

# **Entwicklung neuer Zinkkatalysatoren für die homogene Hydroaminierung von Olefinen und Alkinen**

vorgelegt von  
Diplom Chemiker  
Mustafa Biyikal  
Berlin

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. Thorsten Ressler  
Erster Bericht: Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Blechert  
Zweiter Bericht: Prof. Dr. rer. nat. Karola Rück-Braun

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 02. April 2009

Berlin 2009

D 83



## Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden BDI-Zinkkomplexe synthetisiert und in der intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen als Katalysatoren eingesetzt. Die katalytische Aktivität dieser Zinkkomplexe war in Anbetracht der hohen Katalysatorbeladungen und der hohen Reaktionstemperatur von 120 °C zunächst nicht zufriedenstellend. Doch mittels  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchungen konnte ein Teil des Katalysezyklus aufgeklärt und die katalytische Aktivität aller Zinkkomplexe mit dem neuartigen Cokatalysator  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$  drastisch erhöht werden.

Aufgrund seiner hohen katalytischen Aktivität und seiner hohen Toleranz gegenüber polaren funktionellen Gruppen wurde der Zinkkomplex  $[(i\text{-Pr})_2\text{BDI}]\text{ZnMe}$  als Präkatalysator und  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$  als Cokatalysator im zweiten Teil dieser Arbeit in der Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition eingesetzt. Dabei wurden  $\beta$ -Aminoalkine ausgehend von Alkinen und sekundären Aminen in einer Stufe dargestellt.

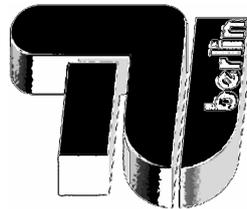
In einem weiteren Projekt wurden neuartige Zinkkomplexe ausgehend von Bis(imidazoliny)methanliganden dargestellt und als Katalysator bzw. Präkatalysator in der intramolekularen Hydroaminierung von Olefinen eingesetzt. Alle heteroleptischen Zinkkomplexe haben in der Hydroaminierung katalytische Aktivität gezeigt. Aber ihre schnelle Zersetzung zu katalytisch inaktiven, homoleptischen Zinkkomplexen hat gezeigt, dass diese für die Hydroaminierung ungeeignet sind.

Im vierten Kapitel dieser Arbeit wurden bimetallische Zinkkomplexe synthetisiert und in der Hydroaminierung von Olefinen eingesetzt. Diese zeigten in Gegenwart des kommerziell erhältlichen Cokatalysators  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  eine hohe katalytische Aktivität und konnten nicht-aktivierte Olefine bei Raumtemperatur zu den entsprechenden cyclischen Aminen umsetzen, die in Ausbeuten von 80-99 % isoliert wurden.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wurden neuartige, chirale Salen-Zinkkomplexe als Präkatalysatoren für die asymmetrische Hydroaminierung von Olefinen synthetisiert. Obwohl  $\text{AlMe}_3$  in der Hydroaminierung katalytisch inaktiv ist, zeigte dieser in Gegenwart der chiralen Salen-Zinkkomplexe eine hohe katalytische Aktivität und Enantioselektivität. Es hat sich erwiesen, dass ein bisher einzigartiger synergistischer Effekt zwischen Zink und Aluminium vorliegt, wobei der Salen-Zinkkomplex  $\text{AlMe}_3$  für die Katalyse aktiviert und dieser wiederum die Aminoolefine stereokontrolliert cyclisiert.



Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert in der Zeit von Mai 2005 bis Februar 2009 am Institut für Chemie der Fakultät II der Technischen Universität Berlin angefertigt.



Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert danke ich sehr für die interessante Themenstellung und für die hervorragenden Arbeitsbedingungen. Insbesondere bedanke ich mich für die freundliche Betreuung und die gewährten Freiheiten bei der Durchführung dieser Arbeit.

Frau Prof. Dr. Karola Rück-Braun danke ich für die Übernahme der zweiten Berichterstattung.

Herrn Prof. Dr. Thorsten Ressler danke ich für die Übernahme des Vorsitzes im Promotionsausschuss.

Herrn Prof. Dr. Peter W. Roesky danke ich für die gute Kooperation und für seine Bereitschaft zu schneller und unkomplizierter Hilfe.

Allen gegenwärtigen und ehemaligen Kollegen in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Siegfried Blechert danke ich für die gute Zusammenarbeit. Besonders möchte ich in diesem Zusammenhang Jens Pissarek, Julian Gebauer, Zerrin Fidan, Maximilian Dochnahl, Nicole Holub und Martin Lichtenheldt erwähnen.

Den Mitarbeitern des Instituts für Chemie danke ich für die stets freundliche und hilfsbereite Zusammenarbeit: Frau Monika Ulrich, Frau Juana Kern, Frau Marianne Lehmann und Herrn Michael Grenz für Informationen, Organisation und Lösungen aller Art, Herrn Hans-Joachim Hahn für schnellstmögliche Reparaturen und Dr. Reinhardt Zeisberg für die großartige Unterstützung in allen NMR-spektroskopischen Fragestellungen. Bei Frau Barbara Becker, Dr. Höhne, Frau Christine Klose und Frau Maria Schlangen bedanke ich mich für die Anfertigung der Elementaranalysen, beziehungsweise der Aufnahmen von Massen- und

Infrarotspektren, und bei Dr. Elisabeth Irran und Frau Marina Borowski für das Messen und Auswerten der Kristallstrukturanalysen. Für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanke ich mich ganz herzlich bei Dr. Julian Gebauer, Jens Pissarek, Christian Bleschke, Daniel Rost, Jochen Weckesser, David A. Schlesiger, Thorsten Eichhorn und Sascha Tiede.

Mein Dank gilt ebenso den Mitarbeitern des AK Roesky und ganz besonders Karolin Löhnwitz und Nils Meyer.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, meinen Freunden und meiner Frau Songül.

# Inhaltsverzeichnis

<b>I.</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>1</b>
<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1.	Die Hydroaminierung	1
1.2.	Die Hydroaminierung von Olefinen und Alkinen	4
1.2.1.	Aktivierungsmechanismen	4
1.2.1.1.	Aktivierung des Amins	4
1.2.1.2.	Aktivierung des Olefins	5
1.3.	Bekannte Katalysatoren für die Hydroaminierung	6
1.3.1.	Alkali-/Erdalkalimetallkatalysatoren	7
1.3.2.	Frühe Übergangsmetall-/Lanthanoidkatalysatoren	8
1.3.3.	Späte Übergangsmetallkatalysatoren	13
1.3.4.	Katalysatoren aus der Borgruppe	14
1.4.	Zink in der Organischen Synthese	15
1.5.	Zusammenfassung und Zielsetzung der Arbeit	17

## Kapitel I

<b>2.</b>	<b>Synthese von <math>\beta</math>-Diketiminato-Zinkkomplexen und ihr Einsatz in der intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen</b>	<b>19</b>
2.1.	Einleitung	19
2.2.	Synthese der Liganden	20
2.3.	Synthese der Zinkkomplexe	26
2.4.	Synthese der Substrate	33
2.5.	Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der Zinkkomplexe in der intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen	37
2.6.	Untersuchungen zum Aktivierungsmechanismus der Zinkkomplexe	39
2.7.	Synthese des Cokatalysators [PhNMe <sub>2</sub> H][SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ] und sein Einsatz in der intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen	42
2.8.	Mechanistische Untersuchungen	47
2.9.	Zusammenfassung	48

## Kapitel II

<b>3.</b>	<b>Synthese von <math>\beta</math>-Aminoalkinen via BDI-Zink-katalysierte Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition</b>	<b>50</b>
3.1.	Einleitung	50
3.2.	Synthese der Substrate	54
3.3.	Untersuchungen zur $[(i\text{-Pr})_2\text{BDI}]\text{ZnMe}$ <b>23</b> /[PhNMe <sub>2</sub> H][SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ]-katalysierten Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition	56
3.4.	Zusammenfassung und Ausblick	63

## Kapitel III

<b>4.</b>	<b>Synthese von Bis(imidazoliny)methan-Zinkkomplexen und ihr Einsatz in der Hydroaminierung von Olefinen</b>	<b>64</b>
4.1.	Einleitung	64
4.2.	Synthese der Liganden	65
4.3.	Synthese der Zinkkomplexe	68
4.4.	Einsatz der Zinkkomplexe in der Hydroaminierung von Olefinen	72
4.5.	Untersuchungen zum Mechanismus	73
4.6.	Zusammenfassung	75

## Kapitel IV

<b>5.</b>	<b>Synthese von dimeren tetranuklearen Zinkkomplexen und ihr Einsatz in der intramolekularen Hydroaminierung von Olefinen</b>	<b>77</b>
5.1.	Einleitung	77
5.2.	Synthese der Liganden	80
5.3.	Synthese der Zinkkomplexe	86
5.4.	Synthese des Aminotroponato-Zinkkomplexes <b>144</b> und sein Einsatz in der Hydroaminierung von Olefinen	90
5.5.	Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der Zinkkomplexe <b>139</b> und <b>140</b> in der Hydroaminierung von Olefinen	93
5.6.	Untersuchungen zum Mechanismus	98

5.7.	Einsatz von chiralen Zinkkomplexen in der asymmetrischen Hydroaminierung von Olefinen	100
5.8.	Zusammenfassung	102

## Kapitel V

<b>6.</b>	<b>Synthese von chiralen Salen-Zinkkomplexen und ihr Einsatz in der asymmetrischen Hydroaminierung von Olefinen</b>	<b>104</b>
6.1.	Einleitung und Aufgabenstellung	104
6.2.	Synthese der Aminotropone und Salicylaldimine	107
6.3.	Synthese der Salen-Zinkkomplexe	110
6.4.	Synthese von Salenkomplexen aus der Gruppe der späten Übergangsmetalle	117
6.5.	Erste Testreaktionen mit dem Salen-Zinkkomplex <b>179</b> in der enantioselektiven Hydroaminierung von Olefinen	119
6.6.	Optimierung der katalytischen Aktivität und Enantioselektivität des Salen-Zinkkomplexes <b>180</b> in der Cyclisierungsreaktion des Olefins <b>107</b>	125
6.7.	Untersuchungen zur katalytischen Aktivität und Enantioselektivität der chiralen Salenkomplexe in der Hydroaminierung des Olefins <b>107</b>	131
6.8.	Einsatz von chiralen Salen-Zinkkomplexen in der asymmetrischen Hydroaminierung von Olefinen	135
6.9.	Untersuchungen zum Mechanismus	137
6.10	Zusammenfassung und Ausblick	138

## II. Experimenteller Teil

<b>1.</b>	<b>Allgemeines</b>	<b>140</b>
<b>2.</b>	<b>Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten</b>	<b>143</b>
2.1.	Versuchsvorschriften zu Kapitel I	143
2.2.	Versuchsvorschriften zu Kapitel II	162
2.3.	Versuchsvorschriften zu Kapitel III	173
2.4.	Versuchsvorschriften zu Kapitel IV	184
2.5.	Versuchsvorschriften zu Kapitel V	199

### III. Anhang

<b>1.</b>	<b>Kristallographische Daten</b>	225
<b>1.1.</b>	<b>Strukturdaten der Verbindungen aus Kapitel I</b>	226
1.1.1.	2-(4-Methoxyphenyl)amino-4-(4-methoxyphenyl)-imino-2-penten ( <b>10</b> )	226
1.1.2.	[{ <i>N,N'</i> -Bis(2-isopropylphenyl)- $\beta$ -diketiminat}methylzink] ( <b>22</b> )	229
1.1.3.	[{ <i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)- $\beta$ -diketiminat}methylzink] ( <b>24</b> )	230
1.1.4.	[{ <i>N,N'</i> -Bis(4-methoxyphenyl)- $\beta$ -diketiminat}methylzink] ( <b>26</b> )	237
1.1.5.	[Bis{ <i>N,N'</i> -Bis(2-methoxyphenyl)- $\beta$ -diketiminat}zink] ( <b>27</b> )	241
1.1.6.	[Bis{ <i>N,N'</i> -bis(4-methoxyphenyl)- $\beta$ -diketiminat}zink] ( <b>28</b> )	249
1.1.7.	[{2-(1-Cyclohexyl-imidazolidin-2-ylidin)-1-methyl-ethyliden-(2,6-diisopropyl-phenyl)-aminato}bis(trimethylsilyl)amidzink] ( <b>29</b> )	255
<b>1.2.</b>	<b>Strukturdaten der Verbindungen aus Kapitel III</b>	260
1.2.1.	[Bis{bis(1-cyclohexyl-imidazolinat-2-yl)methan}zink] ( <b>99</b> )	260
1.2.2.	[Bis{(1-cyclohexyl-imidazolinat-2-yl)methan}bis(trimethylsilyl)-amidzink] ( <b>100</b> )	266
<b>1.3.</b>	<b>Strukturdaten der Verbindungen aus Kapitel IV</b>	271
1.3.1.	[{3,5-Dibrom-2-isopropylamino-6-(isopropylimino-methyl)phenolat}-bis(ethylzink)] ( <b>139</b> )	271
1.3.2.	[{2-Isopropylamino-6-(isopropylimino-methyl)phenolat}bis(ethylzink)] ( <b>140</b> )	278
1.3.3.	[{3,5-Dibrom-2-[(2,6-diisopropyl-phenylimino)-methyl]-6-isopropyl-amino-phenolat}bis(ethylzink)] ( <b>141</b> )	284
1.3.4.	[{3,5,7-Tribrom-2-isopropylamino-cyclohepta-2,4,6-trienon}ethylzink] ( <b>144</b> )	292
1.3.5.	3,5-Dibrom-2- <i>tert</i> -butylamino- <i>N</i> -isopropyl-benzamid ( <b>176</b> )	295
<b>1.4.</b>	<b>Strukturdaten der Verbindungen aus Kapitel V</b>	298
1.4.1.	( <i>1S,2S</i> )-Cyclohexandiamino- <i>N,N'</i> -bis[3-{(1 <i>R</i> )-phenyl-ethylamino}-4,6-dibromsalicyliden]zink ( <b>179</b> )	298
1.4.2.	( <i>1S,2S</i> )-(+)-Cyclohexandiamino- <i>N,N'</i> -bis[3-{(1 <i>S</i> )-phenyl-ethylamino}-4,6-dibrom-salicyliden]zink ( <b>180</b> )	310
1.4.3.	( <i>1S,2S</i> )-Cyclohexandiamino- <i>N,N'</i> -bis(3-(isopropylamino)-4,6-dibrom-salicyliden)zink ( <b>181</b> )	322

