag 3) und [CuOTf]₂·C₆H₆ (Eintrag 4-6) gewählt wurden. Die Salze wurden dabei in der entsprechenden Menge eingesetzt, um das Polymer mit 5 Gew.-% Kupfer zu beladen, wobei am Beispiel von [CuOTf]₂·C₆H₆ weitere Beladungen getestet wurden. Das Kupfersalz wurde in Acetonitril gelöst und nach Zugabe von mpg-C₃N₄ für 24 h bei RT gerührt. Die Suspension wurde zentrifugiert und das Lösungsmittel dekantiert. Der Feststoff wurde anschließend in 5 wiederholenden Zyklen mit Acetonitril gewaschen, zentrifugiert und durch Dekantieren vom Lösungsmittel getrennt.

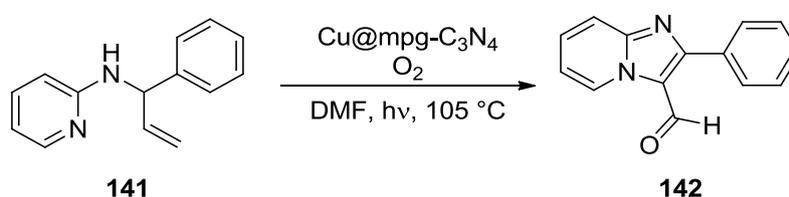
Tabelle 18: Verschiedene Kupferdotierungen von mpg-C₃N₄.

Eintrag	Kupfersalz	Menge Kupfersalz [mg (mmol)]	Menge mpg-C ₃ N ₄ [mg]	Theoretische Beladung Cu auf mpg-C ₃ N ₄ [Gew.-%]	Reale Beladung Cu auf mpg-C ₃ N ₄ [Gew.-%]
1	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	12.0 (0.06)	75	5	4.2
2	Cu(OTf) ₂	21.7 (0.06)	75	5	4.6
3	CuI	11.5 (0.06)	75	5	4.1
4	[CuOTf] ₂ ·C ₆ H ₆	15.1 (0.03)	75	5	4.2
5	[CuOTf] ₂ ·C ₆ H ₆	7.6 (0.015)	75	2.5	2.1
6	[CuOTf] ₂ ·C ₆ H ₆	30.2 (0.06)	75	10	8.1

Reaktionsbedingungen: entsprechende Menge Kupfersalz, 75 mg mpg-C₃N₄, 10 ml MeCN, RT, 24 h.

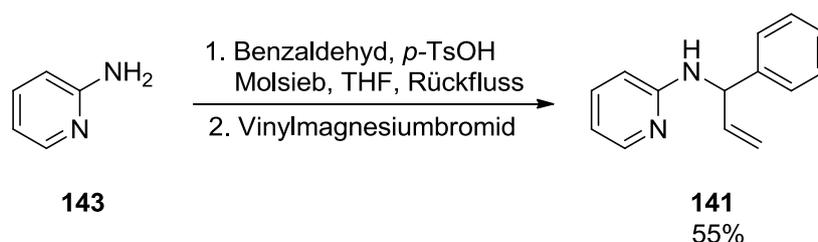
Der Feststoff wurde über Nacht im Ofen bei 80 °C getrocknet. Die gesammelten Lösungsmittelfractionen wurden nach Entfernung des Acetonitrils unter vermindertem Druck auf Rückstände von Kupfersalzen untersucht. Durch dieses Vorgehen konnten Rückschlüsse auf das tatsächlich an das Kohlenstoffnitrid gebundene Kupfer geschlossen werden. Die Effizienz der Beladung lag abhängig vom Kupfersalz bei 81-92%.

Die Einsatzmöglichkeiten der generierten C₃N₄-Modifikationen wurden nun in verschiedenen literaturbekannten Aminierungen untersucht. Als erste Reaktion wurde eine Kupfervermittelte Aminooxygenierung mit gleichzeitiger Dehydrierung zum Aufbau von formylierten *N*-Heterozyklen gewählt.^[155] Ziel war es, aus einem geeigneten Vorläufer **141** in einer intramolekularen Reaktion unter Zugabe von Cu@mpg-C₃N₄ unter Sauerstoffatmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Licht 2-Phenylimidazo[1,2-*a*]pyridin-3-carbaldehyd **142** zu generieren (Schema 47).



Schema 47: Generierung des 2-Phenylimidazo[1,2-*a*]pyridin-3-carbaldehyd **142** aus dem Vorläufer **141**.

Die Synthese des Ausgangsstoffs **141** ist in Schema 48 dargestellt.



Schema 48: Substratsynthese von *N*-(1-Phenylallyl)pyridin-2-amin (**141**) aus Pyridin-2-amin (**143**) in einem 2-stufigen Eintopfverfahren.

Pyridin-2-amin (**143**) wurde im ersten Schritt eines Eintopfverfahrens mit Benzaldehyd zum entsprechenden Imin kondensiert, welches anschließend mit Vinylmagnesiumbromid in einer *Grignard*-Reaktion zu *N*-(1-Phenylallyl)pyridin-2-amin (**141**) umgesetzt wurde. Die Ausbeute für dieses 2-stufige Verfahren betrug 55%.

Die Ergebnisse der katalytischen Reaktionen von **141** zu **142** unter Verwendung der verschieden modifizierten Kohlenstoffnitride sind in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Versuche zur Umsetzung von **141** zu **142** unter Einsatz von Cu@mpg-C₃N₄.

Eintrag	Cu-Spezies	Reale Beladung Cu auf mpg-C ₃ N ₄ [Gew.-%]	Bestrahlung	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
1 ^a	-	-	Ja	24	-
2	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	4.2	Ja	20	-
3	CuI	4.1	Ja	22	-
4	Cu(OTf) ₂	4.6	Ja	26	10
5	Cu(OTf) ₂	4.6	Nein	26	9
6	[CuOTf] ₂ ·C ₆ H ₆	4.2	Ja	16	12
7	[CuOTf] ₂ ·C ₆ H ₆	4.2	Nein	16	12
8	[CuOTf] ₂ ·C ₆ H ₆	2.1	Ja	32	5
9	[CuOTf] ₂ ·C ₆ H ₆	2.1	Nein	32	5
10	[CuOTf] ₂ ·C ₆ H ₆	8.1	Ja	6.5	19
11	[CuOTf] ₂ ·C ₆ H ₆	8.1	Nein	6.5	19
12 ^b	[CuOTf] ₂ ·C ₆ H ₆	-	Nein	16	16

Reaktionsbedingungen: 10 ml Schlenkrohr, 0.1 mmol **141**, 20 mg Cu@mpg-C₃N₄, 0.5 ml DMF, 105 °C, O₂-Ballon, Bestrahlung mit einer 60 W Lampe; die Bestimmung der Ausbeute erfolgte nach säulenchromatographischer Reinigung; a) es wurden 20 mg mpg-C₃N₄ ohne Kupferbeladung eingesetzt; b) es wurde 0.013 mmol [CuOTf]₂·C₆H₆ in Abwesenheit von mpg-C₃N₄ eingesetzt.

In einer ersten Reaktion wurde getestet, ob **141** durch den Einsatz von unbeladenem mpg-C₃N₄ erhalten werden kann. Nach 24 h bei 105 °C in DMF konnte über GC-Messungen jedoch kein Umsatz festgestellt werden (Eintrag 1). Auch unter Einsatz von Kohlenstoffnitriden mit Cu(OAc)₂·H₂O (Eintrag 2) und CuI (Eintrag 3) konnte **142** nicht erhalten werden. Wurde jedoch Cu(OTf)₂@mpg-C₃N₄ genutzt, konnte für die Transformation von **141** zu **142** nach 26 h eine Ausbeute von 10% erhalten werden (Eintrag 4). Ein ähnliches Ergebnis konnte allerdings auch in einer entsprechenden Dunkelreaktion, für die das Schlenkrohr mit dem Reaktionsansatz in Aluminiumfolie gewickelt wurde, erhalten werden (Eintrag 5). Auch unter Verwendung von [CuOTf]₂·C₆H₆@mpg-C₃N₄ konnte ein Reaktion von **141** zu **142** beobachtet werden. Eine Abhängigkeit der Ausbeuten konnte jedoch nur bezüglich der Beladungen gefunden werden, wohingegen ein Einfluss der Bestrahlung auf die erhaltenen Ergebnisse nicht zu erkennen war (Eintrag 6-11). Um zu überprüfen, ob mpg-C₃N₄ lediglich als Trägermaterial fungiert, wurden in einem weiteren Versuch 0.013 mmol [CuOTf]₂·C₆H₆ in Abwesenheit von mpg-C₃N₄ eingesetzt. 0.013 mmol [CuOTf]₂·C₆H₆ entsprachen dabei der Menge an Kupfer beim Einsatz von 20 mg Cu@mpg-C₃N₄ bei einer Beladung von 4.2 Gew.-% an Kupferspezies. Nach 16 h konnte **142** in einer Ausbeute von 16% erhalten werden, was 4% mehr Produkt im Gegensatz zu der Reaktionsführung mit [CuOTf]₂·C₆H₆@mpg-C₃N₄ entspricht (Eintrag 12). Für diese Reaktion erwies sich der Einsatz von Cu@mpg-C₃N₄ somit als ungeeignet. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Reaktion über eine unter den Reaktionsbedingungen gebildeten Cu(III)-Spezies abläuft. Um die Reaktion zu unterstützen müsste das mpg-C₃N₄ in der Lage sein die Cu(I)- bzw. Cu(II)-Verbindungen zu oxidieren. Wie in Abbildung 12 dargestellt ist liegt das Redoxpotential von mpg-C₃N₄ jedoch außerhalb des für die Oxidation zu einer Cu(III)-Spezies benötigten Potentials.^[156]

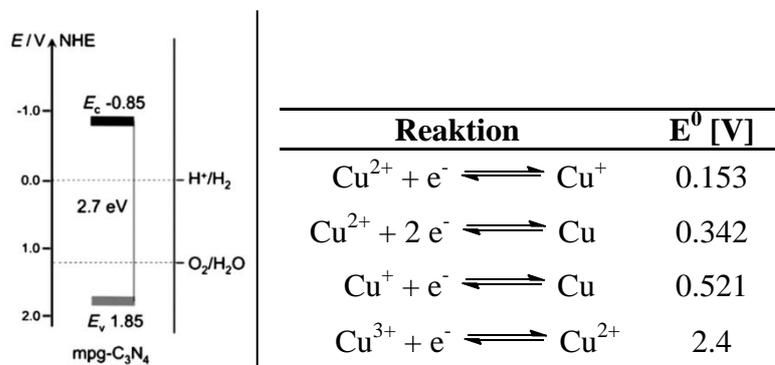
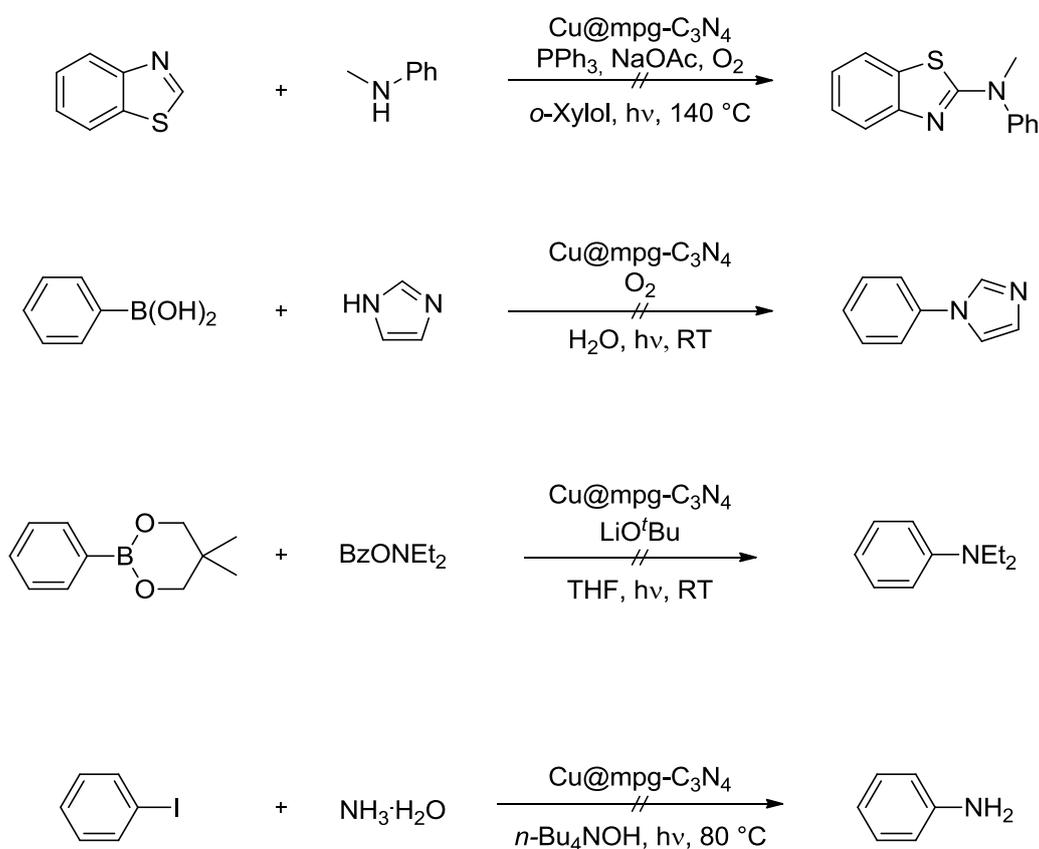


Abbildung 12: (Links) Redoxpotential von mpg-C₃N₄;^[156] (Rechts) Benötigte Redoxpotentiale für verschiedene Redoxreaktionen von Kupfer.

Im Folgenden wurde ein breites Spektrum an verschiedenen literaturbekannten Kupfervermittelten Aminierungen untersucht, in deren Reaktionszyklus keine Cu(III)-Spezies beschrieben ist. Zu den untersuchten Reaktionen gehört die Umsetzung von Benzothiazol mit einem sekundären Amin,^[157] die Kupplung von Imidazol und Phenylboronsäure,^[158] die Aminierung von Arylboronaten mit *O*-Benzoyl-*N,N*-diethylhydroxylamin^[159] und die Synthese von Anilin aus Iodbenzol.^[160] Diese Reaktionen wurden mit den verschiedenen in Tabelle 18 vorgestellten modifizierten mpg-C₃N₄ umgesetzt, und die Ergebnisse der Reaktionen sind in Schema 49 dargestellt.



Schema 49: Verschiedene Reaktionen mit kupferbeladenen Kohlenstoffnitriden.

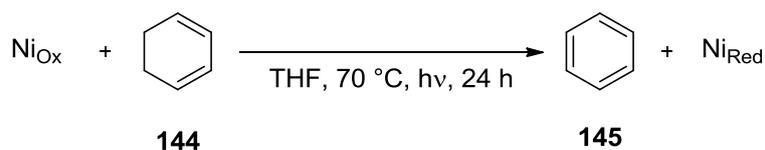
Es zeigte sich, dass keine der Reaktionen durch eine der kupferbeladenen Kohlenstoffnitrid-polymere katalysiert werden konnte. Auch als einfaches Trägermaterial und als Ersatz für die in der Literatur eingesetzten Liganden ist das mpg-C₃N₄ in Kombination mit Kupfer somit ungeeignet.

Neben dem Kupfer bieten sich noch weitere Metalle, deren verschiedene Oxidationsstufen im Redoxpotentialbereich des Polymers liegen, für eine Beladung an. Für die folgenden Untersuchungen wurde das Nickel gewählt, da es in der Literatur eine Vielzahl an Beispielen für Nickel-vermittelte Aminierungen gibt.^{[161],[162],[163]}

4.4. Präparation von Ni@mpg-C₃N₄ und deren Einsatz in Nickel-vermittelten Aminierungen

Die Präparation der Nickel-beladenen Kohlenstoffnitride, die im Folgenden als Ni@mpg-C₃N₄ bezeichnet werden, erfolgte zunächst analog der für die Kupfersalze angewendeten Methode. Als Nickelsalze wurden NiI₂, Ni(acac)₂ und NiSO₄ gewählt. 5 Gew.-% (bezogen auf das Verhältnis Nickel zu Polymer) der Nickelspezies wurde hierbei zunächst in Acetonitril gelöst. Nach der Zugabe von mpg-C₃N₄ wurden die Suspensionen für 24 h bei RT gerührt und anschließend zentrifugiert. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Feststoff mehrmals mit Acetonitril gewaschen. Untersuchungen der gesammelten Lösungen zeigten, dass ein Großteil der Nickelsalze auf diese Art vom Polymer gewaschen wurde. Diese Beladungsmethode erwies sich somit als ungeeignet, da sich die Nickelsalze während der Reaktion vom mpg-C₃N₄ lösen und die Reaktion homogen katalysieren könnten. Aus diesem Grund wurde nun versucht durch Reduktion Ni(0)-Cluster zu generieren, welche sich nicht mehr in den während der Reaktion eingesetzten Lösungsmitteln lösen können. Eine solche Reduktion ist prinzipiell über mehrere Methoden möglich. Zum einen kann ein geeignetes Reduktionsmittel wie Natriumborhydrid verwendet werden,^[164] zum anderen kann eine photochemische Reduktion durchgeführt werden. Letztere Methode kann unter milden Bedingungen durchgeführt werden und bietet sich für spätere *in situ* Reduktionen an, da sowohl bei der Reduktion als auch bei der eigentlichen zu katalysierenden Reaktion Bestrahlung vorgesehen war.

Als Reduktionsmittel wurde ein Überschuss an 1,3-Cyclohexadien (**144**) eingesetzt, welches während der Reduktion der Nickelspezies zu Benzol (**145**) oxidiert wurde. Über GC-Messungen wurde untersucht, unter welchen Bedingungen eine solche Reduktion der Nickelsalze und die damit verbundene Oxidation von **144** zu **145** möglich ist. Alle Reaktionen wurden unter striktem Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt und die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 20 dargestellt.

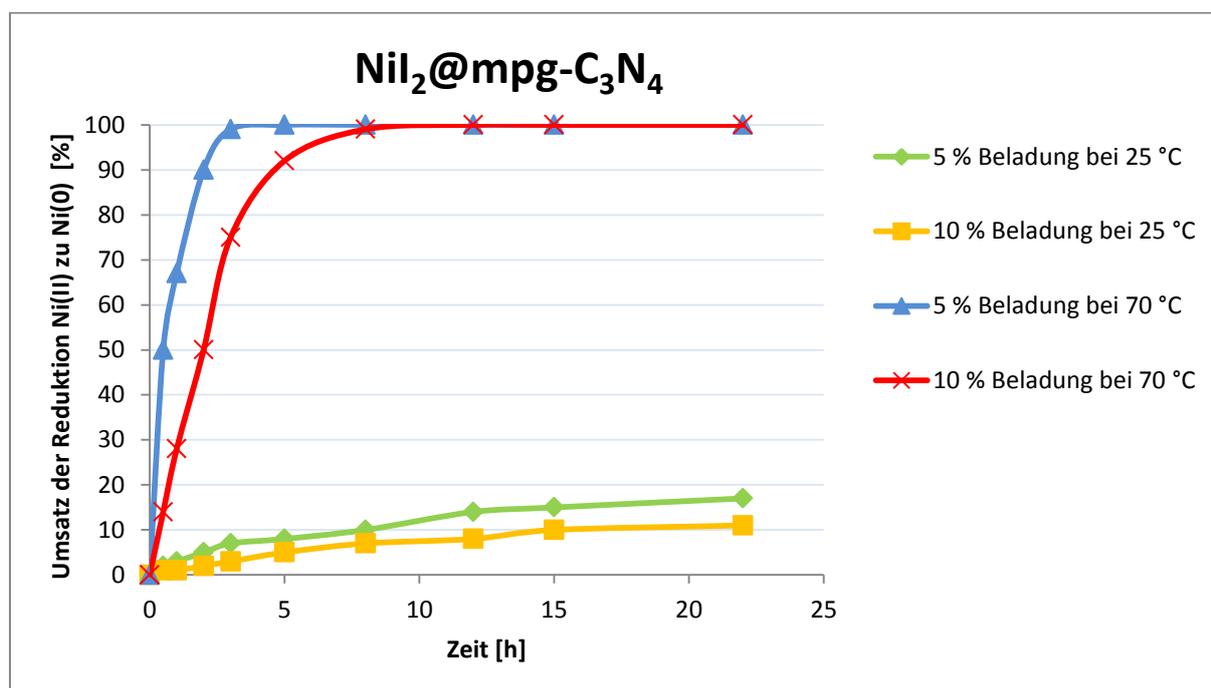
Tabelle 20: Photochemische Reduktion verschiedener Nickelsalze mit 1,3-Cyclohexadien als Reduktionsmittel.

Eintrag	Nickel-salz	Trägermaterial	Bestrahlung	Bildung von 145
1	-	mpg-C ₃ N ₄	Ja	Nein
2	NiI ₂	mpg-C ₃ N ₄	Ja	Ja
3	Ni(acac) ₂	mpg-C ₃ N ₄	Ja	Ja
4	NiSO ₄	mpg-C ₃ N ₄	Ja	Ja
5	NiI ₂	mpg-C ₃ N ₄	Nein	Nein
6	Ni(acac) ₂	mpg-C ₃ N ₄	Nein	Nein
7	NiSO ₄	mpg-C ₃ N ₄	Nein	Nein
8	NiI ₂	SiO ₂	Ja	Nein
9	Ni(acac) ₂	SiO ₂	Ja	Nein
10	NiSO ₄	SiO ₂	Ja	Nein

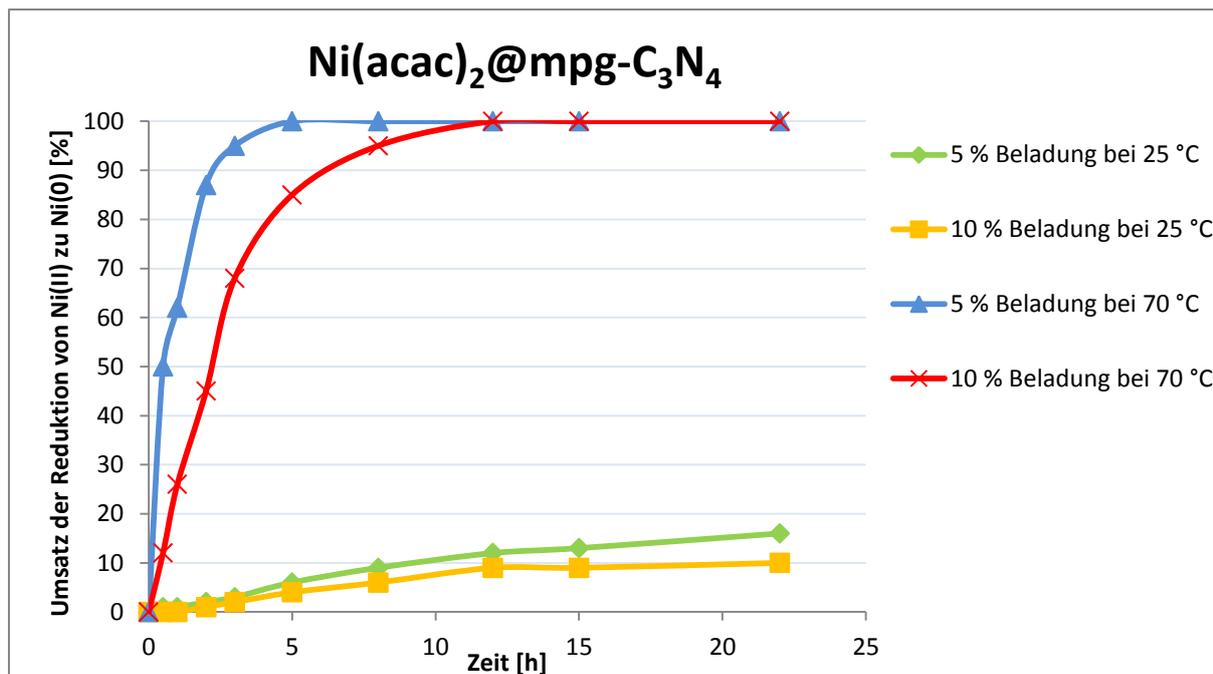
0.1 mmol **144**, 30 mg Ni@mpg-C₃N₄, 5 Gew.-% Beladung bezogen auf Ni auf mpg-C₃N₄, ausgeheiztes 10 ml Schlenkrohr, 1 ml abs. THF, N₂-Atmosphäre, Bestrahlung mit einer 60 W Lampe, die Benzolbildung wurde über GC-Messungen verfolgt.

Nickel-freies mpg-C₃N₄ war unter N₂-Atmosphäre nicht in der Lage 1,3-Cyclohexadien zu oxidieren und so konnte auch nach 24 h kein Benzol (**145**) über GC-Messungen detektiert werden (Eintrag 1). Wurden zusätzlich NiI₂ (Eintrag 2), Ni(acac)₂ (Eintrag 3) oder NiSO₄ (Eintrag 4) eingesetzt, konnte eine Oxidation von **144** zu **145** festgestellt werden. Außerdem konnte für alle Nickelsalze über das in der GC-Messung detektierte Verhältnis von **144** zu **145** bewiesen werden, dass die Reduktion von Ni(II) vollständig zu Ni(0) erfolgte und nicht lediglich von Ni(II) zu Ni(I). Weitere Untersuchungen mit den drei Nickelspezies zeigten, dass eine Bestrahlung während der Reaktion entscheidend für die erfolgreiche Reduktion des Nickels ist, da in Versuchen ohne Strahlungseinfluss keine Oxidation von **144** nachgewiesen wurde (Eintrag 5-7). Zuletzt wurde getestet, ob eine Reduktion der jeweiligen Nickelspezies auch dann erfolgt, wenn diese auf Kieselgel gebunden wurden. Unter diesen mpg-C₃N₄-freien Bedingungen konnte jedoch in keinem Fall eine Reaktion detektiert werden (Eintrag 8-10). Die mit Ni(0)-beladenen Kohlenstoffnitride wurden nun mit Acetonitril, THF, MeOH und

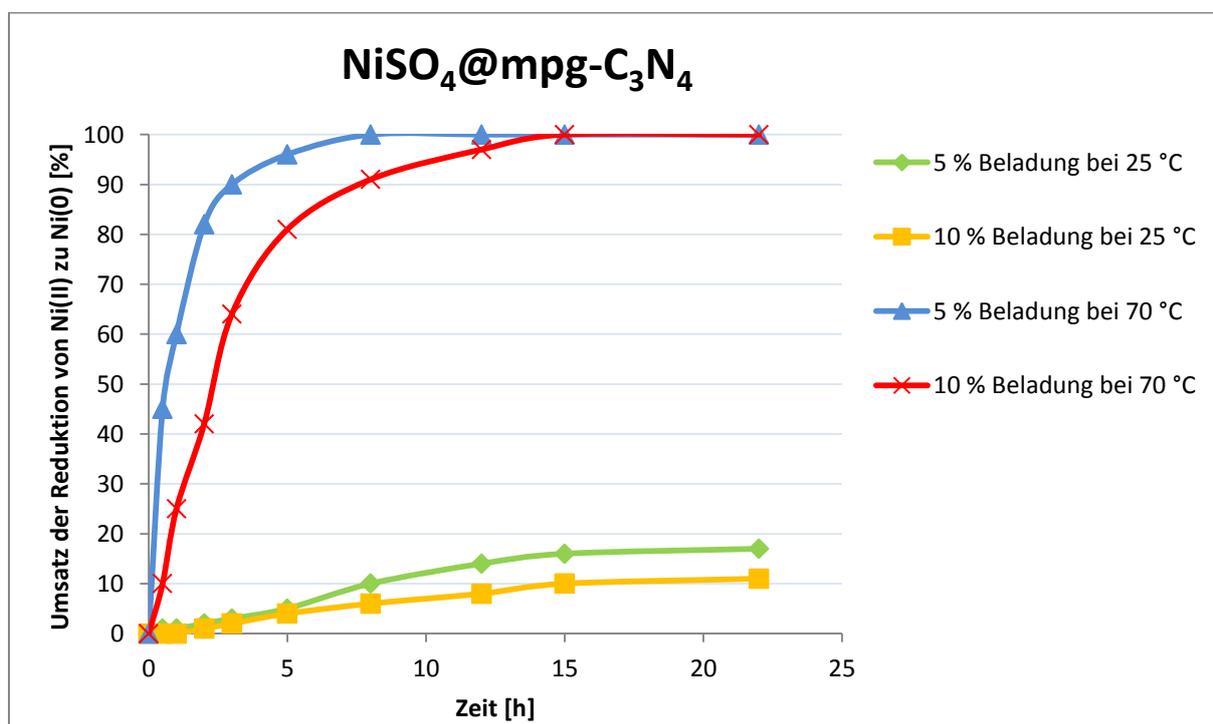
Wasser gewaschen und die Lösungen jeweils auf Nickelrückstände untersucht. Es zeigte sich, dass die Ni(0)-Cluster auch nach diversen Waschschrritten nicht auslaugen, sondern auf dem Polymermaterial verbleiben. Kinetische Untersuchungen der Reduktion wurden für verschiedene Beladungen (5 Gew.-% und 10 Gew.-% Ni@mpg-C₃N₄) und verschiedene Temperaturen (25 °C und 70 °C) durchgeführt. Es wurden jeweils 30 mg Ni(II)@mpg-C₃N₄ und je nach Beladung 0.25 mmol bzw. 0.5 mmol 1,3-Cyclohexadien (**144**) unter N₂-Atmosphäre in einem ausgeheizten 10 ml Schlenkrohr in 1 ml abs. THF suspendiert und bestrahlt. Das molare Verhältnis von Nickel zu 1,3-Cyclohexadien entsprach hierbei 1:10, wobei das Reduktionsmittel im Überschuss eingesetzt wurde. Der Reaktionsumsatz wurde nach bestimmten Zeiten mittels GC bestimmt. Aus dem Verhältnis von 1,3-Cyclohexadien (**144**) zu Benzol (**145**) konnten so Aussagen über die Menge an reduziertem Nickel getroffen werden. Die Ergebnisse für die Untersuchung von NiI₂ ist in Graph 4, für Ni(acac)₂ in Graph 5 und für NiSO₄ in Graph 6 dargestellt, wobei der Umsatz auf die Reduktion von Ni(II) zu Ni(0) und nicht den Verbrauch an 1,3-Cyclohexadien (**144**) bezogen ist.



Graph 4: Kinetik der photochemischen Reduktion von NiI₂@mpg-C₃N₄ durch 1,3-Cyclohexadien (**144**) bei verschiedenen Beladungen und Temperaturen.



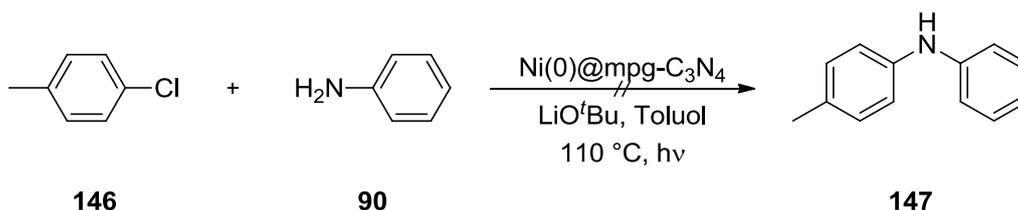
Graph 5: Kinetik der photochemischen Reduktion von Ni(acac)₂@mpg-C₃N₄ durch 1,3-Cyclohexadien (**144**) bei verschiedenen Beladungen und Temperaturen.



Graph 6: Kinetik der photochemischen Reduktion von NiSO₄@mpg-C₃N₄ durch 1,3-Cyclohexadien (**144**) bei verschiedenen Beladungen und Temperaturen.

Der Einfluss von Beladung und Temperatur ist in allen Graphen deutlich zu erkennen und die Tendenzen sind unabhängig von dem verwendeten Nickelsalz. Während die Reduktion für beide Beladungsmengen bei 25 °C auch nach 22 h noch unter 20% lag, konnte bei 70 °C für die Beladung mit 5 Gew.-% Ni@mpg-C₃N₄ bereits nach 5 h (NiI₂ und Ni(acac)₂) bzw. 8 h (NiSO₄) eine vollständige Reduktion von Ni(II) zu Ni(0) festgestellt werden. Für die Beladung mit 10 Gew.-% Ni@mpg-C₃N₄ waren bei 70 °C längere Reaktionszeiten nötig (8 h für NiI₂, 12 h für Ni(acac)₂ und 15 h für NiSO₄), aber auch hier verliefen die Reduktionen vollständig von Ni(II) zu Ni(0). Auch bei 25 °C war eine höhere Beladung stets mit einer langsameren Reduktion verbunden. Dies könnte auf das Verhältnis von Nickel zu Polymeroberfläche zurückzuführen sein. Je mehr Oberfläche des Polymers mit Nickel bedeckt ist, desto geringer sollte der Einfluss der für eine Reduktion benötigten Bestrahlung des Polymers sein, da weniger Nickel-freie Fläche vorliegt. Alle Messungen die bei 70 °C durchgeführt wurden zeigten einen Umsatz von **144** zu **145**, der rechnerisch stets einer Reduktion von Ni(II) zu Ni(0) des jeweils gesamten vorliegenden Nickels entspricht. Dieser Umsatz wurde auch bei weiterer Bestrahlung nicht überschritten, was belegt, dass nicht Spuren von Sauerstoff in dem Reaktionsgefäß als Oxidationsmittel dienen, sondern die Ni(II)-Spezies. In Anwesenheit von Sauerstoff reagiert sämtliches 1,3-Cyclohexadien (**144**) rasch zu Benzol (**145**).

Mit den erhaltenen Ergebnissen wurden nun die verschiedenen Ni@mpg-C₃N₄-Spezies auf einen möglichen Einsatz in Ni(0)-katalysierten Aminierungen untersucht. Zunächst wurde die Umsetzung von 4-Methylchlorbenzol (**146**) und Anilin (**90**) zu 4-Methyl-N-phenylanilin (**147**) untersucht (Schema 50).

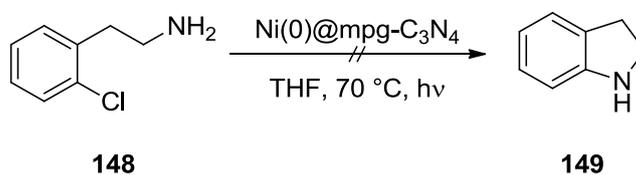


Schema 50: Umsetzung von 4-Methylchlorbenzol (**146**) und Anilin (**90**) zu 4-Methyl-N-phenylanilin (**147**).

Arbeiten von *Lipshutz et al.* beschreiben Nickel-vermittelte Varianten dieser Reaktion, wobei mit Nickel beladene Aktivkohle als heterogener Katalysator eingesetzt wurde.^[163] Die

katalytisch aktive Spezies war hierbei Ni(0), welches über Reduktion von Ni(II)-Salzen dargestellt wurde. In Anlehnung an diese Arbeiten wurde zuvor reduziertes Ni(0)@mpg-C₃N₄ in der Reaktion eingesetzt. Als Base wurde LiO^tBu verwendet und die Reaktion wurde bei 110 °C bestrahlt. Unter diesen Bedingungen konnte auch nach 24 h für keine der drei eingesetzten Nickel-beladenen Polymere Umsatz festgestellt werden.

In einer weiteren Reaktion wurde versucht, eine intramolekulare Aminierung zu katalysieren. Als Beispiel wurden hierbei Arbeiten von *Fort et al.* genutzt, welche für solche Reaktionen Ni(0)-Katalysatorsysteme einsetzen.^[165] Im Folgenden wurde somit versucht, 2-(2-Chlorphenyl)ethanamin (**148**) unter Einsatz von Nickel-beladenem mpg-C₃N₄ zu Indolin (**149**) umzusetzen (Schema 51).



Schema 51: Intramolekulare Umsetzung von 2-(2-Chlorphenyl)ethanamin (**148**) zu Indolin (**149**).

Zuvor reduziertes Ni(0)@mpg-C₃N₄ wurde in äquimolaren Mengen, bezogen auf das molare Verhältnis von Nickel zu Substrat, eingesetzt. Die Reaktionsansätze der verschiedenen Nickelspezies wurden für 48 h bei 70 °C in THF gerührt und bestrahlt. Die GC-Messungen zeigten für keine der Nickelspezies Umsatz, weshalb von weiteren katalytischen Experimenten abgesehen und zunächst das Material genauer untersucht wurde. Um zu überprüfen, wie die Ni(0)-Spezies auf der Polymeroberfläche vorliegen, wurden TEM-Bilder von den eingesetzten Materialien aufgenommen. Für einen ersten Versuch wurde NiSO₄ untersucht, welches zuvor durch photochemische Reduktion als Ni(0) auf dem Material fixiert wurde. Die Messungen wurden an verschiedenen Stellen am Polymer durchgeführt, um so lokale Schwankungen zu erkennen und bewerten zu können. Zwei beispielhafte TEM-Bilder sind in Abbildung 13 dargestellt.

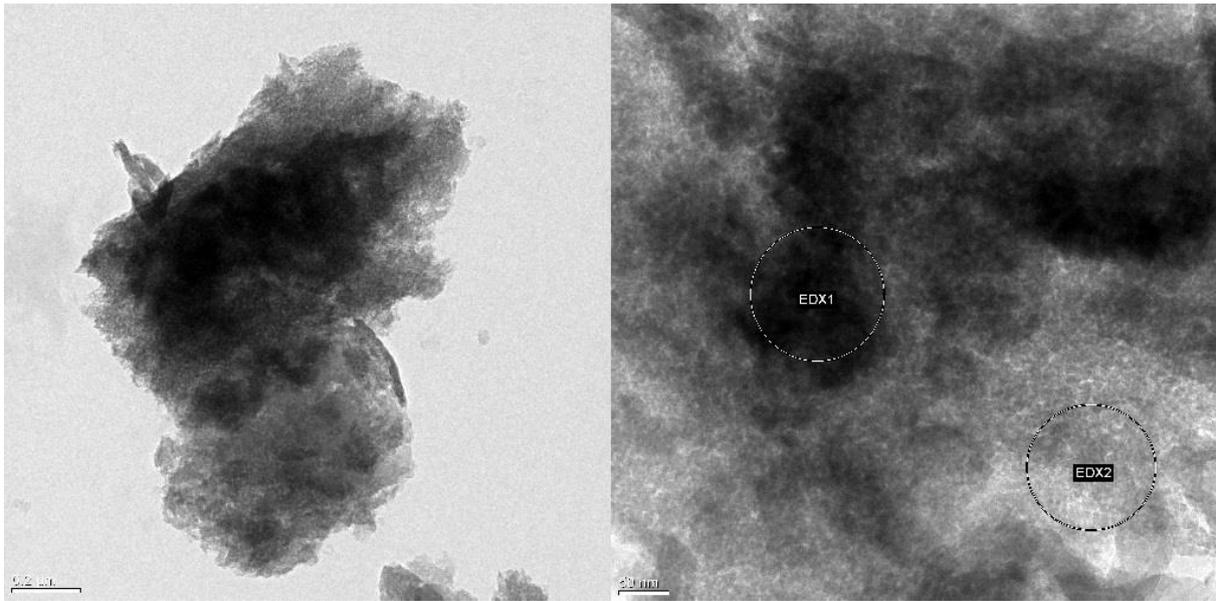


Abbildung 13: TEM-Bild des Polymeren (links); TEM-Bild inklusive der gekennzeichneten Bereiche der durchgeführten EDX-Messungen (rechts).

Die Abbildungen zeigen zwei verschiedene Positionen auf dem Polymer und sind bei unterschiedlicher Vergrößerung aufgenommen worden. Im linken Bild ist das mesoporöse Trägermaterial zu erkennen, allerdings können keine Ni(0)-Cluster identifiziert werden, welche sich als klar abgegrenzte dunklere Bereiche darstellen sollten. Es sind jedoch dunklere und hellere Bereiche zu erkennen, die ineinander übergehen, was auf zwei Ursachen zurückgeführt werden kann. Zum einen können dunklere Bereiche auf eine höhere Probendicke an dieser Stelle hindeuten, zum anderen könnte es sich um Bereiche handeln, in denen das Nickel nicht mehr als Cluster in der Oxidationsstufe 0 vorliegt, sondern bereits teilweise an Luft oxidierte. Um dies zu überprüfen wurden EDX-Messungen von einem dunklen Bereich (EDX 1) und einem hellen Bereich (EDX 2) aufgenommen, wobei die ausgewählten Bereiche im rechten Teil der Abbildung zu sehen sind. Über diese Methode der Röntgenspektroskopie kann generell untersucht werden, ob sich Nickel an der betrachteten Stelle des Polymeren befindet. Neben dieser qualitativen können auch quantitative Aussagen über das Verhältnis des Nickels zu den anderen vorhandenen Elementen getroffen werden. Für den Fall, dass es sich bei den dunkleren Bereichen um Nickelverbindungen handelt, sollte die relative Menge an Nickel in diesem Bereich besonders groß sein. Die aufgenommenen EDX-Spektren sind in Abbildung 14 dargestellt.

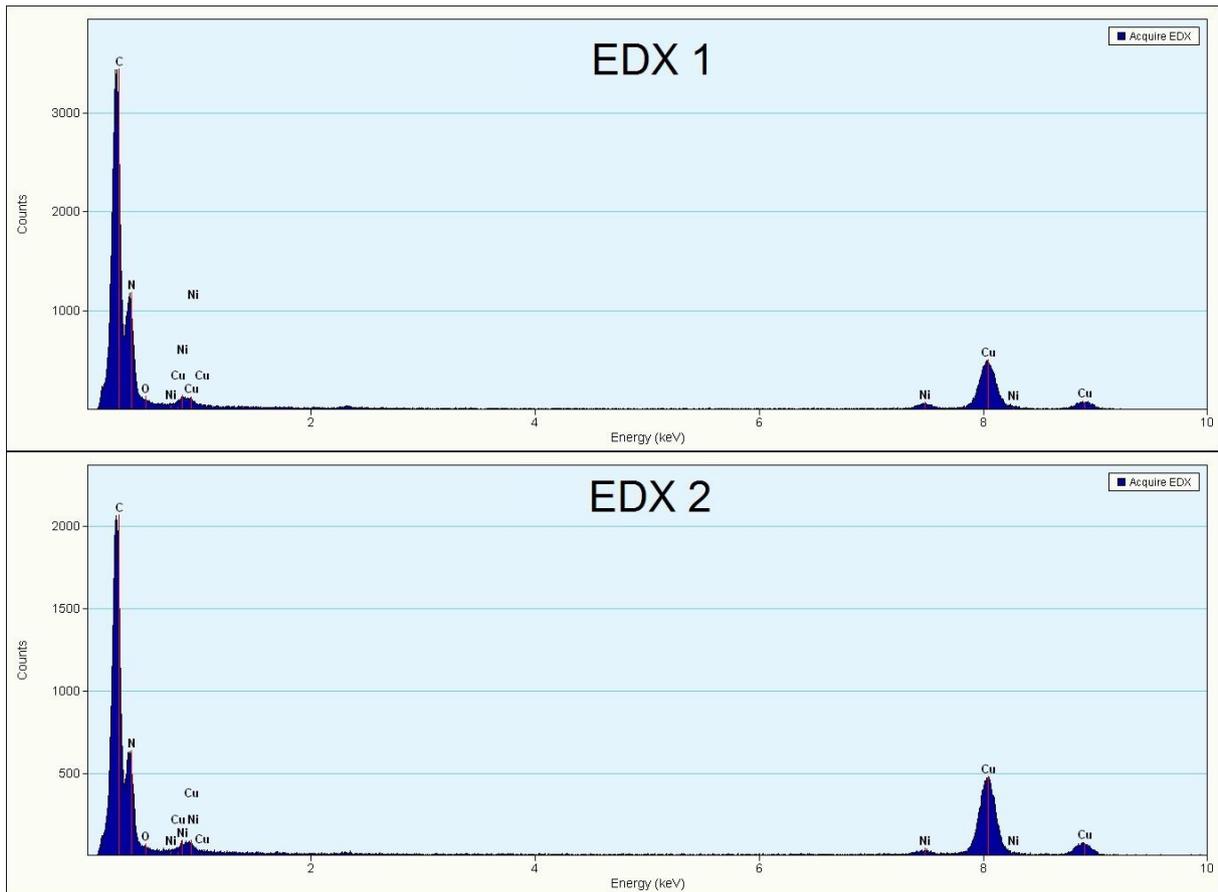


Abbildung 14: EDX-Spektren von verschiedenen Stellen des Polymers.

Aus den vorliegenden Spektren wird ersichtlich, dass in beiden Bereichen Nickel auf dem mesoporösen Trägermaterial vorliegt. Die Signale für Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Kupfer sind auf die Probe und Messmethode zurückzuführen. Zwar wurden die Messungen im Vakuum durchgeführt, dennoch können sich Reste von Sauerstoff in der Probe befinden. Eine andere Möglichkeit ist eine Oxidation einer der vorliegenden Komponenten. Die Signale für Stickstoff und Kohlenstoff sind auf das $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ zurückzuführen, wobei sich Kohlenstoff auch teilweise im Probenträger befindet. Dieser sogenannte Grid, auf dem die Probe vermessen wird, besteht aus einem Kupferraster, welches sich auf einem sehr dünnen Kohlenstofffilm befindet.

Da Stickstoff nicht Bestandteil des Grids ist kann es als Referenz gewählt werden. Somit wurde das Verhältnis von Nickel zu Stickstoff für die beiden Bereiche berechnet und die Ergebnisse in Tabelle 21 aufgeführt.

Tabelle 21: Verhältnisse von Ni zu N für die röntgenspektroskopischen Messungen an den als EDX 1 und EDX 2 gekennzeichneten Bereichen der Probe.