1.4.4.	1,2-Benzoldiamino- <i>N,N'</i> -bis[3-{(1 <i>R</i> )-phenyl-ethylamino}-4,6-dibromsalicyliden]zink ( <b>184</b> )	323
1.4.5.	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-Cyclohexandiamino- <i>N,N'</i> -bis[3-{(1 <i>R</i> )-(naphthalen-1-yl)-ethylamino}-4,6-dibromsalicyliden] ( <b>186</b> )	335
<b>2.</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	340
<b>3.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	344



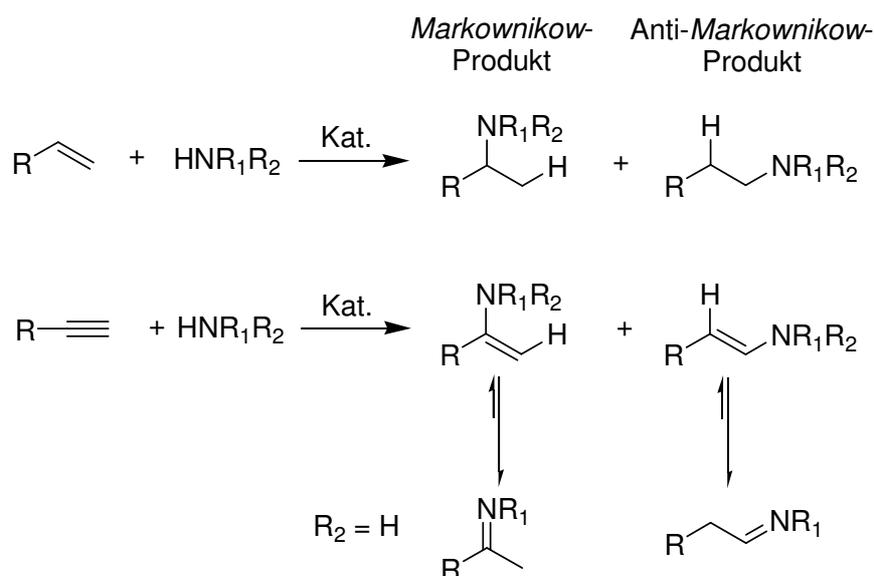
## I. Allgemeiner Teil

## 1. Einleitung

## 1.1. Die Hydroaminierung

In nahezu allen Bereichen der Chemie sind Amine und deren Derivate als eine der wichtigsten Verbindungsklassen vertreten. Einfache Amine sind in der Natur selten zu finden, mit der Ausnahme von Triethylamin und Triethylammoniumionen, die bei der Putrefaktion der Proteine gebildet werden. Es ist heute bekannt, dass die Aminofunktion in biologisch aktiven Verbindungen eine wichtige Rolle spielt. Amine kommen in der Natur als polyfunktionale Moleküle wie Aminosäuren, Alkaloide sowie Vitamine vor und sind in der organischen Synthese und in der chemischen Industrie als Pharmaka und als Fein- und Bulkchemikalien weit verbreitet.

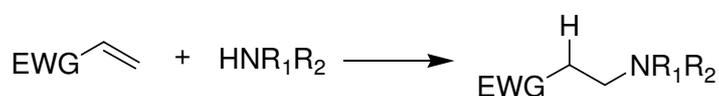
Seit der Entdeckung von Ammoniak wurden zahlreiche Methoden entwickelt, um Amine zu synthetisieren und zu derivatisieren. Die meisten dieser Methoden sind aber für die industrielle Anwendung ungeeignet, weil es sich dabei um mehrstufige Synthesen handelt, wobei häufig teure Ausgangsmaterialien und Reagenzien zum Einsatz kommen. Das hat wiederum zur Folge, dass große Mengen an Nebenprodukten entstehen, die umweltbelastend sind und kostspielig entsorgt werden müssen.



**Schema 1.** Hydroaminierung von Olefinen und Alkinen.

Eine umweltfreundliche und atomökonomische Methode ist die Addition von Aminen an ungesättigte C-C-Bindungen, die so genannte Hydroaminierung.<sup>1</sup> Die direkte Umsetzung von Aminen mit C-C-Mehrfachbindungen liefert die entsprechenden Alkylamine, Imine und Enamine ohne die Bildung von Abfallstoffen, wobei in beiden Fällen die Bildung des *Markownikow*- und des *Anti-Markownikow*-Produktes denkbar ist (Schema 1).<sup>2</sup>

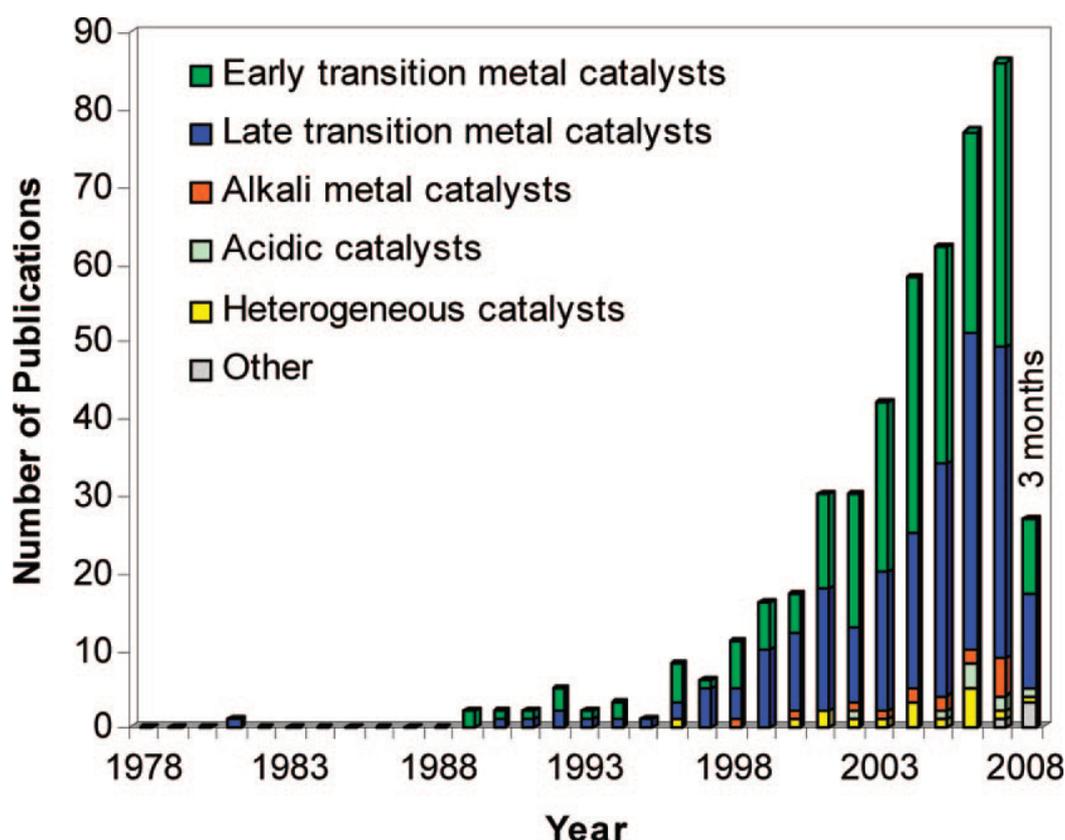
Die Addition einer N-H-Bindung an C-C-Mehrfachbindungen ist daher von fundamentaler Bedeutung. Die hierbei eingesetzten Ausgangsmaterialien sind billig, breit verfügbar und vor allem laufen die Reaktionen atomökonomisch ab. Obwohl die Hydroaminierung aus thermodynamischen Gesichtspunkten ein exothermer Prozess ist, verläuft dieser weder spontan noch durch Energiezufuhr.<sup>3</sup> Eine Reihe von kinetischen Faktoren behindert diesen möglichen Reaktionsweg. Zunächst einmal besitzt die Reaktion eine sehr hohe Aktivierungsbarriere, da es bei der Annäherung der beiden Reaktionspartner zu einer elektronischen Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar des Amins und der  $\pi$ -Elektronenwolke des Olefins kommt.<sup>4</sup> Eine starke Erhöhung der Reaktionstemperatur zur Überwindung dieser Aktivierungsbarriere führt wiederum zu einer Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts auf die Seite der Ausgangsverbindungen. Die elektronischen Abstoßungskräfte zwischen den beiden Reaktionspartnern können daher nur dann überwunden werden, wenn einer der Komponenten elektronenarm vorliegt. So beobachtet man z.B. in Reaktionen, bei denen in der  $\alpha$ -Position der Mehrfachbindung eine elektronenziehende Gruppe vorliegt, spontane Reaktionen, die unkatalysiert ablaufen können. In diesem Fall wird die Mehrfachbindung polarisiert und gleichzeitig die Elektronendichte auf die elektronenziehende Gruppe verlagert. Solche aktivierten Mehrfachbindungen sind heute als *Michael*-Systeme bekannt und werden seit mehr als 130 Jahren in der so genannten *Michael*-Addition eingesetzt (Schema 2).<sup>5</sup>



**Schema 2.** Addition von Nucleophilen an aktivierte Mehrfachbindungen.

Im Gegensatz zur *Michael*-Addition liegt aber bei der Hydroaminierung keine Aktivierung der Mehrfachbindung durch Nachbargruppen vor. Hierbei werden nicht-aktivierte Olefine und Alkine eingesetzt, die nur mit Hilfe von Katalysatoren aktiviert werden können und

welche die Addition des Amins an die Mehrfachbindung induzieren. Diese geschilderten Faktoren unterstreichen nochmals die zentrale Bedeutung eines geeigneten Katalysatorsystems zur Herabsetzung der Aktivierungsbarriere der Hydroaminierung. Hinsichtlich dieser Faktoren stellt die Hydroaminierung eine Herausforderung für die moderne Katalysatorforschung dar. Seit der Entdeckung der Hydroaminierung wurde das Potential dieser Methode erkannt, das sich in der rapide steigenden Zahl an Veröffentlichungen in den letzten zehn Jahren widerspiegelt (Abbildung 1).<sup>1a</sup>



**Abbildung 1.** Zahl der jährlichen Publikationen an Hydroaminierungsreaktionen in den letzten 30 Jahren.

Diese Entwicklung führte auch gleichzeitig zu einer starken Zunahme des Substrat- und Katalysatorspektrums auf diesem Gebiet. Mit der heutigen Katalysatorvielfalt ist es möglich, gezielt einzelne Komponenten in der Reaktion wie Amine, Olefine oder Alkine zu aktivieren und die Hydroaminierung zu induzieren.<sup>6</sup> Es sind bereits katalytisch hochaktive und enantioselektive Katalysatoren bekannt, die aber aufgrund ihres hohen Preises, ihrer Toxizität oder ihrer geringen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen in der organischen Synthese wenig Anwendung finden.

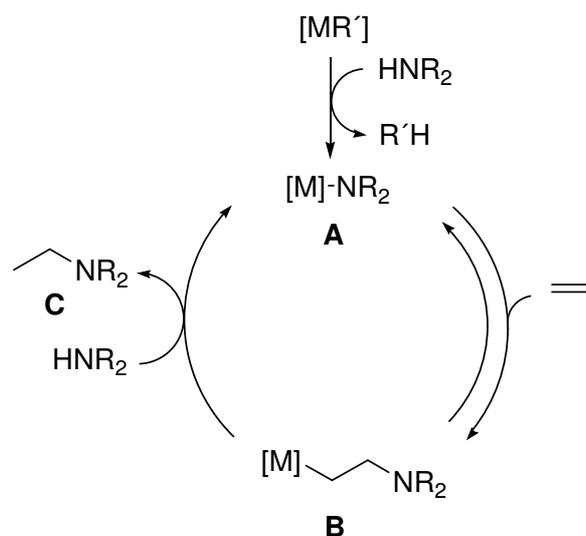
## 1.2. Die Hydroaminierung von Olefinen und Alkinen

### 1.2.1. Aktivierungsmechanismen

In der Hydroaminierung werden nicht-aktivierte Olefine oder Alkine mit Aminen, Amiden, Carbamaten oder Sulfonamiden umgesetzt. Um diese Komponenten zur Reaktion zu bringen wurden Katalysatoren entwickelt, die die einzelnen Reaktionspartner aktivieren und die Additionsreaktion zu induzieren. Demnach werden die Katalysatoren in zwei Kategorien aufgeteilt, je nachdem, ob sie das Stickstoffnucleophil oder die Mehrfachbindung aktivieren.

#### 1.2.1.1. Aktivierung des Amins

Heutzutage werden, neben den Alkali-/Erdalkalimetallen, frühe Übergangsmetalle und vor allem die Metalle der Lanthanoidgruppe in der Hydroaminierung eingesetzt, die durch Aktivierung der Aminogruppe die Additionsreaktion ermöglichen. Aufgrund ihrer hohen katalytischen Aktivität werden diese Katalysatoren unter sehr milden Bedingungen eingesetzt. Vor allem in der asymmetrischen Hydroaminierung haben sich die Lanthanoidkatalysatoren etabliert, was sich an der Vielzahl von Veröffentlichungen widerspiegelt.<sup>7</sup> Die Aktivierung der Amine erfolgt durch Deprotonierung der N-H-Gruppe, wobei eine Metall-Amidbindung **A** generiert wird (Schema 3). Die Deprotonierung erfolgt dabei mit Metallkomplexen, Metallorganyle oder mit elementaren Alkalimetallen.



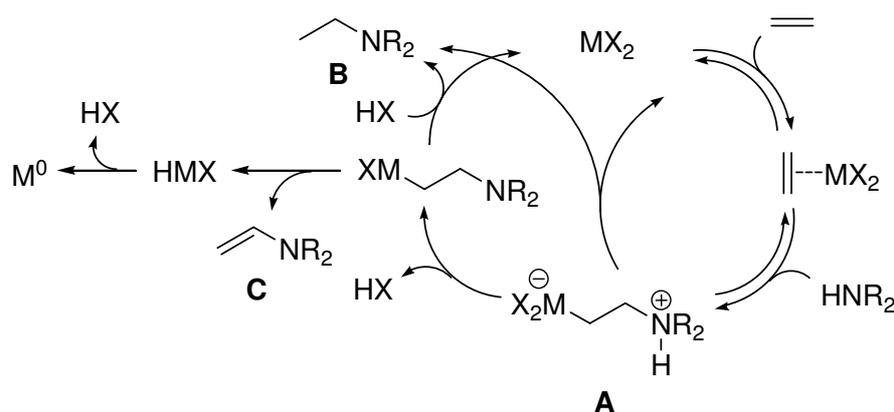
**Schema 3.** Mechanismus der Amin-aktivierten Hydroaminierung von Ethen.

Das gebildete Amidanion addiert anschließend an das Olefin was zu einem  $\beta$ -Aminoalkyl-Metallkomplex **B** führt. Diese stark basische und polare Spezies wird durch ein weiteres Amin protoniert, wodurch das Additionsprodukt **C** und die Metallamidspezies **A** gebildet werden, wobei **A** von neuem in den Katalysezyklus eintritt.

Die Lanthanoidkomplexe zeigen, dank der Arbeiten von *Marks et al.*, die höchsten bisher berichteten katalytische Aktivitäten und Enantioselektivitäten in der Hydroaminierung von Olefinen, die bis heute von keinem Katalysatorsystem übertroffen wurden.<sup>7</sup> Die Lanthanoidkomplexe haben aber den Nachteil, dass sie nicht nur gegenüber Luft und Feuchtigkeit empfindlich sind, sondern aufgrund ihrer hohen Oxophilie einfache funktionelle Gruppen wie Ester, Amide und Ketone nicht tolerieren und durch koordinative Sättigung deaktiviert werden. Deshalb ist die Hydroaminierung mit Lanthanoidkomplexen in der organischen Synthese stark eingeschränkt und findet selten Anwendung.

### 1.2.1.2. Aktivierung des Olefins

Die Aktivierung einer Doppelbindung erfolgt durch ein als *Lewis*-Säure wirkendes Zentrum, das durch Koordination die Elektronendichte am Olefin erniedrigt und damit den nucleophilen Angriff des Stickstoffnucleophils ermöglicht (Schema 4). Der dabei entstehende  $\beta$ -Aminoethyl-Metallkomplex **A** kann dann durch Protonierung zum gewünschten Produkt **B** oder zum oxidativen Additionsprodukt **C** führen, das durch  $\beta$ -Hydrideliminierung gebildet wird.



**Schema 4.** Mechanismus der Olefin-aktivierten Hydroaminierung von Ethen.

Die Aktivierung einer Dreifachbindung erfolgt analog der eines Olefins, wobei als Additionsprodukte Enamine und Imine gebildet werden.<sup>8</sup>

Ein Nachteil der Aktivierung von Doppel- und Dreifachbindungen mit bekannten Katalysatoren wie [Pd],<sup>9</sup> [Pt],<sup>10</sup> [Au],<sup>11</sup> [Ir],<sup>12</sup> [Rh],<sup>12</sup> und [Ru],<sup>13</sup> ist vor allem ihr hoher Preis. Daneben ist die  $\beta$ -Hydrideliminierung als Nebenreaktion ein häufig auftretendes Problem, welches das Substratspektrum der Hydroaminierung stark eingrenzt.<sup>9a,14</sup> Neben der  $\beta$ -Hydrideliminierung ist auch die Auswahl der Stickstoffspezies stark eingeschränkt. Amine sind Nucleophile und können daher auch wie die Olefine an *Lewis*-saure Zentren koordinieren und dadurch die katalytische Aktivität des Katalysators durch koordinative Sättigung drastisch herabsetzen. Daher werden in solchen Fällen bevorzugt elektronenarme Amine, Amide und Carbamate als Nucleophile eingesetzt.

### 1.3. Bekannte Katalysatoren für die Hydroaminierung

Bisher wurden in der Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen und Alkinen nach den Prinzipien der Amin-, Olefin- und Alkinaktivierung zahlreiche Katalysatoren synthetisiert und erfolgreich eingesetzt. Im Folgenden werden diese Katalysatorsysteme nach ihrer Lage im Periodensystem in Gruppen unterteilt und die Vor- und Nachteile der wichtigsten bisher verwendeten Katalysatorsysteme vorgestellt. Zu diesen Gruppen gehören die Alkali-/Erdalkalimetalle, die frühen Übergangsmetalle, die späten Übergangsmetalle und einige Beispiele aus der Borgruppe (Abbildung 2).

	1																		18	
1	H																			He
2	Li	Be																		
3	Na	Mg																		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
6	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg									

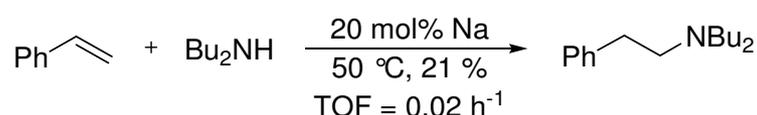
  

57	La	Ce	Pr	60	Nd	Pm	62	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	68	Er	Tm	70	Yb	71	Lu
	Ac	Th	Pa	92	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Abbildung 2. Metalle, die als Katalysatoren für die Hydroaminierung verwendet wurden.

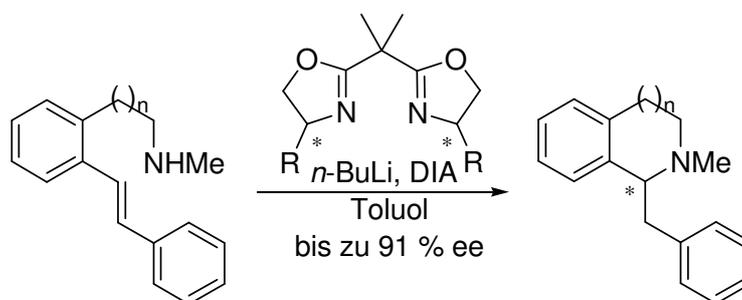
### 1.3.1. Alkali-/Erdalkalimetallkatalysatoren

Die erste Alkalimetall katalysierte Hydroaminierung von Styrol erschien im Jahre 1948 (Schema 5).<sup>6</sup> Trotz der geringen katalytischen Aktivität von Natrium wurden dabei 21 % des Anti-Markownikow Produktes isoliert.



**Schema 5.** Natrium-katalysierte intermolekulare Hydroaminierung von Styrol.

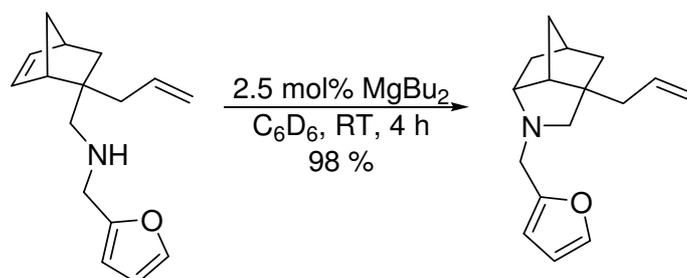
Alkalimetalle können elementar oder als Basen in der Hydroaminierung eingesetzt werden. Bisher wurden häufig auf Lithium, Natrium und Kalium basierende Metallorganyle eingesetzt.<sup>6,15</sup> In der organischen Synthese finden vor allem Lithiumorganyle wie Methyllithium, Butyllithium und *tert*-Butyllithium Anwendung, die in der Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen sogar bei sehr tiefen Temperaturen hohe katalytische Aktivität zeigen und in Gegenwart von chiralen Liganden die enantioselektive Addition von Aminen an Olefine ermöglichen (Schema 6).<sup>15c</sup>



**Schema 6.** Lithium-katalysierte enantioselektive Hydroaminierung nach Tomioka *et al.*

Ein Nachteil der Alkalimetalle ist jedoch, dass ihre hohe Basizität und Nucleophilie ihrer entsprechenden Metallorganyle das Substratspektrum in der Hydroaminierung beträchtlich einschränken. Davon sind vor allem Substrate betroffen, die elektrophile Zentren wie Carbonyl-, Ester- oder Nitrogruppen enthalten. Eine weitere Nebenreaktion, die aufgrund der hohen Basizität des eingesetzten Katalysators auftritt ist die Doppelbindungsisomerisierung, wobei eine terminale Doppelbindung über die Zwischenstufe eines Allylanions in eine interne *E*-substituierte Doppelbindung umgewandelt wird.<sup>15d</sup>

Magnesium und Calcium zeigen in der Hydroaminierung von Olefinen ebenfalls eine hohe katalytische Aktivität.<sup>16-18</sup> Das kommerziell erhältliche  $\text{MgBu}_2$  wurde bereits in unserer Arbeitsgruppe als Katalysator bzw. Präkatalysator in der Hydroaminierung von Olefinen erfolgreich eingesetzt.<sup>17,18</sup> Neben einer hohen katalytischen Aktivität bei Raumtemperatur zeigte dieser in der Hydroaminierung von allylierten Norbornenen eine hohe Chemoselektivität (Schema 7).