Bereich	Ni [Gew.-%]	N [Gew.-%]
EDX 1	3.52	96.48
EDX 2	2.03	97.97

Es ist zu erkennen, dass im dunkleren Bereich (EDX 1) deutlich mehr Nickel vorhanden ist als im helleren Bereich (EDX 2) der Probe, was auf vorhandene Ni(0)-Cluster bzw. oxidiertes Nickel schließen lässt. Ob die in den TEM-Bildern optisch sichtbaren dunkleren Stellen der im Bereich um EDX 1 vorliegenden Probe jedoch ausschließlich auf die höhere Nickelkonzentration zurückzuführen ist oder ob die Probendicke hierauf auch einen anteiligen Einfluss hat ließ sich mit dem verwendeten TEM-Gerät nicht ermitteln.

Weiterhin wurden die Proben untersucht, bei denen NiI_2 und $\text{Ni}(\text{acac})_2$ in Gegenwart von $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ photochemisch reduziert wurden. Auch in diesem Fall wurden jeweils verschiedene Bereiche auf dem Polymer untersucht und repräsentative Beispielaufnahmen in Abbildung 15 abgebildet.

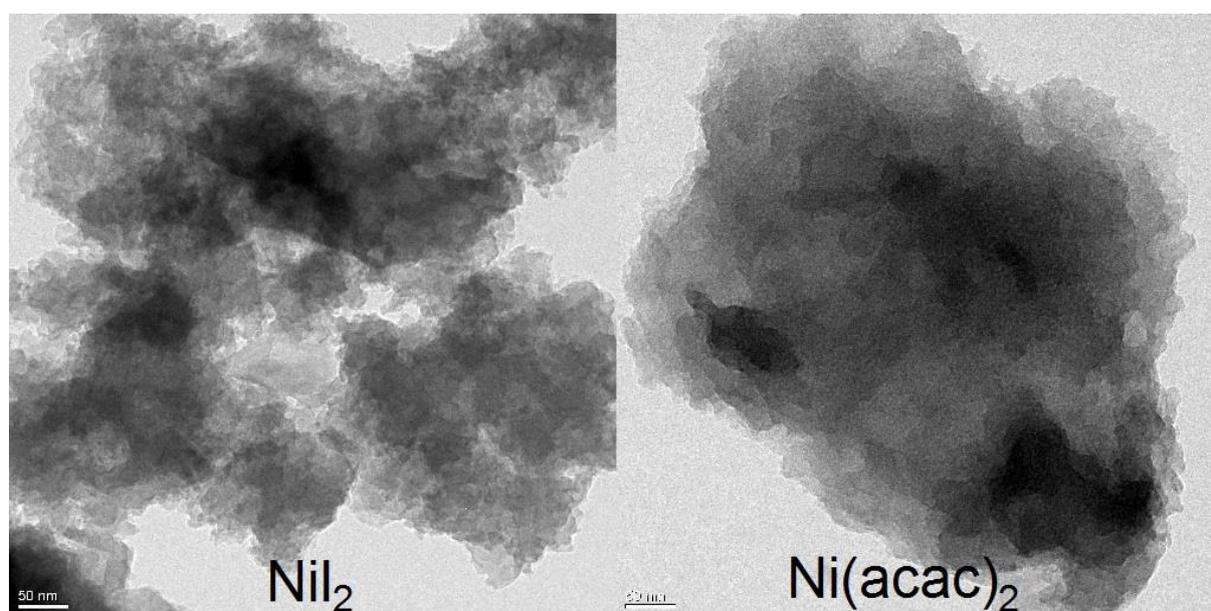


Abbildung 15: Repräsentatives TEM-Bild für NiI_2 (links); repräsentatives TEM-Bild für $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (rechts).

Auch in diesen Proben sind keine klar abgegrenzten dunklen Bereiche zu erkennen, was auf das Fehlen von Ni(0)-Clustern hindeutet. Wie bei der zuvor untersuchten Probe sind lediglich dunklere und hellere Bereiche zu erkennen, die ineinander übergehen. Um nun zu überprüfen, ob auch diese Proben Nickel enthalten, wurden auch hier EDX-Messungen vorgenommen, welche in Abbildung 16 dargestellt sind.

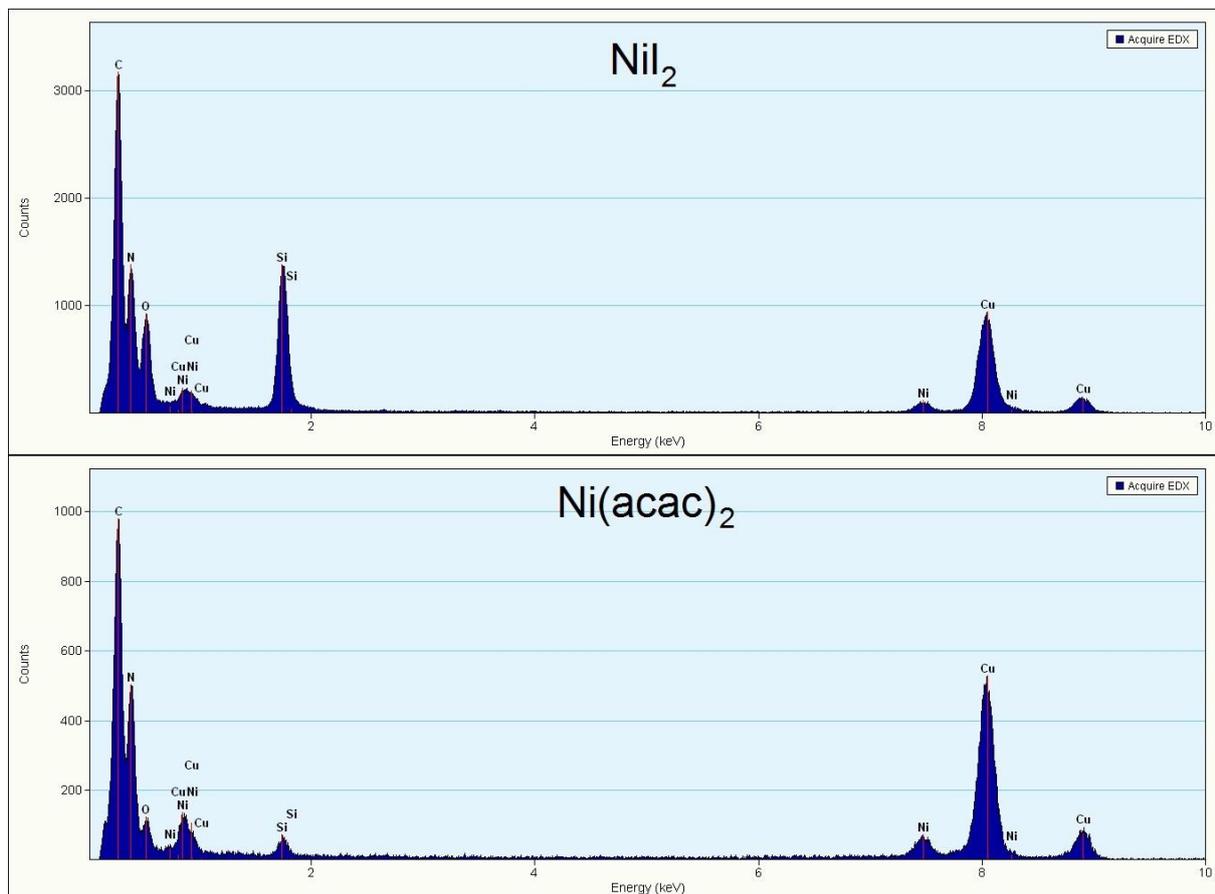
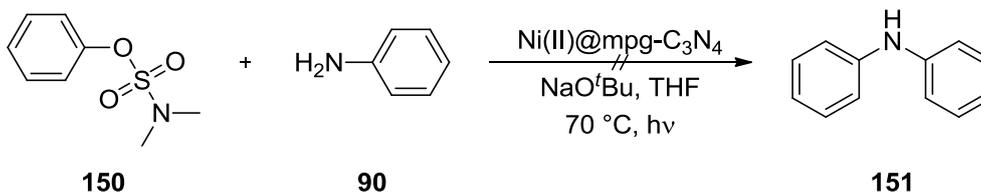


Abbildung 16: EDX-Spektrum von der NiI_2 -haltigen Probe (oben); EDX-Spektrum von der Ni(acac)_2 -haltigen Probe (unten).

Über die Röntgenuntersuchungen konnte verifiziert werden, dass sich in beiden Proben Nickel befindet. Bei diesen beiden Proben ist jedoch auffällig, dass sich zusätzlich Silicium in allen untersuchten Bereichen der Proben wiederfinden lässt und dessen Anteil im Fall von NiI_2 sehr hoch ist. Dies lässt sich auf die Herstellungsmethode von mpg- C_3N_4 zurückführen, bei der Siliciumverbindungen als harte Template eingesetzt und beim Ätzzvorgang nicht vollständig entfernt wurden.

Mit Hilfe der TEM-Bilder konnte festgestellt werden, dass die vermuteten Ni(0)-Spezies bereits nach kurzer Zeit auf dem Polymer an Luft oxidiert werden und dieses Material somit in dieser Form nicht für die bisher untersuchten Reaktionen eingesetzt werden kann. Aus

diesem Grund wurden die Reaktionen aus Schema 50 und Schema 51 erneut untersucht, wobei dieses Mal jedoch eine *in situ* Reduktion der Nickelverbindungen vorgesehen war. Hierzu wurden alle Komponenten inklusive des Reduktionsmittels unter Ausschluss von Luftsauerstoff erhitzt und bestrahlt. Allerdings konnte auch über diese Methode kein Umsatz festgestellt werden, weshalb von weiteren Ni(0)-katalysierten Reaktionen abgesehen wurde. Stattdessen wurde abschließend eine Ni(II)-vermittelte Reaktion untersucht, wobei Arbeiten von *Garg et al.* als Grundlage genutzt wurden.^[166] Hierbei wurde die Umsetzung von Phenyldimethylsulfamat (**150**) und Anilin (**90**) zu Diphenylamin (**151**) gewählt (Schema 52).



Schema 52: Umsetzung von Phenyldimethylsulfamat (**150**) und Anilin (**90**) zu Diphenylamin (**151**).

Die Versuche wurden mit den verschiedenen Ni(II)@mpg-C₃N₄ durchgeführt, wobei NaO^tBu als Base diente und die Reaktion in THF für 24 h bei 70 °C und unter Bestrahlung erhitzt wurde. Die GC-Messungen zeigten keinen Umsatz für diese Reaktion.

4.5. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Teil der Arbeit wurden metallbeladenen mpg-C₃N₄ hergestellt und in verschiedenen Reaktionen eingesetzt. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wurde das Kohlenstoffnitridpolymer nach einer in unserem Arbeitskreis entwickelten Methode mit Kupfer beladen und das Material in verschiedenen Aminierungen getestet, wobei jedoch kein positiver Effekt des Polymers beobachtet wurde. Im zweiten Abschnitt wurde Nickelbeladenes mpg-C₃N₄ hergestellt, wobei sich die zunächst verwendete Methode als ungenügend erwies, da sich die Nickelsalze in den Lösungsmitteln vom Polymer auswaschen ließen. Um dieses Problem zu umgehen, wurden Ni(0)-Cluster durch photochemische Reduktion in Gegenwart von 1,3-Cyclohexadien generiert, da diese unlöslich in den verwendeten Lösungsmitteln und somit auf der Polymeroberfläche fixiert waren. Die Kinetik der Reduktion wurde für verschiedene Nickelsalze bei unterschiedlichen Beladungen und

Temperaturen untersucht, wobei sich zeigte, dass die Reduktion von Ni(II) zu Ni(0) bei einer Beladung von 5 Gew.-% Nickel auf mpg-C₃N₄ bei 70 °C für alle Nickelspezies nach spätestens 8 h vollständig ablief. Die somit hergestellten, metallbeladenen Kohlenstoffnitride wurden in unterschiedlichen inter- und intramolekularen Aminierungen eingesetzt, wobei die gewünschte Umsetzung in keinem der Fälle zu beobachten war. TEM- und EDX-Messungen zeigten, dass die durch Reduktion generierten Ni(0)-Spezies an Luft oxidierten. Für weitere Untersuchungen ist es denkbar, dass eine Dotierung mit einem anderen Metall zu der gewünschten Verbesserung des katalytischen Systems führt. Da außerdem bereits bekannt ist, dass für andere Reaktionstypen Metalldotierungen einen positiven Effekt auf mpg-C₃N₄ ausüben, bietet sich die Untersuchung von weiteren Reaktionen außerhalb von Aminierungen an.

II. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Materialien und Methoden: Alle Reaktionen wurden soweit notwendig unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in standardisierten Glasapparaturen unter Anwendung von Schlenkrohr-, Septum- und Kanülentechnik durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien wurden von Sigma-Aldrich, Acros, TCI Europe, aber oder Fisher Scientific bezogen und falls nicht anders vermerkt ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt. Das mpg-C₃N₄ wurde von *Thomas et al.* erhalten. Lösungsmittel wurden mit einem Rotationsverdampfer *Büchi* Rotavapor, der mit einer *Vacuubrand* Membranpumpe (Endvakuum ca. 15 mbar) ausgestattet war, entfernt. Die Wasserbadtemperatur betrug 40 °C. Zum Trocknen von Verbindungen und restlosen Entfernen von Lösungsmitteln wurde eine *Vacuubrand* Öl-Vakuumpumpe verwendet (Endvakuum 2·10⁻³ mbar). Das Ausheizen der Glasapparaturen erfolge entweder in einem Ofen für 12 h bei 110 °C oder unter Verwendung einer Heizluftföns, wobei gängige Schlenk-Techniken verwendet wurden.

Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert und gegebenenfalls getrocknet. Als Trockenmittel für Diethylether, Tetrahydrofuran und Toluol diente Natrium. Dichlormethan wurde über CaH₂ getrocknet. DMF wurde über CaH₂ destilliert und anschließend über Molekularsieb 4 Å gelagert. Benzol-*d*₆ wurde über Natrium-Kalium-Legierung gelagert und vor Gebrauch filtriert. Alle übrigen kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden soweit nicht angegeben ohne weitere Reinigung verwendet.

Bestrahlung erfolgt mit einer 60 W „cool daylight“ 6500 K Energiesparlampe der Firma *Philips*.

¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten DRX 400 oder DRX 500 der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Lösungsmittel sind für die jeweiligen Substanzen vermerkt. Die chemische Verschiebungen sind als dimensionslose δ-Werte in ppm relativ zum internen Lösungsmittelpeak angegeben. In Klammern sind die durch elektronische Integration ermittelte Protonenzahl, die Signalmultiplizität und die Kopplungskonstanten *J* in

Hz angegeben. Die Multiplizitäten sind wie folgt gekennzeichnet: s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett), q (Quartett), quin (Quintett), m (Multiplett), br s (breites Singulett).

¹³C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten DRX 400 (100 Hz) und DRX500 (125 Hz) der Firma *Brucker* bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Lösungsmittel sind für die jeweiligen Substanzen vermerkt. Die chemischen Verschiebungen sind als dimensionslose δ -Werte in ppm angegeben.

2D-NMR-Spektren (COSY, HMQC, HMBC) wurden mit dem Gerät AM 400 (400 MHz) der Firma *Brucker* bei RT aufgenommen.

IR-Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer *Nicolet Magna 750* als ATR (Attenuated Total Reflectance) aufgenommen. Die Lage der Banden ist in Wellenzahlen ν (cm^{-1}) angegeben. Die Intensitäten wurden relativ zum stärksten Peak (100%) wie folgt gekennzeichnet: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach), br (breit). Die Messungen wurden von Angestellten der TU Berlin durchgeführt.

EI-MS- und HR-MS-Spektren wurden auf den Spektrometern *Finnigan MAT 95 SQ* oder *Varian MAT 711* aufgenommen. Die Ionisierung der Proben erfolgte durch Elektronenstoß (EI) bei 70 °C und einem Ionisierungspotential von 70 eV. Die relativen Signalintensitäten sind in Prozent bezogen auf das intensivste Signal (100%) angegeben. Die Messungen wurden von Angestellten der TU Berlin durchgeführt.

ESI-MS- und APCI-MS-Spektren wurden auf einem LTQ Orbitrap XL FTMS von *Thermo Scientific* aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte bei 5 kV durch Elektronenspray-Ionisierung oder chemischer Ionisation bei Atmosphärendruck. Die Proben wurden in Acetonitril oder Isopropanol gelöst. Bei Messungen über den Autosampler galten folgende Bedingungen: MeOH + 0.1% HCOOH, Flussrate 200 $\mu\text{L}/\text{min}$. Bei Messungen mittels Direkteinspritzung betrug die Flussrate 5 $\mu\text{L}/\text{min}$. Die Messungen wurden von Angestellten der TU Berlin durchgeführt.

Dünnschichtchromatogramme wurden auf beschichteten Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator 254 der Firma *Merck* (Kieselgel, Merck 60 F254 Platten, Schichtdicke 0.2 mm) oder der Firma *Macherey-Nagel* (Kieselgel 60 mit Fluoreszenz-Indikator UV254,

Schichtdicke 0.2 mm) erstellt. Zur Auswertung erfolgte nach UV-Detektion (254 nm) das Anfärben mit Kaliumpermanganat-Lsg. (1.0 g KMnO_4 , 5.0 g Na_2CO_3 in 200 ml Wasser).

Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel der Firma *Merck* (Korngröße 0.03-0.06 mm) durchgeführt. Als Eluenten wurden die jeweils angegebenen Lösungsmittel verwendet.

HPLC-Analysen wurden an einer Anlage der Firma *Agilent* des Typs *Agilent Technologies* 1200 Series (G1379B Degasser; G1316A TCC; G1312A Bin Pump; Autosampler G1329A ALS; G1364B Prep FC; UV/Vis-Detektor G1315D DAD; Massenspektrometer G2710B1 *Agilent Technologies* 6130 Quadrupole LC/MS) oder an einer *Varian* ProStar Anlage (Autosampler Modell 410; UV-VIS-Detektor Modell 320; Solvent Delivery Module Modell 210; Fraction Collector Modell 701) durchgeführt. Als Säule wurde eine (*R,R*) Beta-Gem 1 (0.46 cm \varnothing x 25 cm) der Firma *Regis Technologies Inc.* verwendet. HPLC-Grade Eluenten wurden von der Firma *Fluka* bezogen und mit 0.1 Vol% HCOOH versetzt. Die Trennbedingungen wurden wie folgt angegeben: verwendete Säule, Laufmittelgemisch, Flussrate, Detektorwellenlänge. Die Enantiomerenüberschüsse wurden jeweils durch die Integrale der Signalsätze wie folgt bestimmt:

$$ee [\%] = \frac{[E_1 - E_2] \cdot 100\%}{[E_1 + E_2]}$$

Gaschromatographie gekoppelt mit einem Flammenionisationsdetektor wurde mit einem GC-FID System *Varian* 430-GC der Firma *Varian* durchgeführt. Als Trägergas wurde Luft verwendet. Bei der Säule handelte es sich um eine Kapillarsäule *Varian* FactorFour (15 m x 0.25 mm x 0.25 μm Filmdicke).

Luft- und Feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln entweder mittels Schlenktechnik oder in einer Glovebox MB 150 B-G der Firma *MBraun* durchgeführt. Als Inertgas diente Stickstoff, welcher ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde. Die Bestimmung der Sauerstoff- und Feuchtigkeitswerte erfolgte mittels *lab control PLC controlled COMBI-Analyser*.

Transmissionselektronenmikroskopie wurde an der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie (ZELMI) der TU Berlin durchgeführt. Eine kleine Menge der zu

charakterisierenden (Pulver-)Proben wurde auf TEM-Netzchen (Kohlenstoff-Film auf 300mesh Cu-Netzchen, Plano GmbH, Wetzlar, Deutschland) gegeben. Die Mikrostruktur (Partikelgröße, -verteilung bzgl. Substrat) der Proben wurde untersucht. Für die Messungen stand ein Tecnai G² 20 S-Twin Transmissionselektronenmikroskop (FEI, Eindhoven, Niederlande), ausgestattet mit einer LaB₆ Kathode und 200 KeV Beschleunigungsspannung, zur Verfügung. EDX-Analysen wurden mit einem EDAX r-TEM SUTW Detektor (Si(Li)-Detektor) durchgeführt, Bildaufnahmen erfolgten mit einer GATAN MS794 P CCD-Kamera.

Quantenchemische Rechnungen auf Dichtefunktionaltheorie (DFT) Niveau wurden von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Kaupp an der TU Berlin durchgeführt. Es wurde ein exakter Austausch aus dem *Hartree-Fock*-Ansatz verwendet. Ein quantenchemisches Protokoll, das auf einem globalen Hybridfunktional (BLYP35) basiert, wurde verwendet. Solvens-Effekte wurden berücksichtigt. Die Struktur des Komplexes wurde ausgehend von der Kristallstruktur auf dem BLYP35/COSMO(CH₂Cl₂) optimiert. Hierzu wurde eine modifizierte Version des Programms Turbomole 6.4 [TURBOMOLE V6.4 **2012**, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007.] verwendet und der Einfluss von DCM (Permittivität $\epsilon = 8.93$) mit Hilfe des COSMO Solvens Modells simuliert. Für alle Rechnungen wurden „split-valence“ Basissätze def2-SVP verwendet. Die Ladungsverteilung wurde mit der Spindichteverteilung korreliert. Eine weitere Optimierung mit dem BHandHLYP Funktional, welches einen höheren Anteil an exaktem Austausch (50%) besitzt, wurde ebenfalls verwendet.

Chemische Namen und Strukturen wurden mit dem Programm ChemDraw[®] Version 9.0 der Firma *CambridgeSoft* erstellt. Sie entsprechen der Beilstein-Nomenklatur und wurden der deutschen Norm angepasst.

2. Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten

Allgemeine Arbeitsvorschrift A für die Zirkonium-vermittelte intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen

In einer mit N₂-gefüllten Glovebox wurden **16** (5 mol-%) und Zr(NMe₂)₄ (5 mol-%) in 0.7 ml C₆D₆ gelöst, in ein verschließbares NMR-Rohr überführt und für 1 h bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Substrat (0.43 mmol) in der Glovebox zu dem generierten Katalysatorsystem hinzugegeben. Außerhalb der Glovebox wurde der Reaktionsansatz bei 80 °C bis 120 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde über ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (SiO₂, CH → EE) gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift B für die Aluminium-vermittelte intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen

In einer mit N₂-gefüllten Glovebox wurde das Substrat (0.43 mmol) mit **123** (5 mol-%) und Al(NMe₂)₃ (5 mol-%) in 0.7 ml C₆D₆ gelöst und in ein verschließbares NMR-Rohr überführt. Außerhalb der Glovebox wurde der Reaktionsansatz bei 80 °C bis 120 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde über ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (SiO₂, CH → EE) gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift C zur Schützung der durch Hydroaminierung generierten sekundären Amine mit 1-Naphthoylchlorid

Das sekundäre Amin (1 Äq.) wurde in DCM (c = 0.07 mol/l) gelöst, mit NEt₃ (1.5 Äq.) versetzt und für 5 min bei RT gerührt. 1-Naphthoylchlorid (1.5 Äq.) wurde hinzugegeben und der Reaktionsansatz wurde für 12 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, CH/EE 100:1 → EE) gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des *ee*-Werts *via* HPLC-Messungen

Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wurden die über die Allgemeine Arbeitsvorschrift C erhaltenen tertiären Amine verwendet. Hierzu wurde eine Probe der Verbindung (ca. 1 mg/ml) in Isopropanol (1 ml) gelöst und durch einen Spritzenfilter filtriert. Das Filtrat wurde anschließend unter den folgenden Bedingungen mittels HPLC vermessen. Säule: (*R,R*) Beta-Gem 1 (0.46 cm ø x 25 cm); Laufmittel: Isopropanol:*n*-Hexan (25:75); Flussgeschwindigkeit: 0.750 ml/min; Detektorwellenlänge: 254 nm.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Cu@mpg-C₃N₄ bei einer anvisierten Beladung von 5 Gew.-% bezüglich Kupfer auf Polymer

Das Kupfersalz (0.06 mmol) wurde in 10 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von mpg-C₃N₄ (75 mg) wurde das Gemisch für 24 h bei RT gerührt. Die Suspension wurde zentrifugiert und das Lösungsmittel dekantiert. Der Feststoff wurde anschließend in 5 wiederholenden Zyklen mit jeweils 3 ml Acetonitril gewaschen, zentrifugiert und durch Dekantieren vom Lösungsmittel getrennt. Der Feststoff wurde über Nacht im Ofen bei 80 °C getrocknet um Cu@mpg-C₃N₄ zu erhalten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reaktion mit Cu@mpg-C₃N₄

In einem ausgeheizten 10 ml Schlenkrohr wurden Substrat (0.1 mmol) und Cu@mpg-C₃N₄ (20 mg) in 0.5 ml abs. DMF gegeben und auf dem Reaktionsgefäß wurde ein O₂-Ballon installiert. Nach kurzem Spülen mit Sauerstoff wurde das Schlenkrohr verschlossen und der Reaktionsansatz unter O₂-Atmosphäre und Bestrahlung mit einer 60 W Lampe bei 105 °C gerührt. Der Umsatz wurde mittels GC-Messungen bestimmt. Nach Beendigung der Reaktion wurden 3 ml EE hinzugegeben. Das DMF wurde durch wässrige Extraktion mit 3 x 1 ml ges. NaCl-Lösung und 1 ml dest. H₂O entfernt, die Phasen getrennt und die EE-Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, CH₂Cl₂ → EE) gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Ni(II)@mpg-C₃N₄ bei einer anvisierten Beladung von 5 Gew.-% bzw. 10 Gew.-% bezüglich Nickel auf Polymer

Das Nickel(II)-Salz (0.06 mmol für eine Beladung von 5 Gew.-%, 0.12 mmol für eine Beladung von 10 Gew.-%) wurde in 10 ml Acetonitril vorgelegt. Nach Zugabe von mpg-C₃N₄ (75 mg) wurde das Gemisch für 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Der Feststoff wurde über Nacht im Ofen bei 80 °C getrocknet um Ni(II)@mpg-C₃N₄ zu erhalten.

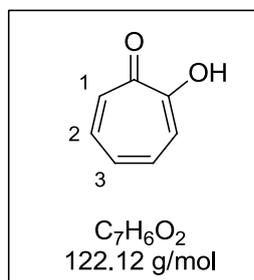
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion von Ni(II)@mpg-C₃N₄ zu Ni(0)@mpg-C₃N₄

In einem ausgeheizten 10 ml Schlenkrohr wurden unter N₂-Atmosphäre 1,3-Cyclohexadien (0.1 mmol) und Ni(II)@mpg-C₃N₄ (30 mg) in 1 ml abs. THF gegeben. Der Reaktionsansatz wurde unter Bestrahlung mit einer 60 W Lampe geschüttelt und der Reaktionsverlauf über GC-Messungen verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wurden das Lösungsmittel, Reste an 1,3-Cyclohexadien und Benzol unter reduziertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff über Nacht im Ofen bei 100 C getrocknet.

Die folgenden Verbindungen sind literaturbekannt und wurden nach den in der Literatur angegebenen Vorschrift dargestellt: **5**,^[83] **6**,^[39u] **7**,^[83] **8**,^[83] **28**,^[118] **54**,^[167] **59**,^[118] **61**,^[118] (**83-85**),^[83] **89**,^[101] **91**,^[101] **93**,^[102] **94**,^[103] **96**,^[103] (**99-100**),^[104] **141**^[155]

Die analytischen Daten der folgenden Verbindungen stimmten mit den in der Literatur berichteten Daten überein: **13**,^[12c] **46**,^[12c] **47**,^[12c] **48**,^[35v] **49**,^[168] **52**,^[12c] **53**,^[12c] , **142**^[155]

2-Hydroxycyclohepta-2,4,6-trienon (1)

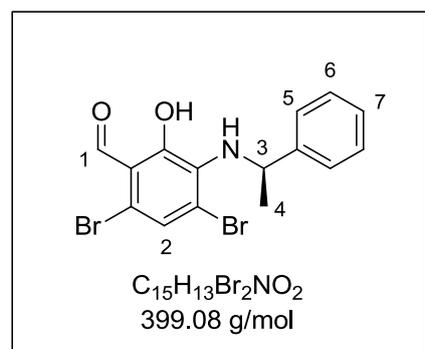


NaOH (17.5 g, 0.438 mol) wurde unter N_2 -Atmosphäre vorsichtig in wasserfreier Essigsäure (83.3 ml, 1.455 mol) gelöst und 7,7-Dichlorbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**4**) (19.0 g, 0.109 mol) wurde hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 8 h bei 150 °C erhitzt, mit 60 ml Toluol versetzt und mit HCl wurde pH 1 eingestellt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde für 15 h mittels kontinuierlicher flüssig-flüssig-Extraktion mit Toluol extrahiert. Die org. Phasen wurden vereint, über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt destilliert (70 °C, 5×10^{-4} mbar). Nach Umkristallisation aus MTBE/EE wurde 2-Hydroxycyclohepta-2,4,6-trienon **1** (10.38 g, 0.085 mol, 78%) als weiße Kristalle erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.44-7.33 (m, 4H, H-1, H-2), 7.05 (tt, $J_1 = 9.1$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz, 1H, H-3).

Die restlichen analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[85]

(R)-4,6-Dibrom-2-hydroxy-3-(1-phenylethylamino)benzaldehyd (9)



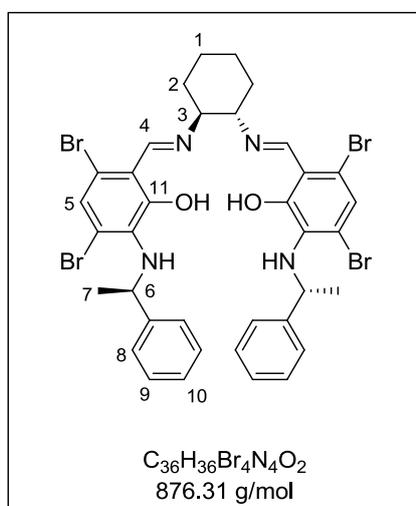
In 100 ml abs. DCM wurde (*R*)-3,5,7-Tribrom-2-(1-phenylethylamino)cyclohepta-2,4,6-trienon **7** (5.4 g, 11.7 mmol) unter N_2 -Atmosphäre gelöst und Isopropylamin (17.0 ml, 200.0 mmol) wurde bei -78 °C langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h bei RT gerührt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt, der Rückstand in 55 ml THF aufgenommen, mit 11 ml 3 M HCl versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das

II. Experimenteller Teil

Reaktionsgemisch wurde mit 20 ml dest. Wasser versetzt, mit 3 x 100 ml DCM extrahiert, die org. Phasen abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/MTBE 80:1) gereinigt um (*R*)-4,6-Dibrom-2-hydroxy-3-(1-phenylethylamino)benzaldehyd **9** (1.5 g, 3.8 mmol, 32%) als rotes viskoses Öl zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10.16 (s, 1H, H-1), 7.31-7.24 (m, 5H, H-5, H-6, H-7), 7.21-7.17 (m, 1H, H-2), 5.21 (q, $J = 9.4$ Hz, 1H, H-3), 1.52 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, H-4).

(1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-((1*R*)-phenylethylamino)-4,6-dibromsalicyliden] (**12**)



9 (600 mg, 1.502 mmol) und (1*S*,2*S*)-1,2-Diaminocyclohexan (100 mg, 0.876 mmol) wurden in 40 ml Toluol gelöst und mit *para*-Toluolsulfonsäure (3 mg, 0.017 mmol) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde für 12 h bei 135 °C in einem Wasserabscheider gerührt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (CH/MTBE 85:15) gereinigt um **12** (692 mg, 0.79 mmol, 90%) als orangen Feststoff zu erhalten.

$R_f = 0.20$ (SiO_2 , CH/MTBE 85:15)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.44 (s, 1H, H-4), 7.31-7.10 (m, 10H, H-8, H-9, H-10), 6.93 (s, 2H, H-5), 5.23 (q, $J = 6.6$ Hz, 2H, H-6), 3.46-3.40 (m, 2H, H-3), 2.18-2.10 (m, 2H, H-2), 1.98-1.91 (m, 2H, H-2), 1.78-1.70 (m, 2H, H-1), 1.54-1.49 (m, 2H, H-1), 1.47 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H, H-7).

II. Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 165.1 (C-4), 161.3 (C-11), 145.1 (C_{Ar}), 136.8 (C_{Ar}), 128.3 (C_{Ar}), 126.9 (C_{Ar}), 126.2 (C_{Ar}), 124.6 (C_{Ar}), 116.4 (C_{Ar}), 114.5 (C_{Ar}), 112.6 (C_{Ar}), 69.3 (C-3), 54.5 (C-6), 32.4 (C-2), 24.0 (C-1), 23.8 (C-7).

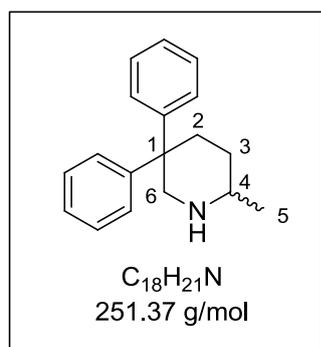
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3488 (w), 3340 (w), 3310 (w), 3083 (w), 3060 (w), 3026 (w), 2966 (m), 2931 (m), 2860 (m), 1948 (w), 1876 (w), 1801 (w), 1703 (w), 1620 (s), 1583 (s), 1525 (s), 1492 (s), 1475 (s), 1447 (s), 1428 (s), 1371 (s), 1342 (s), 1279 (s), 1225 (s), 1182 (m), 1141 (m), 1122 (m), 1089 (m), 1049 (m), 1029 (m), 1019 (m), 1006 (m), 995 (m), 922 (s), 899 (m), 861 (m), 827 (m), 759 (s), 699 (s).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 898 (100), 876 (75), 419 (56), 413 (30), 236 (18), 197 (14), 181 (12).

HR-MS ($\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{Br}_4\text{NO}_2^+$, $[\text{M-H}]^+$): ber. 876.9604; gef. 876.9605.

($\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Br}_4\text{NNaO}_2^+$, $[\text{M-Na}]^+$): ber. 898.9424; gef. 898.9422.

2-Methyl-5,5-diphenylpiperidin (14)



Allgemeine Arbeitsvorschrift A oder B

$R_f = 0.15$ (SiO_2 , EE)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.49-7.44 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.24-6.99 (m, 8H, CH_{Ar}), 3.79 (dd, $J_1 = 13.1$ Hz, $J_2 = 3.0$ Hz, 1H, H-6), 2.93 (d, $J = 13.0$ Hz, 1H, H-6'), 2.59-2.50 (m, 1H, H-4), 2.50-2.42 (m, 1H, H-2), 2.10-2.02 (m, 1H, H-2'), 1.39-1.32 (m, 1H, H-3), 1.19-1.08 (m, 1H, H-3'), 0.88 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 149.6 (C_{Ar}), 146.1 (C_{Ar}), 129.1 (C_{Ar}), 128.4 (C_{Ar}), 128.4 (C_{Ar}), 128.1 (C_{Ar}), 127.0 (C_{Ar}), 125.9 (C_{Ar}), 125.7 (C_{Ar}), 56.5 (C-6), 52.4 (C-4), 45.5 (C-1), 36.0 (C-2), 31.3 (C-3), 22.5 (C-5).

II. Experimenteller Teil

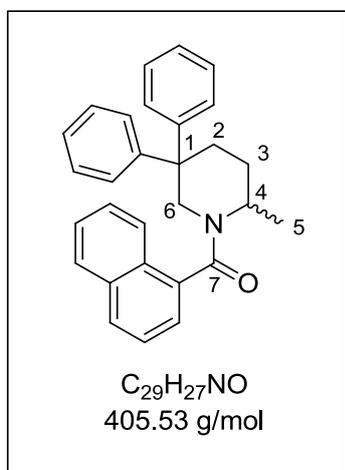
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3324 (w), 3086 (w), 3057 (m), 3029 (w), 3022 (w), 2953 (m), 2930 (s), 2864 (m), 2798 (w), 2734 (w), 2684 (w), 2614 (w), 1946 (w), 1868 (w), 1802 (w), 1734 (w), 1670 (w), 1646 (w), 1598 (w), 1581 (w), 1494 (s), 1462 (m), 1445 (s), 1375 (m), 1324 (w), 1315 (w), 1287 (w), 1249 (w), 1208 (w), 1188 (w), 1155 (w), 1130 (w), 1107 (m), 1063 (w), 1034 (w), 1018 (w), 1003 (w), 995 (w), 966 (w), 939 (w), 925 (w), 903 (w), 885 (w), 844 (w), 801 (w), 765 (m), 751 (s), 698 (s), 652 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 253 (20), 252 (100), 197 (22).

HR-MS ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}^+$, $[\text{M}-\text{H}]^+$): ber. 252.1747; gef. 252.1739.

($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NNa}^+$, $[\text{M}-\text{Na}]^+$): ber. 274.1567; gef. 274.1561.

(2-Methyl-5,5-diphenylpiperidin-1-yl)(naphthalen-1-yl)methanon (15)



Allgemeine Arbeitsvorschrift C.

$R_f = 0.29$ (SiO_2 , CH/EE 5:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.94- 7.17 (m, 17H, CH_{Ar}), 3.30-3.19 (m, 1H, H-4), 2.70-2.40 (m, 2H, H-6), 1.79-1.66 (m, 2H, H-2), 1.28-1.24 (m, 2H, H-3), 1.14 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.8 (C-7), 147.2 (C_{Ar}), 143.8 (C_{Ar}), 143.0 (C_{Ar}), 135.2 (C_{Ar}), 134.9 (C_{Ar}), 133.8 (C_{Ar}), 133.1 (C_{Ar}), 129.5 (C_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 128.5 (C_{Ar}), 127.7 (C_{Ar}), 126.7 (C_{Ar}), 126.3 (C_{Ar}), 126.2 (C_{Ar}), 124.7 (C_{Ar}), 123.1 (C_{Ar}), 49.7 (C-1), 47.4 (C-4), 44.4 (C-6), 29.6 (C-3), 29.5 (C-2), 26.6 (C-5).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3419 (br s), 3087 (w), 3057 (m), 3034 (w), 2967 (m), 2949 (m), 2928 (m), 2874 (m), 1953 (w), 1869 (w), 1817 (w), 1700 (m), 1629 (s), 1581 (m), 1559 (w), 1539 (w), 1507 (m), 1496 (m), 1465 (m), 1447 (s), 1431 (s), 1392 (m), 1377 (m), 1362 (m), 1333 (m), 1297 (m), 1262 (m), 1234 (m), 1216 (m), 1188 (m), 1172 (m), 1137 (m), 1109 (m), 1090

II. Experimenteller Teil

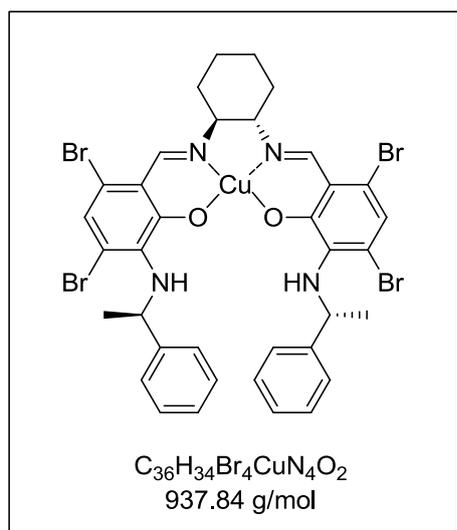
(w), 1071 (w), 1046 (m), 1033 (m), 1023 (m), 1012 (m), 999 (m), 946 (w), 928 (w), 909 (w), 894 (w), 866 (w), 844 (w), 804 (m), 781 (s), 768 (m), 753 (m), 748 (m), 702 (s), 674 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 527 (10), 479 (50), 428 (36), 406 (25), 264 (17), 179 (16), 157 (39), 122 (29).

HR-MS ($C_{29}H_{28}NO^+$, $[M-H]^+$): ber. 406.2171; gef. 406.2166.

($C_{29}H_{27}NNaO^+$, $[M-Na]^+$): ber. 428.1990; gef. 428.1983.

(1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-((1*R*)-phenylethylamino)-4,6-dibromsalicyliden]kupfer (**16**)



12 (50.0 mg, 0.057 mmol) wurde in 4 ml EtOH und 0.4 ml dest. H_2O suspendiert und Kupfer(II)acetatmonohydrat (11.4 mg, 0.057 mmol) wurde hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 4 h bei 80 °C gerührt und anschließend mit 4 ml dest. H_2O versetzt. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert, ausgiebig mit dest. H_2O und Et_2O gewaschen und über Nacht am HV getrocknet. **16** (50.1 mg, 0.053 mmol, 93%) wurde als brauner Feststoff erhalten.

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3360 (w), 3319 (w), 3093 (w), 3081 (w), 3059 (w), 3024 (w), 2969 (m), 2954 (m), 2928 (m), 2861 (m), 1720 (m), 1636 (m), 1619 (s), 1575 (m), 1567 (m), 1522 (m), 1492 (m), 1478 (m), 1468 (m), 1454 (m), 1447 (m), 1436 (m), 1401 (s), 1370 (m), 1342 (m), 1332 (s), 1308 (m), 1295 (m), 1287 (m), 1276 (m), 1231 (m), 1226 (m), 1191 (m), 1157 (m), 1121 (m), 1092 (m), 1072 (m), 1041 (m), 1031 (m), 1006 (m), 998 (m), 967 (m), 960 (m), 938 (m), 931 (m), 916 (m), 907 (m), 863 (m), 838 (m), 824 (m), 797 (m), 770 (m), 755 (m), 740 (m), 700 (s), 674 (m).

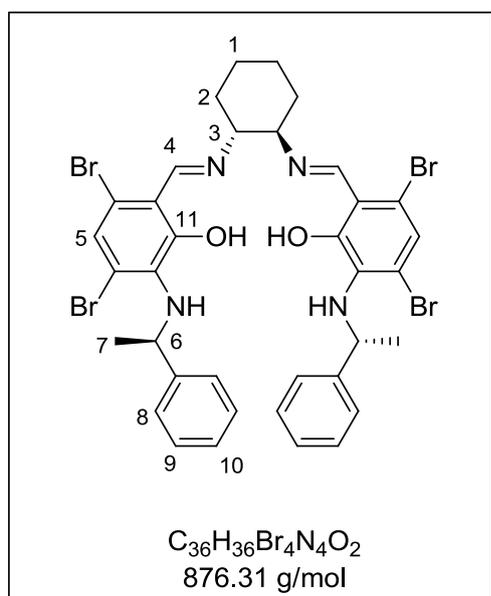
II. Experimenteller Teil

MS (ESI, RT): m/z (%) = 937 (11), 613 (14), 569 (30), 525 (54), 481 (80), 437 (98), 393 (100), 349 (68), 305 (30), 282 (10).

HR-MS ($C_{36}H_{35}Br_4CuN_4O_2^+$, $[M-H]^+$): ber. 937.8749; gef. 937.8770.

($C_{36}H_{34}Br_4CuN_4NaO_2^+$, $[M-Na]^+$): ber. 959.8568; gef. 959.8594.

(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-((1*R*)-phenylethylamino)-4,6-dibromsalicyliden] (17)



9 (600 mg, 1.502 mmol) und (1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan (100 mg, 0.876 mmol) wurden in 40 ml Toluol gelöst und mit *para*-Toluolsulfonsäure (3 mg, 0.017 mmol) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde für 12 h bei 135 °C in einem Wasserabscheider gerührt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (CH/MTBE 85:15) gereinigt um **17** (676 mg, 0.77 mmol, 88%) als orangen Feststoff zu erhalten.

R_f = 0.20 (SiO₂, CH/MTBE 85:15)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.43 (s, 1H, H-4), 7.30-7.10 (m, 10H, H-8, H-9, H-10), 6.92 (s, 2H, H-5), 5.23 (q, J = 6.6 Hz, 2H, H-6), 3.47-3.41 (m, 2H, H-3), 2.19-2.10 (m, 2H, H-2), 1.97-1.91 (m, 2H, H-2), 1.81-1.69 (m, 2H, H-1), 1.54-1.45 (m, 8H, H-1, H-7).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.1 (C-4), 161.3 (C-11), 145.0 (C_{Ar}), 136.7 (C_{Ar}), 128.2 (C_{Ar}), 126.8 (C_{Ar}), 126.1 (C_{Ar}), 124.5 (C_{Ar}), 116.4 (C_{Ar}), 114.5 (C_{Ar}), 112.6 (C_{Ar}), 69.2 (C-3), 54.5 (C-6), 32.4 (C-2), 24.0 (C-1), 23.7 (C-7).

II. Experimenteller Teil

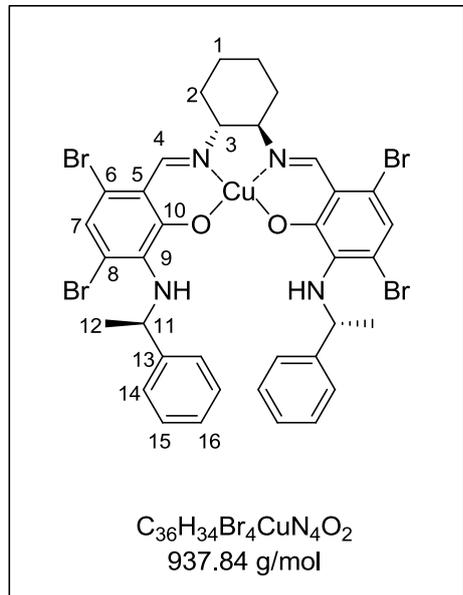
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3330 (w), 3305 (w), 3081 (w), 3060 (w), 3022 (w), 2996 (w), 2956 (w), 2925 (m), 2859 (w), 1614 (s), 1584 (m), 1523 (m), 1474 (s), 1445 (s), 1425 (m), 1368 (m), 1335 (m), 1311 (m), 1281 (m), 1218 (s), 1129 (m), 1088 (m), 1070 (m), 1026 (m), 1004 (m), 992 (m), 958 (w), 932 (m), 895 (m), 851 (m), 810 (m), 763 (s), 701 (s), 677 (s), 619 (m), 602 (m), 580 (m), 563 (m), 538 (m), 477 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 978 (86), 898 (100), 876 (52).

HR-MS ($\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{Br}_4\text{NO}_2^+$, $[\text{M}-\text{H}]^+$): ber. 876.9604; gef. 876.9601.

($\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Br}_4\text{NNaO}_2^+$, $[\text{M}-\text{Na}]^+$): ber. 898.9424; gef. 898.9418.

(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-((1*R*)-phenylethylamino)-4,6-dibromsalicyliden]kupfer (**18**)



9 (140 mg, 0.160 mmol) wurde in 10 ml EtOH und 1 ml dest. H_2O suspendiert und Kupfer(II)acetatmonohydrat (31.9 mg, 0.160 mmol) wurde hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 4 h bei 80 °C gerührt und anschließend mit 4 ml dest. H_2O versetzt. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert, ausgiebig mit dest. H_2O und Et_2O gewaschen und über Nacht am HV getrocknet. **18** (135 mg, 0.144 mmol, 90%) wurde als brauner Feststoff erhalten.

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3361 (w), 3319 (w), 3101 (w), 3081 (w), 3059 (w), 3024 (w), 2972 (w), 2939 (w), 2864 (w), 1712 (w), 1637 (m), 1620 (s), 1575 (m), 1567 (m), 1523 (m), 1493 (m), 1468 (m), 1447 (m), 1436 (m), 1401 (s), 1370 (m), 1342 (m), 1332 (s), 1308 (m), 1295 (m), 1288 (m), 1277 (m), 1231 (m), 1226 (m), 1203 (w), 1191 (w), 1156 (w), 1121 (w), 1093 (w), 1072 (w), 1055 (w), 1041 (w), 1030 (w), 1006 (w),

II. Experimenteller Teil

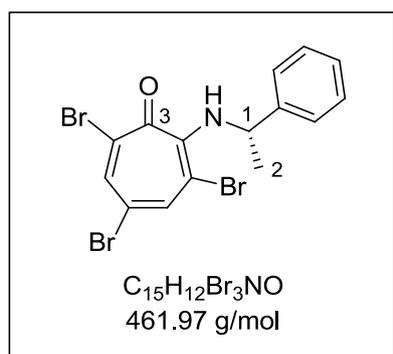
998 (w), 967 (w), 940 (m), 931 (m), 916 (m), 907 (m), 863 (w), 838 (w), 824 (m), 819 (m), 797 (w), 770 (m), 755 (m), 740 (m), 700 (s), 674 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 937 (42), 876 (33), 563 (72), 453 (11), 360 (98), 282 (100).

HR-MS ($C_{36}H_{35}Br_4CuN_4O_2^+$, $[M-H]^+$): ber. 937.8749; gef. 937.8737.

($C_{36}H_{34}Br_4CuN_4NaO_2^+$, $[M-Na]^+$): ber. 959.8568; gef. 959.8586.

(*S*)-3,5,7-Tribrom-2-(1-phenylethylamino)cyclohepta-2,4,6-trienon (**19**)



In einem ausgeheizten Zweihalskolben wurde unter N_2 -Atmosphäre eine Lösung von **6** (2.1 g, 5.6 mmol) in 25 ml abs. DCM mit (*S*)-1-Phenylethylamin (800 mg, 6.60 mmol) versetzt und 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an SiO_2 gereinigt (CH/MTBE 30:1). (*S*)-3,5,7-Tribrom-2-(1-phenylethyl-

amino)cyclo-hepta-2,4,6-trienon **19** (2.4 g, 5.2 mmol, 92%) wurde als rotes, hochviskoses Öl erhalten.

R_f = 0.26 (SiO_2 , CH/MTBE 30:1)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.12 (d, J = 2.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.85 (d, J = 2.0 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.31-7.16 (m, 5H, CH_{Ar}), 5.60 (quin, J_1 = 13.3 Hz, J_2 = 6.6 Hz, 1H, H-1), 1.58 (d, J = 6.7 Hz, 3H, H-2).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.4 (C-3), 149.6 (C_q), 143.2 (C_q), 142.3 (C_{sp2}), 141.4 (C_{sp2}), 128.8 (C_{Ar}), 128.4 (C_q), 127.6 (C_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 112.6 (C_q), 111.8 (C_q), 55.0 (C-1), 24.5 (C-2).

II. Experimenteller Teil

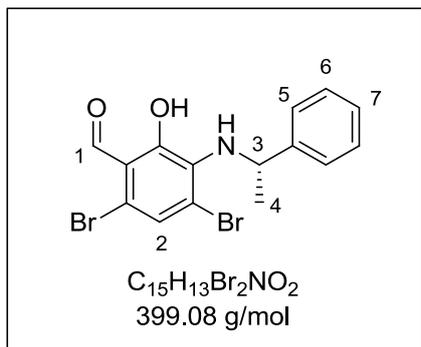
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3357 (w), 3236 (w), 3083 (w), 3055 (m), 3028 (m), 2973 (m), 2923 (m), 2868 (w), 2851 (w), 2626 (w), 2337 (w), 1590 (s), 1539 (s), 1485 (s), 1446 (s), 1408 (s), 1369 (m), 1327 (s), 1297 (s), 1220 (m), 1203 (m), 1183 (m), 1143 (m), 1095 (m), 1060 (s), 1028 (m), 1010 (m), 996 (m), 926 (m), 905 (m), 870 (m), 820 (s), 781 (s), 759 (s), 722 (s), 695 (s), 647 (s), 632 (s), 605 (s), 581 (s), 544 (s), 505 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 483 (100), 481 (35), 387 (28).

HR-MS ($\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{NO}^+$, $[\text{M}-\text{H}]^+$): ber. 461.8522; gef. 461.8528.

($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{NNaO}^+$, $[\text{M}-\text{Na}]^+$): ber. 483.8341; gef. 483.8349.

(S)-4,6-Dibrom-2-hydroxy-3-(1-phenylethylamino)benzaldehyd (**20**)



In 100 ml abs DCM wurde (S)-3,5,7-Tribrom-2-(1-phenylethylamino)cyclohepta-2,4,6-trienon **19** (5.4 g, 11.7 mmol) unter N_2 -Atmosphäre gelöst und Isopropylamin (17.0 ml, 200.0 mmol) wurde bei -78°C langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h bei RT gerührt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt, der Rückstand in 55 ml THF aufgenommen, mit 11 ml 3M HCl versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 ml dest. Wasser versetzt, mit 3 x 100 ml DCM extrahiert, die org. Phasen abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/MTBE 80:1) gereinigt um (S)-4,6-Dibrom-2-hydroxy-3-(1-phenylethylamino)benzaldehyd **20** (1.54 g, 3.86 mmol, 33%) als rotes viskoses Öl zu erhalten.

$R_f = 0.22$ (SiO_2 , CH/MTBE 70:1)

II. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10.15 (s, 1H, H-1), 7.31-7.24 (m, 5H, H-5, H-6, H-7), 7.21-7.16 (m, 1H, H-2), 5.21 (q, $J = 9.5$ Hz, 1H, H-3), 1.52 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, H-4).

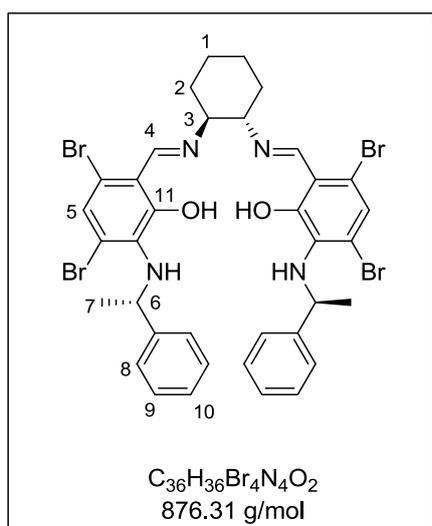
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 197.9 (C-1), 155.4 (C_{Ar}), 144.4 (C_{Ar}), 135.4 (C_{Ar}), 128.4 (C_{Ar}), 127.4 (C_{Ar}), 127.1 (C_{Ar}), 126.1 (C_{Ar}), 121.3 (C_{Ar}), 116.1 (C_{Ar}), 116.0 (C_{Ar}), 55.1 (C-3), 23.8 (C-4).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3353 (w), 3339 (w), 3076 (w), 3028 (w), 2978 (w), 2925 (w), 2891 (w), 2868 (w), 1636 (s), 1587 (m), 1558 (m), 1483 (m), 1442 (m), 1417 (s), 1390 (s), 1311 (m), 1272 (s), 1225 (s), 1201 (m), 1161 (m), 1122 (m), 1090 (m), 1073 (m), 1033 (m), 1011 (m), 1001 (m), 994 (m), 922 (s), 842 (w), 834 (m), 809 (w), 780 (m), 752 (s), 723 (m), 696 (s), 620 (m), 602 (m), 581 (m), 560 (m), 540 (s), 497 (m), 435 (w).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 399 (36), 394 (40), 393 (100), 387 (98), 385 (48).

HR-MS ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{NO}_2^+$, $[\text{M-H}]^+$): ber. 399.9366; gef. 399.9371.

(1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-((1*S*)-phenylethylamino)-4,6-dibromsalicyliden] (21)



20 (600 mg, 1.502 mmol) und (1*S*,2*S*)-1,2-Diaminocyclohexan (100 mg, 0.876 mmol) wurden in 40 ml Toluol gelöst und mit *para*-Toluolsulfonsäure (3 mg, 0.017 mmol) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde für 12 h bei 135 °C in einem Wasserabscheider gerührt, das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/MTBE 85:15) gereinigt um (1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-((1*S*)-phenylethylamino)-4,6-dibromsalicyliden] **21** (706 mg,

0.80 mmol, 92%) als orangen Feststoff zu erhalten.

$R_f = 0.20$ (SiO₂, CH/MTBE 85:15)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.43 (s, 1H, H-4), 7.31-7.10 (m, 10H, H-8, H-9, H-10), 6.93 (s, 2H, H-5), 5.24 (q, $J = 6.6$ Hz, 2H, H-6), 3.48-3.42 (m, 2H, H-3), 2.19-2.11 (m, 2H, H-2), 1.98-1.91 (m, 2H, H-2), 1.81-1.67 (m, 2H, H-1), 1.62-1.44 (m, 8H, H-1, H-7).

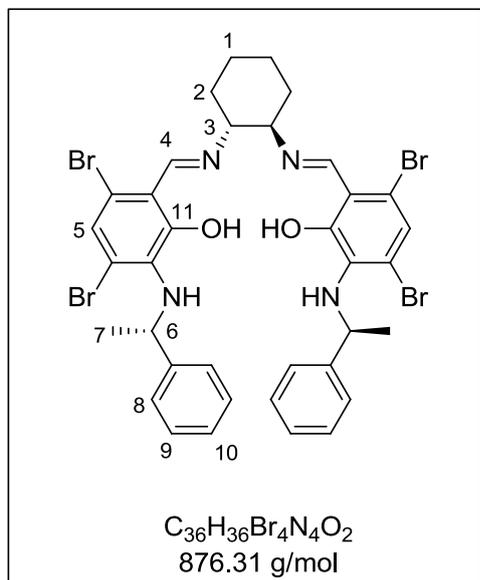
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.1 (C-4), 161.2 (C-11), 145.1 (C_{Ar}), 136.8 (C_{Ar}), 128.3 (C_{Ar}), 126.8 (C_{Ar}), 126.1 (C_{Ar}), 124.5 (C_{Ar}), 116.4 (C_{Ar}), 114.4 (C_{Ar}), 112.6 (C_{Ar}), 69.2 (C-3), 54.4 (C-6), 32.4 (C-2), 24.0 (C-1), 23.8 (C-7).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3332 (w), 3305 (w), 3081 (w), 3060 (w), 3022 (w), 2956 (w), 2925 (m), 2859 (m), 1614 (s), 1584 (m), 1523 (m), 1474 (s), 1445 (s), 1425 (s), 1370 (m), 1335 (s), 1309 (m), 1279 (m), 1218 (s), 1131 (m), 1070 (m), 1025 (m), 1004 (m), 992 (m), 957 (w), 930 (m), 895 (m), 851 (m), 810 (m), 763 (s), 701 (s), 677 (s), 619 (m), 603 (m), 565 (m), 538 (m), 479 (m), 425 (w), 408 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 876 (100), 496 (75).

HR-MS (C₃₆H₃₇Br₄NO₂⁺, [M-H]⁺): ber. 876.9604; gef. 876.9600.

(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-((1*S*)-phenylethylamino)-4,6-dibromsalicyliden]
(22)



20 (600 mg, 1.502 mmol) und (1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan (100 mg, 0.876 mmol) wurden in 40 ml Toluol gelöst und mit *para*-Toluolsulfonsäure (3 mg, 0.017 mmol) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde für 12 h bei 135 °C in einem Wasserabscheider gerührt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (CH/MTBE 85:15) gereinigt um **22** (683 mg, 0.78 mmol, 89%) als orangen Feststoff zu erhalten.

$R_f = 0.20$ (SiO₂, CH/MTBE 85:15)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.44 (s, 1H, H-4), 7.30-7.12 (m, 10H, H-8, H-9, H-10), 6.93 (s, 2H, H-5), 5.23 (q, $J = 6.6$ Hz, 2H, H-6), 3.45-3.40 (m, 2H, H-3), 2.18-2.10 (m, 2H, H-2), 1.98-1.90 (m, 2H, H-2), 1.78-1.71 (m, 2H, H-1), 1.50-1.44 (m, 8H, H-1, H-7).

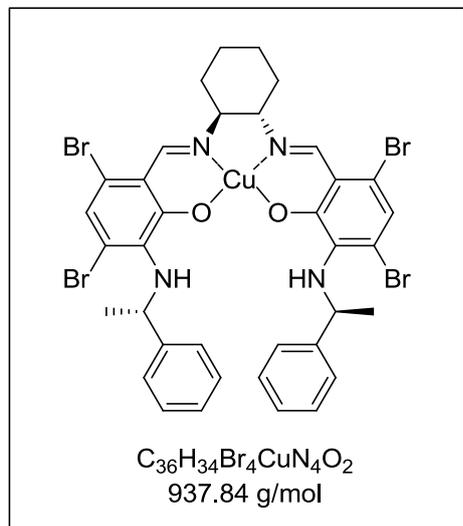
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.1 (C-4), 161.3 (C-11), 145.1 (C_{Ar}), 136.7 (C_{Ar}), 128.2 (C_{Ar}), 126.8 (C_{Ar}), 126.1 (C_{Ar}), 124.5 (C_{Ar}), 116.3 (C_{Ar}), 114.4 (C_{Ar}), 112.6 (C_{Ar}), 69.2 (C-3), 54.5 (C-6), 32.4 (C-2), 24.0 (C-1), 23.8 (C-7).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3330 (w), 3307 (w), 3022 (w), 2956 (w), 2925 (w), 2857 (w), 1616 (s), 1584 (m), 1523 (m), 1474 (s), 1445 (s), 1425 (m), 1368 (m), 1335 (m), 1309 (m), 1282 (m), 1218 (s), 1129 (m), 1088 (m), 1070 (m), 1025 (m), 1004 (m), 992 (m), 958 (w), 932 (m), 895 (m), 849 (m), 809 (m), 765 (s), 701 (s), 677 (s), 619 (m), 603 (m), 588 (m), 563 (m), 538 (s), 477 (m), 438 (w).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 876 (64), 617 (18), 551 (20), 427 (100).

HR-MS (C₃₆H₃₇Br₄NO₂⁺, [M-H]⁺): ber. 876.9604; gef. 876.9611.

(1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-((1*S*)-phenylethylamino)-4,6-dibromsalicyliden]kupfer (23**)**



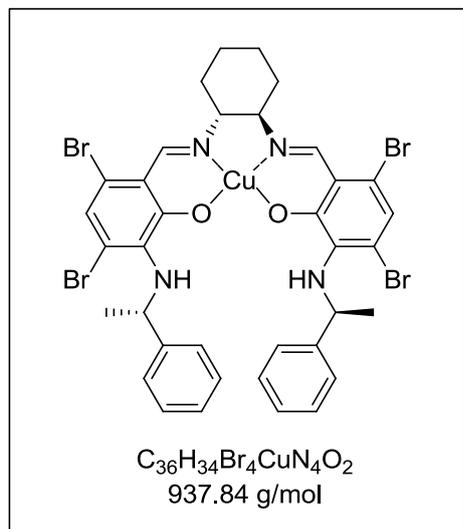
21 (50.0 mg, 0.057 mmol) wurde in 4 ml EtOH und 0.4 ml dest. H_2O suspendiert und Kupfer(II)acetatmonohydrat (11.4 mg, 0.057 mmol) wurde hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 4 h bei 80 °C gerührt und anschließend mit 4 ml dest. H_2O versetzt. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert, ausgiebig mit dest. H_2O und Et_2O gewaschen und über Nacht am HV getrocknet. **23** (50.0 mg, 0.053 mmol, 93%) wurde als brauner Feststoff erhalten.

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3730 (w), 3627 (w), 3319 (w), 3083 (w), 3058 (w), 3021 (w), 2971 (w), 2938 (w), 2864 (w), 1620 (s), 1569 (m), 1521 (m), 1492 (m), 1438 (m), 1400 (s), 1332 (m), 1307 (m), 1294 (m), 1273 (m), 1229 (m), 1191 (m), 1156 (w), 1122 (m), 1093 (m), 1072 (w), 1055 (w), 1035 (m), 1010 (m), 1003 (m), 964 (w), 934 (m), 907 (m), 862 (w), 823 (m), 769 (m), 751 (m), 737 (m), 699 (s), 674 (m), 638 (m), 623 (m), 605 (m), 573 (m), 544 (m), 521 (m), 472 (m), 418 (m).

HR-MS ($C_{36}H_{35}Br_4CuN_4O_2^+$, $[M-H]^+$): ber. 937.8749; gef. 937.8764.

($C_{36}H_{34}Br_4CuN_4NaO_2^+$, $[M-Na]^+$): ber. 959.8568; gef. 959.8583.

(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-((1*S*)-phenylethylamino)-4,6-dibromsalicyliden]kupfer (24**)**



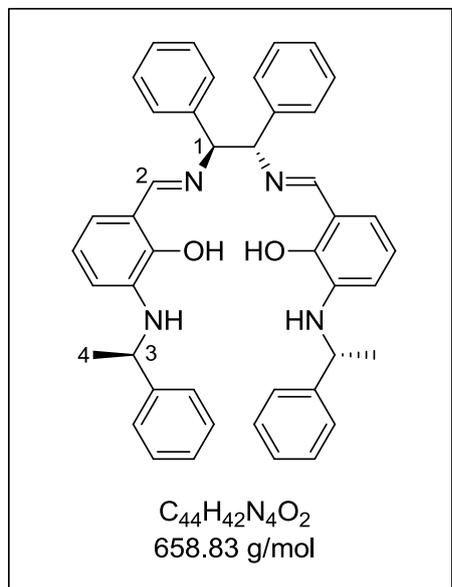
22 (50.0 mg, 0.057 mmol) wurde in 4 ml EtOH und 0.4 ml dest. H₂O suspendiert und Kupfer(II)acetatmonohydrat (11.4 mg, 0.057 mmol) wurde hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 4 h bei 80 °C gerührt und anschließend mit 4 ml dest. H₂O versetzt. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert, ausgiebig mit dest. H₂O und Et₂O gewaschen und über Nacht am HV getrocknet. **24** (51.2 mg, 0.053 mmol, 95%) wurde als brauner Feststoff erhalten.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3361 (w), 3319 (w), 2971 (w), 2938 (w), 2864 (w), 1978 (w), 1620 (s), 1569 (m), 1521 (m), 1492 (m), 1438 (m), 1400 (s), 1332 (m), 1309 (m), 1294 (m), 1273 (m), 1228 (m), 1189 (m), 1154 (m), 1122 (m), 1095 (m), 1072 (m), 1055 (m), 1033 (m), 1006 (m), 963 (m), 934 (m), 909 (m), 860 (m), 823 (m), 793 (m), 768 (m), 753 (m), 736 (m), 699 (s), 674 (m), 638 (m), 606 (m), 573 (s), 546 (m), 519 (m), 480 (m), 472 (m).

HR-MS (C₃₆H₃₅Br₄CuN₄O₂⁺, [M-H]⁺): ber. 937.8749; gef. 937.8774.

(C₃₆H₃₄Br₄CuN₄NaO₂⁺, [M-Na]⁺): ber. 959.8568; gef. 959.8580.

(R)-6,6'-((1E,1'E)-((1S,2S)-1,2-Diphenylethan-1,2-diyl)bis(azanylyliden))bis(methanylyliden))bis(2-(((R)-1-phenylethyl)amino)phenol) (31)



9 (453.0 mg, 1.877 mmol) und (1S,2S)-(+)-1,2-Diphenylethyldiamin (199.6 mg, 0.94 mmol) wurden in 15 ml Toluol gelöst und *para*-Toluolsulfonsäure (6 mg, 0.035 mmol) wurde hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 5 h bei 140 °C in einem Wasserabscheider gerührt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (CH/EE 100:0 → 85:15) gereinigt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Hexan umkristallisiert um **31** (402.6 mg, 0.611 mmol, 65%) als hellbraunen Feststoff zu erhalten.

$R_f = 0.36$ (SiO₂, CH/EE 10:1)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.87 (s, 2H, H-2), 7.32-7.24 (m, 8H, CH_{Ar}), 7.18-7.00 (m, 12H, CH_{Ar}), 6.59-6.52 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.51-6.44 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.37-6.32 (m, 2H, CH_{Ar}), 5.05-4.99 (m, 2H, H-1), 4.55 (s, 2H, OH), 4.33-4.25 (m, 2H, H-3), 1.26-1.19 (m, 6H, H-4).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 167.5 (C-2), 149.5 (C_{Ar}), 145.8 (C_{Ar}), 137.3 (C_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 128.5 (C_{Ar}), 126.9 (C_{Ar}), 126.1 (C_{Ar}), 126.0 (C_{Ar}), 119.3 (C_{Ar}), 119.2 (C_{Ar}), 117.1 (C_{Ar}), 113.9 (C_{Ar}), 80.1 (C-1), 53.9 (C-3), 25.1 (C-4).

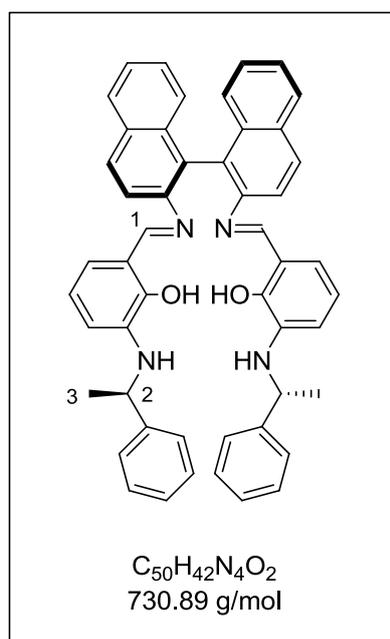
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3503 (w), 3422 (w), 3083 (w), 3060 (m), 3029 (m), 3001 (w), 2971 (m), 2925 (m), 2868 (m), 2665 (w), 2524 (w), 1951 (w), 1879 (w), 1808 (w), 1753 (w), 1702 (w), 1621 (s), 1602 (m), 1584 (m), 1505 (s), 1492 (s), 1484 (s), 1452 (s), 1436 (m), 1412 (m), 1373 (m), 1355 (m), 1313 (m), 1300 (m), 1275 (s), 1250 (m), 1219 (m), 1176 (w), 1155 (w), 1145 (w), 1086 (w), 1048 (m), 1028 (m), 1005 (w), 997 (w), 986 (w), 941 (w), 926 (w), 913 (w), 841 (m), 769 (m), 759 (m), 732 (m), 700 (s), 672 (w).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 681 (42), 659 (100), 236 (34), 180 (58), 130 (65).

HR-MS ($C_{44}H_{43}N_4O_2^+$, $[M-H]^+$): ber. 659.3381 ; gef. 659.3382.

($C_{44}H_{42}N_4NaO_2^+$, $[M-Na]^+$): ber. 681.3200 ; gef. 681.3201.

(R)-6,6'-((1E,1'E)-(S)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diylbis(azan-1-yl-1-yliden))bis(methan-1-yl-1-yliden))bis(2-((R)-1-phenylethylamino)phenol) (32)



9 (100.0 mg, 0.414 mmol) und (*S*)-(-)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamin (56.7 mg, 0.199 mmol) wurden in 15 ml Toluol gelöst und *para*-Toluolsulfonsäure (0.7 mg, 0.004 mmol) wurde hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 10 h bei 140 °C in einem Wasserabscheider gerührt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (CH/EE 100:0 → 5:1) gereinigt um **32** (121.2 mg, 0.166 mmol, 83%) als rotbrauner Feststoff zu erhalten.

$R_f = 0.23$ (SiO₂, CH/EE 10:1)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 8.43 (s, 2H, H-1), 7.86 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.76 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.48 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.32 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.23-7.20 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.09-6.98 (m, 12H, CH_{Ar}), 6.48 (t, *J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.36 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.31 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 4.56-4.52 (m, 2H, OH), 4.07 (quin, *J* = 12.3 Hz, 2H, H-2), 0.95 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H, H-3).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 163.4 (C-1), 149.1 (C_{Ar}), 145.7 (C_{Ar}), 137.1 (C_{Ar}), 130.2 (C_{Ar}), 128.7 (C_{Ar}), 128.6 (C_{Ar}), 127.3 (C_{Ar}), 126.8 (C_{Ar}), 126.0 (C_{Ar}), 126.0 (C_{Ar}), 119.7 (C_{Ar}), 119.2 (C_{Ar}), 117.9 (C_{Ar}), 117.7 (C_{Ar}), 114.1 (C_{Ar}), 53.6 (C-2), 24.8 (C-3).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3422 (w), 3056 (w), 3027 (w), 2965 (m), 2925 (m), 2869 (w), 2852 (w), 1698 (w), 1667 (w), 1623 (m), 1605 (s), 1590 (m), 1577 (m), 1501 (s), 1480 (s), 1449 (m), 1429 (w), 1393 (m), 1374 (m), 1348 (m), 1300 (w), 1274 (s), 1255 (m), 1216 (m), 1201 (m),

II. Experimenteller Teil

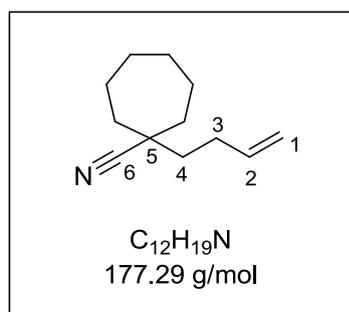
1176 (w), 1146 (w), 1097 (w), 1080 (w), 1049 (w), 1027 (w), 1005 (w), 998 (w), 973 (w), 951 (w), 928 (w), 865 (w), 847 (w), 820 (m), 798 (w), 776 (w), 749 (m), 732 (m), 701 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 731 (34), 236 (51), 227 (42), 192 (45), 180 (100), 169 (54).

HR-MS ($C_{50}H_{43}N_4O_2^+$, $[M-H]^+$): ber. 731.3381 ; gef. 731.3382.

($C_{50}H_{42}N_4NaO_2^+$, $[M-Na]^+$): ber. 753.3200 ; gef. 753.3200.

1-(But-3-en-1-yl)cycloheptanarbonitril (**40**):



In einem ausgeheizten 50 ml Zweihalskolben wurde unter N_2 -Atmosphäre *n*-BuLi (2.34 ml, 2.5 M in Hexan, 5.86 mmol) in 25 ml abs. THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt, mit Diisopropylamin (0.78 ml, 5.86 mmol) versetzt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde Cycloheptanarbonitril (722 mg, 5.86 mmol) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hinzugegeben, der Reaktionsansatz für 45 min bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, bei dieser Temperatur mit 4-Brombut-1-en (0.60 ml, 5.86 mmol) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 25 ml dest. H_2O versetzt und mit 3 x 20 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , CH \rightarrow CH/EE 50:1) gereinigt, um 1-(But-3-en-1-yl)cycloheptanarbonitril **40** (842 mg, 4.75 mmol, 81%) als schwach gelbe Flüssigkeit zu erhalten.

$R_f = 0.55$ (SiO_2 , CH/EE 50:1)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.87-5.75 (m, 1H, H-2), 5.11-4.97 (m, 2H, H-1), 2.29-2.21 (m, 2H, H-3), 2.06-1.98 (m, 2H, H-4), 1.74-1.47 (m, 12H, CH_2).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 137.2 (C-2), 124.7 (C-6), 115.3 (C-1), 41.2 (C-5), 39.9 (C-4), 37.9 (C-3), 29.4 (CH_2), 28.0 (CH_2), 23.4 (CH_2).

II. Experimenteller Teil

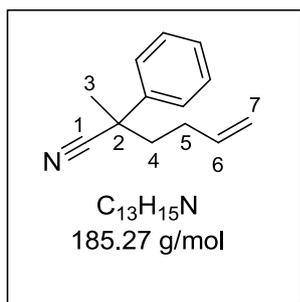
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3079 (w), 2999 (w), 2977 (m), 2929 (s), 2858 (s), 2692 (w), 2229 (m), 1831 (w), 1719 (w), 1642 (s), 1462 (s), 1450 (s), 1417 (m), 1364 (w), 1326 (w), 1297 (w), 1253 (w), 1236 (w), 1219 (w), 1202 (w), 1195 (w), 1143 (w), 1114 (w), 1061 (w), 1039 (w), 995 (s), 970 (w), 955 (w), 913 (s), 851 (m), 841 (w), 779 (w), 758 (w), 683 (w).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 178 (100), 167 (31), 101 (25), 87 (52).

HR-MS ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}^+$, $[\text{M}-\text{H}]^+$): ber. 178.1591; gef. 178.1584.

($\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NNa}^+$, $[\text{M}-\text{Na}]^+$): ber. 200.1410; gef. 200.1407.

2-Methyl-2-phenylhex-5-enitril (**44**)



n -BuLi (1.52 ml, 2.5 M in Hexan, 3.8 mmol) wurde in einem ausgeheizten 25 ml Zweihalskolben unter N_2 -Atmosphäre in 10 ml abs. THF bei -78°C vorgelegt und mit Diisopropylamin (0.53 ml, 3.8 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde für 1 h bei 0°C gerührt um LDA *in situ* zu generieren. Das Reaktionsgemisch wurde bei 0°C mit 2-Phenylpropannitril (0.51 ml, 3.8 mmol) versetzt und bei dieser Temperatur für 30 min gerührt. 4-Brombut-1-en (0.39 ml, 3.8 mmol) wurden bei 0°C hinzugegeben, der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei RT gerührt und anschließend mit 10 ml H_2O versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 x 10 ml) extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , $\text{CH} \rightarrow \text{CH}/\text{EE}$ 20:1) gereinigt um 2-Methyl-2-phenylhex-5-enitril **44** (0.65 g, 3.5 mmol, 92%) als farblose Flüssigkeit zu erhalten.

$R_f = 0.50$ (SiO_2 , CH/EE 20:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.46-7.37 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.34-7.29 (m, 1H, CH_{Ar}), 5.80-5.69 (m, 1H, H-6), 5.03-4.94 (m, 2H, H-7), 2.27-2.16 (m, 1H, H-5a), 2.04-1.89 (m, 3H, H-4, H-5b), 1.73 (s, 3H, H-3).

II. Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 139.9 (C-6), 136.7 (C_{Ar}), 128.9 (C_{Ar}), 127.8 (C_{Ar}), 125.4 (C_{Ar}), 123.2 (C-1), 115.5 (C-7), 42.3 (C-4), 41.2 (C-2), 29.7 (C-5), 27.8 (C-3).

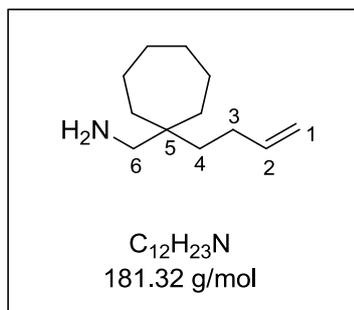
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3079 (m), 3065 (m), 3029 (w), 2981 (m), 2938 (m), 2857 (w), 2236 (m), 1955 (w), 1878 (w), 1824 (w), 1809 (w), 1751 (w), 1642 (s), 1602 (m), 1584 (w), 1539 (w), 1495 (s), 1455 (s), 1447 (s), 1417 (m), 1382 (m), 1350 (w), 1336 (w), 1312 (m), 1297 (w), 1272 (w), 1249 (w), 1213 (w), 1191 (w), 1159 (w), 1114 (w), 1078 (m), 997 (s), 915 (s), 847 (w), 762 (s), 698 (s).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 515 (40), 413 (48), 333 (100), 308 (20), 257 (78), 208 (38), 204 (42), 197 (28), 181 (22).

HR-MS ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}^+$, $[\text{M-H}]^+$): ber. 186.1278; gef. 186.1278.

($\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NNa}^+$, $[\text{M-Na}]^+$): ber. 208.1097; gef. 208.1098.

(1-(But-3-en-1-yl)cycloheptyl)methanamin (**51**):



In einem ausgeheizten 25 ml Zweihalskolben wurde unter N_2 -Atmosphäre LiAlH_4 (172 mg, 4.52 mmol) in 10 ml abs. Et_2O bei 0°C vorgelegt und mit **40** (400 mg, 2.26 mmol) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei RT gerührt, bei 0°C mit dest. H_2O gequenchet, über Celite filtriert und der Rückstand gründlich mit Et_2O gewaschen. Das Filtrat wurde über MgSO_4 getrocknet und säulenchromatigraphisch (SiO_2 , CH/EE 10:1 \rightarrow EE) gereinigt, um (1-(But-3-en-1-yl)cycloheptyl)methanamin **51** (320 mg, 1.77 mmol, 78%) als gelbe Flüssigkeit zu erhalten.

$R_f = 0.05$ (SiO_2 , CH/EE 10:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 5.91-5.75 (m, 1H, H-2), 5.09-4.90 (m, 2H, H-1), 2.04-1.94 (m, 2H, H-6), 1.55-1.33 (m, 16 H, H-3, H-4, CH_2).

II. Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 139.3 (C-2), 114.2 (C-1), 48.9 (C-6), 39.2 (C-5), 36.6 (C-4), 36.3 (C-3), 30.9 (CH_2), 27.9 (CH_2), 22.9 (CH_2).

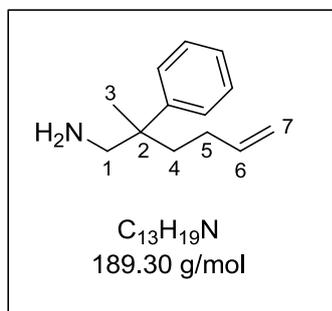
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3381 (w), 3306 (w), 3076 (w), 2995 (w), 2974 (w), 2919 (s), 2852 (s), 2692 (w), 2666 (w), 1819 (w), 1734 (w), 1666 (w), 1640 (m), 1616 (w), 1462 (s), 1444 (m), 1415 (w), 1376 (w), 1359 (w), 1300 (w), 1227 (w), 1200 (w), 1060 (w), 994 (m), 955 (w), 907 (s), 849 (m), 809 (m), 772 (m), 696 (w).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 356 (12), 197 (22), 183 (12), 182 (100).

HR-MS ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}^+$, $[\text{M-H}]^+$): ber. 182.1904 ; gef. 182.1896.

($\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NNa}^+$, $[\text{M-Na}]^+$): ber. 204.1723; gef. 204.1714.

2-Methyl-2-phenylhex-5-en-1-amin (**55**):



LiAlH_4 (0.225 g, 5.94 mmol) wurde in einem ausgeheizten 50 ml Zweihalskolben unter N_2 -Atmosphäre in 12 ml abs. Et_2O bei 0°C vorgelegt. 2-Methyl-2-phenylhex-5-ennitril **44** (0.550 g, 2.97 mmol) wurde bei 0°C hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt, mit H_2O gequencht und der Feststoff wurde über Celite abfiltriert. Das Filtrat wurde über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , CH/EE 5:1) gereinigt um 2-Methyl-2-phenylhex-5-en-1-amin **55** (0.480 g, 2.54 mmol, 85%) als farblose Flüssigkeit zu erhalten.

$R_f = 0.15$ (SiO_2 , CH/EE 5:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.36-7.27 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.23-7.17 (m, 1H, CH_{Ar}), 5.81-5.70 (m, 1H, H-6), 4.97-4.86 (m, 2H, H-7), 2.94 (d, $J = 13.1$ Hz, 1H, H-1a), 2.70 (d, $J = 13.2$ Hz, 1H, H-1b), 1.99-1.88 (m, 1H, H-5a), 1.87-1.78 (m, 1H, H-4a), 1.77-1.67 (m, 1H, H-5b), 1.61-1.52 (m, 1H, H-4b), 1.32 (s, 3H, H-3), 1.14 (br s, 2H, NH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 145.2 (C_{Ar}), 139.0 (C-6), 128.3 (C_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 125.8 (C_{Ar}), 114.0 (C-7), 54.2 (C-1), 43.1 (C-2), 39.4 (C-4), 28.4 (C-5), 21.7 (C-3).

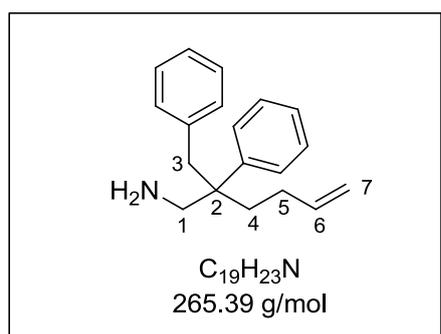
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3388 (w), 3380 (w), 3327 (w), 3299 (w), 3085 (m), 3076 (m), 3060 (m), 3026 (m), 2970 (s), 2926 (s), 2857 (m), 1669 (w), 1640 (m), 1601 (m), 1581 (w), 1497 (m), 1470 (m), 1454 (m), 1445 (m), 1415 (w), 1380 (w), 1368 (w), 1309 (w), 1193 (w), 1157 (w), 1072 (w), 1030 (m), 996 (m), 910 (s), 847 (w), 813 (m), 762 (s), 700 (s).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 381 (14), 364 (20), 348 (10), 213 (10), 191 (14), 190 (100).

HR-MS ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}^+$, $[\text{M-H}]^+$): ber. 190.1591; gef. 190.1590.

($\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NNa}^+$, $[\text{M-Na}]^+$): ber. 212.1410; gef. 212.1411.

2-Benzyl-2-phenylhex-5-en-1-amin (**56**)



In einem ausgeheizten 25 ml Zweihalskolben wurde unter N_2 -Atmosphäre LiAlH_4 (172 mg, 4.52 mmol) in 10 ml abs. Et_2O bei 0°C vorgelegt und mit **45** (590 mg, 2.26 mmol) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei RT gerührt, bei 0°C mit dest. H_2O gequencht, über Celite filtriert und der Rückstand gründlich mit Et_2O gewaschen. Das Filtrat wurde über MgSO_4 getrocknet und säulenchromatigraphisch (SiO_2 , CH/EE 10:1 \rightarrow EE) gereinigt, um (1-(But-3-en-1-yl)cycloheptyl)methanamin **56** (491 mg, 1.85 mmol, 82%) als gelbe Flüssigkeit zu erhalten.

$R_f = 0.23$ (SiO₂, CH/Toluol 1:1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.36-7.30 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.28-7.18 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.18-7.12 (m, 3H, CH_{Ar}), 6.89-6.85 (m, 2H, CH_{Ar}), 5.84-5.72 (m, 1H, H-6), 4.98 (d, $J = 17.0$ Hz, 1H, H-7_{trans}), 4.92 (d, $J = 10.2$ Hz, 1H, H-7_{cis}), 3.09-2.95 (m, 4H, H-1, H-3), 2.08-1.85 (m, 2H, H-5), 1.75-1.68 (m, 2H, H-4).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 170.3 (C_{Ar}), 144.8 (C_{Ar}), 139.0 (C-6), 130.7 (C_{Ar}), 128.6 (C_{Ar}), 127.8 (C_{Ar}), 127.3 (C_{Ar}), 127.1 (C_{Ar}), 126.0 (C_{Ar}), 114.3 (C-7), 60.4 (C-1), 47.2 (C-2), 41.6 (C-3), 33.8 (C-4), 28.2 (C-5).

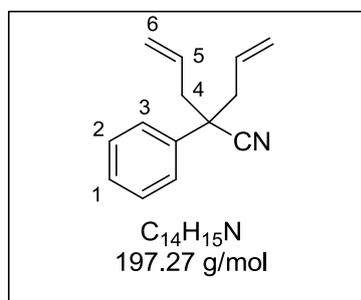
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3429 (br s), 3315 (br s), 3083 (m), 3061 (m), 3028 (m), 2999 (m), 2974 (m), 2933 (m), 2865 (m), 1948 (m), 1881 (w), 1810 (w), 1662 (s), 1640 (s), 1602 (m), 1581 (m), 1544 (m), 1497 (s), 1453 (s), 1445 (s), 1415 (m), 1373 (m), 1336 (w), 1282 (m), 1238 (w), 1193 (w), 1182 (w), 1157 (w), 1110 (w), 1078 (m), 1032 (m), 995 (m), 967 (w), 911 (s), 844 (w), 825 (w), 779 (m), 763 (s), 749 (m), 700 (s).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 573 (10), 266 (100).

HR-MS (C₁₉H₂₄N⁺, [M-H]⁺): ber. 266.1909; gef. 266.1901.

(C₁₉H₂₃NNa⁺, [M-Na]⁺): ber. 288.1728; gef. 286.1724.

2-Allyl-2-phenylpent-4-enitril (**58**)



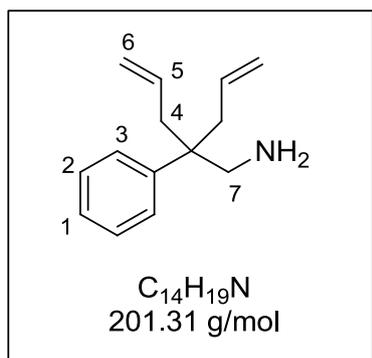
Benzylcyanid (**57**) (1.00 g, 8.54 mmol) und Allylbromid (1.86 ml, 21.49 mmol) wurden in 5 ml DMSO gelöst, das Reaktionsgemisch wurde auf 50 °C erhitzt und aq. NaOH (1.4 ml, 50 Gew.-%) wurden langsam hinzuge tropft. Nachdem der Reaktionsansatz für 3 h bei 50 °C gerührt wurde, wurden erneut Allylbromid (0.74 ml, 8.27 mmol) und NaOH (81.4 ml, 50 Gew.-%) hinzugegeben und für weitere 3 h bei 50 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT abgekühlt, mit 10 ml dest. Wasser versetzt, mit 20 ml CH/Et₂O (1:1) extrahiert, die org. Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter

II. Experimenteller Teil

reduziertem Druck entfernt und 2-Allyl-2-phenylpent-4-enitril **58** (1.58 g, 8.03 mmol, 94%) wurde als gelbe Flüssigkeit erhalten und ohne weitere Aufreinigung in der Folgestufe eingesetzt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.43-7.28 (m, 5H, H-1, H-2, H-3), 5.71-5.59 (m, 2H, H-5), 5.18-5.11 (m, 4H, H-6), 2.76-2.63 (m, 4H, H-4).

2-Allyl-2-phenylpent-4-enylamin (**60**)

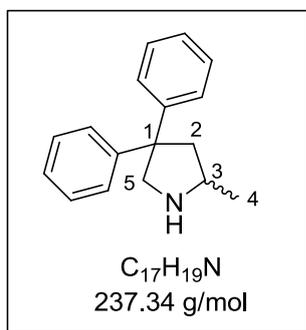


LiAlH₄ (2.61 ml, 4 M in Et₂O, 10.44 mmol) wurde unter N₂-Atmosphäre in 10 ml abs. Et₂O gelöst und auf 0 °C abgekühlt. 2-Allyl-2-phenylpent-4-enitril **58** (1.03 g, 5.22 mmol) in 5 ml abs. Et₂O wurde langsam hinzugegeben und der Reaktionsansatz wurde für 14 h bei RT gerührt, auf 0 °C abgekühlt, mit 20 ml Et₂O versetzt und mit 1 ml dest. Wasser, 1 ml 15%iger NaOH-Lösung und erneut 1 ml dest.

Wasser gequenchet, filtriert und der Rückstand wurde mit Et₂O gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/EE 1:1 → 1:3) gereinigt um 2-Allyl-2-phenylpent-4-enylamin **60** (0.81 g, 4.02 mmol, 77%) als gelbe Flüssigkeit zu erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.37-7.30 (m, 4H, H-2, H-3), 7.24-7.18 (m, 1H, H-1), 5.67-5.56 (m, 2H, H-5), 5.10-5.00 (m, 4H, H-6), 2.91 (s, 2H, H-7), 2.47 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H, H-4), 1.26 (br s, 2H, N).

2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidin (62)



Allgemeine Arbeitsvorschrift A oder B

$R_f = 0.10$ (SiO₂, EE)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.29-7.01 (m, 10H, CH_{Ar}), 4.86 (br s, 1H, NH), 3.71 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H, H-5a), 3.43 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H, H-5b), 3.26-3.16 (m, 1H, H-3), 2.33 (dd, $J_1 = 9.1$ Hz,

$J_2 = 6.3$ Hz, 1H, H-2a), 1.91 (dd, $J_1 = 11.2$ Hz, $J_2 = 10.0$ Hz, 1H, H-2b), 1.10 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, H-4).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 147.9 (C_{Ar}), 147.2 (C_{Ar}), 128.5 (C_{Ar}), 128.5 (C_{Ar}), 127.4 (C_{Ar}), 127.3 (C_{Ar}), 126.2 (C_{Ar}), 57.3 (C-5), 56.7 (C-1), 53.2 (C-3), 46.9 (C-2), 21.0 (C-4).