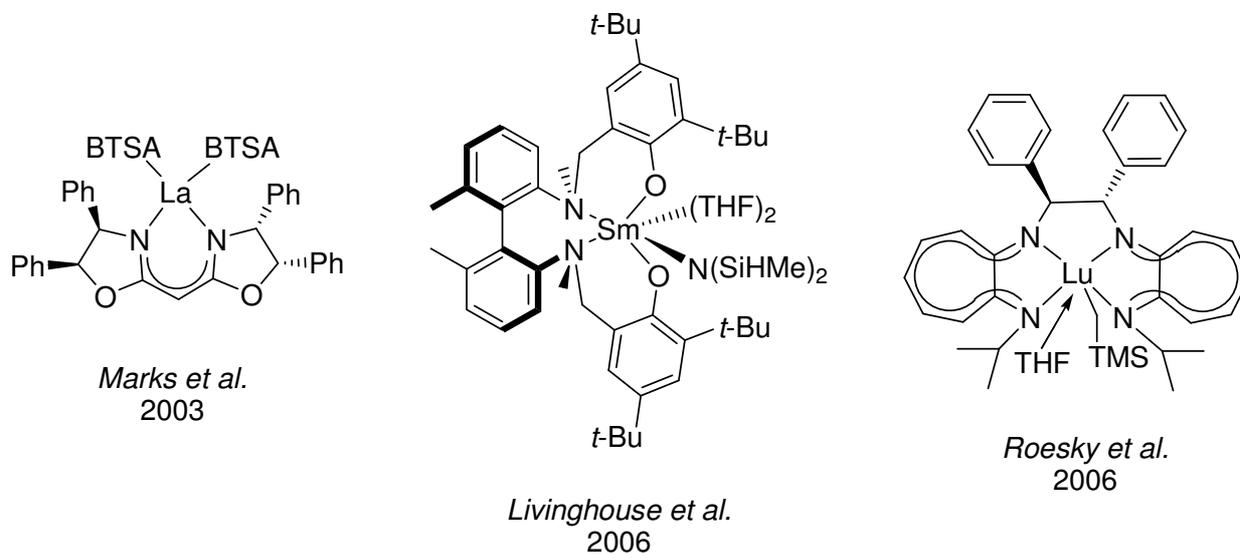


**Schema 7.** Magnesium-katalysierte Hydroaminierung nach *Blechert et al.*

### 1.3.2. Frühe Übergangsmetall-/Lanthanoidkatalysatoren

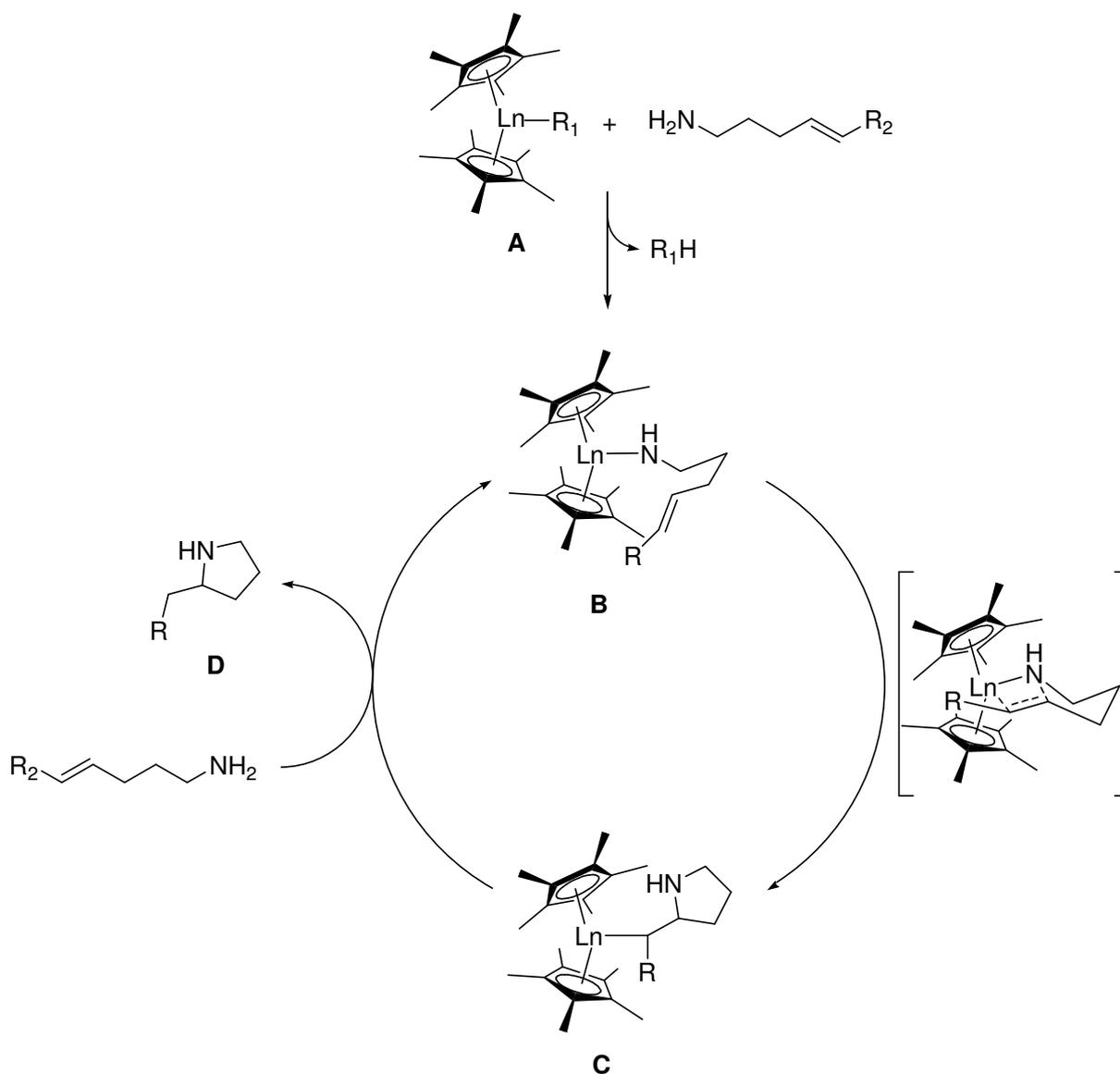
Das Anwendungsgebiet von Lanthanoidkatalysatoren war vor 1989 auf Polymerisationsreaktionen von Olefinen beschränkt.<sup>19</sup> Die Arbeitsgruppe von *Marks et al.* erkannte das Potential dieser Komplexe in der Umsetzung von Olefinen und führte 1989 die erste Lanthanoid-katalysierte Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen und Alkinen durch.<sup>20</sup> Es existieren heute eine Vielzahl von Lanthanoidkatalysatoren von Lanthan, Neodym, Samarium, Erbium, Ytterbium und Lutetium, die aufgrund ihrer hohen katalytischen Aktivität in der Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen eingesetzt werden.<sup>1,7</sup> Über die erste enantioselektive Hydroaminierung wurde ebenfalls von *Marks et al.* 1992 berichtet, wobei chirale Lanthanocenkomplexe eingesetzt wurden, die am Cyclopentadienylliganden einen (+)-Neomenthyl-, (-)-Menthyl- oder einen (-)-Phenylmenthyl-Substituenten als Chiralitätszentrum tragen.<sup>21</sup> Trotz der Epimerisierung der Lanthanocenkomplexe wurden mit diesen Katalysatorsystemen in der intramolekularen Hydroaminierung von Olefinen zu fünfgliedrigen cyclischen Aminen Enantioselektivitäten bis zu 74 % ee erzielt.<sup>1d</sup> Bei den homologen sechsgliedrigen Heterocyclen nahm die Enantioselektivität jedoch aufgrund der Epimerisierung auf 16 % ee ab. Aus diesem Grund existieren heute neben den Lanthanocenkatalysatoren zahlreiche bidentate und tetradentate nicht-epimerisierbare

Lanthanoidkomplexe, die in der asymmetrischen Hydroaminierung eingesetzt werden (Abbildung 3).<sup>7d,m,r</sup>



**Abbildung 3.** Chirale nicht-epimerisierbare Lanthanoidkomplexe für die Hydroaminierung.

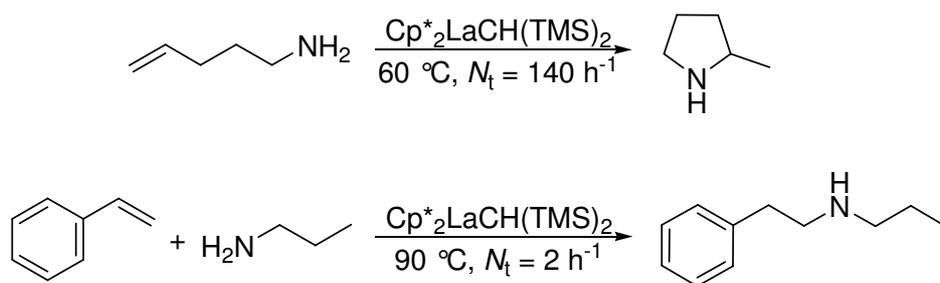
Wie in der Alkali-/Erdalkalimetall-katalysierten Hydroaminierung laufen die Reaktionen mit Lanthanoidkomplexen über eine Aktivierung des Stickstoffs ab (Schema 8).<sup>1d</sup> Im ersten Schritt wird die Ln-R<sub>1</sub>-Bindung des Komplexes **A** protolytisch durch die Aminogruppe des eingesetzten Substrates gespalten und eine hochpolare Lanthanoid-Amid-Spezies **B** generiert. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion reagiert die Lanthanoid-Amid-Spezies **B** über einen viergliedrigen Übergangszustand mit dem Olefin. Nachfolgende rasche Protolyse der Ln-C-Bindung von **C** setzt das Cyclisierungsprodukt **D** frei und regeneriert die katalytisch aktive Spezies **B**. Über diesen Mechanismus können neben den fünfgliedrigen Heterocyclen auch sechs- und siebengliedrige Heterocyclen mit Lanthanoidkatalysatoren dargestellt werden.<sup>1</sup>



**Schema 8.** Mechanismus der Lanthanoid-katalysierten Hydroaminierung von Olefinen.

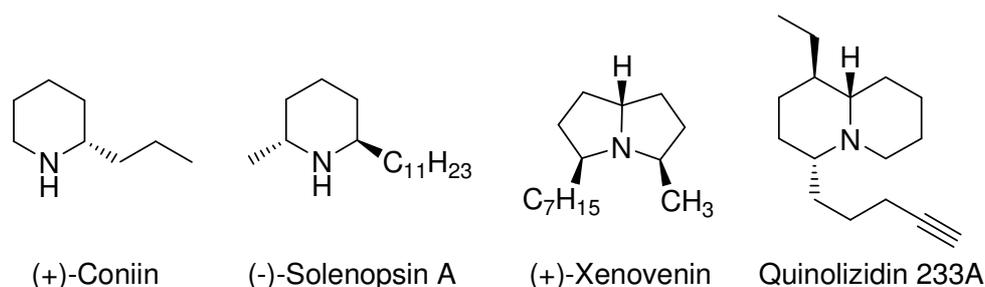
Im Falle der intramolekularen Hydroaminierung von Olefinen spielt vor allem das Rückgrat der Substrate eine wichtige Rolle. Steigt dabei der sterische Anspruch an einem quartären Kohlenstoffzentrum im Rückgrat des Substrates, so steigt auch seine Reaktivität in der Cyclisierungsreaktion. Dieser so genannte geminale Effekt ist in der Literatur auch unter dem Namen *Thorpe-Ingold-Effekt* bekannt.<sup>22</sup>

Obwohl Lanthanoidkomplexe in der intramolekularen Hydroaminierung von Olefinen eine hohe katalytische Aktivität zeigen, nimmt diese jedoch in der intermolekularen Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen drastisch ab. Dies wird in der Lanthan-katalysierten intermolekularen Hydroaminierung deutlich, wobei eine hohe Katalysatorbeladung nötig ist, um Propylamin an Styrol zu addieren (Schema 9).<sup>71</sup>



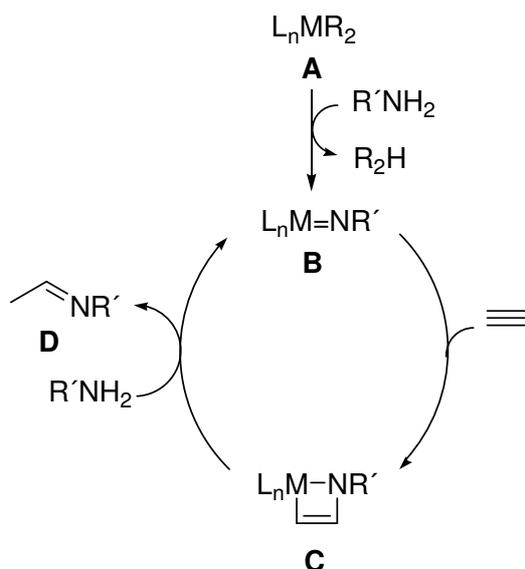
**Schema 9.** Lanthan-katalysierte Hydroaminierung von Olefinen.

Die Hydroaminierung mit Lanthanoidkatalysatoren beschränkt sich jedoch nur auf nicht-funktionalisierte Substrate, was deren Einsatz in der organischen Synthese drastisch einschränkt. Es ist daher nur eine geringe Anzahl an Naturstoffen bekannt, die mittels Lanthanoidkatalysatoren synthetisiert wurden (Abbildung 4).<sup>23</sup>



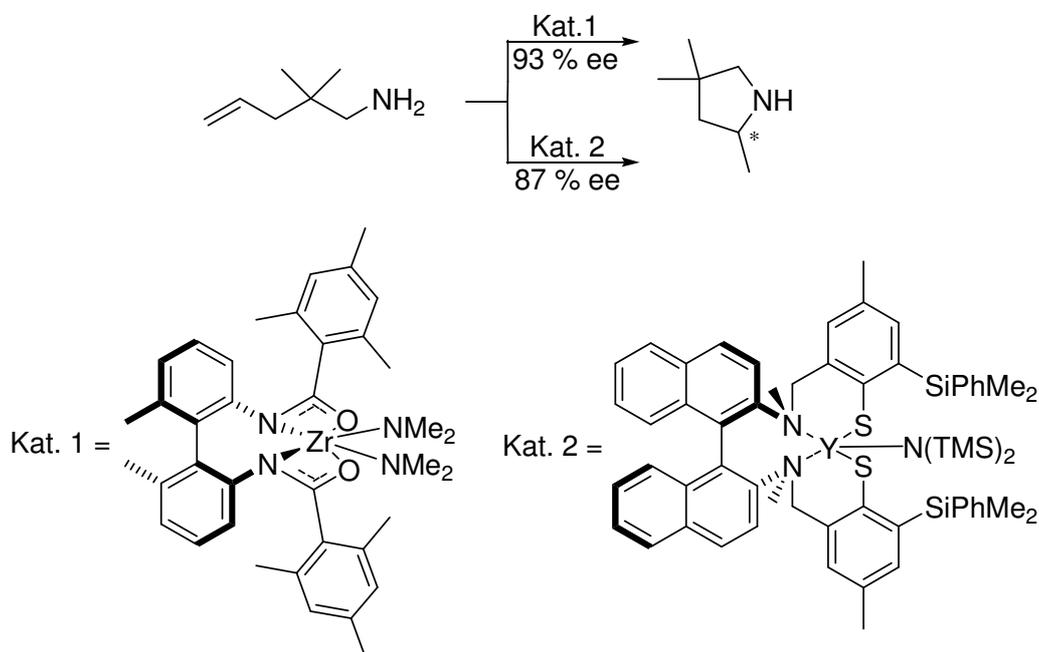
**Abbildung 4.** Alkaloide, die mittels Lanthanoidkatalysatoren dargestellt wurden.