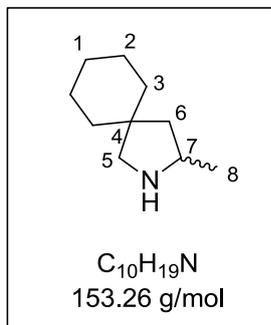
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3276 (w), 3084 (m), 3057 (m), 3025 (m), 2958 (s), 2923 (s), 2868 (m), 2714 (w), 2453 (w), 1949 (w), 1874 (w), 1804 (w), 1684 (m), 1597 (m), 1580 (m), 1493 (s), 1446 (s), 1407 (m), 1374 (m), 1350 (w), 1332 (w), 1289 (w), 1271 (w), 1200 (s), 1174 (m), 1157 (m), 1129 (m), 1110 (m), 1078 (w), 1065 (w), 1033 (m), 1002 (w), 971 (w), 907 (w), 870 (w), 826 (w), 799 (w), 774 (s), 756 (s), 719 (m), 700 (s).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 238 (100).

HR-MS (C₁₇H₂₀N⁺, [M-H]⁺): ber. 238.1591; gef. 238.1583.

(C₁₇H₁₉NNa⁺, [M-Na]⁺): ber. 260.1410; gef. 260.1403.

3-Methyl-2-azaspiro[4.5]decan (63)



Allgemeine Arbeitsvorschrift A oder B

$R_f = 0.13$ (SiO₂, EE)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.73-3.60 (m, 0.2H, H-7a), 3.10-2.99 (m, 0.8H, H-7b), 2.80-2.75 (m, 1H, H-5a), 2.59-2.53 (m, 1H, H-5b), 1.63-1.57 (m, 1H, H-6a), 1.57-1.25 (m, 10H, H-1, H-2, H-3), 1.11(d, $J = 6.3$ Hz, 3H, H-8), 0.96-0.90 (m, 1H, H-6b).

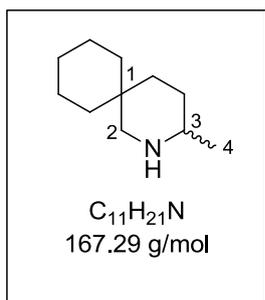
¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 54.1 (C-7), 44.0 (C-4), 39.0 (C-5), 37.5 (C-6), 26.5 (CH₂), 24.2 (CH₂), 24.0 (CH₂), 21.9 (C-8).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3307 (w), 3072 (w), 2924 (s), 2853 (s), 2670 (w), 1653 (m), 1635 (m), 1558 (m), 1539 (m), 1507 (m), 1497 (m), 1450 (s), 1419 (m), 1372 (m), 1361 (m), 1301 (w), 1262 (w), 1225 (w), 1185 (w), 1147 (w), 1100 (w), 1062 (w), 1034 (w), 1017 (w), 974 (w), 933 (w), 910 (w), 848 (w), 798 (w).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 197 (22), 154 (100).

HR-MS (C₁₀H₂₀N⁺, [M-H]⁺): ber. 154.1591; gef. 154.1584.

3-Methyl-2-azaspiro[5.5]undecan (64)



Allgemeine Arbeitsvorschrift A oder B

$R_f = 0.10$ (SiO₂, EE)

II. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 2.85 (dt, $J_1 = 11.7$ Hz, $J_2 = 5.9$ Hz, 1H, H-2a), 2.47-2.36 (m, 1H, H-3), 2.25 (dd, $J_1 = 11.7$ Hz, $J_2 = 4.6$ Hz, 1H, H-2b), 1.77-1.67 (m, 1H, CH_2), 1.66-1.58 (m, 1H, CH_2), 1.51-1.34 (m, 7H, CH_2), 1.34-1.12 (m, 4H, CH_2), 1.10-1.02 (m, 1H, CH_2), 1.00 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, H-4), 0.70 (br s, 1H, NH).

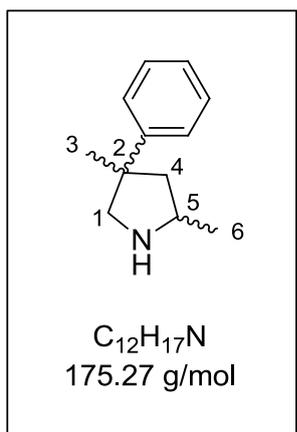
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 56.8 (C-2), 53.3 (C-3), 39.2 (CH_2), 36.5 (CH_2), 32.0 (C-1), 31.8 (CH_2), 30.7 (CH_2), 27.4 (CH_2), 22.9 (C-4), 22.0 (CH_2), 21.9 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3295 (w), 3075 (w), 2921 (s), 2847 (s), 2786 (m), 2730 (m), 2671 (w), 2621 (w), 1656 (m), 1640 (m), 1576 (w), 1522 (w), 1506 (w), 1450 (s), 1374 (s), 1349 (m), 1340 (m), 1324 (m), 1311 (m), 1307 (m), 1270 (m), 1262 (m), 1230 (m), 1216 (m), 1210 (m), 1190 (w), 1180 (m), 1138 (w), 1128 (s), 1109 (m), 1070 (m), 1052 (m), 1034 (m), 1014 (m), 992 (m), 982 (m), 972 (m), 950 (w), 939 (m), 934 (m), 907 (s), 871 (m), 851 (m), 844 (m), 822 (w), 800 (m), 736 (s), 691 (s).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 197 (70), 168 (100).

HR-MS ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}^+$, $[\text{M-H}]^+$): ber. 168.1747; gef. 168.1740.

2,4-Dimethyl-4-phenylpyrrolidin (70)



Allgemeine Arbeitsvorschrift A oder B

$R_f = 0.83$ (SiO_2 , DCM/MeOH 10:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.36-7.29 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.25-7.19 (m, 2H, CH_{Ar}), 3.83-3.76 (m, 1H, H-5), 3.47-3.36 (m, 1H, H-1a), 3.33-3.21 (m, 1H, H-1b), 2.51-2.45 (m, 0.5H, H-4a), 2.29-2.27 (m, 0.5H, H-4b), 1.94 (s, 1H, NH), 1.93-1.86 (m, 0.5H, H-4c), 1.69-1.62 (m, 0.5H, H-4d), 1.47 (s, 1.5H, H-3a), 1.43 (s, 1.5H, H-3b), 1.41-1.36 (m, 3H, H-6).

II. Experimenteller Teil

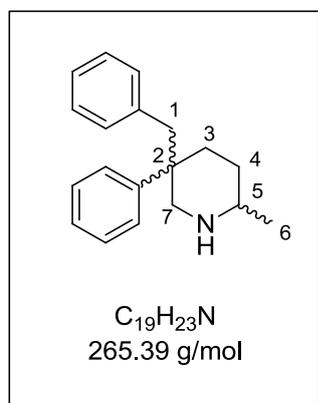
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 178.8 (C_{Ar}), 147.6 (C_{Ar}), 128.6 (C_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 126.2 (C_{Ar}), 125.8 (C_{Ar}), 125.7 (C_{Ar}), 58.2 (C-1a), 56.9 (C-1b), 54.7 (C-5a), 53.8 (C-5b), 47.7 (C-4a), 47.5 (C-4b), 47.3 (C-2a), 47.1 (C-2b), 29.9 (C-3a), 28.8 (C-3b), 20.4 (C-6a), 19.8 (C-6b).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3085 (w), 3057 (m), 3025 (m), 2964 (s), 2929 (s), 2870 (m), 2710 (m), 2530 (m), 2459 (m), 1624 (m), 1600 (s), 1561 (s), 1497 (s), 1445 (s), 1401 (s), 1331 (m), 1292 (m), 1232 (w), 1188 (w), 1155 (w), 1128 (w), 1107 (w), 1071 (w), 1030 (w), 1006 (w), 915 (w), 833 (w), 811 (w), 765 (s), 725 (w), 701 (s).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 177 (12), 176 (100), 101 (22), 87 (53).

HR-MS ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}^+$, $[\text{M-H}]^+$): ber. 176.1434; gef. 176.1428.

5-Benzyl-2-methyl-5-phenylpiperidin (72)



Allgemeine Arbeitsvorschrift A

$R_f = 0.14$ (SiO_2 , EE)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.33-6.99 (m, 8H, CH_{Ar}), 6.63-6.57 (m, 2H, CH_{Ar}), 3.70-3.64 (m, 0.6H, H-5a), 3.47-3.42 (m, 0.4H, H-5b), 3.26-3.21 (m, 0.5H, H-7a), 3.12-3.07 (m, 0.5H, H-7b), 2.89-2.83 (m, 1H, H-7c), 2.78-2.70 (m, 2H, H-1), 2.70-2.68 (m, 1H, H-3a), 2.41-2.34 (m, 0.6H, H-3b), 2.12-2.05 (m, 0.4H, H-3c), 1.74-1.61 (m, 2H, H-4), 1.27 (d, $J = 6.3$ Hz, 1.3H, H-6a), 0.96 (d, $J = 6.3$ Hz, 1.7H, H-6b).

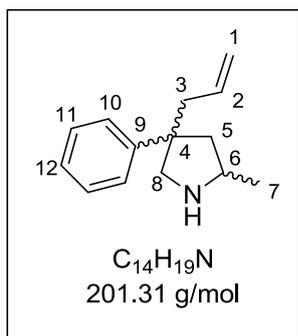
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 130.4 (C_{Ar}), 128.5 (C_{Ar}), 128.0 (C_{Ar}), 127.7 (C_{Ar}), 127.4 (C_{Ar}), 126.2 (C_{Ar}), 126.0 (C_{Ar}), 125.8 (C_{Ar}), 52.3 (C-7), 50.6 (C-5), 39.0 (C-1), 34.2 (C-2), 32.0 (C-3), 30.9 (C-4), 22.0 (C-6).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3327 (br s), 3084 (m), 3059 (m), 3026 (m), 3001 (m), 2953 (s), 2927 (s), 2855 (s), 2795 (m), 2736 (m), 1946 (w), 1875 (w), 1806 (w), 1677 (m), 1601 (m), 1582 (m), 1495 (s), 1453 (s), 1446 (s), 1375 (m), 1332 (w), 1318 (w), 1310 (w), 1278 (w), 1261 (w), 1249 (w), 1228 (w), 1197 (w), 1178 (w), 1155 (m), 1147 (m), 1132 (m), 1116 (m), 1078 (m), 1061 (w), 1032 (m), 1019 (w), 1002 (w), 993 (w), 964 (w), 934 (w), 913 (w), 889 (w), 860 (w), 847 (w), 803 (w), 771 (s), 751 (s), 701 (s).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 267 (21), 266 (100).

HR-MS ($\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}^+$, $[\text{M}-\text{H}]^+$): ber. 266.1909; gef. 266.1897.

4-Allyl-2-methyl-4-phenylpyrrolidin (73)



Allgemeine Arbeitsvorschrift A oder B

$R_f = 0.13$ (SiO_2 , EE)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.36-7.26 (m, 2H, H-10), 7.25-7.16 (m, 2H, H-11), 7.14-7.09 (m, 1H, H-12), 5.46-5.33 (m, 1H, H-2), 5.07-4.93 (m, 2H, H-1), 3.80-3.71 (m, 1H, H-6), 3.46-

3.30 (m, 2H, H-8), 2.52 (d, $J = 7.3$ Hz, 0.6H, H-3a), 2.47 (d, $J = 7.3$ Hz, 1.4H, H-3b), 1.91-1.69 (m, 2H, H-5), 1.39-1.34 (m, 3H, H-7).

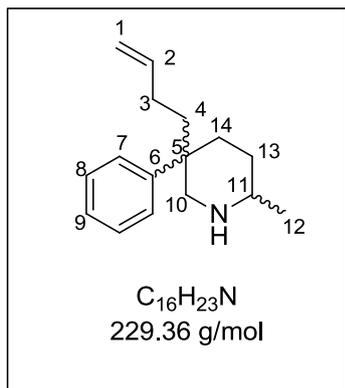
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 144.2 (C-9), 134.4 (C-2), 128.4 (C-11), 126.8 (C-2), 126.1 (C-10), 117.7 (C-1), 48.9 (C-8), 45.6 (C-6), 39.7 (C-3), 29.7 (C-5), 28.6 (C-4), 28.3 (C-7).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3306 (br s), 3073 (m), 3061 (m), 3022 (m), 3004 (m), 2976 (m), 2923 (s), 2854 (m), 1945 (w), 1828 (w), 1731 (w), 1667 (s), 1638 (s), 1600 (m), 1580 (m), 1539 (m), 1498 (s), 1445 (s), 1415 (m), 1369 (m), 1351 (m), 1293 (m), 1238 (m), 1195 (m), 1158 (m), 1142 (m), 1113 (m), 1076 (m), 1035 (m), 998 (s), 913 (s), 836 (w), 766 (m), 700 (s).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 202 (100).

HR-MS ($C_{14}H_{20}N^+$, $[M-H]^+$): ber. 202.1596; gef. 202.1585.

5-(But-3-enyl)-2-methyl-5-phenylpiperidin (74)



Allgemeine Arbeitsvorschrift A

$R_f = 0.10$ (SiO₂, EE)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.39-7.27 (m, 4H, H-7, H-8), 7.23-7.16 (m, 1H, H-9), 5.77-5.58 (m, 1H, H-2), 4.93-4.80 (m, 2H, H-1), 3.65 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 3.0$ Hz, 0.6H, H-11a), 3.27 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 3.0$ Hz, 0.4H, H-11b), 2.84-2.41 (m, 2H, H-10), 2.06-1.44 (m, 8H, H-3, H-4, H-13, H-14), 1.14 (d, $J = 6.5$ Hz, 1.2H, H-12a), 0.95 (d, $J = 6.5$ Hz, 1.8 H, H-12b).

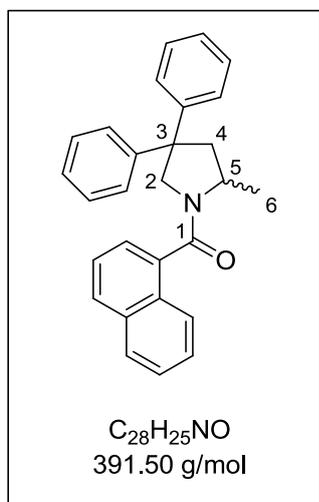
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 147.5 (C-6), 139.0 (C-2), 128.2 (C-8), 127.5 (C-9), 125.7 (C-7), 114.0 (C-1), 55.7 (C-10), 52.9 (C-11), 39.0 (C-4), 34.6 (C-5), 32.9 (C-14), 30.5 (C-13), 27.8 (C-3), 22.5 (C-12).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3294 (br s), 3084 (m), 3075 (m), 3060 (m), 3022 (m), 2953 (s), 2926 (s), 2853 (s), 2794 (m), 2738 (w), 2686 (w), 2619 (w), 1944 (w), 1870 (w), 1803 (w), 1734 (m), 1672 (m), 1640 (s), 1601 (m), 1580 (m), 1539 (w), 1497 (s), 1461 (s), 1446 (s), 1414 (m), 1375 (s), 1331 (m), 1319 (m), 1310 (m), 1264 (m), 1237 (m), 1190 (m), 1157 (m), 1132 (m), 1115 (m), 1077 (m), 1035 (m), 1020 (m), 996 (m), 909 (s), 851 (m), 804 (m), 760 (s), 743 (m), 699 (s), 671 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 231 (18), 230 (100).

HR-MS ($C_{16}H_{24}N^+$, $[M-H]^+$): ber. 230.1909; gef. 230.1896.

(2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidin-1-yl)(naphthalen-1-yl)methanon (75)



Allgemeine Arbeitsvorschrift C

$R_f = 0.21$ (SiO₂, CH/EE 5:1)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.90 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.84-7.80 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.55-7.45 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.31-7.29 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.22-7.15 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.14-7.06 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.04-6.99 (m, 2H, CH_{Ar}), 4.43-4.31 (m, 1H, H-5), 3.94 (br s, 1H, H-2a), 3.75 (br s, 1H, H-2b), 3.15-3.07 (m, 1H, H-4a), 2.36-2.28 (m, 1H, H-4b), 1.61 (d, $J = 6.1$ Hz, 3H, H-6).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 169.4 (C-1), 145.2 (C_{Ar}), 144.1 (C_{Ar}), 129.5 (C_{Ar}), 129.2 (C_{Ar}), 128.6 (C_{Ar}), 128.6 (C_{Ar}), 128.4 (C_{Ar}), 128.3 (C_{Ar}), 128.1 (C_{Ar}), 127.0 (C_{Ar}), 126.7 (C_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 126.5 (C_{Ar}), 126.5 (C_{Ar}), 126.3 (C_{Ar}), 125.0 (C_{Ar}), 124.2 (C_{Ar}), 55.2 (C-2), 53.3 (C-3), 52.4 (C-5), 45.5 (C-4), 20.1 (C-6).

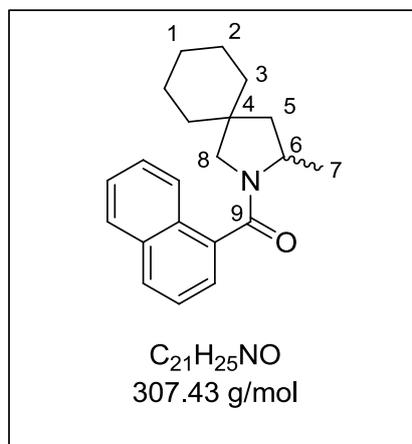
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3427 (br w), 3086 (w), 3057 (m), 3029 (m), 2968 (m), 2926 (m), 2876 (m), 1950 (w), 1876 (w), 1815 (w), 1701 (m), 1632 (s), 1621 (s), 1592 (s), 1580 (m), 1508 (m), 1496 (m), 1464 (s), 1447 (s), 1423 (s), 1384 (s), 1347 (m), 1271 (m), 1265 (m), 1232 (m), 1206 (m), 1191 (m), 1164 (m), 1152 (m), 1128 (w), 1100 (w), 1066 (m), 1033 (m), 1020 (w), 1002 (w), 976 (w), 954 (w), 930 (w), 908 (w), 877 (w), 865 (w), 843 (w), 813 (m), 790 (s), 782 (s), 753 (m), 731 (w), 718 (m), 701 (s), 666 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 1196 (16), 805 (20), 414 (20), 392 (10), 213 (10), 197 (100), 181 (86), 172 (21), 109 (12), 107 (22).

HR-MS (C₂₈H₂₆NO⁺, [M-H]⁺): ber. 392.2009; gef. 392.2010.

(C₂₈H₂₅NNaO⁺, [M-Na]⁺): ber. 414.1829; gef. 414.1828.

(3-Methyl-2-azaspiro[4.5]decan-2-yl)(naphthalen-1-yl)methanon (76)



Allgemeine Arbeitsvorschrift C

$R_f = 0.20$ (SiO₂, CH/EE 5:1)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 8.31(d, $J = 8.2$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.66-7.60 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.47-7.41 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.38-7.33 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.30-7.22 (m, 2H, CH_{Ar}), 4.58-4.48 (m, 1H, H-6), 2.88 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H, H-8a), 2.71 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H, H-8b), 1.84-1.78 (m, 1H, H-5a), 1.58 (d, $J = 6.1$ Hz, 3H, H-7), 1.28 (br s, 1H, H-5b), 1.23-0.79 (m, 10H, H-1, H-2, H-3).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 169.1 (C-9), 137.3 (C_{Ar}), 134.1 (C_{Ar}), 130.3 (C_{Ar}), 129.1 (C_{Ar}), 128.6 (C_{Ar}), 127.0 (C_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 125.9 (C_{Ar}), 125.4 (C_{Ar}), 124.4 (C_{Ar}), 51.9 (C-6), 41.7 (C-8), 35.9 (C-5), 33.5 (C-3), 26.2 (C-4), 23.6 (C-1), 22.7 (C-2), 20.8 (C-7).

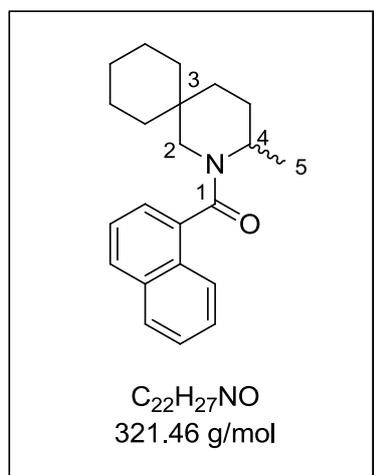
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3088 (w), 3049 (w), 2959 (w), 2925 (s), 2855 (m), 1734 (w), 1709 (w), 1632 (s), 1593 (m), 1580 (w), 1539 (w), 1508 (m), 1463 (m), 1450 (m), 1424 (s), 1385 (s), 1353 (w), 1324 (w), 1302 (w), 1264 (w), 1253 (w), 1230 (w), 1203 (w), 1188 (w), 1173 (w), 1148 (w), 1110 (w), 1067 (w), 1016 (w), 987 (w), 975 (w), 937 (w), 923 (w), 898 (w), 875 (w), 863 (w), 849 (w), 811 (w), 790 (m), 781 (m), 758 (w), 747 (w), 727 (w), 665 (w).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 944 (100), 637 (96), 615 (38), 330 (18), 308 (58).

HR-MS (C₂₁H₂₆NO⁺, [M-H]⁺): ber. 308.2009; gef. 308.2006.

(C₂₁H₂₅NNaO⁺, [M-Na]⁺): ber. 330.1829; gef. 330.1824.

(3-Methyl-2-azaspiro[5.5]undecan-2-yl)(naphthalen-1-yl)methanon (77)



Allgemeine Arbeitsvorschrift C

$R_f = 0.28$ (SiO₂, CH/EE 5:1)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 8.32 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.67-7.59 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.46-7.21 (m, 4H, CH_{Ar}), 4.57-4.47 (m, 1H, H-4), 2.92-2.86 (m, 1H, H-2a), 2.74-2.69 (m, 1H, H-2b), 1.85-1.77 (m, 1H, CH_2), 1.60-1.54 (m, 3H, H-5), 1.34-0.77 (m, 13H, CH_2).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 169.0 (C-1), 137.3 (C_{Ar}), 134.0 (C_{Ar}), 130.2 (C_{Ar}), 129.0 (C_{Ar}), 128.6 (C_{Ar}), 126.9 (C_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 125.9 (C_{Ar}), 125.3 (C_{Ar}), 124.3 (C_{Ar}), 51.8 (C-4), 44.8 (CH_2), 41.7 (C-3), 35.8 (CH_2), 33.5 (CH_2), 26.1 (CH_2), 23.6 (CH_2), 22.6 (CH_2), 20.8 (C-5).

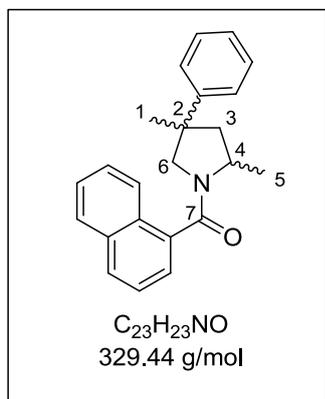
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3089 (w), 3054 (m), 2969 (m), 2927 (s), 2856 (s), 2669 (w), 1944 (w), 1812 (w), 1710 (m), 1630 (s), 1593 (m), 1580 (m), 1508 (m), 1464 (s), 1450 (s), 1429 (s), 1392 (m), 1375 (m), 1360 (m), 1340 (m), 1322 (m), 1305 (m), 1295 (m), 1259 (m), 1251 (m), 1235 (m), 1213 (m), 1196 (m), 1162 (m), 1152 (m), 1139 (m), 1122 (m), 1101 (w), 1088 (w), 1077 (w), 1059 (w), 1039 (m), 1023 (m), 1006 (m), 987 (w), 971 (m), 947 (w), 930 (w), 913 (w), 896 (w), 863 (w), 847 (w), 831 (w), 802 (m), 780 (s), 752 (w), 736 (w), 726 (w), 701 (w), 671 (w).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 986 (76), 665 (100), 643 (11), 344 (56), 322 (33), 197 (14), 181 (12).

HR-MS (C₂₂H₂₈NO⁺, [M-H]⁺): ber. 322.2166; gef. 322.2166.

(C₂₂H₂₇NNaO⁺, [M-Na]⁺): ber. 344.1985; gef. 344.1984.

(2,4-Dimethyl-4-phenylpyrrolidin-1-yl)(naphthalen-1-yl)methanon (78)



Allgemeine Arbeitsvorschrift C

$R_f = 0.25$ (SiO₂, CH/EE 5:1)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.69-7.22 (m, 7H, CH_{Ar}), 7.14-6.84 (m, 4H, CH_{Ar}), 6.59-6.53 (m, 1H, CH_{Ar}), 4.69-4.57 (m, 0.53H, H-4a), 4.43-4.32 (m, 0.47H, H-4b), 3.45-3.39 (m, 0.51H, H-6a), 3.28-3.18 (m, 1H, H-6b), 3.00-2.94 (m, 0.49H, H-6c),

2.35-2.27 (m, 0.47H, H-3a), 2.00-1.92 (m, 0.53H, H-3b), 1.62-1.56 (m, 3H, H-5), 1.35-1.24 (m, 1H, H-3c), 1.01 (s, 1.54H, H-1a), 0.88 (s, 1.46H, H-1b).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 169.3 (C-7), 146.9 (C_{Ar}), 136.8 (C_{Ar}), 134.2 (C_{Ar}), 129.3 (C_{Ar}), 128.7 (C_{Ar}), 128.5 (C_{Ar}), 127.1 (C_{Ar}), 126.9 (C_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 126.3 (C_{Ar}), 125.8 (C_{Ar}), 124.7 (C_{Ar}), 124.5 (C_{Ar}), 59.9 (C-6), 52.4 (C-4), 45.5 (C-3), 27.5 (C-2), 20.6 (C-1), 14.2 (C-5).

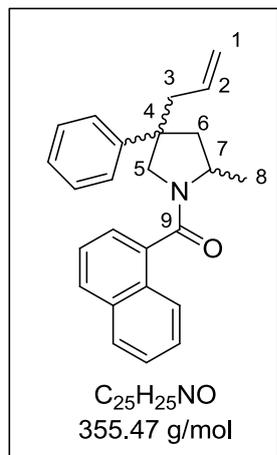
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3087 (w), 3056 (w), 3026 (w), 2962 (m), 2926 (w), 2870 (w), 1949 (w), 1708 (w), 1632 (s), 1592 (m), 1580 (m), 1508 (m), 1497 (w), 1464 (m), 1445 (s), 1423 (s), 1384 (s), 1347 (w), 1322 (w), 1296 (w), 1264 (w), 1232 (w), 1212 (w), 1191 (w), 1178 (w), 1147 (w), 1136 (w), 1110 (w), 1089 (w), 1078 (w), 1069 (w), 1030 (w), 1016 (w), 1002 (w), 983 (w), 943 (w), 907 (w), 891 (w), 876 (w), 865 (w), 843 (w), 812 (w), 790 (m), 782 (m), 766 (m), 726 (w), 700 (s), 664 (w).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 1010 (20), 681 (38), 352 (57), 333 (100), 330 (44), 197 (35), 181 (26).

HR-MS (C₂₃H₂₄NO⁺, [M-H]⁺): ber. 330.1853; gef. 330.1849.

(C₂₃H₂₃NNaO⁺, [M-Na]⁺): ber. 352.1672; gef. 352.1667.

(4-Allyl-2-methyl-4-phenylpyrrolidin-1-yl)(naphthalen-1-yl)methanon (81)



Allgemeine Arbeitsvorschrift C

$R_f = 0.25$ (SiO₂, CH/EE 5:1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.94-7.73 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.56-7.30 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.24-7.00 (m, 3H, CH_{Ar}), 6.93-6.85 (m, 1H, CH_{Ar}), 5.58-5.16 (m, 1H, H-2), 5.11-4.76 (m, 2H, H-1), 4.61-4.52 (m, 0.5H, H-7a), 4.29-4.19 (m, 0.5H, H-7b), 3.64-3.22 (m, 2H, H-5), 2.81-2.19 (m, 3H, H-3, H-6a), 1.93-1.75 (m, 1H, H-6b), 1.62-1.48 (m, 2.2H, H-8a), 1.27-1.21 (m, 0.8H, H-8b).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.8 (C-9), 144.3 (C_{Ar}), 133.8 (C-2), 133.6 (C_{Ar}), 129.5 (C_{Ar}), 128.5 (C_{Ar}), 128.4 (C_{Ar}), 128.2 (C_{Ar}), 127.1 (C_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 126.5 (C_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 126.3 (C_{Ar}), 124.1 (C_{Ar}), 118.5 (C-1), 52.3 (C-5), 52.2 (C-7), 48.8 (C-3), 44.9 (C-6), 43.6 (C-4), 20.4 (C-8).

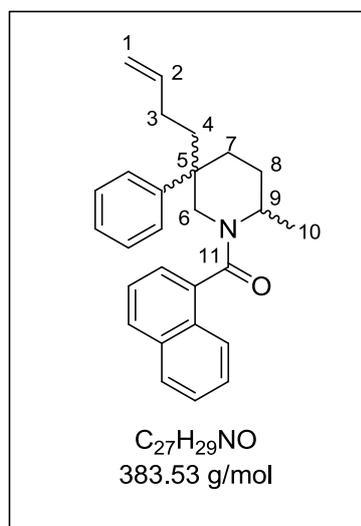
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3369 (w), 3058 (m), 3029 (w), 3001 (w), 2963 (m), 2922 (m), 2868 (m), 1950 (w), 1874 (w), 1819 (w), 1729 (w), 1632 (s), 1592 (m), 1580 (m), 1508 (m), 1497 (m), 1464 (m), 1446 (m), 1422 (s), 1384 (s), 1353 (m), 1343 (m), 1321 (m), 1289 (w), 1263 (m), 1231 (m), 1203 (m), 1182 (m), 1157 (w), 1132 (m), 1116 (w), 1071 (w), 1033 (m), 1015 (w), 999 (m), 953 (w), 917 (m), 878 (w), 865 (w), 812 (m), 791 (m), 781 (m), 761 (m), 728 (w), 701 (m), 666 (w).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 485 (32), 378 (100), 356 (68), 130 (52).

HR-MS (C₂₅H₂₆NO⁺, [M-H]⁺): ber. 356.2014; gef. 356.2005.

(C₂₅H₂₅NNaO⁺, [M-Na]⁺): ber. 378.1834; gef. 378.1822.

(5-(But-3-enyl)-2-methyl-5-phenylpiperidin-1-yl)(naphthalen-1-yl)methanon (82)



Allgemeine Arbeitsvorschrift C

$R_f = 0.23$ (SiO₂, CH/EE 5:1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.00-7.27 (m, 10H, CH_{Ar}), 7.22-6.71 (m, 2H, CH_{Ar}), 5.88-5.40 (m, 1H, H-2), 5.40-4.86 (m, 2H, H-1), 3.87-3.65 (m, 0.6H, H-9a), 3.47-3.33 (m, 0.4H, H-9b), 3.18-2.91 (m, 1H, H-6a), 2.38-1.51 (m, 8H, H-3, H-4, H-6b, H-7, H-8a), 1.45-1.40 (m, 1H, H-8b), 1.22-1.18 (m, 0.8H, H-10a), 1.18-1.02 (m, 2.2H, H-10b).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 170.5 (C-11), 146.2 (C_{Ar}), 138.9 (C-2), 138.3 (C_{Ar}), 135.4 (C_{Ar}), 133.4 (C_{Ar}), 129.6 (C_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 128.5 (C_{Ar}), 127.8 (C_{Ar}), 127.2 (C_{Ar}), 126.5 (C_{Ar}), 125.8 (C_{Ar}), 125.4 (C_{Ar}), 124.3 (C_{Ar}), 122.8 (C_{Ar}), 114.4 (C-1), 50.7 (C-6), 49.7 (C-9), 40.8 (C-4), 34.6 (C-5), 33.4 (C-7), 28.2 (C-8), 27.9 (C-3), 25.4 (C-10).

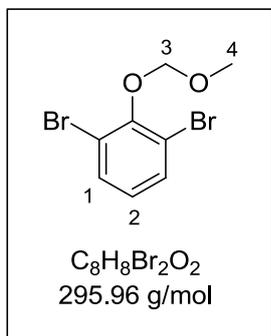
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3420 (br s), 3245 (w), 3058 (m), 2973 (m), 2937 (m), 2867 (m), 1949 (w), 1876 (w), 1815 (w), 1700 (w), 1631 (s), 1593 (m), 1580 (m), 1540 (w), 1507 (m), 1498 (m), 1465 (m), 1444 (s), 1430 (s), 1392 (m), 1375 (m), 1368 (m), 1357 (m), 1341 (m), 1293 (m), 1260 (m), 1235 (m), 1211 (m), 1192 (m), 1159 (m), 1131 (m), 1113 (w), 1085 (w), 1077 (w), 1045 (m), 1018 (m), 1008 (m), 948 (w), 910 (m), 884 (w), 865 (w), 835 (w), 803 (m), 780 (s), 747 (m), 729 (m), 700 (s), 673 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 513 (100), 406 (98), 384 (68), 130 (93).

HR-MS (C₂₇H₃₀NO⁺, [M-H]⁺): ber. 384.2327; gef. 384.2315.

(C₂₇H₂₉NNaO⁺, [M-Na]⁺): ber. 406.2147; gef. 406.2132.

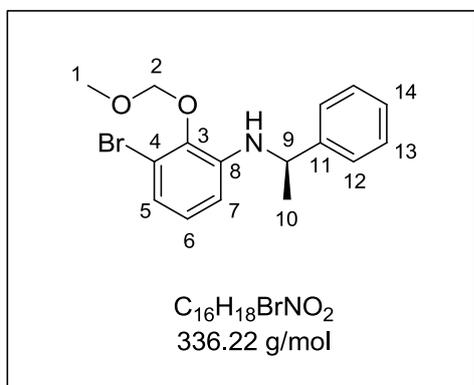
1,3-Dibrom-2-(methoxymethoxy)benzol (107)



2,6-Dibromphenol (5.0 g, 19.9 mmol) wurden unter N_2 -Atmosphäre in 25 ml abs. THF gelöst und NaH (1.6 g, 60%ig in Mineralöl, 39.8 mmol) wurde bei 0 °C zur Lösung hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde bei 0 °C zunächst für 5 min gerührt und dann mit MOMCl (2.26 ml, 29.8 mmol) versetzt. Nach 2 h Rühren bei RT wurden 20 ml ges. NH_4Cl -Lösung und anschließend 10 ml ges. NaOH-Lösung hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde mit 40 ml Et_2O extrahiert, die org. Phase wurde mit 3 x 10 ml NaOH-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/MTBE 5:1) gereinigt um 1,3-Dibrom-2-(methoxymethoxy)benzol **107** (5.8 g, 19.8 mmol, 99%) als gelbliches Öl zu erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.52 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H-1), 6.88 (t, J = 8.1 Hz, 1H, H-2), 5.18 (s, 2H, H-3), 3.72 (s, 3H, H-4).

(R)-3-Brom-2-(methoxymethoxy)-N-(1-phenylethyl)anilin (108)



107 (300 mg, 1.00 mmol), (*R*)-Phenylethylamin (0.13 ml, 1.00 mmol), Natrium-*tert*-butoxyolat (130 mg, 1.35 mmol), *rac.* BINAP (24 mg, 0.04 mmol) und $Pd_2(dba)_3$ (18 mg, 0.02 mmol) wurden in der Glovebox in 20 ml abs. Toluol gelöst und 5 h bei 70 °C gerührt. Bei RT wurden 2 ml Diethylether zum Reaktionsgemisch hinzugegeben und der unlösliche Rückstand abfiltriert. Das

II. Experimenteller Teil

Lösungsmittel des Filtrats wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/Toluol 1:1) gereinigt, um (*R*)-3-Brom-2-(methoxymethoxy)-*N*-(1-phenylethyl)anilin **108** (229 mg, 0.68 mmol, 68%) als gelbes, viskoses Öl zu erhalten.

$R_f = 0.23$ (SiO₂, CH/Toluol 1:1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.37-7.28 (m, 4H, H-12, H-13), 7.25-7.20 (m, 1H, H-14), 6.76 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-5), 6.68 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-6), 6.30 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H-7), 5.14 (q, $J = 7.7$ Hz, 2H, H-2), 4.45 (q, $J = 10.1$ Hz, 1H, H-9), 3.67 (s, 3H, H-1), 1.55 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, H-10).

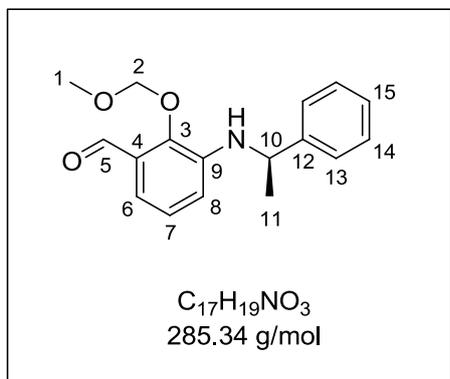
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 144.7 (C-3), 142.5 (C-11), 141.9 (C-8), 128.7 (C-13), 127.0 (C-14), 126.2 (C-12), 125.8 (C-6), 120.3 (C-5), 116.7 (C-4), 111.5 (C-7), 100.0 (C-2), 57.9 (C-1), 53.4 (C-9), 25.0 (C-10).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3424 (m), 3054 (w), 3025 (w), 2988 (w), 2964 (w), 2953 (w), 2931 (w), 2928 (w), 2915 (w), 2893 (w), 2868 (w), 2826 (w), 2086 (w), 1968 (w), 1952 (w), 1915 (w), 1876 (w), 1829 (w), 1813 (w), 1751 (w), 1717 (w), 1653 (w), 1591 (s), 1583 (m), 1571 (m), 1499 (s), 1475 (w), 1456 (m), 1449 (s), 1442 (m), 1427 (w), 1399 (w), 1376 (w), 1350 (w), 1334 (m), 1319 (w), 1301 (w), 1284 (w), 1266 (m), 1229 (w), 1220 (m), 1196 (m), 1179 (m), 1160 (s), 1152 (m), 1119 (m), 1112 (w), 1090 (m), 1083 (m), 1073 (m), 1066 (m), 1031 (m), 1020 (w), 1002 (w), 954 (m), 923 (s), 871 (w), 860 (w), 793 (w), 776 (s), 769 (s), 752 (m), 702 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 642 (18), 625 (16), 393 (10), 336 (100), 311 (11), 231 (14), 202 (10).

HR-MS (C₁₆H₁₉BrNO₂⁺, [M-H]⁺): ber. 336.0599; gef. 336.0598.

(R)-2-(Methoxymethoxy)-3-(1-phenylethylamino)benzaldehyd (109)



108 (0.20 g, 0.60 mmol) wurde unter N_2 -Atmosphäre in 5 ml abs. THF gelöst. Die Lösung wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit PhLi (0.50 ml, 1.58 M in THF, 0.78 mmol) versetzt, 20 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend wurde *n*-BuLi (0.45 ml, 1.75 M in THF, 0.78 mmol) hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, DMF (0.46 ml, 6.02 mmol) wurde hinzugegeben und 30 min

bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch eine Temperatur von $0\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht hat, wurde es mit 2 ml ges. NH_4Cl -Lösung versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit 3 x 3 ml Et_2O extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 2 x 5 ml ges. $NaCl$ -Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/MTBE 4:1) gereinigt um (R)-2-(Methoxymethoxy)-3-(1-phenylethylamino)benzaldehyd **109** (0.12 g, 0.42 mmol, 70%) als gelbes Öl zu erhalten.

$R_f = 0.28$ (SiO_2 , CH/MTBE 4:1)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.25 (s, 1H, H-5), 7.36-7.30 (m, 4H, H-13, H-14), 7.25-7.21 (m, 1H, H-15), 7.06 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H-6), 6.94 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-7), 6.60 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-8), 5.15 (q, $J = 8.7$ Hz, 2H, H-2), 5.04 (br s, 1H, NH), 4.48 (q, $J = 9.9$ Hz, 1H, H-10), 3.65 (s, 3H, H-1), 1.57 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, H-11).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 190.8 (C-5), 147.2 (C-3), 144.4 (C-12), 141.2 (C-9), 129.0 (C-14), 128.8 (C-15), 127.2 (C-13), 125.8 (C-7), 125.3 (C-6), 117.9 (C-4), 116.8 (C-8), 101.2 (C-2), 57.9 (C-1), 53.5 (C-10), 25.0 (C-11).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3434 (m), 3403 (w), 3356 (w), 3085 (w), 3059 (w), 3026 (w), 3003 (w), 2991 (m), 2963 (m), 2929 (m), 2910 (m), 2891 (m), 2865 (m), 2830 (m), 2747 (w), 2711 (w), 2613 (w), 2078 (w), 1985 (w), 1960 (w), 1904 (w), 1882 (w), 1873 (w), 1815 (w), 1786 (w), 1759 (w), 1704 (m), 1688 (s), 1650 (w), 1596 (s), 1579 (s), 1498 (s), 1470 (m), 1449 (m), 1425 (m), 1404 (m), 1379 (s), 1339 (s), 1315 (m), 1303 (m), 1275 (m), 1247 (s), 1224 (m),

II. Experimenteller Teil

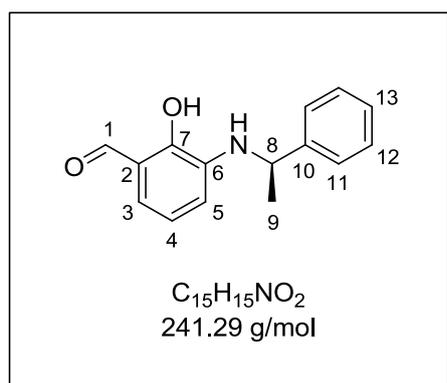
1208 (m), 1179 (m), 1163 (s), 1156 (s), 1144 (m), 1090 (m), 1081 (m), 1067 (s), 1037 (w), 1027 (w), 1002 (w), 993 (w), 980 (w), 970 (w), 919 (s), 894 (m), 848 (w), 809 (m), 796 (s), 773 (s), 762 (m), 754 (m), 705 (s).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 593 (18), 308 (100), 286 (54), 150 (11).

HR-MS ($C_{17}H_{20}NO_3^+$, $[M-H]^+$): ber. 286.1443; gef. 286.1437

($C_{17}H_{19}NNaO_3^+$, $[M-Na]^+$): ber. 308.1263; gef. 308.1254.

(*R*)-2-Hydroxy-3-(1-phenylethylamino)benzaldehyd (**110**)



109 (140 mg, 0.50 mmol) wurde in 2 ml MeOH gelöst und HCl (1 ml, 6M, 6.00 mmol) wurde langsam hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 4 h bei RT gerührt und anschließend wurde mit $NaHCO_3$ -Lösung pH 7 eingestellt. Die Lösung wurde mit 3 x 7 ml DCM extrahiert, die vereinten org. Phasen über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/MTBE 97:3) gereinigt um (*R*)-2-Hydroxy-3-(1-phenylethylamino)benzaldehyd **110** (116 mg, 0.48 mmol, 95%) als gelbe Kristalle zu erhalten.

R_f = 0.56 (SiO_2 , CH/MTBE 97:3)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 11.38 (s, 1H, H-1), 9.83 (s, 1H, OH), 7.37-7.25 (m, 4H, H-11, H-12), 7.25-7.20 (m, 1H, H-13), 6.84 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H-3), 6.73 (t, J = 7.8 Hz, 1H, H-4), 6.52 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H-5), 4.73 (br s, 1H, NH), 4.50 (q, J = 10.0 Hz, 1H, H-8), 1.58 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-9).

II. Experimenteller Teil

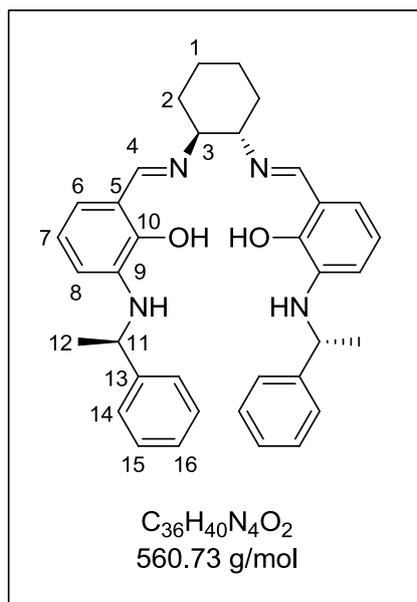
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 197.2 (C-1), 149.1 (C-7), 144.4 (C-10), 136.2 (C-6), 128.7 (C-12), 127.1 (C-13), 125.8 (C-11), 120.1 (C-4), 120.1 (C-3), 119.1 (C-2), 117.5 (C-5), 53.6 (C-8), 24.9 (C-9).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3419 (s), 3295 (w), 3192 (br s), 3102 (w), 3082 (w), 3061 (w), 3027 (m), 3004 (w), 2978 (m), 2972 (m), 2929 (w), 2910 (w), 2900 (w), 2870 (m), 2838 (br s), 2747 (w), 2650 (w), 1970 (w), 1950 (w), 1887 (w), 1875 (w), 1825 (w), 1810 (w), 1752 (w), 1734 (w), 1651 (s), 1612 (s), 1601 (m), 1583 (s), 1504 (s), 1481 (s), 1452 (s), 1396 (s), 1372 (s), 1356 (s), 1332 (s), 1303 (m), 1274 (s), 1256 (s), 1214 (s), 1173 (m), 1155 (m), 1138 (m), 1116 (m), 1090 (m), 1065 (w), 1040 (m), 1004 (m), 995 (m), 986 (m), 946 (w), 923 (m), 844 (m), 774 (m), 769 (s), 753 (s), 732 (s), 704 (s), 668 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 277 (10), 242 (78), 197 (38), 191 (52), 169 (100), 138 (28), 107 (50).

HR-MS ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}_2^+$, $[\text{M}-\text{H}]^+$): ber. 242.1181; gef. 242.1172.

(1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-((1*R*)-phenylethylamino)salicyliden] (**111**)



110 (100.0 mg, 0.414 mmol) und (*1S,2S*)-Diaminocyclohexan (25.0 mg, 0.219 mmol) wurden in 15 ml Toluol gelöst und *para*-Toluolsulfonsäure (0.7 mg, 0.004 mmol) wurde hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 3 h bei 140 °C in einem Wasserabscheider gerührt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (CH/MTBE 85:15) gereinigt um **111** (103.2 mg, 0.184 mmol, 89%) als roten Feststoff zu erhalten.

R_f = 0.56 (SiO_2 , CH/MTBE 85:15)

II. Experimenteller Teil

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.95 (br s, 2H, OH), 8.19 (s, 2H, H-4), 7.37-7.15 (m, 10 H, H-14, H-15, H-16), 6.55-6.48 (m, 4H, H-6, H-8), 6.27 (dd, $J_1 = 6.9$ Hz, $J_2 = 4.6$ Hz, 2H, H-7), 4.68 (br s, 2H, NH), 4.45 (q, $J = 10.0$ Hz, 2H, H-11), 3.38-3.31 (m, 2H, H-3), 2.01-1.93 (m, 2H, H-2), 1.91-1.86 (m, 2H, H-2), 1.77-1.65 (m, 2H, H-1), 1.57-1.53 (m, 8H, H-1, H-12).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.2 (C-4), 150.4 (C-10), 145.2 (C-13), 136.8 (C-9), 128.6 (C-15), 126.8 (C-16), 125.8 (C-14), 118.7 (C-5), 118.3 (C-7), 116.1 (C-6), 112.8 (C-8), 71.8 (C-3), 53.4 (C-11), 33.2 (C-2), 25.2 (C-1), 24.2 (C-12).

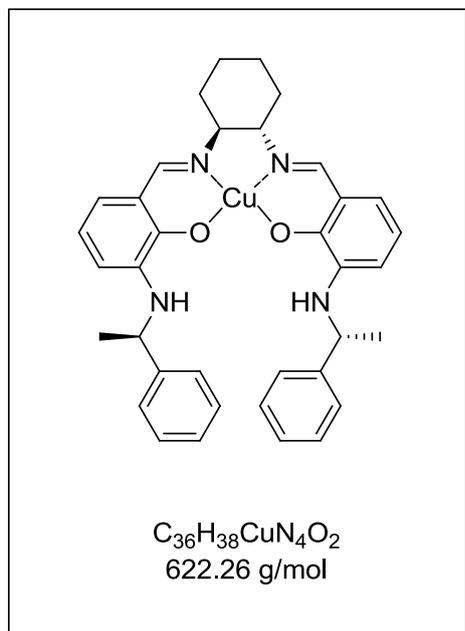
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3418 (br s), 3078 (m), 3058 (m), 3025 (m), 2967 (m), 2928 (m), 2897 (m), 2858 (m), 2801 (w), 2726 (w), 2652 (w), 1949 (w), 1876 (w), 1808 (w), 1703 (w), 1624 (s), 1583 (m), 1505 (s), 1491 (s), 1484 (s), 1448 (s), 1416 (m), 1372 (m), 1354 (m), 1312 (m), 1299 (m), 1273 (s), 1250 (m), 1221 (m), 1213 (m), 1175 (m), 1166 (w), 1141 (m), 1101 (m), 1079 (m), 1046 (w), 1027 (m), 1005 (w), 997 (w), 940 (m), 910 (w), 860 (m), 842 (m), 774 (m), 760 (m), 732 (s), 700 (s), 654 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 583 (10), 561 (70), 338 (22), 227 (14), 197 (48), 191 (45), 169 (100), 107 (44).

HR-MS (C₃₆H₄₁N₄O₂⁺, [M-H]⁺): ber. 561.3230; gef. 561.3214.

(C₃₆H₄₀N₄NaO₂⁺, [M-Na]⁺): ber. 583.3049; gef. 583.3033.

(1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-((1*R*)-phenylethylamino)salicyliden]kupfer (112**)**



111 (45 mg, 0.080 mmol) wurde in 2 ml EtOH und 0.2 ml dest. H_2O suspendiert und Kupfer(II)acetatmonohydrat (16 mg, 0.080 mmol) wurde hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 4 h bei 80 °C gerührt und anschließend mit 2 ml dest. H_2O versetzt. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert, ausgiebig mit dest. H_2O und Et_2O gewaschen und über Nacht am HV getrocknet. **112** (33 mg, 0.053 mmol, 66%) wurde als brauner Feststoff erhalten.

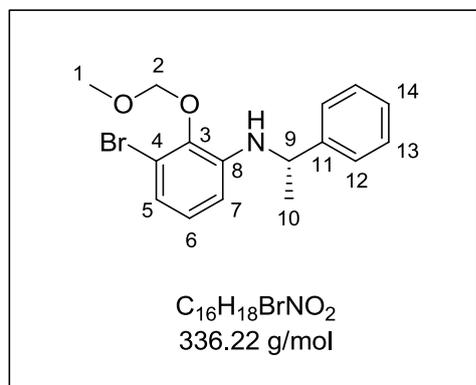
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3393 (br s), 3082 (w), 3056 (w), 3027 (w), 2999 (w), 2962 (w), 2929 (m), 2856 (w), 1621 (s), 1601 (s), 1555 (m), 1491 (m), 1470 (s), 1450 (s), 1434 (m), 1394 (w), 1370 (m), 1348 (m), 1311 (s), 1290 (m), 1277 (m), 1258 (m), 1224 (m), 1203 (m), 1174 (w), 1155 (w), 1146 (w), 1133 (w), 1099 (w), 1084 (w), 1071 (w), 1044 (w), 1028 (w), 1007 (w), 998 (w), 967 (w), 923 (w), 866 (w), 855 (w), 808 (w), 780 (w), 761 (m), 728 (s), 700 (s).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 622 (100), 453 (10), 409 (10).

HR-MS ($C_{36}H_{39}CuN_4O_2^+$, $[M-H]^+$): ber. 622.2369; gef. 622.2346.

($C_{36}H_{38}CuN_4NaO_2^+$, $[M-Na]^+$): ber. 644.2188; gef. 644.2160.

(S)-3-Brom-2-(methoxymethoxy)-N-(1-phenylethyl)anilin (113)



107 (300 mg, 1.00 mmol), (*S*)-1-Phenylethylamin (0.13 ml, 1.00 mmol), Natrium-*tert*-butoxylat (130 mg, 1.35 mmol), *rac.* BINAP (24 mg, 0.04 mmol) und $Pd_2(dba)_3$ (18 mg, 0.02 mmol) wurden in der Glovebox in 20 ml abs. Toluol gelöst und 5 h bei 70 °C gerührt. Bei RT wurden 2 ml Diethylether zum Reaktionsgemisch hinzugegeben und der unlösliche Rückstand abfiltriert. Das

Lösungsmittel des Filtrats wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/Toluol 1:1) gereinigt, um (*S*)-3-Brom-2-(methoxymethoxy)-*N*-(1-phenylethyl)anilin **113** (235 mg, 0.70 mmol, 70%) als gelbes, viskoses Öl zu erhalten.

$R_f = 0.23$ (SiO_2 , CH/Toluol 1:1)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.37-7.29 (m, 4H, H-12, H-13), 7.25-7.20 (m, 1H, H-14), 6.77 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-5), 6.68 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-6), 6.31 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H-7), 5.14 (q, $J = 7.7$ Hz, 2H, H-2), 4.45 (q, $J = 10.1$ Hz, 1H, H-9), 3.67 (s, 3H, H-1), 1.55 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, H-10).

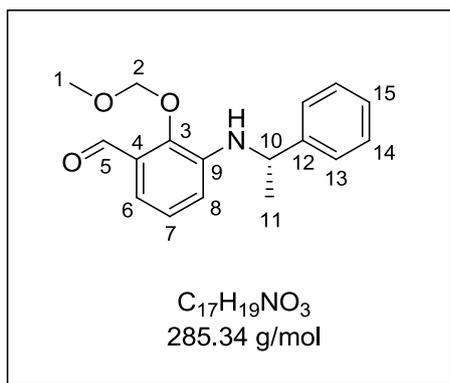
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 144.7 (C-3), 142.5 (C-11), 141.9 (C-8), 128.7 (C-13), 127.0 (C-14), 126.2 (C-12), 125.8 (C-6), 120.3 (C-5), 116.7 (C-4), 111.5 (C-7), 100.0 (C-2), 57.9 (C-1), 53.4 (C-9), 25.0 (C-10).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3410 (m), 3081 (w), 3061 (w), 3026 (w), 2962 (m), 2927 (m), 2889 (m), 2870 (m), 2834 (w), 2771 (w), 2599 (w), 1950 (w), 1893 (w), 1808 (w), 1731 (w), 1591 (s), 1496 (s), 1452 (s), 1431 (m), 1392 (m), 1372 (m), 1352 (m), 1332 (m), 1302 (w), 1279 (m), 1267 (m), 1219 (m), 1196 (m), 1157 (s), 1120 (m), 1062 (s), 1029 (m), 1019 (m), 1000 (w), 959 (s), 949 (s), 860 (m), 796 (w), 762 (s), 733 (m), 701 (s).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 642 (18), 625 (16), 393 (10), 336 (100), 311 (11), 231 (14), 202 (10).

HR-MS ($C_{16}H_{19}BrNO_2^+$, $[M-H]^+$): ber. 336.0599; gef. 336.0598.

(S)-2-(Methoxymethoxy)-3-(1-phenylethylamino)benzaldehyd (114)



113 (0.20 g, 0.60 mmol) wurde unter N_2 -Atmosphäre in 5 ml abs. THF gelöst. Die Lösung wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit PhLi (0.50 ml, 1.58 M in THF, 0.78 mmol) versetzt, 20 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend wurde *n*-BuLi (0.45 ml, 1.75 M in THF, 0.78 mmol) hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, DMF (0.46 ml, 6.02 mmol) wurde hinzugegeben und 30 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nachdem

das Reaktionsgemisch eine Temperatur von $0\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht hat, wurde es mit 2 ml ges. NH_4Cl -Lösung versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit 3 x 3 ml Et_2O extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 2 x 5 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (CH/MTBE 4:1) gereinigt um (S)-2-(Methoxymethoxy)-3-(1-phenylethylamino)benzaldehyd **114** (0.12 g, 0.42 mmol, 70%) als gelbes Öl zu erhalten.

$R_f = 0.28$ (SiO_2 , CH/MTBE 4:1)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.25 (s, 1H, H-5), 7.37-7.30 (m, 4H, H-13, H-14), 7.25-7.21 (m, 1H, H-15), 7.07 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H-6), 6.94 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-7), 6.61 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-8), 5.14 (q, $J = 8.7$ Hz, 2H, H-2), 4.48 (q, $J = 9.9$ Hz, 1H, H-10), 3.64 (s, 3H, H-1), 1.58 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, H-11).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 190.8 (C-5), 147.2 (C-3), 144.4 (C-12), 141.2 (C-9), 129.0 (C-14), 128.8 (C-15), 127.1 (C-13), 125.7 (C-7), 125.3 (C-6), 117.8 (C-4), 116.7 (C-8), 101.2 (C-2), 57.9 (C-1), 53.4 (C-10), 25.0 (C-11).

II. Experimenteller Teil

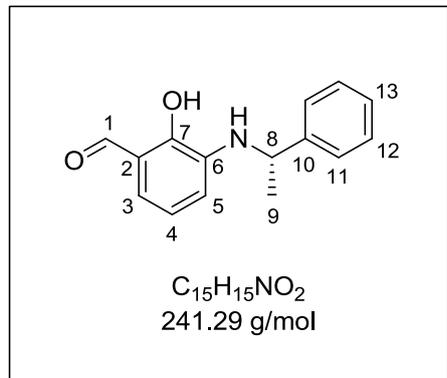
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3432 (m), 3402 (w), 3358 (w), 3083 (w), 3059 (w), 3025 (w), 2990 (m), 2961 (m), 2928 (m), 2906 (w), 2865 (m), 2829 (m), 2744 (w), 2076 (w), 1984 (w), 1958 (w), 1881 (w), 1814 (w), 1787 (w), 1758 (w), 1687 (s), 1595 (s), 1579 (s), 1496 (s), 1471 (m), 1449 (m), 1424 (m), 1404 (m), 1376 (s), 1338 (s), 1303 (m), 1274 (m), 1246 (s), 1223 (m), 1207 (m), 1155 (s), 1089 (m), 1081 (m), 1066 (s), 1026 (m), 1002 (m), 918 (s), 894 (s), 848 (m), 809 (m), 795 (s), 772 (m), 762 (m), 753 (m), 705 (s).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 593 (18), 308 (100), 286 (54), 150 (11).

HR-MS ($\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NO}_3^+$, $[\text{M}-\text{H}]^+$): ber. 286.1443; gef. 286.1436

($\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NNaO}_3^+$, $[\text{M}-\text{Na}]^+$): ber. 308.1263; gef. 308.1255.

(*S*)-2-Hydroxy-3-(1-phenylethylamino)benzaldehyd (**115**)



114 (140 mg, 0.50 mmol) wurde in 2 ml MeOH gelöst und HCl (1 ml, 6M, 6.00 mmol) wurde langsam hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 4 h bei RT gerührt und anschließend wurde mit NaHCO_3 -Lösung pH 7 eingestellt. Die Lösung wurde mit 3 x 7 ml DCM extrahiert, die vereinten org. Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/MTBE 97:3) gereinigt um (*S*)-2-Hydroxy-3-(1-phenylethylamino)benzaldehyd **115** (116 mg, 0.48 mmol, 95%) als gelbe Kristalle zu erhalten.

$R_f = 0.56$ (SiO_2 , CH/MTBE 97:3)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 11.37 (s, 1H, H-1), 9.83 (s, 1H, OH), 7.39-7.28 (m, 4H, H-11, H-12), 7.25-7.20 (m, 1H, H-13), 6.85 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-3), 6.73 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-4), 6.54 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-5), 4.99 (br s, 1H, NH), 4.51 (q, $J = 10.0$ Hz, 1H, H-8), 1.59 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, H-9).

II. Experimenteller Teil

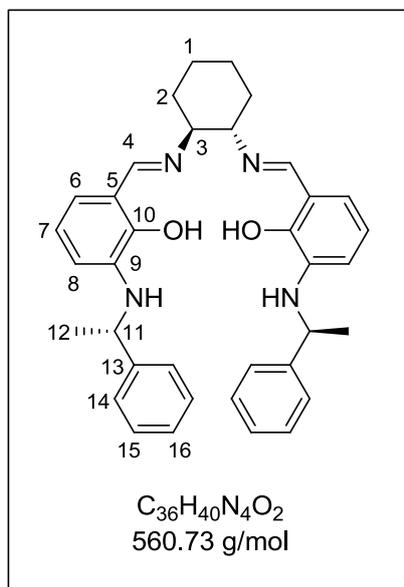
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 197.2 (C-1), 149.1 (C-7), 144.4 (C-10), 136.3 (C-6), 128.7 (C-12), 127.1 (C-13), 125.8 (C-11), 120.3 (C-4), 120.1 (C-3), 119.1 (C-2), 117.2 (C-5), 53.5 (C-8), 25.0 (C-9).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3420 (m), 3060 (m), 3027 (m), 2968 (m), 2926 (m), 2867 (m), 2844 (m), 2756 (w), 1950 (w), 1890 (w), 1813 (w), 1650 (s), 1619 (s), 1588 (s), 1502 (s), 1480 (s), 1449 (s), 1389 (s), 1373 (m), 1354 (m), 1328 (m), 1301 (m), 1271 (s), 1254 (s), 1214 (s), 1171 (m), 1144 (m), 1095 (m), 1082 (m), 1041 (m), 1026 (m), 1003 (m), 994 (m), 922 (m), 872 (w), 843 (m), 756 (s), 731 (s), 700 (s).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 444 (20), 259 (100), 242 (74), 197 (22), 175 (11), 172 (24), 156 (20), 149 (22), 144 (20), 140 (62), 138 (100), 132 (14), 116 (20).

HR-MS ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}_2^+$, $[\text{M}-\text{H}]^+$): ber. 242.1181; gef. 242.1182.

(1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-((1*S*)-phenylethylamino)salicyliden] (**116**)



$R_f = 0.56$ (SiO_2 , CH/MTBE 85:15)

115 (100.0 mg, 0.414 mmol) und (1*S*,2*S*)-Diaminocyclohexan (25.0 mg, 0.219 mmol) wurden in 15 ml Toluol gelöst und *para*-Toluolsulfonsäure (0.7 mg, 0.004 mmol) wurde hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 3 h bei 140 °C in einem Wasserabscheider gerührt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (CH/MTBE 85:15) gereinigt um **116** (105.0 mg, 0.187 mmol, 91%) als roten Feststoff zu erhalten.

II. Experimenteller Teil

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.96 (br s, 2H, OH), 8.22 (s, 2H, H-4), 7.37-7.15 (m, 10 H, H-14, H-15, H-16), 6.54-6.47 (m, 4H, H-6, H-8), 6.27 (dd, $J_1 = 6.9$ Hz, $J_2 = 4.6$ Hz, 2H, H-7), 4.68 (br s, 2H, NH), 4.45 (q, $J = 10.0$ Hz, 2H, H-11), 3.38-3.31 (m, 2H, H-3), 2.00-1.92 (m, 2H, H-2), 1.91-1.86 (m, 2H, H-2), 1.77-1.66 (m, 2H, H-1), 1.57-1.53 (m, 8H, H-1, H-12).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.2 (C-4), 150.4 (C10), 145.2 (C-13), 136.8 (C-9), 128.6 (C-15), 126.8 (C-16), 125.8 (C-14), 118.7 (C-5), 118.3 (C-7), 116.1 (C-6), 112.9 (C-8), 71.7 (C-3), 53.4 (C-11), 33.2 (C-2), 25.2 (C-1), 24.2 (C-12).

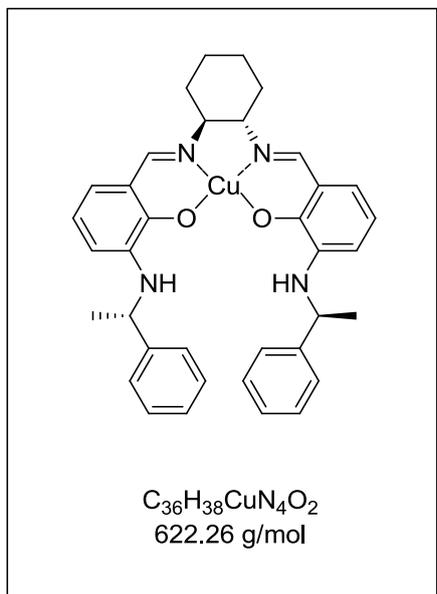
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3420 (br s), 3058 (m), 3025 (m), 2967 (m), 2929 (m), 2859 (m), 2656 (br s), 1703 (m), 1625 (s), 1583 (m), 1505 (s), 1491 (s), 1484 (s), 1448 (s), 1417 (m), 1373 (m), 1354 (m), 1312 (m), 1298 (m), 1274 (s), 1250 (s), 1219 (m), 1174 (m), 1142 (m), 1089 (m), 1078 (m), 1047 (m), 1027 (m), 1005 (m), 997 (m), 939 (m), 911 (w), 860 (m), 842 (m), 773 (m), 759 (m), 733 (s), 700 (s).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 583 (10), 561 (100), 498 (10), 444 (16), 259 (70), 197 (16), 172 (28), 140 (14).

HR-MS (C₃₆H₄₁N₄O₂⁺, [M-H]⁺): ber. 561.3230; gef. 561.3242.

(C₃₆H₄₀N₄NaO₂⁺, [M-Na]⁺): ber. 583.3049; gef. 583.3060.

(1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-((1*S*)-phenylethylamino)salicyliden]kupfer (117**)**



116 (45 mg, 0.080 mmol) wurde in 2 ml EtOH und 0.2 ml dest. H_2O suspendiert und Kupfer(II)acetatmonohydrat (16 mg, 0.080 mmol) wurde hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 4 h bei 80 °C gerührt und anschließend mit 2 ml dest. H_2O versetzt. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert, ausgiebig mit dest. H_2O und Et_2O gewaschen und über Nacht am HV getrocknet. **117** (33 mg, 0.053 mmol, 66%) wurde als brauner Feststoff erhalten.

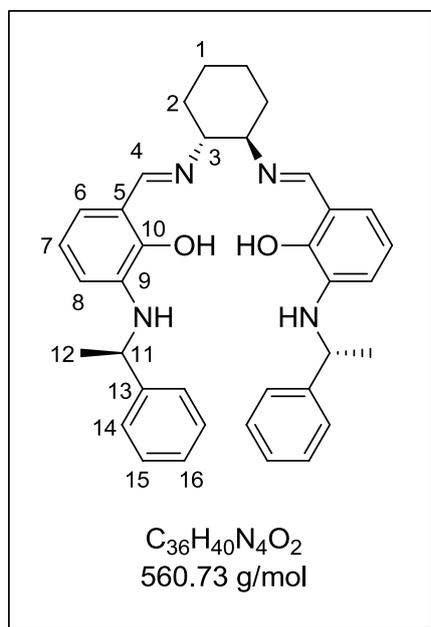
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3391 (br s), 3082 (w), 3055 (w), 3027 (w), 2999 (w), 2962 (w), 2929 (m), 2857 (w), 1945 (w), 1870 (w), 1711 (w), 1621 (s), 1601 (s), 1555 (s), 1491 (m), 1470 (s), 1450 (s), 1434 (m), 1394 (m), 1370 (m), 1348 (m), 1311 (s), 1290 (m), 1277 (m), 1258 (m), 1224 (m), 1203 (m), 1174 (w), 1155 (w), 1146 (w), 1133 (w), 1099 (w), 1084 (w), 1071 (w), 1048 (w), 1028 (m), 1006 (w), 998 (w), 967 (w), 923 (w), 865 (w), 855 (w), 807 (w), 780 (w), 761 (m), 728 (s), 700 (s)

MS (ESI, RT): m/z (%) = 1243 (11), 622 (100), 437 (11), 393 (11), 311 (11), 157 (10).

HR-MS ($C_{36}H_{39}CuN_4O_2^+$, $[M-H]^+$): ber. 622.2369; gef. 622.2391.

($C_{36}H_{38}CuN_4NaO_2^+$, $[M-Na]^+$): ber. 644.2188; gef. 644.2205.

(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-((1*R*)-phenylethylamino)salicyliden] (118)



110 (100.0 mg, 0.414 mmol) und (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan (25.0 mg, 0.219 mmol) wurden in Toluol gelöst und *para*-Toluolsulfonsäure (0.7 mg, 0.004 mmol) wurde hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 3 h bei 140 °C in einem Wasserabscheider gerührt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (CH/MTBE 85:15) gereinigt um **118** (99.0 mg, 0.177 mmol, 86%) als roten Feststoff zu erhalten.

$R_f = 0.42$ (SiO₂, CH/MTBE 85:15)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.95 (br s, 2H, OH), 8.22 (s, 2H, H-4), 7.41-7.15 (m, 10 H, H-14, H-15, H-16), 6.58-6.48 (m, 4H, H-6, H-8), 6.32-6.25 (m, 2H, H-7), 4.70 (br s, 2H, NH), 4.45 (q, $J = 9.9$ Hz, 2H, H-11), 3.39-3.31 (m, 2H, H-3), 2.02-1.92 (m, 2H, H-2), 1.91-1.84 (m, 2H, H-2), 1.78-1.64 (m, 2H, H-1), 1.60-1.49 (m, 8H, H-1, H-12).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.2 (C-4), 150.4 (C-10), 145.2 (C-13), 136.8 (C-9), 128.6 (C-15), 126.8 (C-16), 125.8 (C-14), 118.7 (C-5), 118.3 (C-7), 116.1 (C-6), 112.9 (C-8), 71.7 (C-3), 53.5 (C-11), 33.2 (C-2), 25.2 (C-1), 24.2 (C-12).

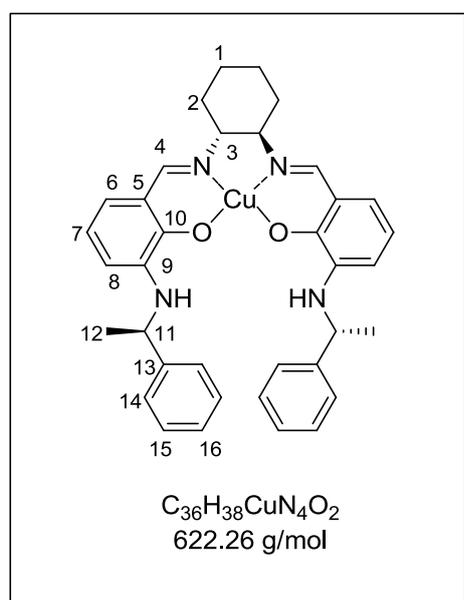
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3416 (br s), 3079 (w), 3058 (w), 3025 (w), 2965 (m), 2928 (m), 2858 (m), 2651 (br s), 1948 (w), 1876 (w), 1807 (w), 1700 (w), 1685 (w), 1624 (s), 1583 (m), 1505 (s), 1491 (s), 1483 (s), 1448 (s), 1415 (m), 1372 (m), 1353 (m), 1311 (w), 1299 (w), 1273 (s), 1250 (m), 1221 (w), 1214 (w), 1174 (w), 1166 (w), 1141 (m), 1101 (w), 1079 (m), 1045 (w), 1027 (m), 1005 (w), 997 (w), 940 (w), 910 (w), 860 (w), 842 (m), 773 (m), 760 (m), 732 (s), 700 (s), 654 (w).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 590 (10), 561 (64), 371 (14), 338 (32), 213 (16), 197 (100), 175 (35), 130 (19).

HR-MS ($C_{36}H_{41}N_4O_2^+$, $[M-H]^+$): ber. 561.3230; gef. 561.3217.

($C_{36}H_{40}N_4NaO_2^+$, $[M-Na]^+$): ber. 583.3049; gef. 583.3035.

(1R,2R)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-((1R)-phenylethylamino)salicyliden]kupfer (119)



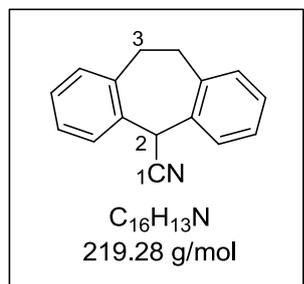
118 (140 mg, 0.250 mmol) wurde in 15 ml EtOH und 1.5 ml dest. H_2O suspendiert und Kupfer(II)acetatmonohydrat (50 mg, 0.250 mmol) wurde hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 4 h bei 80 °C gerührt und anschließend mit 2 ml dest. H_2O versetzt. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert, ausgiebig mit dest. H_2O und Et_2O gewaschen und über Nacht am HV getrocknet. **119** (85 mg, 0.137 mmol, 55%) wurde als brauner Feststoff erhalten.

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3391 (br s), 3082 (w), 3055 (m), 3027 (m), 2998 (w), 2975 (m), 2962 (m), 2930 (m), 2857 (m), 2666 (w), 1945 (w), 1869 (w), 1621 (s), 1601 (s), 1555 (s), 1491 (m), 1470 (s), 1450 (s), 1434 (s), 1394 (m), 1370 (m), 1348 (s), 1311 (s), 1290 (s), 1277 (m), 1258 (m), 1224 (s), 1203 (m), 1174 (w), 1155 (w), 1133 (w), 1099 (m), 1084 (w), 1071 (w), 1043 (w), 1028 (m), 1006 (w), 998 (w), 967 (w), 923 (w), 893 (w), 865 (m), 855 (m), 806 (w), 780 (w), 760 (m), 728 (s), 700 (s), 663 (w).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 622 (100), 311 (15), 167 (11).

HR-MS ($C_{36}H_{39}CuN_4O_2^+$, $[M-H]^+$): ber. 622.2369; gef. 622.2383.

($C_{36}H_{38}CuN_4NaO_2^+$, $[M-Na]^+$): ber. 644.2188; gef. 644.2198.

10,11-Dihydro-5H-dibenzo[*a,d*][7]annulen-5-carbonitril (132)

AgCN (2.39 g, 17.81 mmol) wurde in einem ausgeheizten 25 ml Zweihalskolben unter N_2 -Atmosphäre in 8 ml abs. Benzol suspendiert und mit einer Lösung von 5-Chlor-10,11-dihydro-5H-dibenzo-[*a,d*][7]annulen (3.00 g, 13.12 mmol) in 8 ml abs. Benzol versetzt. Der Reaktionsansatz wurde für 12 h unter Rückfluss erhitzt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Toluol und EE

gewaschen und die vereinten organischen Phasen wurden mit Aktivkohle versetzt. Nach Abfiltration der Aktivkohle wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand wurde aus Ethanol/*n*-Hexan umkristallisiert um **132** (2.10 g, 9.58 mmol, 73%) als weiße Kristalle zu erhalten.

$R_f = 0.40$ (SiO₂, CH/EE 10:1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.50-7.46 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.27-7.15 (m, 6H, CH_{Ar}), 5.48 (br s, 1H, H-2), 3.36-3.19 (m, 4H, H-3).

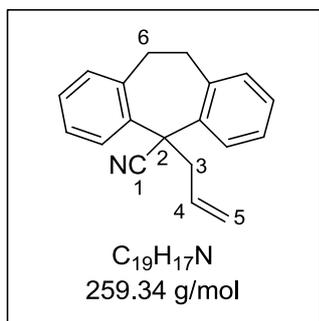
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 138.2 (C_{Ar}), 133.2 (C_{Ar}), 130.6 (C_{Ar}), 128.6 (C_{Ar}), 127.5 (C_{Ar}), 126.8 (C_{Ar}), 119.1 (C-1), 40.9 (C-3), 31.7 (C-2).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3100 (w), 3063 (w), 3024 (w), 2942 (m), 2903 (m), 2831 (w), 2243 (m), 1963 (w), 1928 (w), 1885 (w), 1830 (w), 1807 (w), 1738 (w), 1699 (w), 1624 (w), 1604 (w), 1575 (w), 1489 (s), 1454 (m), 1445 (s), 1427 (s), 1362 (w), 1336 (w), 1325 (w), 1307 (w), 1290 (w), 1270 (w), 1230 (w), 1171 (w), 1159 (w), 1099 (w), 1056 (w), 1043 (w), 1012 (w), 990 (w), 975 (w), 950 (w), 944 (w), 903 (w), 879 (w), 839 (w), 818 (w), 778 (s), 759 (s), 742 (s), 724 (s), 702 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 214 (20), 136 (12), 120 (18), 105 (18), 101 (42), 87 (100).

HR-MS ($C_{16}H_{14}N^+$, $[M-H]^+$): ber. 220.1121; gef. 220.1118.

5-Allyl-10,11-dihydro-5H-dibenzo[*a,d*][7]annulen-5-carbonitril (133)



In einem ausgeheizten 25 ml Zweihalskolben wurde NaH (0.39 g, 60%ig in Mineralöl, 9.57 mmol) unter N_2 -Atmosphäre in 12 ml abs. THF bei 0 °C vorgelegt und mit **132** (0.70 g, 3.19 mmol) in 3 ml abs. THF versetzt. Der Reaktionsansatz wurde für 1 h bei RT gerührt, bei 0 °C mit Allylbromid (0.42 ml, 4.79 mmol) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit dest. H_2O gequenchet, über $MgSO_4$ getrocknet und das

Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt, um **133** (0.70 g, 2.70 mmol, 85%) als gelbe Flüssigkeit hoher Viskosität zu erhalten.

$R_f = 0.25$ (SiO_2 , CH)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.95-7.90 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.28-7.21 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.17-7.13 (m, 2H, CH_{Ar}), 5.58-5.46 (m, 1H, H-4), 5.13-5.03 (m, 2H, H-5), 3.43-3.34 (m, 2H, H-6a), 3.17 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, H-3), 3.10-3.00 (m, 2H, H-6b).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 139.3 (C_{Ar}), 135.2 (C_{Ar}), 131.8 (C-4), 131.3 (C_{Ar}), 129.4 (C_{Ar}), 128.2 (C_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 122.6 (C-1), 119.9 (C-5), 56.2 (C-2), 48.1 (C-3), 34.1 (C-6).

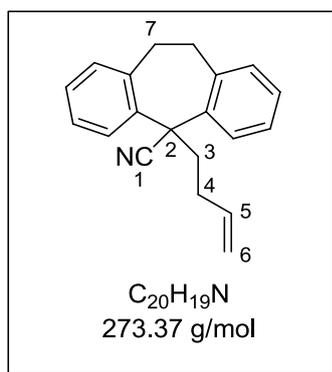
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3075 (m), 3060 (m), 3021 (m), 2980 (m), 2941 (m), 2841 (w), 2235 (w), 1957 (w), 1924 (w), 1843 (w), 1810 (w), 1734 (w), 1700 (w), 1641 (m), 1617 (w), 1601 (w), 1581 (w), 1574 (w), 1491 (s), 1448 (s), 1441 (s), 1416 (m), 1367 (w), 1335 (w), 1315 (m), 1292 (m), 1279 (w), 1248 (w), 1222 (w), 1163 (w), 1138 (w), 1107 (w), 1096 (w), 1059 (w), 1038 (w), 1015 (m), 992 (m), 924 (s), 892 (w), 863 (w), 783 (m), 753 (s), 720 (m), 702 (s), 656 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 293 (48), 282 (100), 236 (72), 203 (52), 197 (62), 193 (48), 149 (62), 109 (58).

HR-MS ($C_{19}H_{18}N^+$, $[M-H]^+$): ber. 260.1434 ; gef. 260.1437.

($C_{19}H_{17}NNa^+$, $[M-Na]^+$): ber. 282.1254; gef. 282.1258.

5-(But-3-en-1-yl)-10,11-dihydro-5H-dibenzo[*a,d*][7]annulen-5-carbonitril (134)



In einem ausgeheizten 25 ml Zweihalskolben wurde NaH (0.39 g, 60%ig in Mineralöl, 9.57 mmol) unter N_2 -Atmosphäre in 12 ml abs. THF bei 0 °C vorgelegt und mit **132** (0.70 g, 3.19 mmol) in 3 ml abs. THF versetzt. Der Reaktionsansatz wurde für 1 h bei RT gerührt, bei 0 °C mit Allylbromid (0.42 ml, 4.79 mmol) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit dest. H_2O gequench, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter reduziertem

Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt, um **134** (0.72 g, 2.65 mmol, 83%) als gelbe Flüssigkeit hoher Viskosität zu erhalten.

$R_f = 0.40$ (SiO_2 , CH)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.99-7.94 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.29-7.26 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.25-7.22 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.18-7.12 (m, 2H, CH_{Ar}), 5.76-5.64 (m, 1H, H-5), 4.98-4.90 (m, 2H, H-6), 3.44-3.33 (m, 2H, H-7a), 3.09-2.98 (m, 2H, H-7b), 2.57-2.51 (m, 2H, H-3), 2.04-1.95 (m, 2H, H-4).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 139.0 (C_{Ar}), 136.4 (C-5), 135.5 (C_{Ar}), 131.4 (C_{Ar}), 129.2 (C_{Ar}), 128.2 (C_{Ar}), 126.7 (C_{Ar}), 123.0 (C-1), 115.5 (C-6), 55.9 (C-2), 43.0 (C-3), 33.9 (C-7), 30.3 (C-4).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3146 (w), 3072 (m), 3062 (m), 3021 (m), 2999 (m), 2975 (m), 2940 (s), 2852 (m), 2235 (m), 1956 (w), 1921 (w), 1834 (w), 1727 (w), 1705 (w), 1641 (s), 1602 (m), 1582 (m), 1574 (m), 1490 (s), 1450 (s), 1443 (s), 1417 (m), 1367 (m), 1344 (m), 1315 (m),

II. Experimenteller Teil

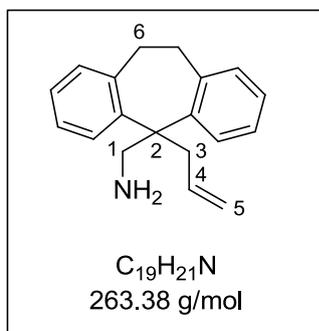
1297 (m), 1281 (m), 1263 (w), 1229 (w), 1163 (m), 1139 (w), 1096 (m), 1057 (m), 1039 (m), 994 (m), 951 (m), 916 (s), 878 (m), 867 (m), 766 (s), 753 (s), 720 (m), 685 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 274 (19), 247 (10), 214 (20), 105 (32), 101 (41), 87 (100), 73 (19).

HR-MS ($C_{20}H_{20}N^+$, $[M-H]^+$): ber. 274.1591; gef. 274.1588.

($C_{20}H_{19}NNa^+$, $[M-Na]^+$): ber. 296.1410; gef. 296.1411.

(5-Allyl-10,11-dihydro-5H-dibenzo[*a,d*][7]annulen-5-yl)methanamin (**135**)



In einem ausgeheizten 10 ml Zweihalskolben wurde $LiAlH_4$ (29 mg, 0.770 mmol) unter N_2 -Atmosphäre in 2 ml abs. Et_2O suspendiert und bei $0^\circ C$ mit einer Lösung von **133** (100 mg, 0.385 mmol) in 2 ml abs. Et_2O versetzt. Das Reaktionsansatz wurde über Nacht bei RT gerührt, mit dest. H_2O gequench und der gebildete Feststoff wurde über Celite abgetrennt, mit Et_2O gewaschen und die vereinten org. Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , CH/EE 5:1 \rightarrow EE) gereinigt um **135** (66 mg, 0.250 mmol, 65%) als gelbliche Flüssigkeit zu erhalten.

$R_f = 0.20$ (SiO_2 , EE)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.58 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.28-7.22 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.15-7.06 (m, 4H, CH_{Ar}), 5.42-5.30 (m, 1H, H-4), 4.79-4.69 (m, 2H, H-5), 3.41 (s, 2H, H-1), 3.04-2.98 (m, 4H, H-6), 2.88 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, H-3).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 145.3 (C_{Ar}), 141.7 (C_{Ar}), 134.2 (C-4), 130.1 (C_{Ar}), 129.6 (C_{Ar}), 126.5 (C_{Ar}), 126.0 (C_{Ar}), 117.1 (C-5), 57.8 (C-2), 56.3 (C-1), 48.7 (C-3), 37.9 (C-6).

II. Experimenteller Teil

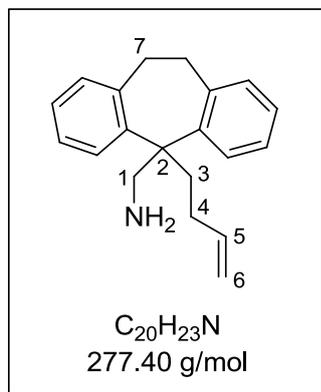
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3381 (w), 3313 (w), 3146 (w), 3105 (w), 3058 (m), 3015 (m), 2975 (m), 2936 (s), 2858 (m), 1946 (w), 1911 (w), 1829 (w), 1664 (s), 1638 (m), 1600 (w), 1573 (w), 1490 (s), 1445 (s), 1417 (m), 1367 (m), 1342 (w), 1291 (m), 1237 (m), 1209 (w), 1167 (w), 1136 (w), 1113 (w), 1063 (m), 994 (m), 960 (m), 913 (s), 865 (m), 837 (m), 791 (m), 755 (s), 733 (m), 688 (m), 660 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 541 (10), 527 (22), 265 (20), 264 (100).

HR-MS ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}^+$, $[\text{M}-\text{H}]^+$): ber. 264.1747 ; gef. 264.1742.

($\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NNa}^+$, $[\text{M}-\text{Na}]^+$): ber. 286.1567; gef. 286.1563.

(5-(But-3-en-1-yl)-10,11-dihydro-5H-dibenzo[*a,d*][7]annulen-5-yl)methanamin (**136**)



In einem ausgeheizten 25 ml Zweihalskolben wurde LiAlH_4 (0.20 g, 5.26 mmol) unter N_2 -Atmosphäre in 10 ml abs. Et_2O suspendiert und bei 0°C mit einer Lösung von **134** (0.72 g, 2.63 mmol) in 5 ml abs. Et_2O versetzt. Das Reaktionsansatz wurde über Nacht bei RT gerührt, mit dest. H_2O gequench und der gebildete Feststoff wurde über Celite abgetrennt, mit Et_2O gewaschen und die vereinten org. Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch

(SiO_2 , CH/EE 5:1 \rightarrow EE) gereinigt um **136** (0.51 g, 1.84 mmol, 70%) als gelbliche Flüssigkeit zu erhalten.

$R_f = 0.10$ (SiO_2 , EE)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.58 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.29-7.23 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.15-7.06 (m, 4H, CH_{Ar}), 5.67-5.56 (m, 1H, H-5), 4.85-4.78 (m, 2H, H-6), 3.33 (s, 2H, H-1), 3.00 (s, 4H, H-7), 2.21-2.15 (m, 2H, H-4), 1.75-1.66 (m, 2H, H-3).

II. Experimenteller Teil

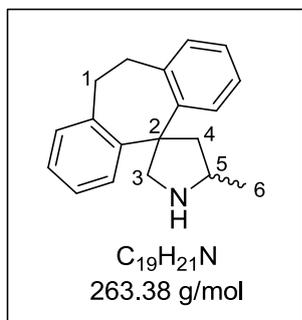
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 145.6 (C_{Ar}), 142.0 (C_{Ar}), 138.6 (C-5), 129.9 (C_{Ar}), 129.4 (C_{Ar}), 126.8 (C_{Ar}), 126.0 (C_{Ar}), 114.0 (C-6), 58.6 (C-2), 58.2 (C-1), 44.1 (C-3), 38.4 (C-7), 28.5 (C-4).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3376 (w), 3263 (w), 3143 (w), 3103 (w), 3060 (s), 3017 (m), 2940 (s), 2856 (s), 1946 (w), 1914 (w), 1830 (w), 1734 (w), 1666 (m), 1639 (s), 1620 (w), 1599 (w), 1579 (w), 1571 (w), 1491 (s), 1467 (s), 1446 (s), 1415 (m), 1360 (m), 1333 (w), 1305 (m), 1295 (m), 1274 (m), 1239 (w), 1200 (w), 1167 (w), 1136 (w), 1111 (w), 1086 (w), 1062 (m), 1033 (m), 1025 (m), 997 (s), 972 (m), 938 (m), 911 (s), 865 (s), 838 (s), 783 (m), 754 (s), 732 (s), 669 (m), 654 (m).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 556 (10), 555 (24), 279 (22), 278 (100).

HR-MS ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}^+$, $[\text{M-H}]^+$): ber. 278.1904; gef. 278.1900.

5'-Methyl-10,11-dihydrospiro[dibenzo[*a,d*][7]annulen-5,3'-pyrrolidin] (137)



Allgemeine Arbeitsvorschrift B

$R_f = 0.15$ (SiO_2 , EE)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.28-7.22 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.07-6.92 (m, 6H, CH_{Ar}), 3.80-3.73 (m, 1H, H-3a), 3.61-3.55 (m, 1H, H-3b), 3.31-3.01 (m, 4H, H-1), 2.99-2.89 (m, 1H, H-5), 2.81-2.74 (m, 1H, H-4a), 1.96-1.89 (m, 1H, H-4b), 1.05 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 146.8 (C_{Ar}), 144.5 (C_{Ar}), 138.7 (C_{Ar}), 138.4 (C_{Ar}), 132.2 (C_{Ar}), 130.6 (C_{Ar}), 126.7 (C_{Ar}), 126.3 (C_{Ar}), 125.8 (C_{Ar}), 125.3 (C_{Ar}), 58.0 (C-3), 55.2 (C-2), 53.0 (C-5), 47.5 (C-4), 32.7 (C-1), 32.4 (C-1), 23.3 (C-6).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3351 (w), 3283 (w), 3142 (w), 3103 (w), 3057 (m), 3013 (m), 2956 (s), 2918 (s), 2889 (s), 1945 (w), 1910 (w), 1876 (w), 1833 (w), 1804 (w), 1701 (w), 1674 (w), 1623 (m), 1601 (m), 1539 (m), 1489 (s), 1482 (s), 1465 (s), 1449 (s), 1442 (s), 1426 (s), 1403 (s), 1369 (m), 1349 (m), 1308 (m), 1292 (m), 1275 (m), 1235 (m), 1220 (m), 1164 (m), 1119

II. Experimenteller Teil

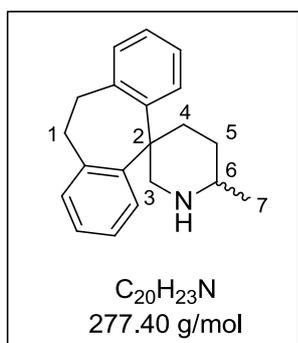
(m), 1101 (m), 1056 (m), 1036 (m), 1012 (w), 985 (w), 966 (w), 938 (w), 898 (w), 865 (m), 808 (m), 769 (s), 749 (s), 715 (m), 684 (w).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 333 (21), 265 (21), 264 (100).

HR-MS ($C_{19}H_{22}N^+$, $[M-H]^+$): ber. 264.1747; gef. 264.1738.

($C_{19}H_{21}NNa^+$, $[M-Na]^+$): ber. 286.1567; gef. 286.1560.

6'-Methyl-10,11-dihydrospiro[dibenzo[*a,d*][7]annulen-5,3'-piperidin] (138)



Allgemeine Arbeitsvorschrift B

$R_f = 0.15$ (SiO_2 , EE)

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.51-7.47 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.24-7.19 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.12-6.90 (m, 6H, CH_{Ar}), 4.39-4.31 (m, 1H, H-6), 3.26-2.95 (m, 6H, H-1, H-3), 2.70-2.56 (m, 1H, H-4a), 1.82-1.72 (m, 1H, H-4b), 1.49-1.41 (m, 1H, H-5a), 1.37-1.24 (m, 1H, H-5b), 0.88 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, H-7).

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 146.1 (C_{Ar}), 143.3 (C_{Ar}), 138.6 (C_{Ar}), 138.0 (C_{Ar}), 132.5 (C_{Ar}), 131.8 (C_{Ar}), 128.9 (C_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 126.5 (C_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 126.1 (C_{Ar}), 124.3 (C_{Ar}), 55.4 (C-3), 53.0 (C-6), 45.0 (C-2), 34.9 (C-4), 32.7 (C-1), 32.6 (C-1), 32.2 (C-5), 22.4 (C-7).