Aus der Gruppe der frühen Übergangsmetalle werden Katalysatoren von Scandium<sup>24</sup> Titan,<sup>25</sup> Yttrium,<sup>26</sup> Zirkonium,<sup>27</sup> Hafnium<sup>28</sup> und Tantal<sup>29</sup> in der Hydroaminierung eingesetzt, von denen vor allem die Komplexe von Titan und Zirkonium Anwendung finden. Der Mechanismus der frühen Übergangsmetall-katalysierten Alkin-Hydroaminierung wurde bereits in der Literatur untersucht.<sup>25c,30</sup> Es wird vermutet, dass die primären Amine und der Metallkomplex **A** einen Metall-Imido-Komplex **B** generieren (Schema 10). Anschließend erfolgt mit dem Alkin eine [2+2] Cycloaddition, wobei ein Azametallacyclobuten-Komplex **C** gebildet wird und dieser nach Protolyse zum Hydroaminierungsprodukt **D** und zur katalytisch aktiven Spezies **B** gespalten wird. Dieser Katalysezyklus gilt auch für die in der Hydroaminierung von Alkinen eingesetzten Actinoide Thorium und Uran.<sup>31</sup> Die Hydroaminierung von Olefinen entspricht aber wiederum dem Mechanismus der Lanthanoid-katalysierten Reaktionen (Schema 8).



**Schema 10.** Mechanismus der frühen Übergangsmetall-katalysierten Hydroaminierung von Acetylen.

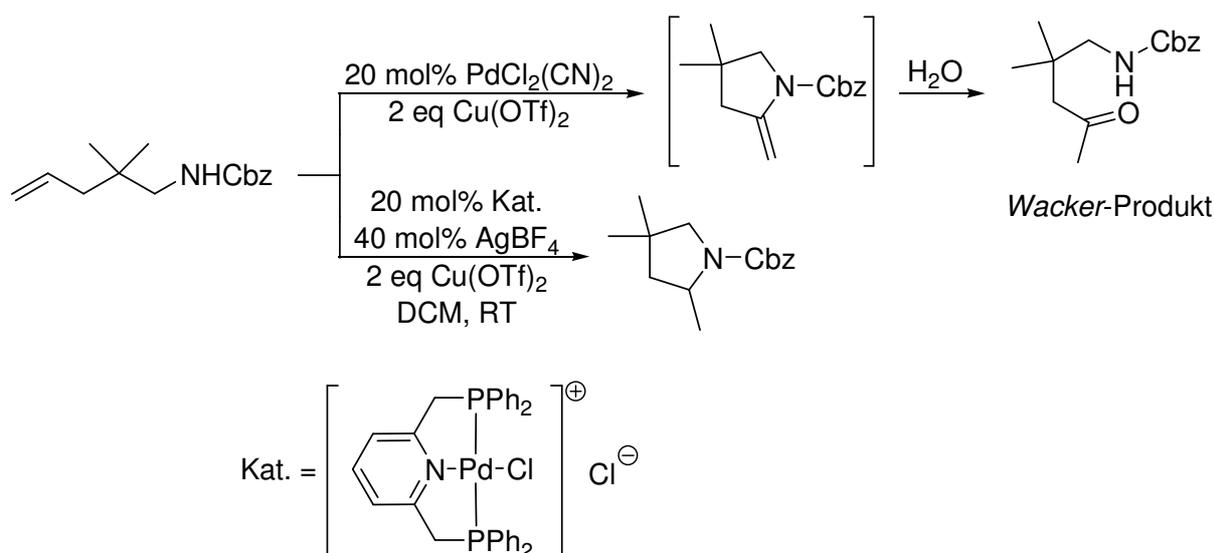
Es wurden bereits chirale frühe Übergangsmetallkomplexe in der asymmetrischen Hydroaminierung von Olefinen erfolgreich eingesetzt, wobei hohe Enantioselektivitäten bis zu 93 % ee erzielt wurden (Schema 11).<sup>26a,27a</sup>



**Schema 11.** Enantioselektive Hydroaminierung mit frühen Übergangsmetallen nach *Schafer et al.* und nach *Livinghouse et al.*

### 1.3.3. Späte Übergangsmetallkatalysatoren

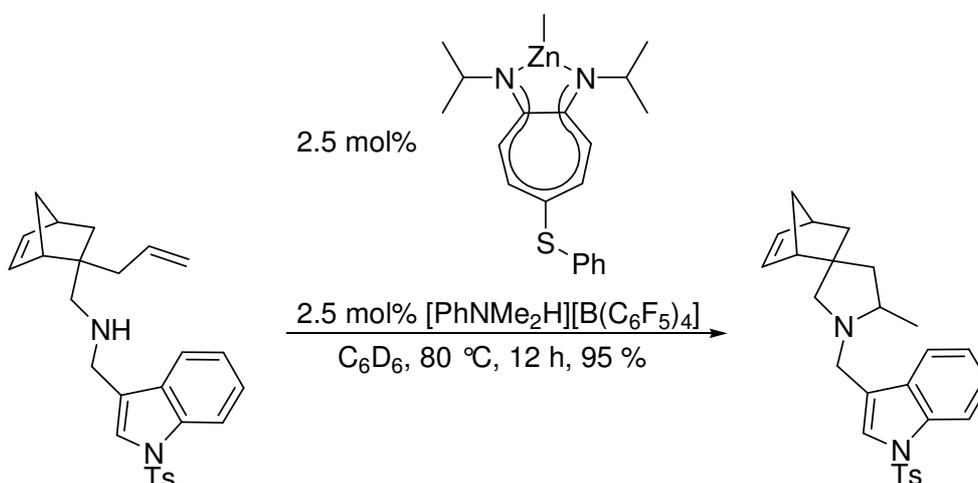
Im Gegensatz zur Gruppe der frühen Übergangsmetalle induzieren die Metalle der späten Übergangsmetalle wie Palladium, Platin, Gold oder Quecksilber<sup>32</sup> die Hydroaminierung durch Aktivierung der C-C Mehrfachbindungen gemäß dem Katalysezyklus im Schema 4. Einerseits haben diese eine wesentlich geringere katalytische Aktivität als die frühen Übergangsmetalle, andererseits zeigen sie eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Eine unerwünschte Nebenreaktion in der späten Übergangsmetall-katalysierten Hydroaminierung von Olefinen ist die  $\beta$ -Hydrideliminierung, wobei die so genannten *Wacker-Oxidationsprodukte* gebildet werden (Schema 12).<sup>14</sup> Um diese Nebenreaktion zu unterdrücken werden auf Phosphor basierende sterisch anspruchsvolle Chelatliganden, wie BINAP, DPPF sowie der tridentate Bis(diphenylphosphinomethyl)pyridin Ligand eingesetzt.<sup>9</sup>



**Schema 12.** Palladium-katalysierte intramolekulare Hydroaminierung von Olefinen nach *Michael et al.*

Trotz ihrer breiten Einsatzgebiete in der organischen Synthese werden Metalle wie Palladium, Platin, Gold, Silber,<sup>33</sup> Rhodium, Ruthenium oder Iridium aufgrund ihrer hohen Beschaffungskosten in der Hydroaminierung selten eingesetzt. Neben den hohen Preisen sind die Übergangsmetalle wie Nickel<sup>34</sup> und Quecksilber umweltbelastend und gesundheitsschädlich. Vor allem Nickel ist ein häufiger Auslöser für Kontaktallergien und wird deshalb immer seltener in Legierungen verwendet. Zink findet dagegen in der organischen Synthese häufig als Metall, Metallorganyl oder als Katalysator Anwendung.<sup>35</sup> Seine geringen Beschaffungskosten, seine geringe Giftigkeit und seine Toleranz gegenüber

funktionellen Gruppen machen daher Zink und Zinkorganyle zu attraktiven Reagenzien. Zink hat sich bereits in der Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen und Alkinen etabliert. In Kooperation mit *Roesky et al.* wurde in unserer Arbeitsgruppe die Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen und Alkinen mittels der Aminotroponat- und Aminotroponiminat-Zinkkomplexe durchgeführt.<sup>36</sup> Neben einer hohen katalytischen Aktivität bei 80 °C zeigten diese in der Hydroaminierung von allylierten Norbornenen eine hohe Chemoselektivität, wobei es möglich war allylierte Norbornene statt an der durch Ringspannung aktivierten Norbornen-Doppelbindung an der allylischen Doppelbindung zu hydroaminieren (Schema 13). Im Gegensatz zu Zink wird bei der Magnesium-katalysierten Reaktion die Norbornen-Doppelbindung hydroaminiert (Schema 7).<sup>36c</sup>



**Schema 13.** Zink-katalysierte Hydroaminierung nach *Blechert et al.* und *Roesky et al.*

### 1.3.4. Katalysatoren aus der Borgruppe

In der Borgruppe wurden bislang Thallium,<sup>37</sup> Indium<sup>38</sup> und Aluminium<sup>39</sup> in der Hydroaminierung eingesetzt. Die hohe Giftigkeit von Thallium für den menschlichen Körper macht dessen Einsatz in der organischen Synthese unattraktiv. Aluminium ist das dritthäufigste Element und das häufigste Metall in der Erdkruste. Es ist gesundheitlich unbedenklich und wird in weiten Bereichen der Verpackungsindustrie sowie in weiten Bereichen der organischen Synthese als Reagenz oder als Katalysator eingesetzt. Bislang wurden Metallhalogenide von Aluminium und Indium als Katalysatoren in wenigen Beispielen in der Hydroaminierung von Norbornen eingesetzt.<sup>39</sup> In der Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen wurde dagegen über die katalytische Aktivität von Aluminium

noch nicht berichtet. Im Rahmen dieser Arbeit war es nun erstmals möglich Aluminium sogar in der enantioselektiven Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen einzusetzen.

Für die Auswahl des optimalen Katalysatorsystems für die Hydroaminierung müssen Kriterien erfüllt werden, die den Anforderungen der Reaktionsbedingungen in der organischen Synthese entsprechen. Dazu zählt vor allem die Toleranz des Katalysators gegenüber funktionellen Gruppen. Dieses Hauptkriterium wird von allen Alkali-/Erdalkalimetallen und von den frühen Übergangsmetallen nicht eingehalten. Aufgrund ihrer hohen Basizität und Nucleophilie werden die Alkali-/Erdalkalimetalle meistens in der Hydroaminierung von nicht-funktionalisierten Olefinen eingesetzt. Die entsprechenden Katalysatoren der frühen Übergangsmetalle sind extrem luft- und wasserempfindlich und zeigen sehr wenig Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Die Auswahl des geeigneten Katalysators beschränkt sich damit auf die späten Übergangsmetalle und auf die Metalle der Borgruppe, die teilweise sehr teuer und sehr giftig sind. Weil die katalytisch aktivsten Metalle der späten Übergangsmetalle auch zu den teuersten zählen, beschränkt sich die Auswahl des Katalysators, auf Eisen,<sup>40</sup> Kupfer,<sup>41</sup> Zink, Aluminium, Indium und Bismut.<sup>39,42</sup> Weiterhin kann die Auswahl des geeigneten Katalysators für die Hydroaminierung auf Eisen, Kupfer und Zink eingegrenzt werden, wenn die Substratspezifität von Bismut auf 1,3-Diene und von Aluminium und Indium auf reaktive Norbornene berücksichtigt wird.