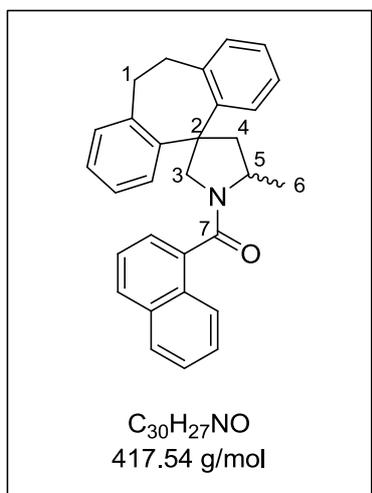
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3438 (w), 3320 (w), 3106 (w), 3055 (m), 3022 (m), 2950 (m), 2927 (s), 2880 (m), 2801 (w), 2734 (w), 2689 (w), 2616 (w), 1944 (w), 1912 (w), 1808 (w), 1639 (w), 1625 (w), 1614 (w), 1599 (w), 1576 (w), 1489 (s), 1470 (s), 1446 (s), 1375 (m), 1330 (w), 1313 (w), 1295 (w), 1275 (w), 1209 (w), 1185 (w), 1158 (w), 1130 (w), 1111 (w), 1062 (w), 1019 (w), 1000 (w), 972 (w), 932 (w), 914 (w), 858 (w), 838 (w), 769 (s), 752 (s), 674 (w).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 347 (37), 279 (22), 278 (100).

HR-MS ($C_{20}H_{24}N^+$, $[M-H]^+$): ber. 278.1904; gef. 278.1895.

($C_{20}H_{23}NNa^+$, $[M-Na]^+$): ber. 300.1723; gef. 300.1718.

(5'-Methyl-10,11-dihydrospiro[dibenzo[*a,d*][7]annulen-5,3'-pyrrolidin]-1'-yl)(naphthalen-1-yl)methanon (139)



Allgemeine Arbeitsvorschrift C

$R_f = 0.25$ (SiO_2 , CH/EE 5:1)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.95-7.77 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.60-7.35 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.19-6.98 (m, 10H, CH_{Ar}), 4.60-4.47 (m, 1H, H-5), 4.39-4.26 (m, 1H, H-3a), 3.93-3.73 (m, 1H, H-3b), 3.54-3.31 (m, 3H, H-1a), 3.05-2.92 (m, 1H, H-1b), 2.91-2.76 (m, 1H, H-4a), 2.40-2.31 (m, 1H, H-4b), 1.62 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H, H-6).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 169.5 (C-7), 144.4 (C_{Ar}), 140.8 (C_{Ar}), 137.8 (C_{Ar}), 137.3 (C_{Ar}), 135.5 (C_{Ar}), 133.2 (C_{Ar}), 130.1 (C_{Ar}), 129.4 (C_{Ar}), 128.1 (C_{Ar}), 127.2 (C_{Ar}), 127.1 (C_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 125.9 (C_{Ar}), 125.5 (C_{Ar}), 124.1 (C_{Ar}), 123.9 (C_{Ar}), 53.5 (C-3), 51.7 (C-5), 51.0 (C-4), 44.7 (C-2), 31.4 (C-1), 20.5 (C-6).

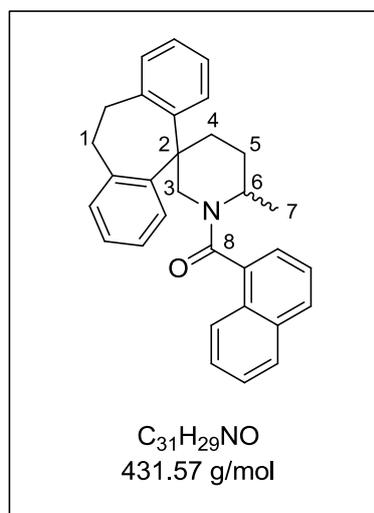
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3419 (w), 3057 (m), 3009 (m), 2969 (m), 2927 (m), 2891 (m), 1949 (w), 1924 (w), 1813 (w), 1772 (w), 1701 (s), 1676 (m), 1631 (s), 1620 (s), 1592 (s), 1580 (m), 1508 (s), 1491 (m), 1465 (s), 1425 (s), 1386 (s), 1295 (m), 1264 (m), 1237 (m), 1212 (s), 1169 (m), 1153 (m), 1092 (w), 1057 (w), 1020 (w), 998 (w), 975 (w), 947 (w), 930 (w), 922 (w), 908 (w), 880 (w), 865 (w), 851 (w), 813 (m), 796 (s), 781 (s), 771 (s), 753 (s), 726 (m), 715 (w), 684 (w), 667 (w).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 418 (21), 371 (40), 355 (24), 197 (100), 192 (24), 181 (49), 175 (44).

HR-MS ($C_{30}H_{28}NO^+$, $[M-H]^+$): ber. 418.2166; gef. 418.2158.

($C_{30}H_{27}NNaO^+$, $[M-Na]^+$): ber. 440.1985; gef. 440.1978.

(6'-Methyl-10,11-dihydrospiro[dibenzo[*a,d*][7]annulen-5,3'-piperidin]-1'-yl)(naphthalen-1-yl)methanon (140)



Allgemeine Arbeitsvorschrift C

$R_f = 0.26$ (SiO_2 , CH/EE 5:1)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.83-7.73 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.59-7.39 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.21-7.08 (m, 6H, CH_{Ar}), 3.62-3.51 (m, 3H, H-3, H-6), 3.48-3.31 (m, 3H, H-1a), 2.39-2.19 (m, 1H, H-1b), 1.47-1.33 (m, 2H, H-4), 1.29-1.24 (m, 1H, H-5a), 1.17 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, H-7), 1.12-1.08 (m, 1H, H-5b).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.9 (C-8), 141.1 (C_{Ar}), 135.3 (C_{Ar}), 134.3 (C_{Ar}), 133.1 (C_{Ar}), 132.7 (C_{Ar}), 128.7 (C_{Ar}), 128.0 (C_{Ar}), 127.8 (C_{Ar}), 127.1 (C_{Ar}), 127.0 (C_{Ar}), 126.2 (C_{Ar}), 126.1 (C_{Ar}), 125.9 (C_{Ar}), 125.2 (C_{Ar}), 124.6 (C_{Ar}), 122.9 (C_{Ar}), 49.2 (C-6), 46.4 (C-3), 32.9 (C-4), 32.0 (C-2), 29.0 (C-1), 27.1 (C-5), 17.2 (C-7).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3418 (w), 3054 (m), 3013 (m), 2965 (m), 2926 (s), 2895 (m), 2855 (m), 1939 (w), 1817 (w), 1702 (s), 1629 (s), 1593 (s), 1580 (m), 1508 (m), 1489 (m), 1472 (s), 1465 (s), 1437 (s), 1428 (s), 1392 (m), 1377 (m), 1362 (s), 1334 (m), 1300 (s), 1279 (m), 1262 (s), 1234 (m), 1215 (s), 1194 (m), 1174 (m), 1138 (m), 1120 (m), 1107 (m), 1064 (m), 1042 (m), 1024 (m), 1011 (m), 998 (m), 954 (w), 942 (w), 914 (w), 866 (w), 851 (w), 804 (s), 781 (s), 771 (s), 755 (s), 703 (w), 678 (w), 672 (w).

MS (ESI, RT): m/z (%) = 371 (50), 355 (34), 213 (20), 197 (100), 192 (29), 181 (57), 175 (51).

II. Experimenteller Teil

HR-MS ($\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{NO}^+$, $[\text{M}-\text{H}]^+$): ber. 432.2322; gef. 432.2316.

($\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{NNaO}^+$, $[\text{M}-\text{Na}]^+$): ber. 454.2142; gef. 454.2136.

III. Anhang

1. Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
@	beladen auf
Å	Ångström
ν	Frequenz
ϵ	Permittivität
μl	Mikroliter
\emptyset	Durchmesser
acac	Acetylacetonat
abs.	absolut
ADDP	1,1'-(Azodicarbonyl)dipiperidin
aq.	wässrig(e)
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (atmospheric pressure chemical ionization)
Äq.	Äquivalent(e)
ATPB	Acetonyltriphenylphosphoniumbromid
Bdg.	Bindung
ber.	berechnet
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
Bn	Benzyl
br s	breites Singulett
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
c_0	Konzentration zum Start der Reaktion
CH	Cyclohexan
cm	Zentimeter
d	Duplett, Tag(e)

DAD	Diodenarray-Detektor
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DEAD	Diethylazodicarboxylat
dest.	destilliert
DHP	3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
DMF	Dimethylformamid
dr	Diastereomerenverhältnis
DTF	Dichtefunktionaltheorie
E	Energie
E ₁	Enantiomer 1
E ₂	Enantiomer 2
E ⁰	Redoxpotential relativ zur Normalwasserstoffelektrode
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
EE	Ethylacetat
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und Mitarbeiter
Et ₂ O	Diethylether
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
g-C ₃ N ₄	graphitisches C ₃ N ₄
gef.	gefunden
GESTIS	Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde(n), Plancksches Wirkungsquantum

HR	hochauflösend (high resolution)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)
Hz	Hertz
HV	Hochvakuum
<i>i</i>	iso
IFA	Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator
KBTSA	Kaliumbistrimethylsilylamid
KeV	Kiloelektronenvolt
kJ	Kilojoule
kV	Kilovolt
L	Ligand
l	Liter
Lsg.	Lösung
M	Molar
m	Multipllett, Meter
mbar	Millibar
Me	Methyl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
ml	Milliliter
mm	Millimeter
MOM	Methoxymethyl
mpg-C ₃ N ₄	mesoporöses graphitisches C ₃ N ₄
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -Butylether
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
<i>n</i>	unverzweigt
nm	Nanometer

n.b.	nicht bestimmt
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OAc	Acetat
OTf	Triflat, Trifluormethansulfonat
Ox	oxidierter Zustand
<i>p</i>	<i>para</i>
PG	Schutzgruppe
Ph	Phenyl
pH	Pondus Hydrogenii
pK _s	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
ppm	parts per million
PPTS	Pyridinium- <i>para</i> -toluolsulfonsäure
q	Quartett
quant.	quantitativ
quin.	Quintett
rac.	racemisch
Red	reduzierter Zustand
Red-Al	Natrium-bis(2-methoxyethoxy)aluminiumhydrid
R _f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	Singulett, stark
SEM	Rasterelektronenmikroskop (scanning electron microscope)
t	Triplett, Zeit
<i>tert</i>	Tertiär
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
Temp.	Temperatur
Tf	Trifluormethansulfonyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Ts	Tosyl
UV	Ultraviolett
ÜZ	Übergangszustand

III. Anhang

V	Volt
Vol.-%	Volumenprozent
W	Watt
w	schwach
XRD	Röntgenbeugung (X-ray diffraction)
z.B.	zum Beispiel
ZELMI	Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie

2. Literaturverweis

- [1] J. J. Brunet, D. Neibecker, *Catalytic Heterofunctionalization from Hydroamination to Hydrazirconation*, VCH, Weinheim, **2001**, p. 91 ff.
- [2] J.-J. Brunet, D. Neibecker, F. Niedercorn, *J. Mol. Catal.* **1989**, *49*, 235-259.
- [3] A. M. Johns, N. Sakai, A. Ridder, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9306-9307.
- [4] D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1-27.
- [5] O. Jimenez, T. E. Muller, C. Sievers, A. Spirkel, J. A. Lercher, *Chem. Commun.* **2006**, 2974-2976.
- [6] J. Haggin, *Chem. Eng. News* **1993**, *71*, 22, 23-27.
- [7] a) S. Zhang, Y. Wei, S. Yin, C.-t. Au, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 712-716; b) M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2702-2703; c) A. Takemiya, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6042-6043; d) M. Utsunomiya, R. Kuwano, M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5608-5609; e) J. Takaya, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5756-5757; f) Z. Zhang, L. L. Schafer, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4733-4736; g) C. Munro-Leighton, S. A. Delp, N. M. Alsop, E. D. Blue, T. B. Gunnoe, *Chem. Commun.* **2008**, 111-113; h) Y. Fukumoto, H. Asai, M. Shimizu, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13792-13793.
- [8] J. Hannedouche, E. Schulz, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 4972-4985.
- [9] a) R. S. Neale, L. Elek, R. E. Malz Jr, *J. Catal.* **1972**, *27*, 432-441; b) S. Breitenlechner, M. Fleck, T. E. Müller, A. Suppan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *214*, 175-179; c) M. K. Richmond, S. L. Scott, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10521-10525; d) G. V. Shanbhag, S. B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *222*, 223-228; e) J. Horniakova, K. Komura, H. Osaki, Y. Kubota, Y. Sugi, *Catal. Lett.* **2005**, *102*, 191-196; f) O. Jimenez, T. E. Müller, W. Schwieger, J. A. Lercher, *J. Catal.* **2006**, *239*, 42-50; g) G. V. Shanbhag, S. M. Kumbar, T. Joseph, S. B. Halligudi, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 141-143; h) J. Penzien, C. Haeßner, A. Jentys, K. Köhler, T. E. Müller, J. A. Lercher, *J. Catal.* **2004**, *221*, 302-312; i) M. Deeba, M. E. Ford, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4594-4596; j) K. Motokura, N. Nakagiri, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4617-4620; k) M. Deeba, M. E. Ford, T. A. Johnson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 562-563; l) T. Joseph, G. V. Shanbhag, S. B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *236*, 139-

- 144; m) M. Lequitte, F. Figueras, C. Moreau, S. Hub, *J. Catal.* **1996**, *163*, 255-261; n) N. Mizuno, M. Tabata, T. Uematsu, M. Iwamoto, *J. Catal.* **1994**, *146*, 249-256.
- [10] a) M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3983-3985; b) R. Taube, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, pp. 507-524; c) S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673-686; d) B. Alcaide, P. Almendros, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2561-2576; e) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675-704; f) E. Haak, S. Doye, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, *33*, 296-303; g) R. Dorta, in *Iridium Complexes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**, pp. 145-172; h) P. W. Roesky, T. E. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2708-2710; i) R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1407-1420; j) K. C. Hultsch, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1819-1824; k) M. Beller, A. Tillack, J. Seayad, in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, pp. 403-414; l) I. Aillaud, J. Collin, J. Hannedouche, E. Schulz, *Dalton Trans.* **2007**, *36*, 5105-5118; m) A. L. Reznichenko, K. C. Hultsch, in *Chiral Amine Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**, pp. 341-375.
- [11] a) J. Seayad, A. Tillack, C. G. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 795-813; b) V. Khedkar, A. Tillack, C. Benisch, J.-P. Melder, M. Beller, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *241*, 175-183; c) P. Horrillo-Martínez, K. C. Hultsch, A. Gil, V. Branchadell, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 3311-3325; d) P. H. Martinez, K. C. Hultsch, F. Hampel, *Chem. Commun.* **2006**, 2221-2223.
- [12] a) A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. R. Crimmin, M. S. Hill, J. R. Lachs, M. F. Mahon, P. A. Procopiou, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4445-4453; b) S. R. Neal, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 228-234; c) M. R. Crimmin, M. Arrowsmith, A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9670-9685; d) A. G. M. Barrett, C. Brinkmann, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. Hunt, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12906-12907; e) A. G. M. Barrett, T. C. Boorman, M. R. Crimmin, M. S. Hill, G. Kociok-Kohn, P. A. Procopiou, *Chem. Commun.* **2008**, 5206-5208; f) J. R. Lachs, A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, G. Kociok-Köhn, M. S. Hill, M. F. Mahon, P. A. Procopiou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 4173-4179; g) C. Brinkmann, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 2193-2207; h) B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 2784-2802; i) M. Arrowsmith, M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, P. A.

- Procopiou, *Organometallics* **2011**, *30*, 1493-1506; j) M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Organometallics* **2009**, *28*, 1730-1738.
- [13] a) J. Deschamp, C. Olier, E. Schulz, R. Guillot, J. Hannedouche, J. Collin, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2171-2176; b) C. S. Barry, N. S. Simpkins, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8192-8195; c) J. Deschamp, J. Collin, J. Hannedouche, E. Schulz, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 3329-3338.
- [14] a) W. A. L. van Otterlo, R. Pathak, C. B. de Koning, M. A. Fernandes, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9561-9563; b) H.-C. Xu, K. D. Moeller, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5174-5177; c) C. Quinet, P. Jourdain, C. Hermans, A. Ates, I. Lucas, I. E. Markó, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1077-1087; d) A. Ates, C. Quinet, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 1623-1626; e) R. Lebeuf, F. Robert, K. Schenk, Y. Landais, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4755-4758; f) T. Ogata, A. Ujihara, S. Tsuchida, T. Shimizu, A. Kaneshige, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6648-6650; g) W. Zhang, J. B. Werness, W. Tang, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2023-2026; h) M. Beller, C. Breindl, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6359-6368; i) C. G. Hartung, C. Breindl, A. Tillack, M. Beller, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5157-5162; j) C. Quinet, L. Sampoux, I. E. Markó, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 1806-1811.
- [15] a) J. S. Wixey, B. D. Ward, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7693-7696; b) J. S. Wixey, B. D. Ward, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5449-5451; c) M. R. Crimmin, I. J. Casely, M. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2042-2043; d) C. Glock, H. Gorls, M. Westerhausen, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7094-7096; e) S. Datta, P. W. Roesky, S. Blechert, *Organometallics* **2007**, *26*, 4392-4394; f) J. Jenter, R. Köppe, P. W. Roesky, *Organometallics* **2011**, *30*, 1404-1413.
- [16] a) P. Horrillo-Martínez, K. C. Hultsch, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2054-2056; b) X. Zhang, T. J. Emge, K. C. Hultsch, *Organometallics* **2010**, *29*, 5871-5877; c) S. Tobisch, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 14974-14986; d) J. F. Dunne, D. B. Fulton, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17680-17683.
- [17] a) D. Kittler, *Diplomarbeit*, Technische Universität Berlin (Germany), **2007**; b) D. A. Schlesiger, *Diplomarbeit*, Technische Universität Berlin (Germany), **2008**.
- [18] a) E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3389-3391; b) F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. J. Wilson, *Chem. Commun.* **2000**, 2387-2388; c) E. Haak, H. Siebeneicher, S. Doye, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1935-1937; d) C. Cao, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001**, *20*, 5011-5013; e) J. S. Johnson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2923-2924; f) F. Pohlki, S. Doye,

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 2305-2308; g) Y. Shi, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001**, *20*, 3967-3969; h) B. F. Straub, R. G. Bergman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4632-4635; i) L. Ackermann, R. G. Bergman, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1475-1478; j) I. Bytschkov, S. Doye, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3715-3718; k) C. Cao, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2002**, *21*, 5148-5148; l) A. Heutling, S. Doye, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1961-1964; m) T.-G. Ong, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **2002**, *21*, 2839-2841; n) F. Pohlki, A. Heutling, I. Bytschkov, T. Hotopp, S. Doye, *Synlett* **2002**, *2002*, 0799-0801; o) Y. Shi, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2002**, *21*, 5148-5148; p) L. Ackermann, *Organometallics* **2003**, *22*, 4367-4368; q) V. Khedkar, A. Tillack, M. Beller, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4767-4770; r) Y. Shi, C. Hall, J. T. Ciszewski, C. Cao, A. L. Odom, *Chem. Commun.* **2003**, 586-587; s) L. Ackermann, R. Born, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9541-9544; t) L. Ackermann, L. T. Kaspar, C. J. Gschrei, *Chem. Commun.* **2004**, 2824-2825; u) L. Ackermann, L. T. Kaspar, C. J. Gschrei, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2515-2518; v) C. Cao, Y. Li, Y. Shi, A. L. Odom, *Chem. Commun.* **2004**, 2002-2003; w) S. Doye, *Synlett* **2004**, *2004*, 1653-1672; x) A. Heutling, F. Pohlki, S. Doye, *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10*, 3059-3071; y) J. M. Hoover, J. R. Petersen, J. H. Pikul, A. R. Johnson, *Organometallics* **2004**, *23*, 4614-4620; z) Y. Li, Y. Shi, A. L. Odom, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1794-1803; aa) F. Pohlki, I. Bytschkov, H. Siebeneicher, A. Heutling, Wilfried A. König, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 1967-1972; ab) B. Ramanathan, A. J. Keith, D. Armstrong, A. L. Odom, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2957-2960; ac) A. Tillack, H. Jiao, I. Garcia Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10*, 2409-2420; ad) A. Tillack, V. Khedkar, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8875-8878; ae) B. D. Ward, A. Maisse-Francois, P. Mountford, L. H. Gade, *Chem. Commun.* **2004**, 704-705; af) J. A. Bexrud, J. D. Beard, D. C. Leitch, L. L. Schafer, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1959-1962; ag) M. A. Esteruelas, A. M. López, A. C. Mateo, E. Oñate, *Organometallics* **2005**, *24*, 5084-5094; ah) A. Heutling, F. Pohlki, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2951-2954; ai) A. Heutling, R. Severin, S. Doye, *Synthesis* **2005**, *2005*, 1200-1204; aj) L. T. Kaspar, B. Fingerhut, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5972-5974; ak) J. R. Petersen, J. M. Hoover, W. S. Kassel, A. L. Rheingold, A. R. Johnson, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 687-694; al) E. Smolensky, M. Kapon, M. S. Eisen, *Organometallics* **2005**, *24*, 5495-5498; am) A. Tillack, V. Khedkar, H. Jiao, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 5001-5012; an) G. Abbiati, A. Casoni, V. Canevari,

- D. Nava, E. Rossi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4839-4842; ao) R. O. Ayinla, L. L. Schafer, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3097-3102; ap) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, A. M. López, A. C. Mateo, *Organometallics* **2006**, *25*, 4079-4089; aq) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, A. M. López, A. C. Mateo, E. Oñate, *Organometallics* **2006**, *26*, 554-565; ar) C. Müller, C. Loos, N. Schulenberg, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 2499-2503; as) D. L. Swartz, A. L. Odom, *Organometallics* **2006**, *25*, 6125-6133; at) K. Takaki, S. Koizumi, Y. Yamamoto, K. Komeyama, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7335-7337; au) J. A. Bexrud, C. Li, L. L. Schafer, *Organometallics* **2007**, *26*, 6366-6372; av) N. Schwarz, K. Alex, I. A. Sayyed, V. Khedkar, A. Tillack, M. Beller, *Synlett* **2007**, *2007*, 1091-1095; aw) D. L. Swartz, A. L. Odom, *Organometallics* **2007**, *26*, 6684-6684; ax) K. Takaki, S. Koizumi, Y. Yamamoto, K. Komeyama, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4643-4644; ay) N. Vujkovic, B. D. Ward, A. Maisse-François, H. Wadepohl, P. Mountford, L. H. Gade, *Organometallics* **2007**, *26*, 5522-5534; az) Z. Zhang, D. C. Leitch, M. Lu, B. O. Patrick, L. L. Schafer, *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 2012-2022; ba) L. Ackermann, R. Sandmann, A. Villar, L. T. Kaspar, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 769-777; bb) K. Gräbe, F. Pohlki, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 4815-4823; bc) C. Müller, R. Koch, S. Doye, *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 10430-10436; bd) A. J. Hickman, L. D. Hughs, C. M. Jones, H. Li, J. E. Redford, S. J. Sobelman, J. A. Kouzelos, A. R. Johnson, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 1279-1285; be) A. V. Lee, M. Sajitz, L. L. Schafer, *Synthesis* **2009**, *2009*, 97-104; bf) B. Lian, T. P. Spaniol, P. Horrillo-Martínez, K. C. Hultsch, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 429-434; bg) K. Weitershaus, B. D. Ward, R. Kubiak, C. Muller, H. Wadepohl, S. Doye, L. H. Gade, *Dalton Trans.* **2009**, *38*, 4586-4602; bh) T. Janssen, R. Severin, M. Diekmann, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, S. Doye, R. d. Beckhaus, *Organometallics* **2010**, *29*, 1806-1817; bi) H. Shen, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11473-11480; bj) W. J. Bae, A. R. Davis, J. Jung, W. H. Jo, K. R. Carter, E. B. Coughlin, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10710-10712; bk) D. L. Swartz, R. J. Staples, A. L. Odom, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7762-7768; bl) T. R. Helgert, T. K. Hollis, E. J. Valente, *Organometallics* **2012**, *31*, 3002-3009; bm) D. Jaspers, W. Saak, S. Doye, *Synlett* **2012**, *23*, 2098-2102; bn) E. Chong, S. Qayyum, L. L. Schafer, R. Kempe, *Organometallics* **2013**, *32*, 1858-1865.
- [19] a) K. Manna, A. Ellern, A. D. Sadow, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 339-341; b) L. Yang, L.-W. Xu, W. Zhou, Y.-H. Gao, W. Sun, C.-G. Xia, *Synlett* **2009**, *2009*, 1167-1171; c) K. Born, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 764-771; d) Y.-C. Hu, C.-F. Liang,

- J.-H. Tsai, G. P. A. Yap, Y.-T. Chang, T.-G. Ong, *Organometallics* **2010**, *29*, 3357-3361; e) A. M. Baranger, P. J. Walsh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2753-2763; f) D. C. Leitch, C. S. Turner, L. L. Schafer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6382-6386; g) X. Wang, Z. Chen, X.-L. Sun, Y. Tang, Z. Xie, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4758-4761; h) M. A. Antunes, R. F. Munhá, L. G. Alves, L. L. Schafer, A. M. Martins, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2-6; i) H. Kim, Y. K. Kim, J. H. Shim, M. Kim, M. Han, T. Livinghouse, P. H. Lee, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2609-2618; j) J. Cho, T. K. Hollis, T. R. Helgert, E. J. Valente, *Chem. Commun.* **2008**, 5001-5003; k) K. Manna, W. C. Everett, G. Schoendorff, A. Ellern, T. L. Windus, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7235-7250; l) K. Manna, S. Xu, A. D. Sadow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1865-1868; m) H. Kim, T. Livinghouse, P. H. Lee, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 2525-2529; n) M. C. Wood, D. C. Leitch, C. S. Yeung, J. A. Kozak, L. L. Schafer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6475-6475; o) A. Mukherjee, T. K. Sen, S. K. Mandal, B. Maity, D. Koley, *RSC Advances* **2013**, *3*, 1255-1264; p) M. C. Wood, D. C. Leitch, C. S. Yeung, J. A. Kozak, L. L. Schafer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 354-358; q) P. R. Payne, J. A. Bexrud, D. C. Leitch, L. L. Schafer, *Can. J. Chem.* **2011**, *89*, 1222-1229.
- [20] a) H. Qin, N. Yamagiwa, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 150-154; b) J. Cho, T. K. Hollis, E. J. Valente, J. M. Trate, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 373-377.
- [21] a) L. L. Anderson, J. Arnold, R. G. Bergman, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2519-2522; b) L. L. Anderson, J. Arnold, R. G. Bergman, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2445-2445; c) L. L. Anderson, J. A. R. Schmidt, J. Arnold, R. G. Bergman, *Organometallics* **2006**, *25*, 3394-3406; d) M. C. Hansen, C. A. Heusser, T. C. Narayan, K. E. Fong, N. Hara, A. W. Kohn, A. R. Venning, A. L. Rheingold, A. R. Johnson, *Organometallics* **2011**, *30*, 4616-4623.
- [22] M. R. Maurya, A. Arya, U. Kumar, A. Kumar, F. Avecilla, J. C. Pessoa, *Dalton Trans.* **2009**, *38*, 9555-9566.
- [23] a) I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 935-946; b) A. V. Lee, L. L. Schafer, *Organometallics* **2006**, *25*, 5249-5254; c) A. L. Gott, A. J. Clarke, G. J. Clarkson, P. Scott, *Organometallics* **2007**, *26*, 1729-1737; d) A. V. Lee, L. L. Schafer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 2245-2255; e) E. Smolensky, M. Kapon, M. S. Eisen, *Organometallics* **2007**, *26*, 4510-4527; f) C. Müller, W. Saak, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 2731-2739; g) G. Zi, F. Zhang, L. Xiang, Y. Chen, W. Fang,

- H. Song, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4048-4061; h) G. Zi, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 68-75; i) L. Luconi, A. Rossin, A. Motta, G. Tuci, G. Giambastiani, *Chemistry – A European Journal* **2013**, 19, 4906-4921; j) L. Luconi, A. Rossin, G. Tuci, S. Germain, E. Schulz, J. Hannedouche, G. Giambastiani, *ChemCatChem* **2013**, 5, 1142-1151.
- [24] a) P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1708-1719; b) J. L. Polse, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13405-13414; c) P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *Organometallics* **1993**, 12, 3705-3723; d) L. Sun Yeoul, R. G. Bergman, *Tetrahedron* **1995**, 51, 4255-4276.
- [25] a) D. Duncan, T. Livinghouse, *Organometallics* **1999**, 18, 4421-4428; b) P. L. McGrane, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11485-11489; c) P. L. McGrane, T. Livinghouse, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1323-1324; d) D. Fairfax, M. Stein, T. Livinghouse, M. Jensen, *Organometallics* **1997**, 16, 1523-1525; e) P. L. McGrane, M. Jensen, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5459-5460.
- [26] B. D. Stubbert, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4253-4271.
- [27] S. Tobisch, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 3786-3795.
- [28] a) K. Komeyama, T. Morimoto, K. Takaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2938-2941; b) M. Itazaki, K. Ueda, H. Nakazawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6938-6938; c) J. Michaux, V. Terrasson, S. Marque, J. Wehbe, D. Prim, J.-M. Campagne, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2007, 2601-2603; d) M. S. Jung, W. S. Kim, Y. H. Shin, H. J. Jin, Y. S. Kim, E. J. Kang, *Org. Lett.* **2012**, 14, 6262-6265.
- [29] a) M. Tokunaga, M. Eckert, Y. Wakatsuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3222-3225; b) Y. Uchimarui, *Chem. Commun.* **1999**, 1133-1134; c) T. Kondo, T. Okada, T. Suzuki, T.-a. Mitsudo, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 622, 149-154; d) H. Schaffrath, W. Keim, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 168, 9-14; e) D. P. Klein, A. Ellern, R. J. Angelici, *Organometallics* **2004**, 23, 5662-5670; f) C. S. Yi, S. Y. Yun, *Org. Lett.* **2005**, 7, 2181-2183; g) C. S. Yi, S. Y. Yun, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5782-5783; h) L. Ackermann, A. Althammer, *Synlett* **2006**, 2006, 3125-3129; i) Y. Kuninobu, Y. Nishina, K. Takai, *Org. Lett.* **2006**, 8, 2891-2893; j) E. Mizushima, N. Chatani, F. Kakiuchi, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5739-5745; k) H. W. Cheung, C. M. So, K. H. Pun, Z. Zhou, C. P. Lau, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 411-425.
- [30] A. K. Rausch, E. van Steen, F. Roessner, *J. Catal.* **2008**, 253, 111-118.
- [31] a) M. Yang, S. J. Odelberg, Z. Tong, D. Y. Li, R. E. Looper, *Tetrahedron* **2013**, 69, 5744-5750; b) M. Rodriguez-Zubiri, C. Baudequin, A. Béthegnies, J.-J. Brunet,

- ChemPlusChem* **2012**, *77*, 445-454; c) E. Kumaran, W. K. Leong, *Organometallics* **2012**, *31*, 1068-1072; d) E. Kumaran, W. K. Leong, *Organometallics* **2012**, *31*, 4849-4853; e) M. L. Cooke, K. Xu, B. Breit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10876-10879; f) Z. Liu, H. Yamamichi, S. T. Madrahimov, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2772-2782; g) X. Li, X. Gong, M. Zhao, G. Song, J. Deng, X. Li, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5808-5811; h) M. J. Gainer, N. R. Bennett, Y. Takahashi, R. E. Looper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 684-687; i) A. Béthegnies, V. A. Kirkina, O. A. Filippov, J.-C. Daran, N. V. Belkova, E. Shubina, R. Polic, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12539-12552; j) A. Uhe, M. Hölscher, W. Leitner, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 9203-9214; k) X. Shen, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 564-567; l) L. D. Julian, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13813-13822; m) G. K. B. Clentsmith, L. D. Field, B. A. Messerle, A. Shasha, P. Turner, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1469-1471; n) C. Alonso-Moreno, F. Carrillo-Hermosilla, J. Romero-Fernández, A. M. Rodríguez, A. Otero, A. Antiñolo, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 881-890; o) Z. Liu, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1570-1571; p) C. Baudequin, J.-J. Brunet, M. Rodriguez-Zubiri, *Organometallics* **2007**, *26*, 5264-5266; q) L. L. Ouh, T. E. Müller, Y. K. Yan, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3774-3782; r) S. Burling, Leslie D. Field, Hsiu L. Li, Barbara A. Messerle, P. Turner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3179-3184; s) C. G. Hartung, A. Tillack, H. Trauthwein, M. Beller, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6339-6343; t) S. Burling, L. D. Field, B. A. Messerle, *Organometallics* **1999**, *19*, 87-90; u) M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, T. E. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1121-1132; v) M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, J. Herwig, T. E. Müller, O. R. Thiel, *Chemistry – A European Journal* **1999**, *5*, 1306-1319; w) J.-J. Brunet, G. Commenges, D. Neibecker, K. Philippot, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, 221-228; x) J.-J. Brunet, D. Neibecker, K. Philippot, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3877-3880; y) D. Selent, D. Scharfenberg-Pfeiffer, G. Reck, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 417-423.
- [32] a) A. Uhe, M. Hölscher, W. Leitner, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 1020-1027; b) C. M. Wong, K. Q. Vuong, M. R. D. Gatus, C. Hua, M. Bhadbhade, B. A. Messerle, *Organometallics* **2012**, *31*, 7500-7510; c) S. Tobisch, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 7248-7262; d) C. S. Sevov, J. Zhou, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11960-11963; e) S. Pan, K. Endo, T. Shibata, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 780-783; f) Y. Kashiwame, S. Kuwata, T. Ikariya, *Organometallics* **2012**, *31*, 8444-8455; g) W. Iali, F. L. Paglia, X.-F. L. Goff, D. Sredojevic, M. Pfeffer, J.-P.

- Djukic, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10310-10312; h) K. Gray, M. J. Page, J. Wagler, B. A. Messerle, *Organometallics* **2012**, 31, 6270-6277; i) Y. Kashiwame, S. Kuwata, T. Ikariya, *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16, 766-770; j) K. D. Hesp, R. McDonald, M. Stradiotto, *Can. J. Chem.* **2010**, 88, 700-708; k) K. D. Hesp, S. Tobisch, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 132, 413-426; l) K. D. Hesp, M. Stradiotto, *Org. Lett.* **2009**, 11, 1449-1452; m) J. Zhou, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12220-12221; n) R.-Y. Lai, K. Surekha, A. Hayashi, F. Ozawa, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* **2007**, 26, 1062-1068; o) X. Li, A. R. Chianese, T. Vogel, R. H. Crabtree, *Org. Lett.* **2005**, 7, 5437-5440; p) D. A. Krogstad, A. J. DeBoer, W. J. Ortmeier, J. W. Rudolf, J. A. Halfen, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 1141-1144; q) L. D. Field, B. A. Messerle, S. L. Wren, *Organometallics* **2003**, 22, 4393-4395; r) R. Dorta, P. Egli, F. Zürcher, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10857-10858.
- [33] a) R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3483-3488; b) A. B. Salah, C. Offenstein, D. Zargarian, *Organometallics* **2011**, 30, 5352-5364; c) A. n. Reyes-Sánchez, F. Cañavera-Buelvas, R. Barrios-Francisco, O. L. Cifuentes-Vaca, M. Flores-Alamo, J. J. García, *Organometallics* **2011**, 30, 3340-3345; d) L. Ackermann, W. Song, R. Sandmann, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 195-201; e) A. Castonguay, D. M. Spasyuk, N. Madern, A. L. Beauchamp, D. Zargarian, *Organometallics* **2009**, 28, 2134-2141; f) L. Fadini, A. Togni, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, 19, 2555-2562; g) L. Fadini, A. Togni, *Chem. Commun.* **2003**, 30-31; h) J. Pawlas, Y. Nakao, M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3669-3679.
- [34] a) N. C. Zingales, A. R. Shaffer, J. A. R. Schmidt, *Organometallics* **2013**, 32, 578-586; b) L. Ren, Z. Shi, N. Jiao, *Tetrahedron* **2013**, 69, 4408-4414; c) A. Perrier, M. Ferreira, J. N. H. Reek, J. I. van der Vlugt, *Catalysis Science & Technology* **2013**, 3, 1375-1379; d) A. Béthegnies, P. A. Dub, R. Poli, *Organometallics* **2013**, 32, 1882-1891; e) D. C. Samblanet, J. A. R. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 720, 7-18; f) Z. Liang, L. Ju, Y. Xie, L. Huang, Y. Zhang, *Chemistry – A European Journal* **2012**, 18, 15816-15821; g) K. Chen, S. A. Pullarkat, M. Ma, Y. Li, P.-H. Leung, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 5391-5400; h) J. F. Beck, J. A. R. Schmidt, *RSC Advances* **2012**, 2, 128-131; i) T. Xu, S. Qiu, G. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 46-49; j) G. Kuchenbeiser, A. R. Shaffer, N. C. Zingales, J. F. Beck, J. A. R. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 179-187; k) C. Khamwong, U. Sakee, *Carbohydr. Res.*

2011, 346, 334-339; l) H. Kamisaki, T. Nanjo, C. Tsukano, Y. Takemoto, *Chemistry – A European Journal* **2011**, 17, 626-633; m) E. M. Beccalli, G. Broggini, A. Fasana, M. Rigamonti, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 277-295; n) P. A. Dub, R. Poli, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 324, 89-96; o) A. Behr, L. Johnen, N. Rentmeister, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2062-2072; p) E. M. Beccalli, A. Bernasconi, E. Borsini, G. Broggini, M. Rigamonti, G. Zecchi, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6923-6932; q) S. Qiu, Y. Wei, G. Liu, *Chemistry – A European Journal* **2009**, 15, 2751-2754; r) L. Ackermann, R. Sandmann, M. V. Kondrashov, *Synlett* **2009**, 2009, 1219-1222; s) A. R. Shaffer, J. A. R. Schmidt, *Organometallics* **2008**, 27, 1259-1266; t) M. Narsireddy, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 9698-9709; u) B. M. Cochran, F. E. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2786-2792; v) H. Cao, L. McNamee, H. Alper, *Org. Lett.* **2008**, 10, 5281-5284; w) C. A. Tsipis, C. E. Kefalidis, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 5245-5255; x) N. T. Patil, H. Wu, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6577-6579; y) A. M. Johns, Z. Liu, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7259-7261; z) B. M. Cochran, F. E. Michael, *Org. Lett.* **2007**, 10, 329-332; aa) J. Včelák, J. Čermák, M. Czakóová, J. Storch, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 259, 41-45; ab) N. Sakai, A. Ridder, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8134-8135; ac) N. T. Patil, L. M. Lutete, H. Wu, N. K. Pahadi, I. D. Gridnev, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4270-4279; ad) F. E. Michael, B. M. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4246-4247; ae) A. M. Johns, M. Utsunomiya, C. D. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1828-1839; af) A. Hu, M. Ogasawara, T. Sakamoto, A. Okada, K. Nakajima, T. Takahashi, W. Lin, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 2051-2056; ag) M. García-Iglesias, E. Buñuel, D. J. Cárdenas, *Organometallics* **2006**, 25, 3611-3618; ah) A. D. Zotto, W. Baratta, A. Felluga, P. Rigo, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 2749-2754; ai) T. Shimada, Gan B. Bajracharya, Y. Yamamoto, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2005, 59-62; aj) S. Gischig, A. Togni, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 4745-4754; ak) G. B. Bajracharya, Z. Huo, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4883-4886; al) M. Tada, M. Shimamoto, T. Sasaki, Y. Iwasawa, *Chem. Commun.* **2004**, 2562-2563; am) L. M. Lutete, I. Kadota, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1622-1623; an) B. M. Trost, W. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8744-8745; ao) I. Nakamura, G. B. Bajracharya, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2297-2299; ap) K. Li, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, K. K. Hii, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 665, 250-257; aq) K. Li, K. K. Hii, *Chem. Commun.* **2003**, 1132-1133; ar) T. Shimada, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12670-12671; as) U. Nettekoven, J. F. Hartwig, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1166-1167; at) X. Liu, T. K. W. Ong, S. Selvaratnam, J. J. Vittal, A. J. P. White, D. J. Williams, P.-H. Leung, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643–644*, 4-11; au) T. E. Müller, M. Berger, M. Grosche, E. Herdtweck, F. P. Schmidtchen, *Organometallics* **2001**, *20*, 4384-4393; av) T. Minami, H. Okamoto, S. Ikeda, R. Tanaka, F. Ozawa, M. Yoshifuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4501-4503; aw) O. Löber, M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4366-4367; ax) X. Cheng, K. Kuok Hii, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5445-5450; ay) M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9546-9547; az) I. Kadota, A. Shibuya, L. M. Lutete, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4570-4571; ba) U. Radhakrishnan, M. Al-Masum, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1037-1040; bb) I. Nakamura, H. Itagaki, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6458-6459; bc) M. Meguro, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5421-5424; bd) M. Al-Masum, M. Meguro, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6071-6074; be) L. Besson, J. Goré, B. Cazes, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3857-3860.
- [35] a) A. Béthegnies, J.-C. Daran, R. Poli, *Organometallics* **2013**, *32*, 673-681; b) R. Zhang, Q. Xu, L.-y. Mei, S.-k. Li, M. Shi, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 3172-3178; c) C. E. Kefalidis, C. A. Tsipis, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 1689-1700; d) P. A. Dub, J.-C. Daran, V. A. Levina, N. V. Belkova, E. S. Shubina, R. Poli, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1174-1183; e) K. L. Toups, R. A. Widenhoefer, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1712-1714; f) N. T. Patil, R. D. Kavthe, V. S. Shinde, B. Sridhar, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3371-3380; g) C. B. Lavery, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *Organometallics* **2010**, *29*, 6125-6128; h) P. A. Dub, M. Rodriguez-Zubiri, C. Baudequin, R. Poli, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1392-1396; i) P. A. Dub, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13799-13812; j) N. T. Patil, R. D. Kavthe, V. S. Raut, V. V. N. Reddy, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6315-6318; k) P. A. Dub, M. Rodriguez-Zubiri, J.-C. Daran, J.-J. Brunet, R. Poli, *Organometallics* **2009**, *28*, 4764-4777; l) M. R. Reithofer, M. Galanski, V. B. Arion, B. K. Keppler, *Chem. Commun.* **2008**, 1091-1093; m) J. L. McBee, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16562-16571; n) C. F. Bender, W. B. Hudson, R. A. Widenhoefer, *Organometallics* **2008**, *27*, 2356-2358; o) M. Rodriguez-Zubiri, S. Anguille, J.-J. Brunet, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *271*, 145-150; p) J.-J. Brunet, N.-C. Chu, M. Rodriguez-Zubiri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 4711-4722; q) H. Qian, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2635-2638; r) D. A. Krogstad, S. B. Owens, J. A. Halfen, V. G. Young Jr, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 65-69; s) D. Karshedt, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12640-

- 12646; t) J.-J. Brunet, N. C. Chu, O. Diallo, S. Vincendeau, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *240*, 245-248; u) J.-J. Brunet, N. C. Chu, O. Diallo, *Organometallics* **2005**, *24*, 3104-3110; v) C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1070-1071; w) X. Wang, R. A. Widenhoefer, *Organometallics* **2004**, *23*, 1649-1651; x) J.-J. Brunet, M. Cadena, N. C. Chu, O. Diallo, K. Jacob, E. Mothes, *Organometallics* **2004**, *23*, 1264-1268; y) J. M. Seul, S. Park, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**, 1153-1158.
- [36] a) P. Subramanian, K. P. Kaliappan, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 595-604; b) X. Pan, Y. Luo, J. Wu, *J. Org. Chem.* **2013**; c) A. K. Verma, R. R. Jha, R. Chaudhary, R. K. Tiwari, K. S. K. Reddy, A. Danodia, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8191-8205; d) B. W. Turnpenny, K. L. Hyman, S. R. Chemler, *Organometallics* **2012**, *31*, 7819-7822; e) R. P. Rucker, A. M. Whittaker, H. Dang, G. Lalic, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6571-6574; f) M. J. Pouy, S. A. Delp, J. Uddin, V. M. Ramdeen, N. A. Cochrane, G. C. Fortman, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, M. Sabat, W. H. Myers, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 2182-2193; g) Y. Tokimizu, Y. Ohta, H. Chiba, S. Oishi, N. Fujii, H. Ohno, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 5168-5175; h) Q. Zheng, R. Hua, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4512-4514; i) W. Rao, P. Kothandaraman, C. B. Koh, P. W. H. Chan, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2521-2530; j) H. Ohmiya, M. Yoshida, M. Sawamura, *Synlett* **2010**, *2010*, 2136-2140; k) L. Zhou, D. S. Bohle, H.-F. Jiang, C.-J. Li, *Synlett* **2009**, *2009*, 937-940; l) H.-F. Wang, T. Yang, P.-F. Xu, D. J. Dixon, *Chem. Commun.* **2009**, 3916-3918; m) H. Ohmiya, T. Moriya, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2145-2147; n) J. Han, B. Xu, G. B. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *132*, 916-917; o) L. Ackermann, S. Barfüßer, H. K. Potukuchi, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1064-1072; p) A. Tsuhako, D. Oikawa, K. Sakai, S. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6529-6532; q) C. Peng, J. Cheng, J. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2359-2364; r) R. Corberán, S. Marrot, N. Dellus, N. Merceron-Saffon, T. Kato, E. Peris, A. Baceiredo, *Organometallics* **2008**, *28*, 326-330; s) G. V. Shanbhag, T. Joseph, S. B. Halligudi, *J. Catal.* **2007**, *250*, 274-282; t) J. G. Taylor, N. Whittall, K. K. Hii, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3561-3564; u) L.-W. Xu, J.-W. Li, C.-G. Xia, S.-L. Zhou, X.-X. Hu, *Synlett* **2003**, *2003*, 2425-2427.
- [37] a) X. Zhang, B. Yang, G. Li, X. Shu, D. C. Mungra, J. Zhu, *Synlett* **2012**, *2012*, 622-626; b) D. Susanti, F. Koh, J. A. Kusuma, P. Kothandaraman, P. W. H. Chan, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7166-7175; c) H. Li, C. Wang, H. Huang, X. Xu, Y. Li, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1108-1111; d) X. Giner, C. Nájera, *Synlett* **2009**, *2009*, 3211-3213; e)