**Tabelle 1.** Eigenschaften von bekannten Katalysatoren.

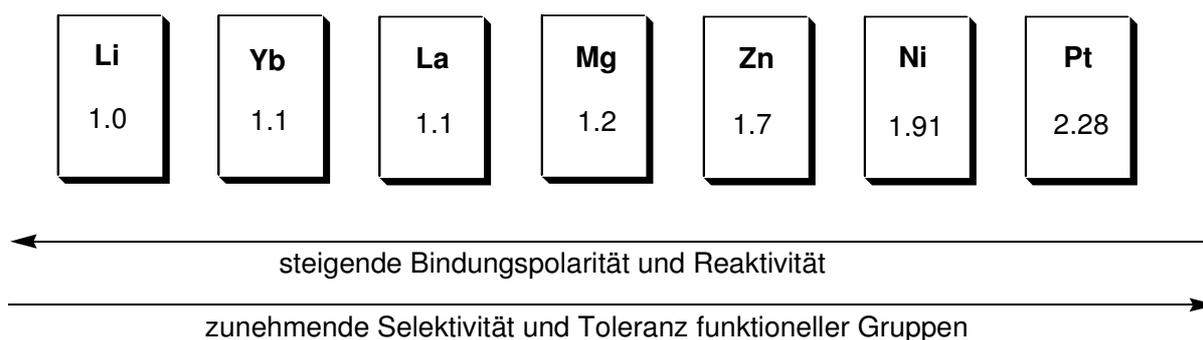
	<b>Alkali-/ Erdalkalimetalle</b>	<b>frühe Übergangsmetalle</b>	<b>späte Übergangsmetalle</b>
Toleranz fkt. Gruppen	kaum vorhanden	niedrig	hoch
Reaktivität	teilweise sehr hoch	sehr hoch	niedrig
Preis	günstig	relativ günstig	teilweise sehr hoch
Toxizität	ungiftig	ungiftig	teilweise sehr giftig

#### 1.4. Zink in der Organischen Synthese

Mit einem Massenanteil von 0.012 % steht Zink an 24. Stelle der Elementhäufigkeit in der Erdkruste. Es ist neben Eisen und Kupfer das am häufigsten verwendete Metall. Der größte Anteil des produzierten Zinks dient zum Verzinken von Eisenblech, Drähten und Rohren. Bei der Gold- und Silberherstellung setzt man Zink bei der Cyanidlaugerei zum Ausfällen der Edelmetalle ein. Zinkblech dient auch zur Herstellung von Trockenbatterien z.B. in der

Kohle-Zink-Zelle (*Leclanché-Element*) und in der Kohle-Mangan-Zelle. Während Zinkstaub als Pigment zum Rostschutz in Farben verwendet wird, ist Zinkoxid ein wichtiges Weißpigment.

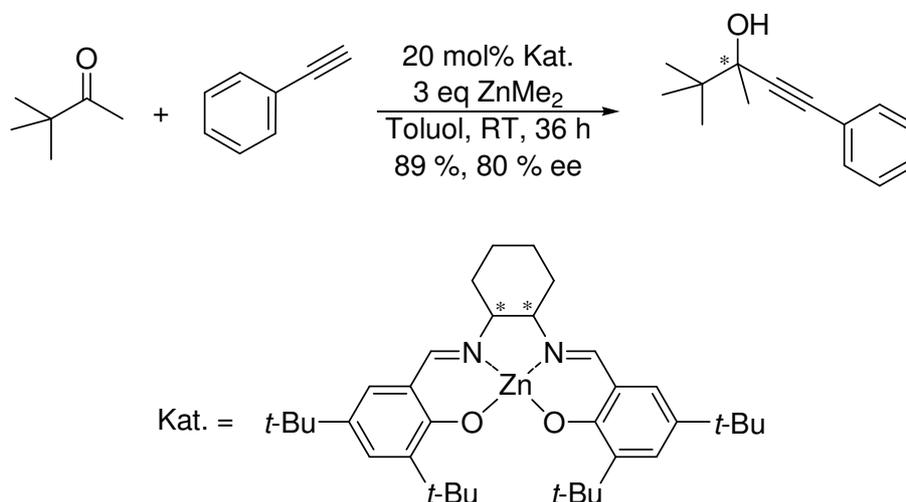
Neun Jahre nach der Entdeckung der ersten metallorganischen Reagenzien vor 150 Jahren stellte 1849 *Frankland* die ersten Zinkorganyle ausgehend von Iodmethan, Iodethan und Zink dar.<sup>43</sup> Um 1900 legten *P. Barbier* und *V. Grignard* den Grundstein zur synthetischen Anwendung von Metallorganylen.<sup>44</sup> Beide fanden, dass sich derartige Reagenzien mit Elektrophilen umsetzen lassen. Metallorganyle lassen sich in Abhängigkeit vom Elektronegativitätsunterschied zwischen Kohlenstoff- und Metallatom in mehr oder weniger polare Reagenzien einteilen. Je größer der Elektronegativitätsunterschied ist, desto höher die Polarität der Kohlenstoff-Metall-Bindung, desto größer auch die Nucleophilie des Reagenzes. Lithiumorganyle besitzen mit einem  $\Delta EN = 1,53$  im Vergleich zu einem  $\Delta EN = 0,84$  bei Zinkorganylen eine höhere Reaktivität gegenüber Elektrophilen (Abbildung 5). Die Zinkorganyle sind demnach die schlechteren Nucleophile.



**Abbildung 5.** Vergleich der Polarität von Metallorganylen.

Zinkorganyle sind wie Magnesiumorganyle *Lewis-Säuren*. Sie sind aber weniger basisch, daher ist auch die Umsetzung empfindlicher Substanzen unter milden Bedingungen möglich. Aufgrund seiner hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen finden Zink und Zinkorganyle in der Organischen Chemie weite Anwendungsgebiete.<sup>35</sup> Elementares Zink wird z.B. in Verbindung mit Säuren als Reduktionsmittel von funktionellen Gruppen eingesetzt. So werden in Gegenwart von Zinkamalgam und Salzsäure, Ketone und Aldehyde zu Alkanen reduziert. Diese Reaktion ist auch unter dem Namen *Clemmensen-Reduktion* bekannt.<sup>45</sup> Auch in der *Barbier-Reaktion* wird elementares Zink zur Generierung von Zinkorganylen verwendet.<sup>46</sup> Diese können in wässrigen Lösungsmitteln generiert werden und sind daher im Gegensatz zu *Grignard-Reagenzien* von Magnesium hydrolysebeständig. Als Zinkorganyle sind  $ZnMe_2$  und  $ZnEt_2$  kommerziell erhältlich. Diese werden häufig zur

Generierung von Nucleophilen eingesetzt, die an funktionelle Gruppen wie Aldehyde, Ketone und Imine addiert werden (Schema 14). Die Zink-katalysierte asymmetrische nucleophile Addition von Zinkorganyleen wurde bereits in der Literatur mehrfach beschrieben.<sup>47</sup>



**Schema 14.** Zink-katalysierte enantioselektive Addition von Alkinen an Ketone nach *Cozzi et al.*

Neben den bisher vorgestellten Reaktionen findet Zink vor allem in der *Reformatsky*-Reaktion,<sup>48</sup> *Simmon-Smith*-Reaktion,<sup>49</sup> *Negishi*-Kreuzkupplung<sup>50</sup> und in der *Michael*-Addition<sup>51</sup> Anwendung.

## 1.5. Zusammenfassung und Zielsetzung der Arbeit

Bisher wurden zahlreiche Katalysatoren für die Hydroaminierung von Mehrfachbindungen entwickelt. Viele bekannte Verfahren sind aber auf einzelne Substratklassen oder sogar auf einzelne Substrate beschränkt, verwenden hochempfindliche Lanthanoidkomplexe oder teure Katalysatoren, wie [Pd], [Pt], [Au], [Ir], [Ru] und [Rh]. Aus diesem Grund wird die Hydroaminierung in der organischen Synthese selten angewendet. Um eine Alternative zu diesen Katalysatorsystemen zu finden wurden in der vorliegenden Arbeit Zinkkatalysatoren entwickelt, die in der homogenen Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen und Alkinen eingesetzt wurden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es Zinkkatalysatoren zu entwickeln, die die Hydroaminierung von hochfunktionalisierten Substraten unter milden Bedingungen ermöglichen. Mit der Entwicklung von neuartigen chiralen Komplexen sollte

auch vor allem die enantioselektive Hydroaminierung mittels auf Zink basierenden Katalysatoren etabliert werden, was bisher in der Literatur nicht berichtet wurde.

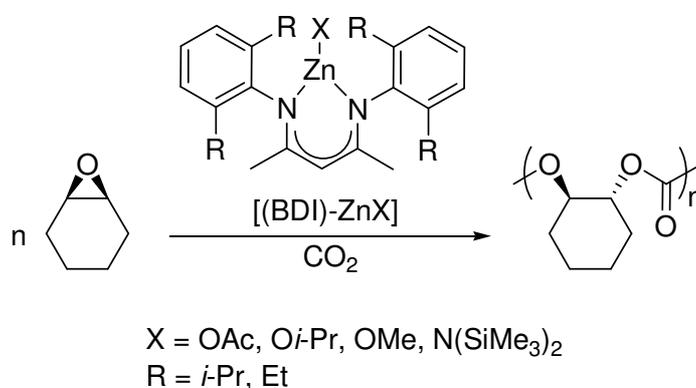
# KAPITEL

# I

## 2. Synthese von $\beta$ -Diketiminato-Zinkkomplexen und ihr Einsatz in der intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen

### 2.1. Einleitung

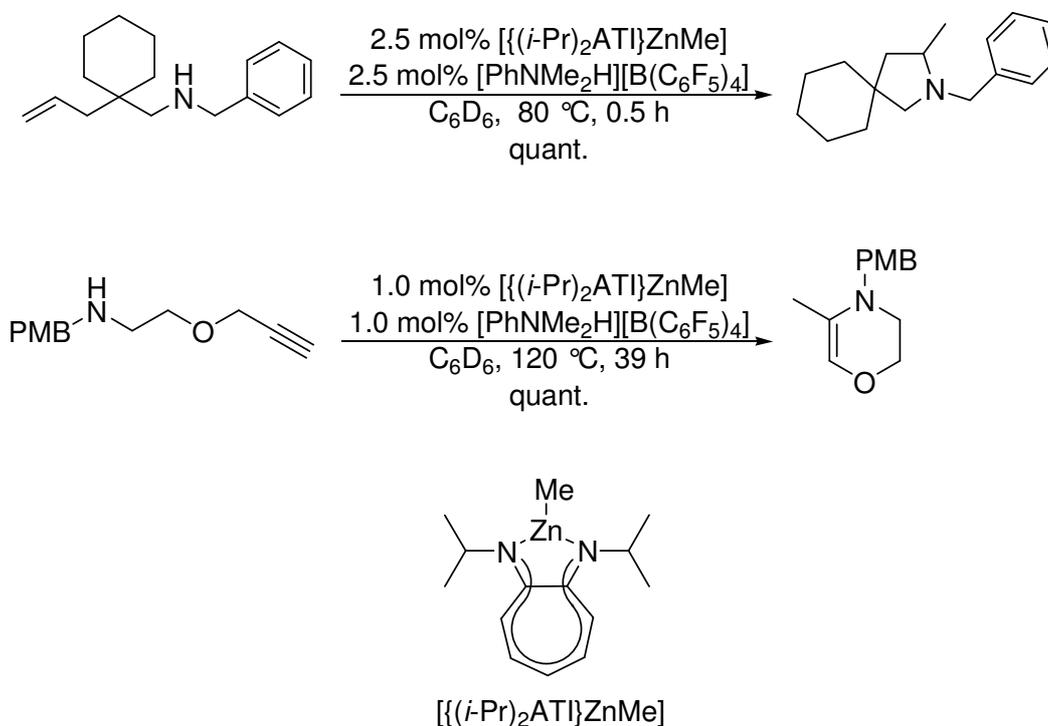
Seit den späten sechziger Jahren sind  $\beta$ -Diketiminato-Komplexe von Metallen wie Cobalt, Nickel, Kupfer und Zink bekannt.<sup>52</sup> Am Anfang lag der Schwerpunkt der Untersuchungen vor allem in der Synthese, Struktur und magnetischen Eigenschaften der Komplexe. Ihre Aktivität in der Katalyse wurde erstmals Mitte der neunziger Jahre untersucht, das sich durch die zunehmende Zahl der Veröffentlichungen seit diesem Zeitraum bemerkbar macht.<sup>53</sup> Die  $\beta$ -Diketiminato-Metallkomplexe sind synthetisch leicht zugänglich und ermöglichen eine einfache elektronische und sterische Modifikation ihrer Struktur. Aufgrund dieser Eigenschaften ist heute eine Reihe von  $\beta$ -Diketiminato-Zinkkomplexen bekannt, die ihre Anwendung in der Katalyse gefunden haben. *Coates et al.* konnte z.B. zeigen, dass die  $\beta$ -Diketiminato-Zinkalkoxide für die Copolymerisationsreaktionen von  $\text{CO}_2$  und Epoxiden zu Polycarbonaten geeignet sind (Schema 15).<sup>54</sup>



**Schema 15.** Zink-katalysierte  $\text{CO}_2$ /Cyclohexenoxid-Copolymerisation nach *Coates et al.*

Abgesehen vom Einsatz in Polymerisationsreaktionen ist die katalytische Aktivität der BDI-Zinkkomplexe in der organischen Synthese weitgehend unbekannt. Aus diesem Grund wurden im ersten Teil dieser Arbeit BDI-Zinkkomplexe der allgemeinen Formel [(BDI)-ZnMe], [(BDI)<sub>2</sub>-Zn] und der neuartige Hybrid-Zinkkomplex **29** synthetisiert und in der intramolekularen Hydroaminierung von nicht-aktivierten Alkinen eingesetzt. In Zusammenarbeit mit *Roesky et al.* wurden bereits Aminotroponiminato-Zinkkomplexe

synthetisiert und als Präkatalysatoren in der Hydroaminierung von Olefinen und Alkinen eingesetzt (Schema 16).<sup>36</sup>