- S. R. Beeren, S. L. Dabb, B. A. Messerle, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 309-312; f) W. Rao, P. W. H. Chan, *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 10486-10495; g) J. M. Carney, P. J. Donoghue, W. M. Wuest, O. Wiest, P. Helquist, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3903-3906; h) P. J. Donoghue, E. Kieken, P. Helquist, O. Wiest, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2647-2654; i) J. Sun, S. A. Kozmin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4991-4993; j) R. S. Robinson, M. C. Dovey, D. Gravestock, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 505-511; k) Y. Luo, Z. Li, C.-J. Li, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2675-2678; l) R. S. Robinson, M. C. Dovey, D. Gravestock, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6787-6789.
- [38] a) J. Zhao, Z. Zheng, S. Bottle, A. Chou, S. Sarina, H. Zhu, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2676-2678; b) A. Seral-Ascaso, A. Luquin, M. J. Lázaro, G. F. de la Fuente, M. Laguna, E. Muñoz, *Applied Catalysis A: General* **2013**, *456*, 88-95; c) D. Pflästerer, P. Dolbundalchok, S. Rafique, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1383-1393; d) M. J. Lopez-Gomez, D. Martin, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4483-4485; e) Y. Liu, G. Wu, Y. Cui, *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, *27*, 206-208; f) Y.-P. He, H. Wu, D.-F. Chen, J. Yu, L.-Z. Gong, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 5232-5237; g) S. Fustero, I. Ibáñez, P. Barrio, M. A. Maestro, S. Catalán, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 832-835; h) S. Fustero, P. Bello, J. Miro, M. Sanchez-Rosello, M. A. Maestro, J. Gonzalez, C. d. Pozo, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1336-1338; i) A. Duris, D. M. Barber, H. J. Sanganee, D. J. Dixon, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2777-2779; j) H. Chiba, Y. Sakai, A. Ohara, S. Oishi, N. Fujii, H. Ohno, *Chemistry – A European Journal* **2013**, n/a-n/a; k) X. Chen, H. Chen, X. Ji, H. Jiang, Z.-J. Yao, H. Liu, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1846-1849; l) D.-H. Zhang, K. Du, M. Shi, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3763-3766; m) J.-B. Wang, Q.-Q. Wu, Y.-Z. Min, Y.-Z. Liu, Q.-H. Song, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 744-746; n) B. V. Subba Reddy, M. Swain, S. M. Reddy, J. S. Yadav, B. Sridhar, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 11355-11361; o) L.-I. Rodríguez, T. Roth, J. Lloret Fillol, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 3721-3728; p) J. A. T. O'Neill, G. M. Rosair, A.-L. Lee, *Catalysis Science & Technology* **2012**, *2*, 1818-1821; q) B. N. Nguyen, L. A. Adrio, E. M. Barreiro, J. B. Brazier, P. Haycock, K. K. Hii, M. Nachtegaal, M. A. Newton, J. Szlachetko, *Organometallics* **2012**, *31*, 2395-2402; r) F. Medina, C. Michon, F. Agbossou-Niedercorn, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 6218-6227; s) S. Li, Z. Li, Y. Yuan, D. Peng, Y. Li, L. Zhang, Y. Wu, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1130-1133; t) M. Kojima, K. Mikami, *Synlett* **2012**, *2012*, 57-61; u) M. Katari, M. N. Rao, G. Rajaraman, P. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5593-5604; v) M. C. M. Higginbotham,

M. W. P. Bebbington, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7565-7567; w) K. L. Butler, M. Tragni, R. A. Widenhoefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5175-5178; x) D. M. Barber, H. J. Sanganee, D. J. Dixon, *Org. Lett.* **2012**, 14, 5290-5293; y) E. Alvarado, A. C. Badaj, T. G. Larocque, G. G. Lavoie, *Chemistry – A European Journal* **2012**, 18, 12112-12121; z) Y. C. Zhang, D. P. Furkert, S. M. Guéret, F. Lombard, M. A. Brimble, *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 4896-4898; aa) X.-Y. Liu, Z. Guo, S. S. Dong, X.-H. Li, C.-M. Che, *Chemistry – A European Journal* **2011**, 17, 12932-12945; ab) H. Li, F. Song, R. A. Widenhoefer, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 955-962; ac) H. Li, S. Du Lee, R. A. Widenhoefer, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 316-320; ad) G. Kovács, A. Lledós, G. Ujaque, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11147-11151; ae) H. Kitahara, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 442-449; af) R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5560-5563; ag) J. H. Kim, S.-W. Park, S. R. Park, S. Lee, E. J. Kang, *Chem. Asian J.* **2011**, 6, 1982-1986; ah) O. Kanno, W. Kuriyama, Z. J. Wang, F. D. Toste, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9919-9922; ai) K. Hirano, Y. Inaba, K. Takasu, S. Oishi, Y. Takemoto, N. Fujii, H. Ohno, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 9068-9080; aj) X. Giner, P. Trillo, C. Nájera, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 357-361; ak) S. R. Chemler, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 150-158; al) D. M. Barber, H. Sanganee, D. J. Dixon, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4379-4381; am) Z. J. Wang, D. Benitez, E. Tkatchouk, W. A. Goddard Iii, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13064-13071; an) N. T. Patil, A. K. Mutyala, P. G. V. V. Lakshmi, B. Gajula, B. Sridhar, G. R. Pottireddygar, T. P. Rao, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 5963-5975; ao) N. T. Patil, P. G. V. V. Lakshmi, V. Singh, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2010, 4719-4731; ap) D. Monge, K. L. Jensen, P. T. Franke, L. Lykke, K. A. Jørgensen, *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16, 9478-9484; aq) A. Leyva-Pérez, J. R. Cabrero-Antonino, Á. Cantín, A. Corma, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 7769-7780; ar) L. B. Krasnova, J. E. Hein, V. V. Fokin, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 8662-8665; as) S. Kramer, J. L. H. Madsen, M. Rottländer, T. Skrydstrup, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2758-2761; at) H. Kitahara, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 46-48; au) A. W. Hill, M. R. J. Elsegood, M. C. Kimber, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 5406-5409; av) K. D. Hesp, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 18026-18029; aw) A. S. K. Hashmi, C. Hubbert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1010-1012; ax) A. Gimeno, M. Medio-Simón, C. R. r. de Arellano, G. Asensio, A. B. Cuenca, *Org. Lett.* **2010**, 12, 1900-1903; ay) A. N. Duncan, R. A. Widenhoefer, *Synlett* **2010**, 2010, 419-422; az) C. Dash, M. M. Shaikh, R. J. Butcher, P. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4972-4983; ba)

Z. Zhang, S. D. Lee, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5372-5373; bb) X. Zeng, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3166-3169; bc) X. Zeng, G. D. Frey, S. Kousar, G. Bertrand, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 3056-3060; bd) X. Zeng, G. D. Frey, R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8690-8696; be) D. Ye, X. Zhang, Y. Zhou, D. Zhang, L. Zhang, H. Wang, H. Jiang, H. Liu, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2770-2778; bf) D. Ye, J. Wang, X. Zhang, Y. Zhou, X. Ding, E. Feng, H. Sun, G. Liu, H. Jiang, H. Liu, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1201-1208; bg) Y. Yamane, X. Liu, A. Hamasaki, T. Ishida, M. Haruta, T. Yokoyama, M. Tokunaga, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5162-5165; bh) A. M. Manzo, A. D. Perboni, G. Brogini, M. Rigamonti, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4696-4699; bi) X.-Y. Liu, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4204-4207; bj) A. Leyva, A. Corma, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2876-2886; bk) S. Kramer, K. Dooleweerd, A. T. Lindhardt, M. Rottländer, T. Skrydstrup, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4208-4211; bl) A. Iglesias, K. Muñiz, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 10563-10569; bm) Z.-Y. Han, H. Xiao, X.-H. Chen, L.-Z. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9182-9183; bn) T. Enomoto, A.-L. Girard, Y. Yasui, Y. Takemoto, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9158-9164; bo) H. Duan, S. Sengupta, J. L. Petersen, N. G. Akhmedov, X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12100-12102; bp) K. Aikawa, M. Kojima, K. Mikami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6073-6077; bq) X.-Z. Shu, X.-Y. Liu, H.-Q. Xiao, K.-G. Ji, L.-N. Guo, Y.-M. Liang, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 243-248; br) N. Nishina, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4908-4911; bs) G. Kovács, G. Ujaque, A. Lledós, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 853-864; bt) R. E. Kinder, Z. Zhang, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3157-3159; bu) X. Giner, C. Nájera, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2919-2922; bv) T. Enomoto, S. Obika, Y. Yasui, Y. Takemoto, *Synlett* **2008**, *2008*, 1647-1650; bw) C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *Chem. Commun.* **2008**, 2741-2743; bx) Z. Zhang, C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2887-2889; by) Z. Zhang, C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14148-14149; bz) Y. Zhang, J. P. Donahue, C.-J. Li, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 627-630; ca) H.-S. Yeom, E.-S. Lee, S. Shin, *Synlett* **2007**, *2007*, 2292-2294; cb) X.-Y. Liu, P. Ding, J.-S. Huang, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2645-2648; cc) L. Leseurre, P. Y. Toullec, J.-P. Genêt, V. Michelet, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4049-4052; cd) R. L. LaLonde, B. D. Sherry, E. J. Kang, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2452-2453; ce) A. Corma, P. Concepción, I. Domínguez, V. Forné, M. J. Sabater, *J. Catal.* **2007**, *251*, 39-47; cf) Z. Zhang, C. Liu, R. E. Kinder, X. Han, H. Qian, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.*

- 2006**, 128, 9066-9073; cg) J. Zhang, C.-G. Yang, C. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1798-1799; ch) R. A. Widenhoefer, X. Han, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 4555-4563; ci) M. Shi, L.-P. Liu, J. Tang, *Org. Lett.* **2006**, 8, 4043-4046; cj) N. Nishina, Y. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3314-3317; ck) X.-Y. Liu, C.-H. Li, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2006**, 8, 2707-2710; cl) J.-E. Kang, H.-B. Kim, J.-W. Lee, S. Shin, *Org. Lett.* **2006**, 8, 3537-3540; cm) D. Kadzimirsz, D. Hildebrandt, K. Merz, G. Dyker, *Chem. Commun.* **2006**, 661-662; cn) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, S. Schymura, J. Visus, W. Frey, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 4905-4909; co) X. Han, R. A. Widenhoefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1747-1749; cp) C. Brouwer, C. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1744-1747; cq) C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2006**, 8, 5303-5305; cr) C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *Chem. Commun.* **2006**, 4143-4144; cs) E. Mizushima, T. Hayashi, M. Tanaka, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3349-3352.
- [39] a) A. Peeters, P. Valvekens, R. Ameloot, G. Sankar, C. E. A. Kirschhock, D. E. De Vos, *ACS Catalysis* **2013**, 3, 597-607; b) A. Lühl, L. Hartenstein, S. Blechert, P. W. Roesky, *Organometallics* **2012**, 31, 7109-7116; c) T. Li, S. Schulz, P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3759-3771; d) R. J. Wehmschulte, L. Wojtas, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11300-11302; e) A. Pews-Davtyan, M. Beller, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2152-2154; f) A. Pews-Davtyan, M. Beller, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 6331-6334; g) N. T. Patil, V. Singh, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11116-11118; h) A. Lühl, H. Pada Nayek, S. Blechert, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8280-8282; i) G.-Q. Liu, Y.-M. Li, *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 7168-7170; j) J. Jenter, A. Lühl, P. W. Roesky, S. Blechert, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 406-418; k) C. Duncan, A. V. Biradar, T. Asefa, *ACS Catalysis* **2011**, 1, 736-750; l) M. Dochnahl, K. Löhnwitz, A. Lühl, J.-W. Pissarek, M. Biyikal, P. W. Roesky, S. Blechert, *Organometallics* **2010**, 29, 2637-2645; m) M. Biyikal, M. Porta, P. W. Roesky, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 1870-1875; n) M. Biyikal, K. Löhnwitz, N. Meyer, M. Dochnahl, P. W. Roesky, S. Blechert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 1070-1081; o) J.-W. Pissarek, D. Schlesiger, P. W. Roesky, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 2081-2085; p) K. Okuma, J.-i. Seto, K.-i. Sakaguchi, S. Ozaki, N. Nagahora, K. Shioji, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2943-2945; q) K. Löhnwitz, M. J. Molski, A. Lühl, P. W. Roesky, M. Dochnahl, S. Blechert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 1369-1375; r) C. T. Duncan, S. Flitsch, T. Asefa, *ChemCatChem* **2009**, 1, 365-368; s) N. Meyer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, 28, 306-311; t) M. Dochnahl, K. Löhnwitz, J.-W. Pissarek, P.

- W. Roesky, S. Blechert, *Dalton Trans.* **2008**, 37, 2844-2848; u) M. Biyikal, K. Löhnwitz, P. W. Roesky, S. Blechert, *Synlett* **2008**, 2008, 3106-3110; v) K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *ChemSusChem* **2008**, 1, 333-338; w) Y. Yin, W. Ma, Z. Chai, G. Zhao, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5731-5736; x) M. Dochnahl, K. Löhnwitz, J.-W. Pissarek, M. Biyikal, S. R. Schulz, S. Schön, N. Meyer, P. W. Roesky, S. Blechert, *Chemistry – A European Journal* **2007**, 13, 6654-6666; y) N. Meyer, K. Löhnwitz, A. Zulys, P. W. Roesky, M. Dochnahl, S. Blechert, *Organometallics* **2006**, 25, 3730-3734; z) M. Dochnahl, J.-W. Pissarek, S. Blechert, K. Löhnwitz, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2006**, 3405-3407; aa) A. Zulys, M. Dochnahl, D. Hollmann, K. Löhnwitz, J.-S. Herrmann, P. W. Roesky, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7794-7798; ab) J. Penzien, T. E. Müller, J. A. Lercher, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 48, 285-291; ac) J. Penzien, T. E. Müller, J. A. Lercher, *Chem. Commun.* **2000**, 1753-1754; ad) A. Mukherjee, T. K. Sen, P. K. Ghorai, P. P. Samuel, C. Schulzke, S. K. Mandal, *Chemistry – A European Journal* **2012**, 18, 10530-10545.
- [40] R. Pathak, P. Naicker, W. A. Thompson, M. A. Fernandes, C. B. de Koning, W. A. L. van Otterlo, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2007, 5337-5345.
- [41] a) F. Lauterwasser, P. G. Hayes, S. Bräse, W. E. Piers, L. L. Schafer, *Organometallics* **2004**, 23, 2234-2237; b) M. Yoshimatsu, K. Ohta, N. Takahashi, *Chemistry – A European Journal* **2012**, 18, 15602-15606; c) J. Y. Kim, T. Livinghouse, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4391-4393.
- [42] a) H. Kim, T. Livinghouse, J. H. Shim, S. G. Lee, P. H. Lee, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 701-704; b) Y. Chapurina, J. Hannedouche, J. Collin, R. Guillot, E. Schulz, A. Trifonov, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6918-6920; c) T. Jiang, K. Huynh, T. Livinghouse, *Synlett* **2013**, 24, 193-196; d) K. C. Hultsch, F. Hampel, T. Wagner, *Organometallics* **2004**, 23, 2601-2612; e) D. Riegert, J. Collin, J.-C. Daran, T. Fillebeen, E. Schulz, D. Lyubov, G. Fukin, A. Trifonov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 1159-1168; f) E. Lu, W. Gan, Y. Chen, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2366-2374; g) S. Tobisch, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9182-9191; h) A. V. Pawlikowski, A. Ellern, A. D. Sadow, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8020-8029; i) Y. Chapurina, R. Guillot, D. Lyubov, A. Trifonov, J. Hannedouche, E. Schulz, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 507-520; j) D. V. Gribkov, K. C. Hultsch, *Chem. Commun.* **2004**, 730-731; k) F. Lauterwasser, P. G. Hayes, W. E. Piers, L. L. Schafer, S. Bräse, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 1384-1390; l) J. Y. Kim, T. Livinghouse, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1737-1739; m) J. Hannedouche, I. Aillaud, J. Collin, E. Schulz, A. Trifonov, *Chem. Commun.* **2008**, 3552-3554; n) I.

- Aillaud, J. Collin, J. Hannedouche, E. Schulz, A. Trifonov, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4742-4745; o) P. N. O'Shaughnessy, K. M. Gillespie, P. D. Knight, I. J. Munslow, P. Scott, *Dalton Trans.* **2004**, *33*, 2251-2256; p) Y. Chapurina, H. Ibrahim, R. Guillot, E. Kolodziej, J. Collin, A. Trifonov, E. Schulz, J. Hannedouche, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 10163-10172; q) L. J. E. Stanlake, L. L. Schafer, *Organometallics* **2009**, *28*, 3990-3998; r) M. R. Bürgstein, H. Berberich, P. W. Roesky, *Organometallics* **1998**, *17*, 1452-1454.
- [43] a) M. R. Gagne, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4108-4109; b) M. R. Gagne, S. P. Nolan, T. J. Marks, *Organometallics* **1990**, *9*, 1716-1718; c) M. R. Gagne, L. Brard, V. P. Conticello, M. A. Giardello, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1992**, *11*, 2003-2005; d) M. R. Gagne, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275-294; e) M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. R. Gagne, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10241-10254; f) Y. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1996**, *15*, 3770-3772; g) V. M. Arredondo, F. E. McDonald, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4871-4872; h) G. A. Molander, E. D. Dowdy, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8983-8988; i) V. M. Arredondo, F. E. McDonald, T. J. Marks, *Organometallics* **1999**, *18*, 1949-1960; j) V. M. Arredondo, S. Tian, F. E. McDonald, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3633-3639; k) G. A. Molander, E. D. Dowdy, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6515-6517; l) M. R. Bürgstein, H. Berberich, P. W. Roesky, *Chemistry – A European Journal* **2001**, *7*, 3078-3085; m) J.-S. Ryu, T. J. Marks, F. E. McDonald, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3091-3094; n) S. Hong, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7886-7887; o) G. A. Molander, J. A. C. Romero, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2161-2186; p) J. Collin, J.-C. Daran, E. Schulz, A. Trifonov, *Chem. Commun.* **2003**, 3048-3049; q) S. Hong, S. Tian, M. V. Metz, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14768-14783; r) Y. K. Kim, T. Livinghouse, Y. Horino, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9560-9561; s) G. A. Molander, S. K. Pack, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10581-10591; t) P. N. O'Shaughnessy, P. D. Knight, C. Morton, K. M. Gillespie, P. Scott, *Chem. Commun.* **2003**, 1770-1771; u) P. N. O'Shaughnessy, P. Scott, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 1979-1983; v) Denis V. Gribkov, F. Hampel, Kai C. Hultzsich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 4091-4101; w) A. Motta, G. Lanza, I. L. Fragalà, T. J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 4097-4104; x) J.-S. Ryu, T. J. Marks, F. E. McDonald, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1038-1052; y) A. M. Seyam, B. D. Stubbert, T. R. Jensen, J. J. O'Donnell Iii, C. L. Stern, T. J. Marks, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4029-4035; z) A. Zulys, T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Chem.*

- Commun.* **2004**, 2584-2585; aa) J. Collin, J.-C. Daran, O. Jacquet, E. Schulz, A. Trifonov, *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 3455-3462; ab) T. K. Panda, A. Zulys, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2005**, *24*, 2197-2202; ac) S. Tobisch, *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 6372-6385; ad) S. Tobisch, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11979-11988; ae) S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2006**, *25*, 3454-3462; af) N. Meyer, A. Zulys, P. W. Roesky, *Organometallics* **2006**, *25*, 4179-4182; ag) A. Motta, I. L. Fragalà, T. J. Marks, *Organometallics* **2006**, *25*, 5533-5539; ah) M. Rastatter, A. Zulys, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2006**, 874-876; ai) D. Riegert, J. Collin, A. Meddour, E. Schulz, A. Trifonov, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2514-2517; aj) J. Zhao, T. J. Marks, *Organometallics* **2006**, *25*, 4763-4772; ak) S. Tobisch, *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 9127-9136; al) S. Datta, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, *27*, 1207-1213; am) C. Quinet, A. Ates, I. E. Markó, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5032-5035; an) S. Seo, X. Yu, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 263-276; ao) Q. Wang, L. Xiang, H. Song, G. Zi, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4319-4328; ap) G. Zi, L. Xiang, H. Song, *Organometallics* **2008**, *27*, 1242-1246; aq) E. Lu, W. Gan, Y. Chen, *Organometallics* **2009**, *28*, 2318-2324; ar) P. Yin, T.-P. Loh, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3791-3793; as) H. F. Yuen, T. J. Marks, *Organometallics* **2009**, *28*, 2423-2440; at) G. Zi, *Dalton Trans.* **2009**, *38*, 9101-9109; au) A. L. Reznichenko, H. N. Nguyen, K. C. Hultsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8984-8987; av) E. L. Roux, Y. Liang, M. P. Storz, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16368-16371; aw) S. Tobisch, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 13814-13824; ax) X. Xu, Y. Chen, J. Feng, G. Zou, J. Sun, *Organometallics* **2010**, *29*, 549-553; ay) P. Benndorf, J. Jenter, L. Zielke, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2574-2576; az) S. Tobisch, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 249-261; ba) D. V. Vitanova, F. Hampel, K. C. Hultsch, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 321-330; bb) A. Otero, A. Lara-Sánchez, C. Nájera, J. Fernández-Baeza, I. Márquez-Segovia, J. A. Castro-Osma, J. Martínez, L. F. Sánchez-Barba, A. M. Rodríguez, *Organometallics* **2012**, *31*, 2244-2255.
- [44] a) L. Wu, M. Shi, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 13160-13165; b) G. Broggini, E. Borsini, A. Fasana, G. Poli, F. Liron, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 3617-3624; c) K. C. Hultsch, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 367-391; d) M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2001**, *20*, 1960-1964; e) K. Marcseková, C. Loos, F. Rominger, S. Doye, *Synlett* **2007**, *2007*, 2564-2568; f) G. Zi, X. Liu, L.

Xiang, H. Song, *Organometallics* **2009**, *28*, 1127-1137; g) K. Ogata, T. Nagaya, S.-i. Fukuzawa, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1675-1681; h) H. M. Lovick, D. K. An, T. S. Livinghouse, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7697-7700; i) J. A. Bexrud, P. Eisenberger, D. C. Leitch, P. R. Payne, L. L. Schafer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2116-2118; j) L. D. Field, B. A. Messerle, K. Q. Vuong, P. Turner, T. Failes, *Organometallics* **2007**, *26*, 2058-2069; k) K. D. Hesp, M. Stradiotto, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1192-1207; l) S. L. Dabb, B. A. Messerle, *Dalton Trans.* **2008**, *37*, 6368-6371; m) D.-M. Cui, J.-Z. Zheng, L.-Y. Yang, C. Zhang, *Synlett* **2010**, *2010*, 809-811; n) D. A. Krogstad, J. Cho, A. J. DeBoer, J. A. Klitzke, W. R. Sanow, H. A. Williams, J. A. Halfen, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 136-148; o) C. Metallinos, J. Zaifman, L. Van Belle, L. Dodge, M. Pilkington, *Organometallics* **2009**, *28*, 4534-4543; p) C. Hua, K. Q. Vuong, M. Bhadbhade, B. A. Messerle, *Organometallics* **2012**, *31*, 1790-1800; q) S. Burling, L. D. Field, B. A. Messerle, S. L. Rumble, *Organometallics* **2007**, *26*, 4335-4343; r) K. C. Majumdar, N. De, B. Roy, *Synthesis* **2010**, *2010*, 4207-4212; s) L. D. Field, B. A. Messerle, K. Q. Vuong, P. Turner, *Organometallics* **2005**, *24*, 4241-4250; t) T. O. Nguyen, B. Y.-W. Man, R. Hodgson, B. A. Messerle, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 741-746; u) T. E. Muller, A.-K. Pleier, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 583-588; v) S. Burling, L. D. Field, B. A. Messerle, P. Turner, *Organometallics* **2004**, *23*, 1714-1721; w) H. Kaneko, H. Tsurugi, T. K. Panda, K. Mashima, *Organometallics* **2010**, *29*, 3463-3466; x) R. O. Ayinla, L. L. Schafer, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7769-7776; y) S. R. Beeren, S. L. Dabb, G. Edwards, M. K. Smith, A. C. Willis, B. A. Messerle, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1200-1208; z) K. C. Hultsch, D. V. Gribkov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6581-6581; aa) C. Lorber, R. Choukroun, L. Vendier, *Organometallics* **2004**, *23*, 1845-1850; ab) D. Ebrahimi, D. F. Kennedy, B. A. Messerle, D. B. Hibbert, *Analyst* **2008**, *133*, 817-822; ac) F. Zhou, M. Lin, L. Li, X. Zhang, Z. Chen, Y. Li, Y. Zhao, J. Wu, G. Qian, B. Hu, W. Li, *Organometallics* **2011**, *30*, 1283-1286; ad) A. L. Reznichenko, T. J. Emge, S. Audörsch, E. G. Klauber, K. C. Hultsch, B. Schmidt, *Organometallics* **2011**, *30*, 921-924; ae) A. S. Demir, M. Emrullahoglu, K. Buran, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8032-8034; af) N. T. Patil, R. D. Kavthe, V. S. Raut, V. S. Shinde, B. Sridhar, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1277-1280; ag) T. E. Müller, M. Grosche, E. Herdtweck, A.-K. Pleier, E. Walter, Y.-K. Yan, *Organometallics* **1999**, *19*, 170-183; ah) R. Q. Su, T. E. Müller, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 6027-6033; ai) T. Shimada, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6646-6647; aj) A. M. Prior, R. S. Robinson,

- Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 411-414; ak) C. Li, R. K. Thomson, B. Gillon, B. O. Patrick, L. L. Schafer, *Chem. Commun.* **2003**, 2462-2463; al) I. Aillaud, C. Olier, Y. Chapurina, J. Collin, E. Schulz, R. g. Guillot, J. r. m. Hannedouche, A. Trifonov, *Organometallics* **2011**, *30*, 3378-3385.
- [45] a) D. V. Gribkov, K. C. Hultsch, F. Hampel, *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9*, 4796-4810; b) T. K. Panda, C. G. Hrib, P. G. Jones, J. Jenter, P. W. Roesky, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 4270-4279; c) K. C. Hultsch, D. V. Gribkov, F. Hampel, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4441-4452; d) S. Ge, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2008**, *27*, 5339-5346; e) J. Hannedouche, J. Collin, A. Trifonov, E. Schulz, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 255-262; f) N. K. Hangaly, A. R. Petrov, K. A. Rufanov, K. Harms, M. Elfferding, J. r. Sundermeyer, *Organometallics* **2011**, *30*, 4544-4554; g) I. Aillaud, D. Lyubov, J. Collin, R. g. Guillot, J. r. m. Hannedouche, E. Schulz, A. Trifonov, *Organometallics* **2008**, *27*, 5929-5936; h) A. G. Trambitas, D. Melcher, L. Hartenstein, P. W. Roesky, C. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6753-6761.
- [46] a) B. Kosog, C. E. Kefalidis, F. W. Heinemann, L. Maron, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12792-12797; b) B. D. Stubbert, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2003**, *22*, 4836-4838; c) A. Haskel, T. Straub, M. S. Eisen, *Organometallics* **1996**, *15*, 3773-3775; d) J. Wang, A. K. Dash, M. Kapon, J.-C. Berthet, M. Ephritikhine, M. S. Eisen, *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8*, 5384-5396; e) T. Straub, A. Haskel, T. G. Neyroud, M. Kapon, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *Organometallics* **2001**, *20*, 5017-5035; f) E. M. Broderick, N. P. Gutzwiller, P. L. Diaconescu, *Organometallics* **2010**, *29*, 3242-3251; g) C. E. Hayes, R. H. Platel, L. L. Schafer, D. B. Leznoff, *Organometallics* **2012**, *31*, 6732-6740.
- [47] a) S. V. Pronin, M. G. Tabor, D. J. Jansen, R. A. Shenvi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2012-2015; b) F. Ding, R. William, S. Wang, B. K. Gorityala, X.-W. Liu, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3929-3939; c) F. Ding, R. William, S. Cai, J. Ma, X.-W. Liu, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5245-5254; d) M. Khandelwal, R. J. Wehmschulte, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *696*, 4179-4183; e) L. Li, G. Huang, Z. Chen, W. Liu, X. Wang, Y. Chen, L. Yang, W. Li, Y. Li, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 5564-5572; f) F. Hild, S. Dagorne, *Organometallics* **2012**, *31*, 1189-1194; g) R. Sarma, D. Prajapati, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9525-9527; h) J.-M. Huang, C.-M. Wong, F.-X. Xu, T.-P. Loh, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3375-3377.

- [48] a) J. Koller, R. G. Bergman, *Organometallics* **2010**, *29*, 3350-3356; b) J. Koller, R. G. Bergman, *Organometallics* **2010**, *29*, 5946-5952; c) J. Koller, R. G. Bergman, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4577-4579.
- [49] a) K. Komeyama, Y. Kouya, Y. Ohama, K. Takaki, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5031-5033; b) H. Qin, N. Yamagiwa, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4162-4162; c) H. Qin, N. Yamagiwa, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1611-1614; d) F. Mathia, P. Szolcsanyi, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 2830-2839; e) H. Wei, G. Qian, Y. Xia, K. Li, Y. Li, W. Li, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 4471-4474.
- [50] M. J. MacDonald, D. J. Schipper, P. J. Ng, J. Moran, A. M. Beauchemin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20100-20103.
- [51] a) P. N. Liu, F. Xia, Z. L. Zhao, Q. W. Wang, Y. J. Ren, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6113-6117; b) I. Dion, A. M. Beauchemin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8233-8235; c) L. Ackermann, S. I. Kozhushkov, D. S. Yufit, I. Marek, *Synlett* **2011**, *2011*, 1515-1518; d) H. Cao, H.-F. Jiang, C.-R. Qi, W.-J. Yao, H.-J. Chen, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1209-1214; e) Y.-L. Zhao, D.-Z. Li, X.-D. Han, L. Chen, Q. Liu, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1537-1543; f) L. Yang, L.-W. Xu, C.-G. Xia, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2882-2885; g) K. Marcšeková, S. Doye, *Synthesis* **2007**, *2007*, 145-154; h) D. C. Rosenfeld, S. Shekhar, A. Takemiya, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4179-4182; i) B. Schlummer, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1471-1474.
- [52] a) J. Guin, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, A. Studer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4498-4503; b) J. Kemper, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4914-4917.
- [53] a) J. A. Seijas, M. P. Vázquez-Tato, M. M. Martínez, *Synlett* **2001**, *2001*, 875-877; b) I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 4411-4418.
- [54] a) L. Yang, L.-W. Xu, C.-G. Xia, *Synthesis* **2009**, *2009*, 1969-1974; b) L. Fadini, A. Togni, *Helv. Chim. Acta* **2007**, *90*, 411-424; c) A. A. M. Lapis, B. A. DaSilveira Neto, J. D. Scholten, F. M. Nachtigall, M. N. Eberlin, J. Dupont, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6775-6779; d) J. Bodis, T. E. Muller, J. A. Lercher, *Green Chem.* **2003**, *5*, 227-231.
- [55] D. Chandra Mohan, S. Nageswara Rao, S. Adimurthy, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1266-1272.
- [56] a) C. Wang, J. Sperry, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 4563-4577; b) Q.-W. Zhang, K. Xiang, Y.-Q. Tu, S.-Y. Zhang, X.-M. Zhang, Y.-M. Zhao, T.-C. Zhang, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 894-898; c) H. Chiba, Y. Sakai, S. Oishi, N. Fujii, H. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6273-6276; d) H. Chiba, S. Oishi, N. Fujii, H. Ohno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**,

- 51, 9169-9172; e) C. Wang, J. Sperry, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6444-6447; f) M. Royzen, M. T. Taylor, A. DeAngelis, J. M. Fox, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2162-2165; g) N. T. Patil, V. Singh, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 419-432; h) F. Ding, R. William, F. Wang, J. Ma, L. Ji, X.-W. Liu, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 652-655; i) V. R. Bhonde, R. E. Looper, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20172-20174; j) V. B. Reddy Iska, V. Verdolino, O. Wiest, P. Helquist, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1325-1328; k) N. R. Perl, N. D. Ide, S. Prajapati, H. H. Perfect, S. G. Durón, D. Y. Gin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1802-1803; l) T. Jiang, T. Livinghouse, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4271-4273; m) H. Leisch, A. T. Omori, K. J. Finn, J. Gilmet, T. Bissett, D. Ilceski, T. Hudlický, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9862-9875; n) B. M. Trost, W. Tang, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14785-14803; o) B. M. Trost, D. R. Fandrick, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 823-826; p) N. T. Patil, N. K. Pahadi, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2101-2103; q) K. A. Parker, D. Fokas, *J. Org. Chem.* **2005**, *71*, 449-455; r) D. Mujahidin, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 2689-2693; s) B. M. Trost, W. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14542-14543; t) G. A. Molander, E. D. Dowdy, S. K. Pack, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4344-4347.
- [57] a) A. W. Kahsai, S. Zhu, D. J. Wardrop, W. S. Lane, G. Fenteany, *Chem. Biol.* **2006**, *13*, 973-983; b) J. D. Scott, R. M. Williams, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1669-1730; c) H. Saito, T. Hirata, M. Kasai, K. Fujimoto, T. Ashizawa, M. Morimoto, A. Sato, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 1959-1966.
- [58] D. L. Taylor, R. Nash, L. E. Fellows, M. S. Kang, A. S. Tyms, *Antiviral Chem. Chemother.* **1992**, *3*, 273-277.
- [59] N. Asano, R. J. Nash, R. J. Molyneux, G. W. J. Fleet, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 1645-1680.
- [60] a) L. Heys, C. G. Moore, P. J. Murphy, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 57-67; b) I. Ohtani, T. Kusumi, H. Kakisawa, Y. Kashman, S. Hirsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8472-8479; c) E. A. Jares-Erijman, R. Sakai, K. L. Rinehart, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5712-5715.
- [61] a) F. S. Sariaslani, J. P. N. Rosazza, *Enzyme Microb. Technol.* **1984**, *6*, 242-253; b) J. Gal, *Chirality* **2012**, *24*, 959-976; c) C. Wandrey, A. Liese, D. Kihumbu, *Org. Process Res. Dev.* **2000**, *4*, 286-290.
- [62] E. J. Ariëns, *Eur. J. Clin. Pharmacol.* **1984**, *26*, 663-668.
- [63] a) L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 942-942; b) L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1034-1035; c) T. Ikariya, Y.

- Ishii, H. Kawano, T. Arai, M. Saburi, S. Yoshikawa, S. Akutagawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 922-924; d) M. Kitamura, T. Ohkuma, S. Inoue, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 629-631; e) W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106-112; f) W. S. Knowles, R. Noyori, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1238-1239; g) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 1445-1446; h) Y. Li, Y. Zhou, Q. Shi, K. Ding, R. Noyori, C. A. Sandoval, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 495-500; i) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932-7934; j) R. Noyori, *Science* **1990**, *248*, 1194-1199; k) R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5856-5858; l) R. Noyori, M. Ohta, Y. Hsiao, M. Kitamura, T. Ohta, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7117-7119; m) T. Ohkuma, T. Hattori, H. Ooka, T. Inoue, R. Noyori, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2681-2683; n) T. Ohkuma, J. Li, R. Noyori, *Synlett* **2004**, *2004*, 1383-1386; o) T. Ohkuma, C. A. Sandoval, R. Srinivasan, Q. Lin, Y. Wei, K. Muñiz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8288-8289; p) T. Ohkuma, K. Tsutsumi, N. Utsumi, N. Arai, R. Noyori, K. Murata, *Org. Lett.* **2006**, *9*, 255-257; q) C. A. Sandoval, F. Bie, A. Matsuoka, Y. Yamaguchi, H. Naka, Y. Li, K. Kato, N. Utsumi, K. Tsutsumi, T. Ohkuma, K. Murata, R. Noyori, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 806-816; r) K. Tani, T. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5208-5217; s) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946-5952.
- [64] a) D. A. Evans, J. Bartroli, T. L. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2127-2129; b) D. A. Evans, M. D. Ennis, T. Le, N. Mandel, G. Mandel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1154-1156; c) D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737-1739; d) D. A. Evans, J. M. Takacs, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4233-4236; e) D. A. Evans, F. Urpi, T. C. Somers, J. S. Clark, M. T. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8215-8216; f) A. I. Meyers, G. Knaus, K. Kamata, M. E. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 567-576; g) A. G. Myers, B. H. Yang, H. Chen, L. McKinstry, D. J. Kopecky, J. L. Gleason, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6496-6511; h) P. E. Sonnet, R. R. Heath, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3137-3139.
- [65] a) W. Adam, C. R. Saha-Möller, P. A. Ganeshpure, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3499-3548; b) I. W. C. E. Arends, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6250-6252; c) I. W. C. E. Arends, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6398-6400; d) A. Berkessel, M. Frauenkron, T.

- Schwenkreis, A. Steinmetz, G. Baum, D. Fenske, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *113*, 321-342; e) M. Costas, A. K. Tipton, K. Chen, D.-H. Jo, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6722-6723; f) M.-A. Garcia, A. Méou, P. Brun, *Synlett* **1996**, *1996*, 1049-1050; g) R. Irie, N. Hosoya, T. Katsuki, *Synlett* **1994**, *1994*, 255-256; h) R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7345-7348; i) T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 189-214; j) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974-5976; k) C. Marchi-Delapierre, A. Jorge-Robin, A. Thibon, S. Menage, *Chem. Commun.* **2007**, 1166-1168; l) T. Schwenkreis, A. Berkessel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4785-4788; m) K. B. Sharpless, S. S. Woodard, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1823-1836; n) Y. Shi, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 488-496; o) M. Shibasaki, M. Kanai, S. Matsunaga, N. Kumagai, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1117-1127; p) K. F. Sibbons, K. Shastri, M. Watkinson, *Dalton Trans.* **2006**, *35*, 645-661; q) S.-y. Tosaki, T. Nemoto, T. Ohshima, M. Shibasaki, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 495-498; r) S. Vilain-Deshayes, A. Robert, P. Maillard, B. Meunier, M. Momenteau, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *113*, 23-34; s) M. Wu, B. Wang, S. Wang, C. Xia, W. Sun, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3622-3625; t) W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801-2803; u) E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063-7064.
- [66] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe, T. Tsumaki, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1933**, *503*, 84-130.
- [67] H. Diehl, C. C. Hach, J. C. Bailar, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, pp. 196-201.
- [68] C. Baleizão, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3987-4043.
- [69] Z. Li, K. R. Conser, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5326-5327.
- [70] L. E. Martinez, J. L. Leighton, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5897-5898.
- [71] S. E. Schaus, J. Brånalt, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 403-405.
- [72] M. Tokunaga, J. F. Larrow, F. Kakiuchi, E. N. Jacobsen, *Science* **1997**, *277*, 936-938.
- [73] G. M. Sammis, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4442-4443.
- [74] M. S. Sigman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5315-5316.
- [75] Y. Tamura, T. Uchida, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3301-3303.
- [76] a) J. A. Miller, W. Jin, S. T. Nguyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2953-2956; b) J. A. Miller, W. Jin, S. T. Nguyen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3077-3080.
- [77] B. Saito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3873-3876.

- [78] E. F. DiMauro, M. C. Kozlowski, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3053-3056.
- [79] P. G. Cozzi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2895-2898.
- [80] Y. N. Belokon, M. North, T. Parsons, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1617-1619.
- [81] A. Watanabe, T. Uchida, K. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4481-4485.
- [82] Y. Zhang, W. Yao, H. Li, Y. Mu, *Organometallics* **2012**, *31*, 4670-4679.
- [83] M. Biyikal, *Entwicklung neuer Zinkkatalysatoren für die homogene Hydroaminierung von Olefinen und Alkinen (Doktorarbeit)*, Technische Universität Berlin, Berlin, **2009**.
- [84] M. Dochnahl, *Zinkkatalysierte Hydroaminierung von Olefinen und Alkinen und Totalsynthese von (-)-trans-Dendrochrysin mittels Ringumlagerungsmetathese*, Technische Universität Berlin, Berlin, **2007**.
- [85] M. Baya, P. Soulounganga, E. Gelhaye, P. Gérardin, *Pest Manage. Sci.* **2001**, *57*, 833-838.
- [86] a) R. B. Moffett, *Org. Synth.* **1963**, *Coll. Vol. 4*, 238-241; b) R. B. Moffett, *Org. Synth.* **1952**, *32*, 41-44.
- [87] R. Crous, M. Datt, D. Foster, L. Bennie, C. Steenkamp, J. Huyser, L. Kirsten, G. Steyl, A. Roodt, *Dalton Trans.* **2005**, *34*, 1108-1116.
- [88] H. Black, *Aldrichimica Acta* **1983**, *16*, 3-10.
- [89] a) O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, *1981*, 1-28; b) M. Wada, O. Mitsunobu, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 1279-1282.
- [90] T. Tsunoda, Y. Yamamiya, S. Itô, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1639-1642.
- [91] T. Tsunoda, J. Otsuka, Y. Yamamiya, S. Itô, *Chem. Lett.* **1994**, 539.
- [92] T. Nozoe, H. Okai, H. Wakabayashi, S. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2307.
- [93] a) A. L. Reznichenko, K. C. Hultsch, *Organometallics* **2013**, *32*, 1394-1408; b) X. Zhang, T. J. Emge, K. C. Hultsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 394-398; c) C. Queffelec, F. Boeda, A. Pouilhès, A. Meddour, C. Kouklovsky, J. Hannedouche, J. Collin, E. Schulz, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 122-126; d) K. Manna, M. L. Kruse, A. D. Sadow, *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 1637-1642; e) D. C. Leitch, R. H. Platel, L. L. Schafer, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15453-15463; f) R. O. Ayinla, T. Gibson, L. L. Schafer, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 50-60; g) I. Aillaud, J. Collin, C. Duhayon, R. Guillot, D. Lyubov, E. Schulz, A. Trifonov, *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 2189-2200.
- [94] E. B. Bauer, G. T. S. Andavan, T. K. Hollis, R. J. Rubio, J. Cho, G. R. Kuchenbeiser, T. R. Helgert, C. S. Letko, F. S. Tham, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1175-1178.

- [95] G.-Q. Liu, W. Li, Y.-M. Wang, Z.-Y. Ding, Y.-M. Li, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4393-4396.
- [96] a) M. Caprasso, L. Angenot, D. Tavernier, M. J. O. Anteunis, *Planta Med.* **1984**, *50*, 131-133; b) A. W. Grubbs, G. D. Artman, S. Tsukamoto, R. M. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2257-2261; c) D. M. Harrison, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2501-2504; d) H. Kato, T. Yoshida, T. Tokue, Y. Nojiri, H. Hirota, T. Ohta, R. M. Williams, S. Tsukamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2254-2256; e) N. Kogure, N. Ishii, M. Kitajima, S. Wongseripipatana, H. Takayama, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3085-3088; f) T. O. Larsen, B. O. Petersen, J. Ø. Duus, *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 5081-5084; g) A. T. McPhail, E. W. Hagaman, N. Kunesch, E. Wenkert, J. Poisson, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3629-3637; h) A.-M. Morfaux, P. Mouton, G. Massiot, L. Le Men-Olivier, *Phytochemistry* **1992**, *31*, 1079-1082; i) E. M. Stocking, R. M. Williams, J. F. Sanz-Cervera, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9089-9098.
- [97] a) K. H. Kim, H. J. Noh, S. U. Choi, K. R. Lee, *J. Antibiot.* **2012**, *65*, 575-577; b) A. Padwa, L. S. Beall, C. K. Eidell, K. J. Worsencroft, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2414-2421; c) C. Sanchez-Martinez, C. Shih, M. M. Faul, G. Zhu, M. Paal, C. Somoza, T. Li, C. A. Kumrich, L. L. Winneroski, Z. Xun, H. B. Brooks, B. K. R. Patel, R. M. Schultz, T. B. DeHahn, C. D. Spencer, S. A. Watkins, E. Considine, J. A. Dempsey, C. A. Ogg, R. M. Campbell, B. A. Anderson, J. Wagner, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 3835-3839; d) B. Şener, B. Gözler, R. D. Minard, M. Shamma, *Phytochemistry* **1983**, *22*, 2073-2075; e) E. Valencia, I. Weiss, S. Firdous, A. J. Freyer, M. Shamma, A. Urzús, V. Fajardo, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3957-3962; f) X.-N. Wang, R.-X. Tan, J.-K. Liu, *J. Antibiot.* **2005**, *58*, 268-270; g) L. J. Wilson, R. Malaviya, C. Yang, R. Argentieri, B. Wang, X. Chen, W. V. Murray, D. Cavender, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 3333-3338; h) G.-L. Zhang, G. Rücker, E. Breitmaier, M. Nieger, R. Mayer, C. Steinbeck, *Phytochemistry* **1995**, *40*, 299-305; i) H.-J. Zhang, P. A. Tamez, Z. Aydogmus, G. T. Tan, Y. Saikawa, K. Hashimoto, M. Nakata, N. V. Hung, L. T. Xuan, N. M. Cuong, D. D. Soejarto, J. M. Pezzuto, H. H. S. Fong, *Planta Med.* **2002**, *68*, 1088-1091.
- [98] K. Shinya, K. Furihata, Y. Teshima, Y. Hayakawa, H. Seto, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4170-4172.
- [99] a) H. C. Brastianos, C. M. Sturgeon, M. Roberge, R. J. Andersen, *J. Nat. Prod.* **2007**, *70*, 287-288; b) A. S. Chawla, A. Sood, M. Kumar, A. H. Jackson, *Phytochemistry* **1992**, *31*, 372-374; c) S. Fazal Hussain, L. Khan, H. Guinaudeau, J. E. Leet, A. J.