**Schema 16.**  $[(i\text{-Pr})_2\text{ATI}]\text{ZnMe}$ -katalysierte Hydroaminierung von Olefinen und Alkinen nach *Blechert et al.* und *Roesky et al.*

Die hohe katalytische Aktivität der ATI-Zinkkomplexe in der Hydroaminierung von Alkinen veranlasste uns dieses Themengebiet mit BDI-Zinkkomplexen weiter zu verfolgen, mit dem Ziel eine höhere katalytische Aktivität unter milderen Bedingungen zu erzielen. Die BDI-Zinkkomplexe haben gegenüber den ATI-Zinkkomplexen den Vorteil, dass sie synthetisch leicht zugänglich sind und daher auch sterisch und elektronisch leichter modifiziert werden können.<sup>55</sup>

## 2.2. Synthese der Liganden

Obwohl  $\beta$ -Diketonatoliganden **1** und  $\beta$ -Enaminoketonatoliganden **2** häufig in der Koordinationschemie als universelle Liganden eingesetzt werden, gewinnen die isoelektronischen  $\beta$ -Diketiminatoliganden **3** zunehmend an Bedeutung (Abbildung 6).<sup>56</sup>

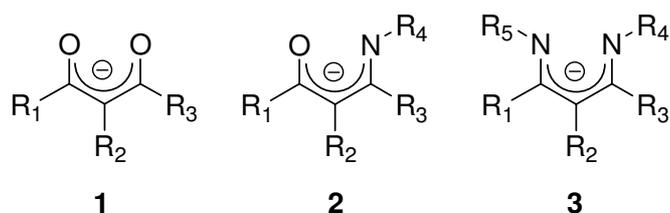
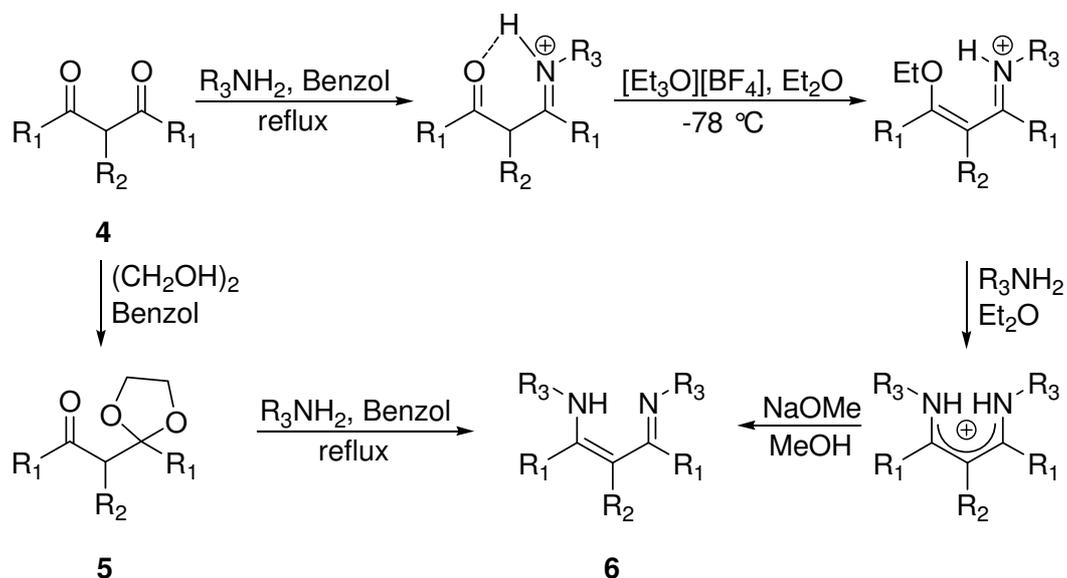


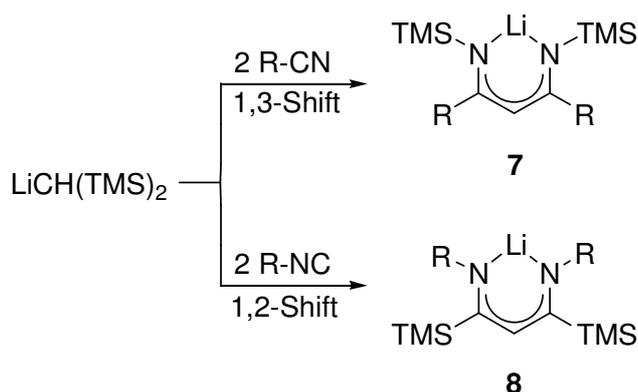
Abbildung 6. Bidentate *N,O*-Liganden.

Es existiert eine Vielzahl von Methoden mit denen die  $\beta$ -Diketiminliganden **6** synthetisiert werden können.<sup>56</sup> Als Ausgangsmaterial werden häufig  $\beta$ -Diketone **4**, Nitrile oder Isonitrile eingesetzt (Schema 17 und 18). Um die Carbonylgruppen von  $\beta$ -Diketonen zu aktivieren, wird z.B. das *Meerwein*-Salz eingesetzt oder  $\beta$ -Ketoketale **5** generiert, die anschließend mit den entsprechenden Aminen zum BDI-Liganden **6** umgesetzt werden (Schema 17).



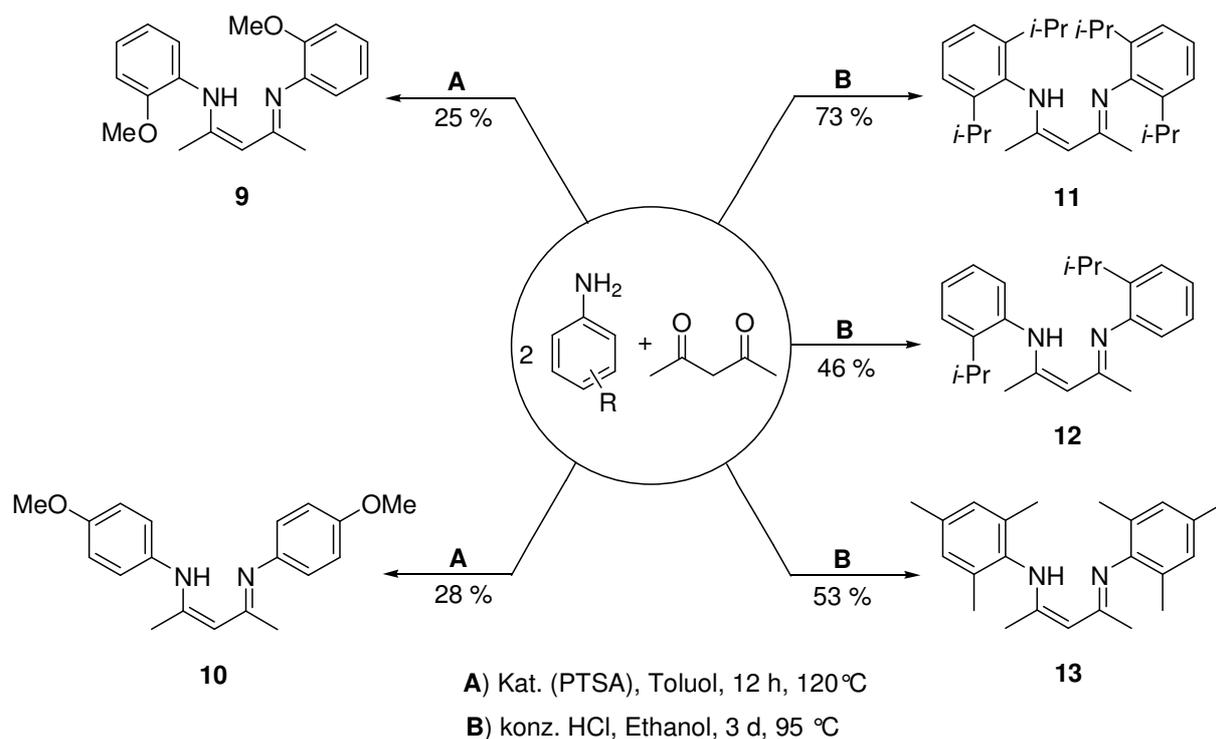
Schema 17. Synthesestrategien von  $\beta$ -Diketiminliganden **6** ausgehen von  $\beta$ -Diketonen **4**.

Bei der Addition von  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$  an Nitrile und Isonitrile entstehen Intermediate, bei denen ein 1,3-Shift im Falle von Nitrilen und ein 1,2-Shift im Falle von Isonitrilen der Trimethylsilylgruppen beobachtet wurde, die direkt zur Bildung von  $\beta$ -Diketiminaten **7** und **8** führen (Schema 18).<sup>56</sup>



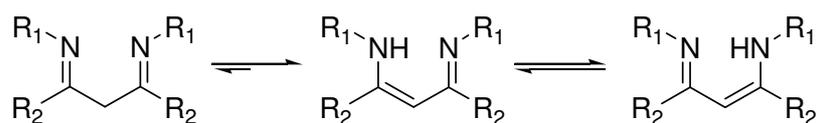
**Schema 18.** Synthese von  $\beta$ -Diketiminaten *via* 1,3- und 1,2-Shift der Trimethylsilylgruppe.

Eine der gängigsten und einfachsten Methoden  $\beta$ -Diketiminliganden der allgemeinen Formel [(BDI)-H] zu synthetisieren ist die Kondensation von  $\beta$ -Diketonen mit primären Aminen. Die Reaktionen finden säurekatalysiert statt, wobei in den meisten Fällen Salzsäure oder PTSA eingesetzt wird.<sup>55</sup> Das dabei gebildete Wasser bildet ein azeotropes Gemisch, das in einer *Dean-Stark*-Apparatur fortlaufend vom Reaktionsgemisch abgetrennt wird. Mit dieser Methode wird eine Rückreaktion der BDI-Liganden zu den Ausgangsmaterialien verhindert und das Gleichgewicht der Reaktion auf die Produktseite verschoben. Reaktionen, die in Ethanol durchgeführt werden, finden in Gegenwart äquimolarer Mengen an HCl statt, wobei die BDI-Liganden zunächst als Hydrochloride erhalten werden. Diese Methode ist auf nicht-funktionalisierte BDI-Liganden wie **11-13** beschränkt. Im Falle der BDI-Liganden **9** und **10** droht dabei die Gefahr einer säurekatalysierten Hydrolyse der Methoxygruppen. Nach basischer Aufarbeitung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  werden die BDI-Liganden **11-13** durch Umkristallisation erhalten. Gemäß diesen beiden Methoden wurden nun die BDI-Liganden **9-13** ausgehend von Acetylaceton und den entsprechenden Anilinderivaten in einem Schritt dargestellt (Schema 19).<sup>54c,55a,c</sup>



**Schema 19.** Synthese der BDI-Liganden **9-13**.

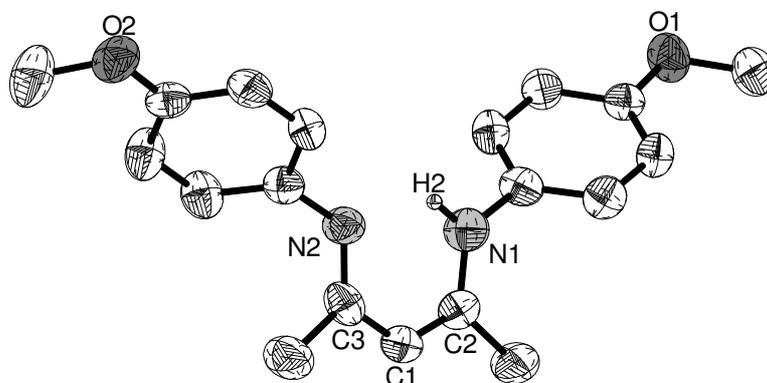
Die BDI-Liganden **9-13** zeigen aufgrund der 1,3-Position der Imingruppen eine Isomerisierung des  $\pi$ -Elektronensystems der C=N Doppelbindungen zu einem konjugierten  $\pi$ -Elektronensystem. Im Gegensatz zu einfachen Iminen liegt bei  $\beta$ -Diketiminen das Gleichgewicht der Imin-Enamin-Tautomerie auf der Seite des Enamins (Schema 20).