- Freyer, M. Shamma, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2513-2517; d) V. S. Georgiev, N. M. Mollov, *Phytochemistry* **1971**, *10*, 2161-2166; e) B. Gözler, T. Gözler, M. Shamma, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 577-580; f) A. F. Halim, O. M. Salama, M. M. A. Amer, *Planta Med.* **1986**, *52*, 414-414; g) B. F. Juma, R. R. T. Majinda, *Phytochemistry* **2004**, *65*, 1397-1404; h) L. Kaysser, X. Tang, E. Wemakor, K. Sedding, S. Hennig, S. Siebenberg, B. Gust, *ChemBioChem* **2011**, *12*, 477-487; i) M. Lavault, H. Guinaudeau, J. Bruneton, T. Sevenet, H. A. Hadi, *Phytochemistry* **1990**, *29*, 3845-3847; j) V. Mahiou, F. Roblot, A. Fournet, R. Hocquemiller, *Phytochemistry* **2000**, *54*, 709-716; k) R. W. Olsen, M. Ban, T. Miller, *Brain Res.* **1976**, *102*, 283-299; l) M. Soto-Hernandez, A. H. Jackson, *Planta Med.* **1994**, *60*, 175-177; m) H. Tanaka, H. Hattori, T. Tanaka, E. Sakai, N. Tanaka, A. Kulkarni, H. Etoh, *J. Nat. Med.* **2008**, *62*, 228-231.
- [100] a) J. P. Brennan, J. E. Saxton, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1769-1772; b) J. P. Brennan, J. E. Saxton, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 191-205; c) N. Hosokawa, H. Naganawa, M. Hamada, H. Iinuma, T. Takeuchi, K. S. Tsuchiya, M. Hori, *J. Antibiot.* **2000**, *53*, 886-894; d) J. Nachtigall, K. Schneider, C. Bruntner, A. T. Bull, M. Goodfellow, H. Zinecker, J. F. Imhoff, G. Nicholson, E. Irran, R. D. Sussmuth, H.-P. Fiedler, *J. Antibiot.* **2011**, *64*, 453-457; e) A. J. Yang, W.-W. Shi, Y. Li, Z. Wang, R.-G. Shao, D.-D. Li, Q.-Y. He, *Biomed. Environ. Sci.* **2009**, *22*, 244-252; f) H.-Y. Zhen, Q.-H. He, Y. Li, J. Zhou, C. Yao, Y.-N. Liu, L.-J. Ma, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2012**, *421*, 44-50.
- [101] D. B. Ramachary, V. V. Narayana, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 3514-3522.
- [102] G. Lai, W. K. Anderson, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6849-6852.
- [103] J.-J. Dai, C. Fang, B. Xiao, J. Yi, J. Xu, Z.-J. Liu, X. Lu, L. Liu, Y. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8436-8439.
- [104] M. L. Bennasar, T. Roca, M. Monerris, D. García-Díaz, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7028-7034.
- [105] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, X. Huang, K. B. Simonsen, A. E. Koumbis, A. Bigot, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10162-10173.
- [106] Y.-S. Hon, C.-F. Lee, R.-J. Chen, P.-H. Szu, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5991-6001.
- [107] C. Müller, L. J. Ackerman, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14960-14963.
- [108] M. Renz, K. Theilacker, C. Lambert, M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16292-16302.

- [109] M. Kaupp, M. Renz, M. Parthey, M. Stolte, F. Wurthner, C. Lambert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 16973-16986.
- [110] M. Parthey, J. B. G. Gluyas, P. A. Schauer, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, M. Kaupp, P. J. Low, *Chemistry – A European Journal* **2013**, 9780-9784.
- [111] A. Klamt, G. Schuurmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799-805.
- [112] A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [113] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [114] a) L. Ackermann, R. G. Bergman, R. N. Loy, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11956-11963; b) L. Ackermann, L. T. Kaspar, A. Althammer, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1975-1978; c) J. A. Bexrud, L. L. Schafer, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 361-363; d) A. Heutling, F. Pohlki, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3011-3013; e) H. Kim, P. H. Lee, T. Livinghouse, *Chem. Commun.* **2005**, 5205-5207; f) D. C. Leitch, P. R. Payne, C. R. Dunbar, L. L. Schafer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18246-18247; g) S. Majumder, A. L. Odom, *Organometallics* **2008**, *27*, 1174-1177; h) A. L. Reznichenko, K. C. Hultsch, *Organometallics* **2009**, *29*, 24-27; i) D. A. Watson, M. Chiu, R. G. Bergman, *Organometallics* **2006**, *25*, 4731-4733; j) M. C. Wood, D. C. Leitch, C. S. Yeung, J. A. Kozak, L. L. Schafer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 358-362; k) L. E. N. Allan, G. J. Clarkson, D. J. Fox, A. L. Gott, P. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15308-15320; l) A. L. Gott, A. J. Clarke, G. J. Clarkson, P. Scott, *Chem. Commun.* **2008**, 1422-1424; m) R. K. Thomson, J. A. Bexrud, L. L. Schafer, *Organometallics* **2006**, *25*, 4069-4071.
- [115] a) S. Tobisch, *Dalton Trans.* **2006**, *35*, 4277-4285; b) S. Tobisch, *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 4884-4894; c) S. Tobisch, *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 8590-8602.
- [116] a) D. V. Gribkov, K. C. Hultsch, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5659-5663; b) D. V. Gribkov, K. C. Hultsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5542-5546; c) P. D. Knight, I. Munslow, P. N. O'Shaughnessy, P. Scott, *Chem. Commun.* **2004**, 894-895.
- [117] B. D. Stubbert, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6149-6167.
- [118] N. Purkait, *Heterobimetallic and Monometallic Catalysts for Asymmetric Hydroamination and Tandem Reaction (Doktorarbeit)*, Technische Universität Berlin, Berlin, **2012**.
- [119] a) F. A. A. Behery, Z. E. M. Naeem, G. T. Maatooq, M. M. A. Amer, Z.-H. Wen, J.-H. Sheu, A. F. Ahmed, *Chem. Pharm. Bull.* **2007**, *55*, 1264-1266; b) R. L. Edwards, H. J. Lockett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 2149-2155; c) S. J. Gould, C. R.

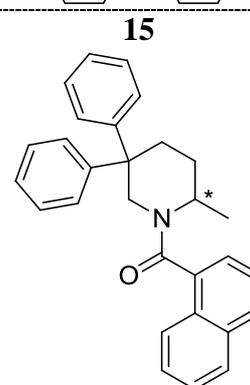
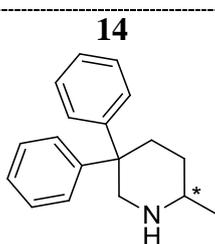
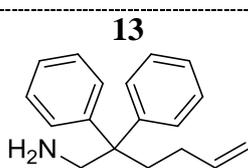
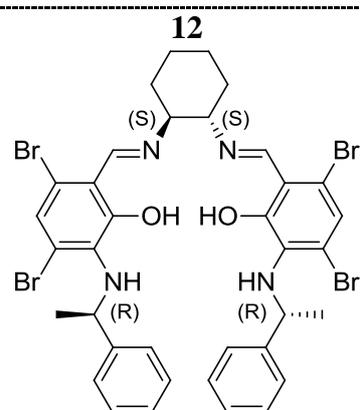
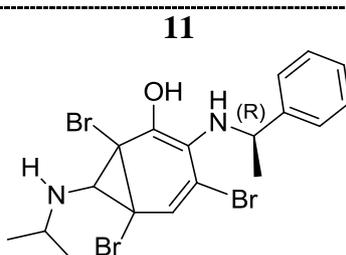
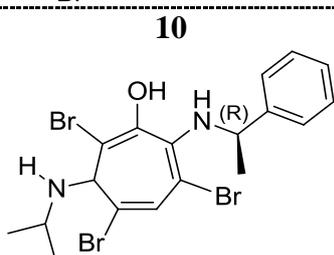
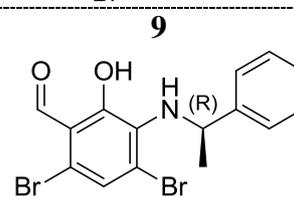
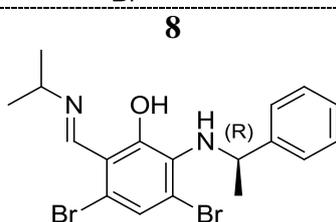
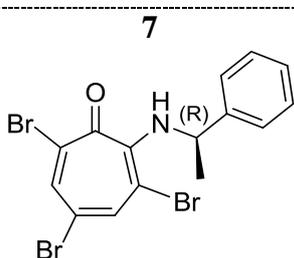
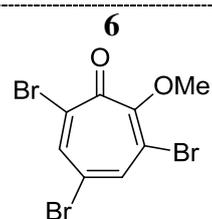
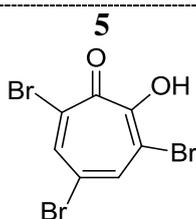
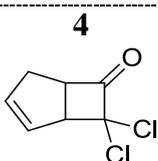
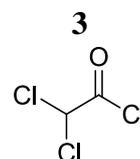
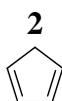
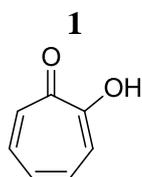
- Melville, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1995**, *5*, 51-54; d) K. Kawazoe, A. Yutani, Y. Takaishi, *Phytochemistry* **1999**, *52*, 1657-1659; e) K. Kawazoe, A. Yutani, K. Tamemoto, S. Yuasa, H. Shibata, T. Higuti, Y. Takaishi, *J. Nat. Prod.* **2001**, *64*, 588-591; f) R. S. Laufer, G. I. Dmitrienko, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1854-1855; g) S.-i. Mohri, M. Stefinovic, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7072-7073; h) G. Qabaja, G. B. Jones, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7187-7194; i) G. Qabaja, G. B. Jones, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5317-5320; j) K.-W. Si, J.-T. Liu, L.-C. He, X.-K. Li, W. Gou, C.-H. Liu, X.-Q. Li, *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.* **2010**, *107*, 976-981.
- [120] S. Iida, H. Togo, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 8274-8281.
- [121] a) N. Abe, T. Ito, K. Ohguchi, M. Nasu, Y. Masuda, M. Oyama, Y. Nozawa, M. Ito, M. Iinuma, *J. Nat. Prod.* **2010**, *73*, 1499-1506; b) L. Bai, N. Masukawa, M. Yamaki, S. Takagi, *Phytochemistry* **1998**, *47*, 1637-1640; c) S. F. Dyke, A. C. Ellis, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 3999-4001; d) Q. Gao, S.-H. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3425-3428; e) S. He, L. Jiang, B. Wu, C. Li, Y. Pan, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7966-7969; f) T. T. Hien, W. K. Oh, B. T. Quyen, T. T. Dao, J.-H. Yoon, S. Y. Yun, K. W. Kang, *Biochem. Pharmacol.* **2012**, *84*, 1437-1450; g) T. Morikawa, S. Chaipech, H. Matsuda, M. Hamao, Y. Umeda, H. Sato, H. Tamura, H. Kon'i, K. Ninomiya, M. Yoshikawa, Y. Pongpiriyadacha, T. Hayakawa, O. Muraoka, *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, *20*, 832-840; h) A. K. Sidjimov, J. N. Tawara, F. R. Stermitz, C. D. Rithner, *Phytochemistry* **1998**, *48*, 403-405; i) T. Tanaka, T. Ito, K. Nakaya, M. Iinuma, S. Riswan, *Phytochemistry* **2000**, *54*, 63-69; j) J. R. Zgoda-Pols, A. J. Freyer, L. B. Killmer, J. R. Porter, *J. Nat. Prod.* **2002**, *65*, 1554-1559.
- [122] Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 68-89.
- [123] E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 486-509.
- [124] L. Pauling, J. H. Sturdivant, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1937**, *23*, 615-620.
- [125] C. E. Redemann, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 842-846.
- [126] a) A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, *245*, 841-842; b) M. L. Cohen, *Science* **1993**, *261*, 307-308; c) D. M. Teter, R. J. Hemley, *Science* **1996**, *271*, 53-55; d) M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 7988-7991; e) J. L. Corkill, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 17622-17624.
- [127] J. V. Liebig, *Ann. Pharm.* **1834**, *10*, 10.
- [128] a) E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A. D. Norman, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 508-512; b) J. Sehnert, K. Baerwinkel, J. Senker, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 10671-10680.

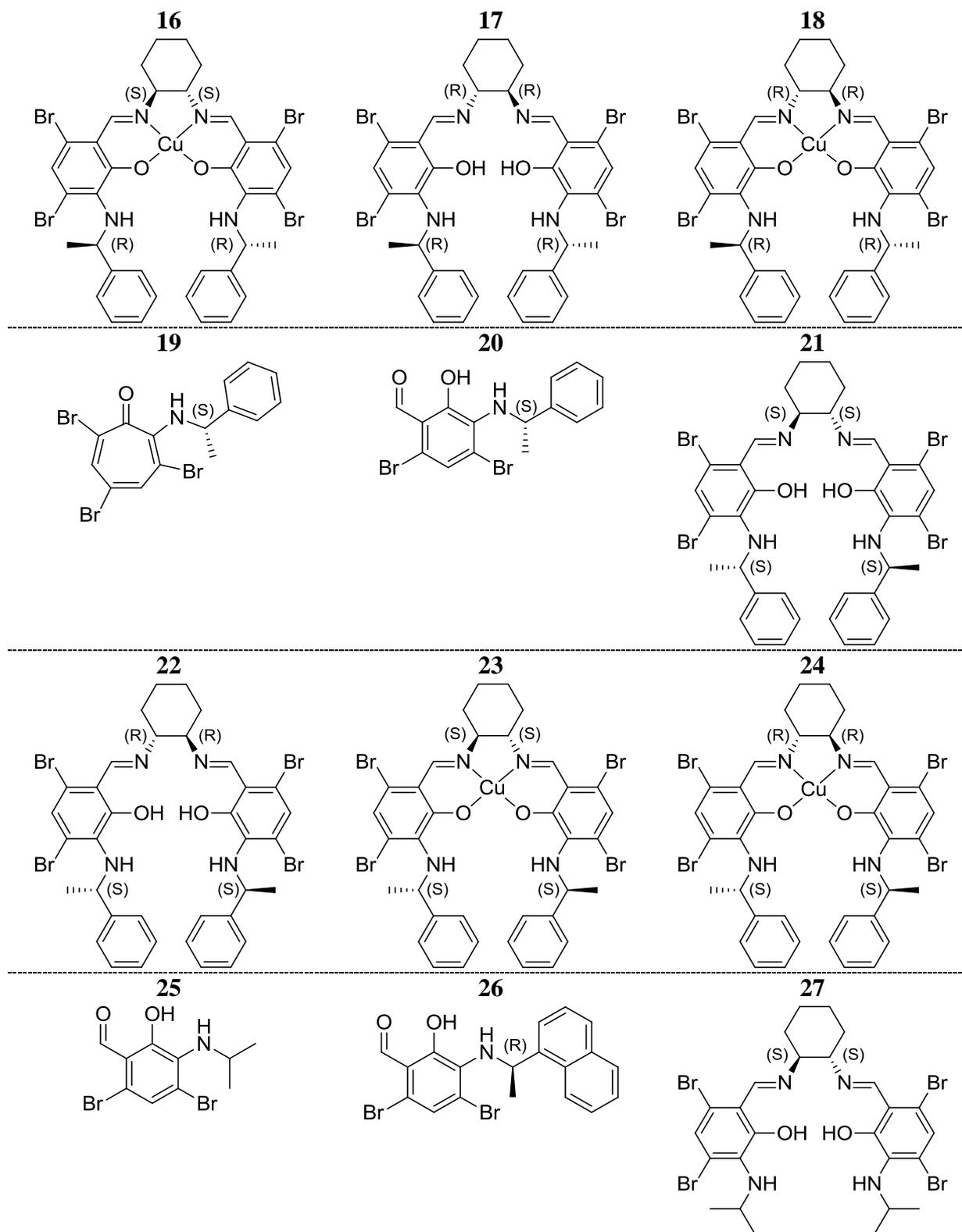
- [129] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Muller, R. Schlogl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4893-4908.
- [130] a) M. Groenewolt, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1789-1792; b) T. Komatsu, T. Nakamura, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 474-478; c) Y. Wang, Y. Di, M. Antonietti, H. Li, X. Chen, X. Wang, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5119-5121.
- [131] E. G. Gillan, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3906-3912.
- [132] Y. Zhang, A. Thomas, M. Antonietti, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 50-51.
- [133] X. Wang, K. Maeda, X. Chen, K. Takanae, K. Domen, Y. Hou, X. Fu, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1680-1681.
- [134] a) S. C. Yan, Z. S. Li, Z. G. Zou, *Langmuir* **2009**, *25*, 10397-10401; b) X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanae, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76-80.
- [135] X. Wang, S. Blechert, M. Antonietti, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 1596-1606.
- [136] a) A. Thomas, F. Goettmann, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 738-755; b) C. Liang, K. Hong, G. A. Guiochon, J. W. Mays, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5785-5789.
- [137] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4467-4471.
- [138] a) H. Kosonen, S. Valkama, A. Nykänen, M. Toivanen, G. ten Brinke, J. Ruokolainen, O. Ikkala, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 201-205; b) C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3696-3717; c) Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein, D. Zhao, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4447-4464; d) M. Antonietti, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 244-248; e) D. Chen, Z. Li, Y. Wan, X. Tu, Y. Shi, Z. Chen, W. Shen, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1511-1519.
- [139] Y. Wang, H. Li, J. Yao, X. Wang, M. Antonietti, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 446-450.
- [140] a) J. Zhang, J. Sun, K. Maeda, K. Domen, P. Liu, M. Antonietti, X. Fu, X. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 675-678; b) G. Liu, P. Niu, C. Sun, S. C. Smith, Z. Chen, G. Q. Lu, H.-M. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11642-11648.
- [141] M. Kawaguchi, K. Nozaki, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 257-264.
- [142] X. Wang, X. Chen, A. Thomas, X. Fu, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1609-1612.
- [143] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Commun.* **2006**, 4530-4532.

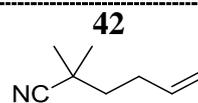
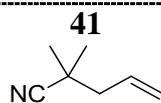
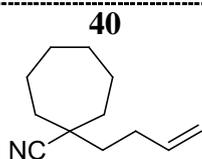
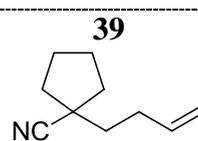
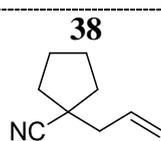
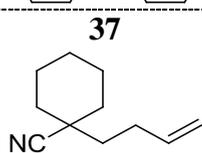
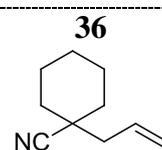
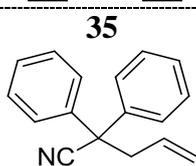
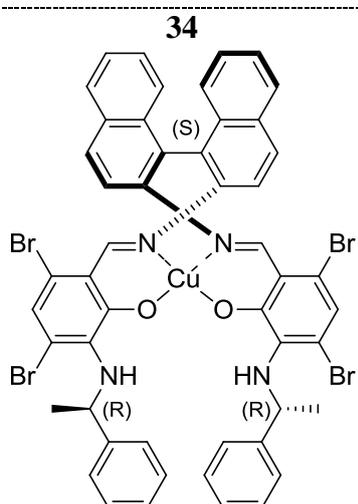
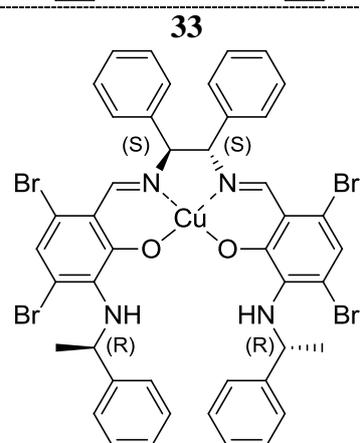
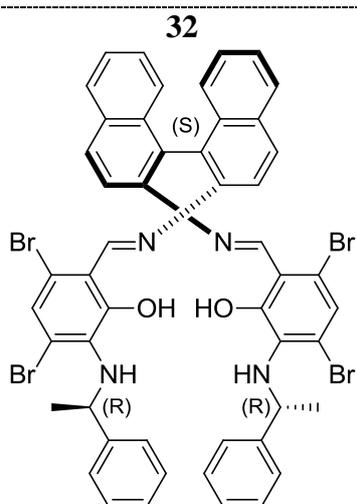
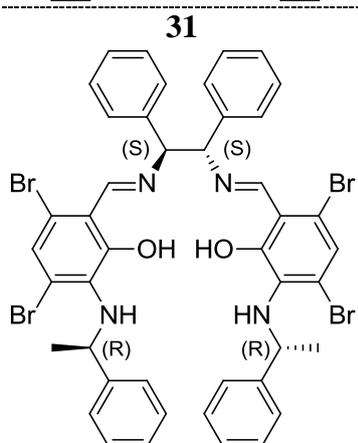
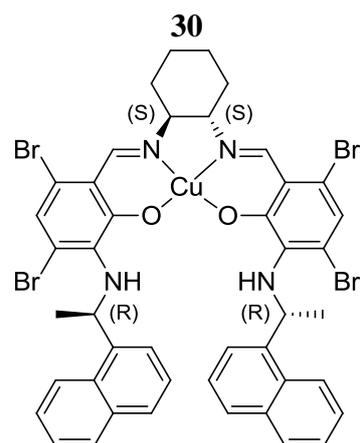
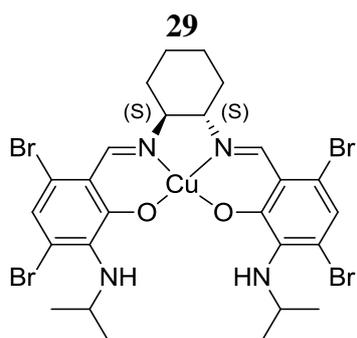
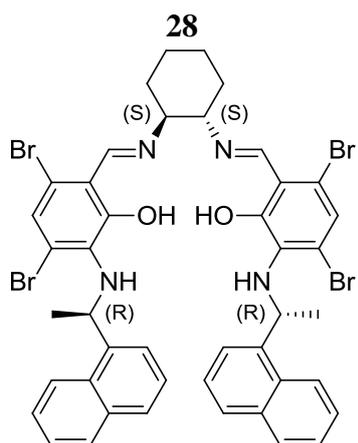
- [144] Y. Wang, J. Zhang, X. Wang, M. Antonietti, H. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3356-3359.
- [145] F. Su, S. C. Mathew, G. Lipner, X. Fu, M. Antonietti, S. Blechert, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16299-16301.
- [146] a) A. Vinu, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 816-827; b) E. Kroke, M. Schwarz, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 493-532.
- [147] a) X. D. Bai, D. Zhong, G. Y. Zhang, X. C. Ma, S. Liu, E. G. Wang, Y. Chen, D. T. Shaw, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1552-1554; b) S. J. Yang, J. H. Cho, G. H. Oh, K. S. Nahm, C. R. Park, *Carbon* **2009**, *47*, 1585-1591; c) H. Ito, T. Nozaki, A. Saikubo, N. Yamada, K. Kanda, M. Niibe, H. Saitoh, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 6575-6579.
- [148] Q. Li, J. Yang, D. Feng, Z. Wu, Q. Wu, S. Park, C.-S. Ha, D. Zhao, *Nano Res.* **2010**, *3*, 632-642.
- [149] E. Haque, J. W. Jun, S. N. Talapaneni, A. Vinu, S. H. Jung, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10801-10803.
- [150] a) Y. Zhang, M. Antonietti, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1307-1311; b) V. Di Noto, E. Negro, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7564-7574; c) Z. B. Zhou, R. Q. Cui, Q. J. Pang, G. M. Hadi, Z. M. Ding, W. Y. Li, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, *70*, 487-493.
- [151] a) S. Lee, *Sensors* **2008**, *8*, 1508-1518; b) S. Lee, J. Lee, S. Chowdhury, *Sensors* **2008**, *8*, 2662-2672.
- [152] L. Möhlmann, M. Baar, J. Rieß, M. Antonietti, X. Wang, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1909-1913.
- [153] J. Zhang, G. Zhang, X. Chen, S. Lin, L. Möhlmann, G. Dołęga, G. Lipner, M. Antonietti, S. Blechert, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3183-3187.
- [154] K. Liesche, *Katalytische Reaktionen mit metalldotierten Kohlenstoffnitriden (Diplomarbeit)*, Technische Universität Berlin, Berlin, **2012**.
- [155] H. Wang, Y. Wang, D. Liang, L. Liu, J. Zhang, Q. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5678-5681.
- [156] Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 70-92.
- [157] a) S. Mitsuda, T. Fujiwara, K. Kimigafukuro, D. Monguchi, A. Mori, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 3585-3590; b) D. Monguchi, T. Fujiwara, H. Furukawa, A. Mori, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1607-1610; c) Y. S. Wagh, B. M. Bhanage, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6500-6503.
- [158] J.-B. Lan, L. Chen, X.-Q. Yu, J.-S. You, R.-G. Xie, *Chem. Commun.* **2004**, 188-189.

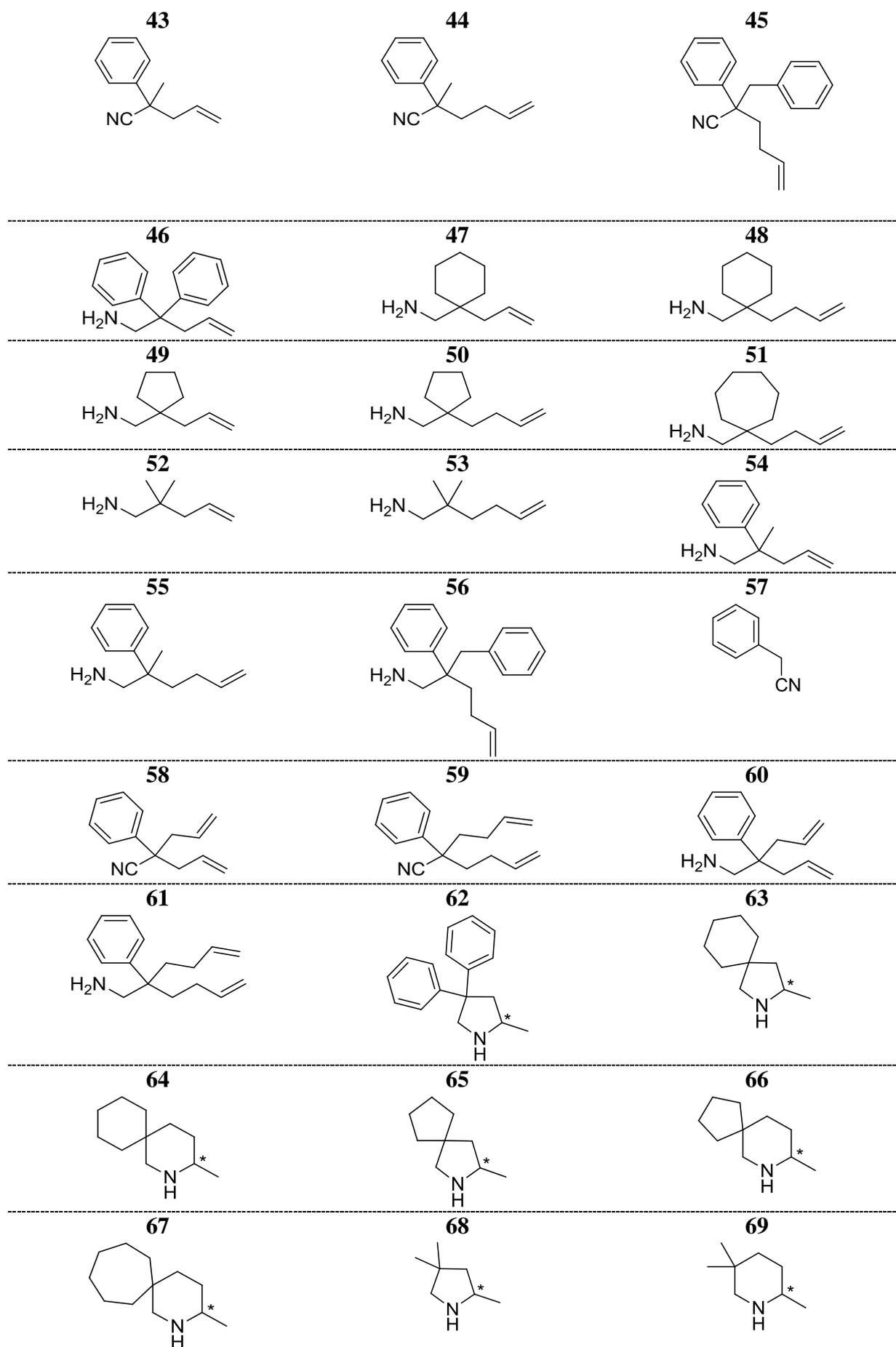
- [159] N. Matsuda, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3642-3645.
- [160] H.-J. Xu, Y.-F. Liang, Z.-Y. Cai, H.-X. Qi, C.-Y. Yang, Y.-S. Feng, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2296-2300.
- [161] B. H. Lipshutz, S. Tasler, W. Chrisman, B. Spliethoff, B. Tesche, *J. Org. Chem.* **2002**, *68*, 1177-1189.
- [162] S. Tasler, B. H. Lipshutz, *J. Org. Chem.* **2002**, *68*, 1190-1199.
- [163] B. H. Lipshutz, H. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4492-4494.
- [164] a) Y. Chen, L. Liu, Y. Wang, H. Kim, *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 1368-1373; b) S.-J. Chiang, C.-H. Yang, Y.-Z. Chen, B.-J. Liaw, *Applied Catalysis A: General* **2007**, *326*, 180-188; c) M. A. Harrad, B. Boualy, L. El Firdoussi, A. Mehdi, C. Santi, S. Giovagnoli, M. Nocchetti, M. Ait Ali, *Catal. Commun.* **2013**, *32*, 92-100; d) E. Henden, Y. İşlek, M. Kavas, N. Aksuner, O. Yayayürük, T. D. Çiftçi, R. İlktaç, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2011**, *66*, 793-798; e) Ö. Metin, S. Özkar, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 1424-1432; f) V. Singh, V. Srinivas, S. Ram, *Philos. Mag.* **2010**, *90*, 1401-1414; g) Z. Zhu, X. Guo, S. Wu, R. Zhang, J. Wang, L. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 13848-13853.
- [165] R. Omar-Amrani, A. Thomas, E. Brenner, R. Schneider, Y. Fort, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2311-2314.
- [166] a) K. W. Quasdorf, M. Riener, K. V. Petrova, N. K. Garg, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17748-17749; b) S. D. Ramgren, A. L. Silberstein, Y. Yang, N. K. Garg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2171-2173.
- [167] D. Kim, L. Wang, C. G. Caldwell, P. Chen, P. E. Finke, B. Oates, M. MacCoss, S. G. Mills, L. Malkowitz, S. L. Gould, J. A. DeMartino, M. S. Springer, D. Hazuda, M. Miller, J. Kessler, R. Danzeisen, G. Carver, A. Carella, K. Holmes, J. Lineberger, W. A. Schleif, E. A. Emini, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, *11*, 3103-3106.
- [168] F. Liu, K. M. Worthy, L. Bindu, A. Giubellino, D. P. Bottaro, R. J. Fisher, T. R. Burke Jr, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 367-372.

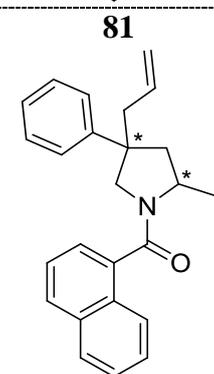
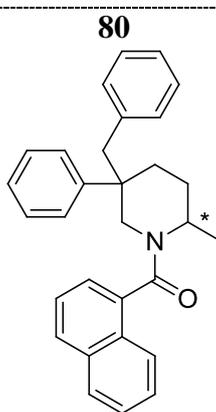
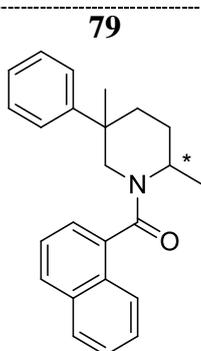
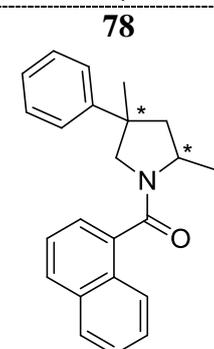
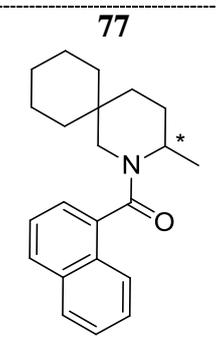
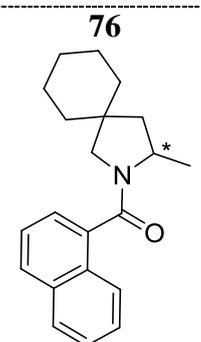
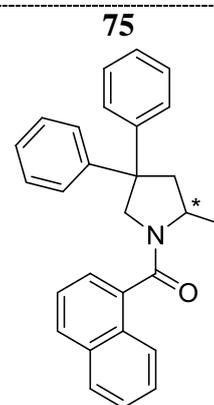
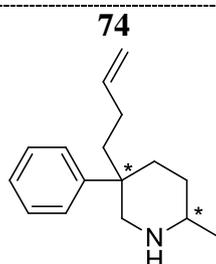
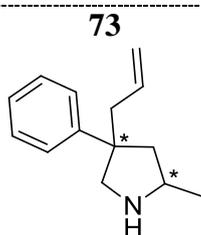
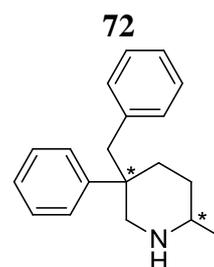
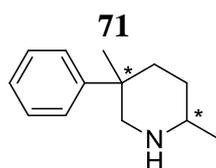
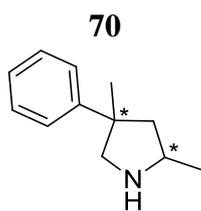
3. Strukturverzeichnis

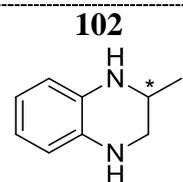
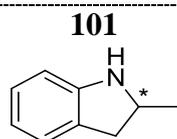
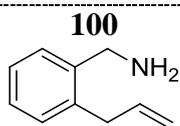
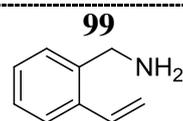
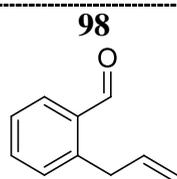
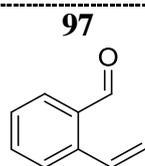
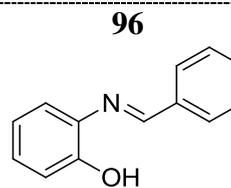
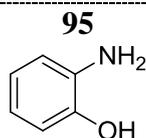
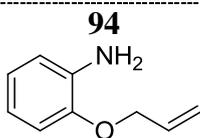
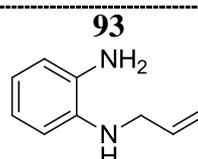
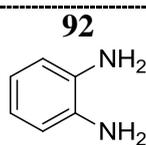
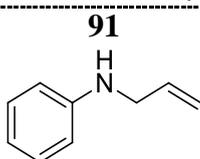
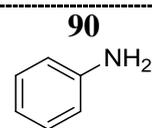
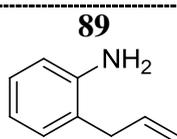
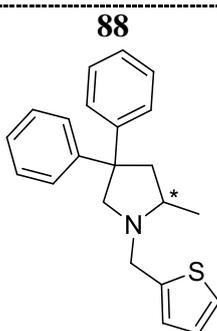
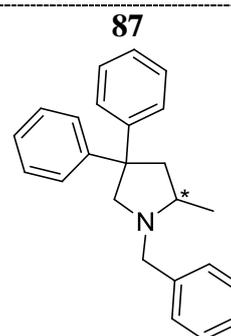
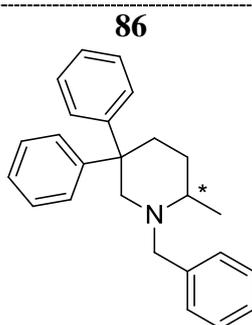
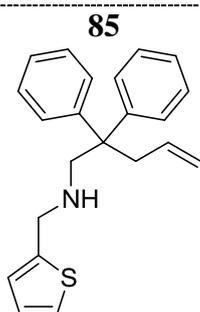
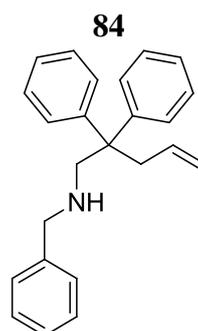
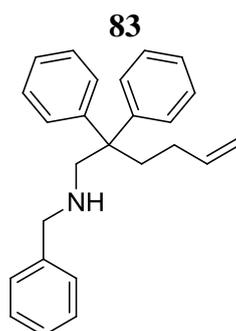
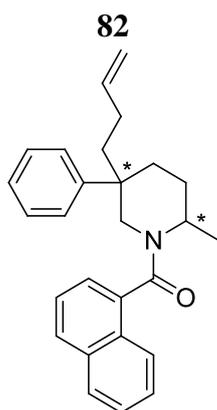




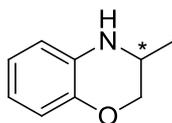




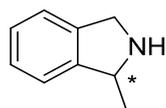




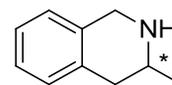
103



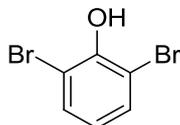
104



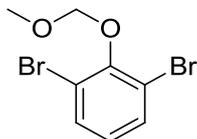
105



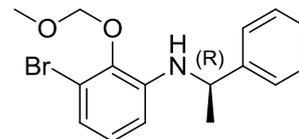
106



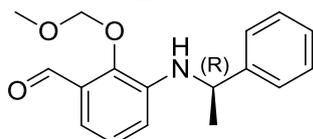
107



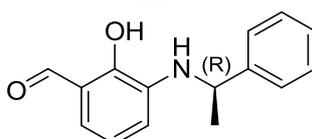
108



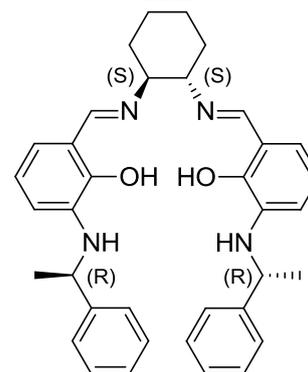
109



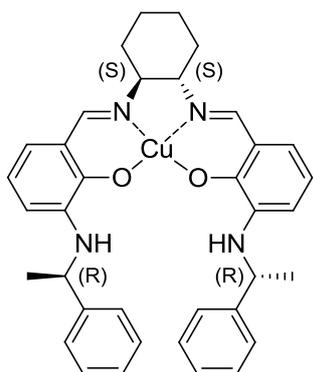
110



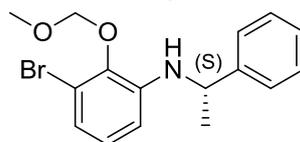
111



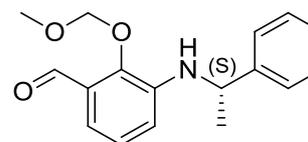
112



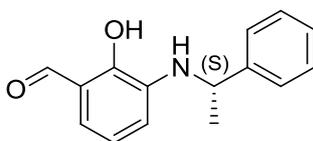
113



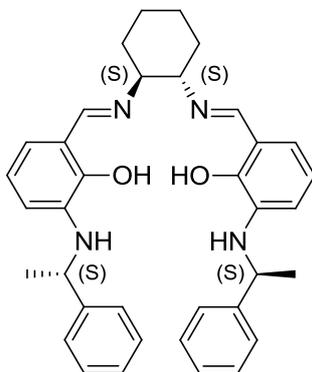
114



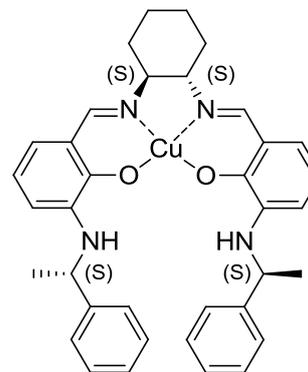
115

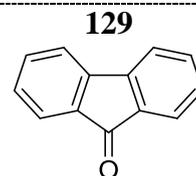
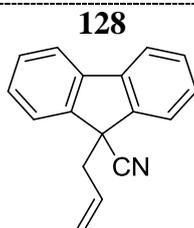
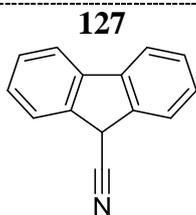
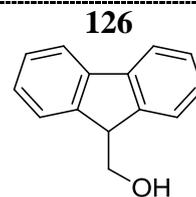
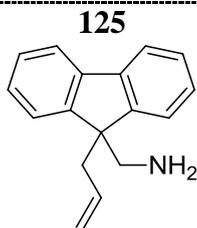
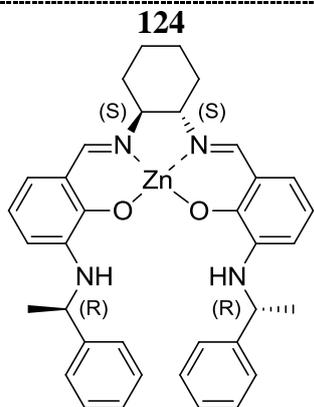
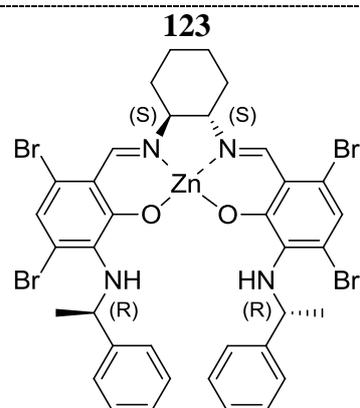
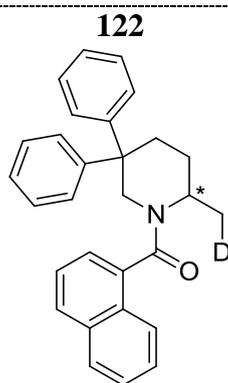
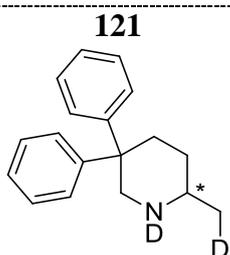
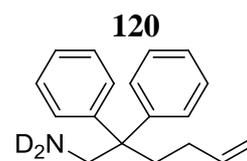
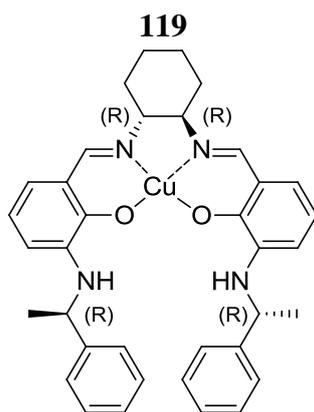
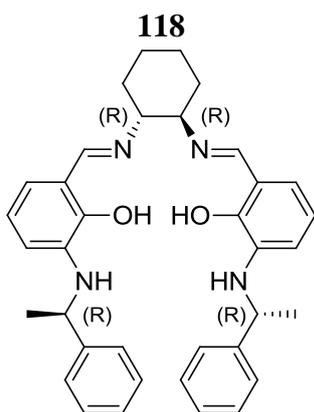


116

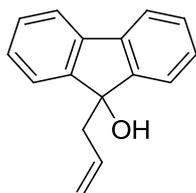


117

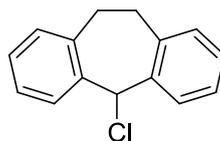




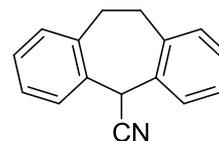
130



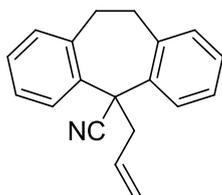
131



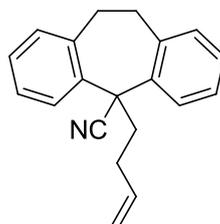
132



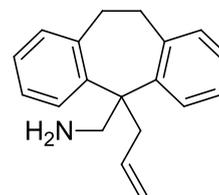
133



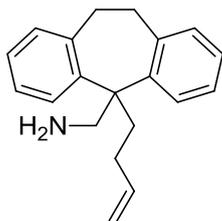
134



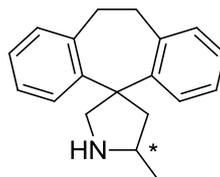
135



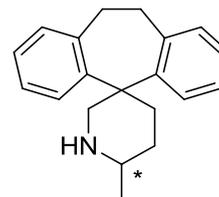
136



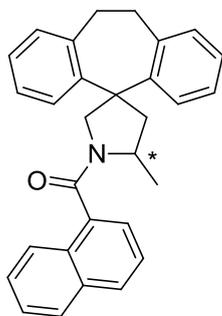
137



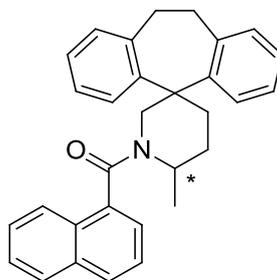
138



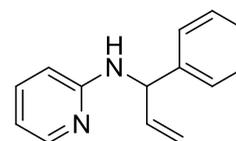
139



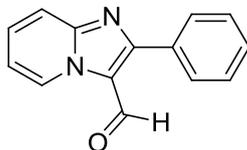
140



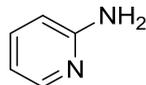
141



142



143



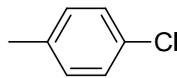
144



145



146



147