**Schema 20.** Imin-Enamin-Tautomerie der BDI-Liganden.

Die Bevorzugung der Enaminform hat mehrere Ursachen. In der Enaminform können Wasserstoffbrücken ausgebildet werden, welche im Molekül einen spannungsarmen Sechsring formen. Dies bedeutet eine Stabilisierung des Moleküls, wobei gleichzeitig auch die hohe Ladungsdichte an den Stickstoffatomen herabgesetzt wird. Im NMR-Spektrum wurde ausschließlich die Enaminstruktur der BDI-Liganden beobachtet. Weil das Proton in Lösung sich zwischen den beiden Stickstoffatomen sehr schnell bewegt, erscheint das Molekül im Spektrum symmetrisch, was eine Mesomerie vortäuscht. Eine Kristallstrukturanalyse des Liganden **10** hat ergeben, dass die CN-Bindungen C2-N1 1.347(5)

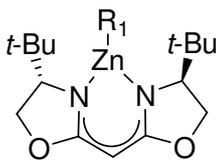
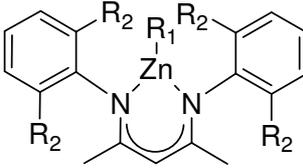
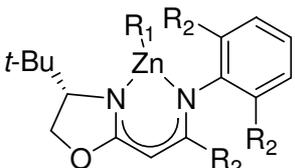
Å, C3-N2 1.314(5) Å und die CC-Bindungen C1-C2 1.377(5) Å, C1-C3 1.425(6) Å in der Imin-Enamin-Struktur unterschiedlich lang sind, was eine Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems ausschließt (Abbildung 7).



**Abbildung 7.** Molekülstruktur von **10**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1-C2 1.377(5), C1-C3 1.425(6), C2-N1 1.347(5), C3-N2 1.314(5).

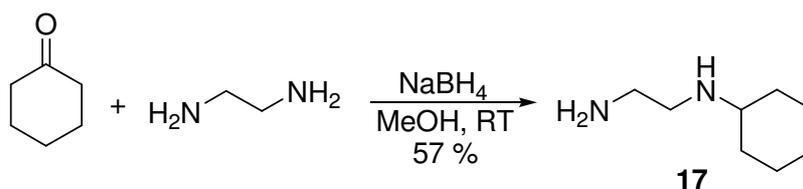
Neben den BDI-Liganden existiert heute eine große Vielfalt an bidentaten Stickstoffliganden, die eine Imin-Enamin-Struktureinheit enthalten.<sup>57</sup> Dazu gehört der Bisoxazolinligand (Box-Ligand), der bereits in weiten Bereichen der asymmetrischen Synthese eingesetzt wurde. Diese wurden auch von *Marks et al.* in der Box-Lanthanoid-katalysierten asymmetrischen Hydroaminierung von Olefinen eingesetzt.<sup>7m</sup> *Coates et al.* berichtete ebenfalls im Jahre 2000 über den Einsatz des Box-Zinkkomplexes **14** in der asymmetrischen CO<sub>2</sub>/Epoxid-Copolymerisation.<sup>58</sup> Dieser zeigte aber im Vergleich zum BDI-Zinkkomplex **15** keine katalytische Aktivität. Um die hohe katalytische Aktivität der BDI-Zinkkomplexe und die hohe Stereoselektivität der Box-Liganden in einem Katalysator zu vereinen, wurde der neuartige Hybrid-Imin-Oxazolin-Zinkkomplex **16** der Formel [(IOx)-ZnR] synthetisiert, der in der asymmetrischen CO<sub>2</sub>/Epoxid-Copolymerisation hohe katalytische Aktivität sowie eine hohe Stereoselektivität gezeigt hat (Tabelle 2).

**Tabelle 2.** Einsatz der Zinkkomplexe **14-16** in der asymmetrischen CO<sub>2</sub>/Epoxid-Copolymerisation nach *Coates et al.*

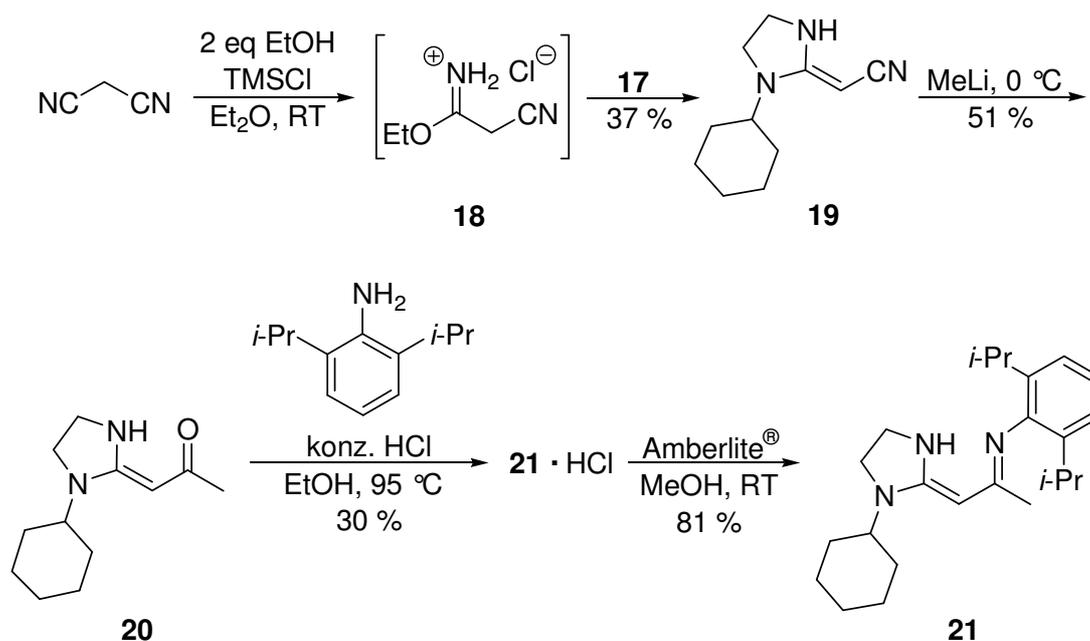
			
	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
kataly. aktiv	nein	ja	ja
stereoselektiv	-	nein	ja

R<sub>1</sub> = BTSA, R<sub>2</sub> = *i*-Pr

Die mit Zinkkomplex **16** erzielten Resultate haben uns dazu bewegt einen neuartigen Hybrid-Zinkkomplex zu entwickeln und dessen katalytische Aktivität in der Hydroaminierung zu testen. Zur Synthese der [(IOx)-ZnR]-Komplexe wurden Aminoalkohole eingesetzt, die direkt durch Reduktion der Aminosäuren aus dem chiralen Pool gewonnen werden. Um die von *Coates et al.* dargestellten [(IOx)-ZnR]-Komplexe zu ergänzen, wurde im Rahmen dieser Arbeit der Hybrid-Imin-Imidazolin-Ligand **21** synthetisiert, der zur Untersuchung der katalytischen Aktivität des entsprechenden Zinkkomplexes in der intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen eingesetzt wurde. Zur Synthese des Hybridliganden **21** wurde zunächst *N*-Cyclohexyl-ethan-1,2-diamin (**17**) *via* reduktiver Aminierung von Cyclohexanon mit Ethan-1,2-diamin dargestellt (Schema 21).

**Schema 21.** Synthese von *N*-Cyclohexyl-ethan-1,2-diamin (**17**).

Der Ligand **21** wurde ausgehend von Malonitril in vier Stufen dargestellt (Schema 22). In der ersten Stufe wurde Malonitril mit 1 eq TMSCl und 2 eq Ethanol versetzt, wobei im ersten Schritt aus TMSCl und Ethanol eine zu Malonitril äquimolare Menge HCl gebildet wird, das mit dem restlichen Ethanol zum Imminiumchlorid **18** reagiert.

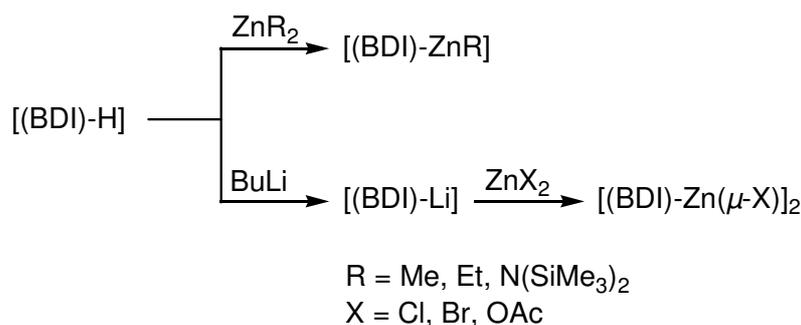


**Schema 22.** Synthese des Hybridliganden **21**.

Das Intermediat **18** wurde schließlich mit dem Diamin **17** umgesetzt und das Nitril **19** in einer Ausbeute von 37 % erhalten. Methylierung des Nitrils **19** mit Methyllithium und die anschließende Hydrolyse ergaben das  $\beta$ -Enaminketon **20** in einer moderaten Ausbeute von 51 %. Die Synthese des Liganden **21** wurde unter den gleichen Bedingungen des BDI-Liganden **11** durchgeführt. Der als Hydrochlorid isolierte Ligand **21** wurde mit dem basischen Chlorid-Ionenaustauscher Amberlite® IRA-400(OH) versetzt und **21** nach Umkristallisation in einer hohen Ausbeute von 81 % erhalten. Der Einsatz des Ionenaustauschers erwies sich aufgrund seiner einfachen Abtrennung vom Produkt durch Filtration als vorteilhaft.

### 2.3. Synthese der Zinkkomplexe

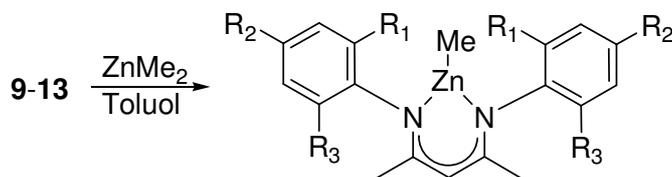
BDI-Zinkkomplexe können ausgehend von BDI-Liganden und kommerziell erhältlichen Zinkorganyle wie  $\text{ZnMe}_2$ ,  $\text{ZnEt}_2$  oder  $\text{Zn}(\text{BTSA})_2$  in einer Stufe dargestellt werden (Schema 23). Beim Einsatz von Zinksalzen werden dagegen die BDI-Liganden zuerst mit Basen deprotoniert und anschließend mit den entsprechenden Zinksalzen umgesetzt.<sup>56</sup>



**Schema 23.** Syntheserouten von BDI-Zinkkomplexen.

Für den Einsatz in der Hydroaminierung von Alkinen wurden die BDI-Zinkkomplexe **22-26** analog dem ATI-Zinkkomplex  $[(i\text{-Pr})_2\text{ATI}]\text{ZnMe}$  mit einer Methyl-Abgangsgruppe dargestellt. Die BDI-Liganden **9-13** wurden dabei mit einem Überschuss  $\text{ZnMe}_2$  umgesetzt und die heteroleptischen Zinkkomplexe **22-26** in hohen Ausbeuten erhalten (Tabelle 3). Aufgrund des niedrigen Siedepunktes von  $\text{ZnMe}_2$  konnten daher die Zinkkomplexe **22-24** nach dem Einengen und Trocknen der Reaktionsmischung quantitativ erhalten werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen haben ergeben, dass kein freies  $\text{ZnMe}_2$  in den Produkten vorliegt. Ein eindeutiger Beweis für die Bildung der Zinkkomplexe ist die chemische Verschiebung der Methylgruppe am Zinkzentrum ins Hochfeld. Ein Vergleich der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektren von  $\text{ZnMe}_2$  ( $\delta$  <sup>1</sup>H: 0.51 ppm,  $\delta$  <sup>13</sup>C: -4.2 ppm) mit den Zinkkomplexen **24** ( $\delta$  <sup>1</sup>H: -0.56 ppm,  $\delta$  <sup>13</sup>C: -18.7 ppm) und **26** ( $\delta$  <sup>1</sup>H: -0.40 ppm,  $\delta$  <sup>13</sup>C: -20.8 ppm) zeigt die stärkere Verschiebung ins Hochfeld.

**Tabelle 3.** Synthese der heteroleptischen BDI-Zinkkomplexe **22-26**.

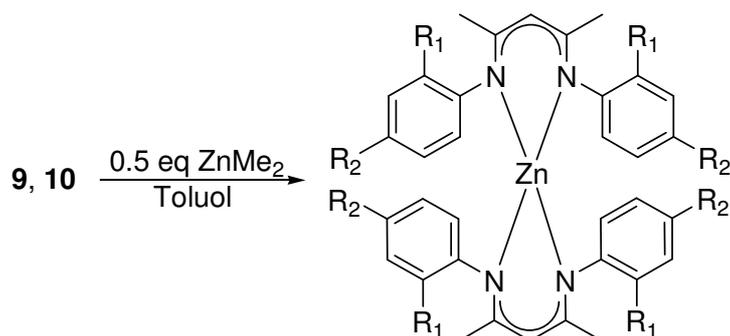


Eintrag	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	[(BDI)-ZnMe]	Temp [°C]	Ausbeute [%]
1	<i>i</i> -Pr	H	H	<b>22</b>	80	quant.
2	<i>i</i> -Pr	H	<i>i</i> -Pr	<b>23</b>	80	quant.
3	Me	Me	Me	<b>24</b>	80	quant.
4	OMe	H	H	<b>25</b>	RT	86 <sup>a</sup>
5	H	OMe	H	<b>26</b>	RT	90 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Enthält 14 % des homoleptischen Zinkkomplexes **27**; <sup>b</sup>enthält 10 % des homoleptischen Zinkkomplexes **28**.

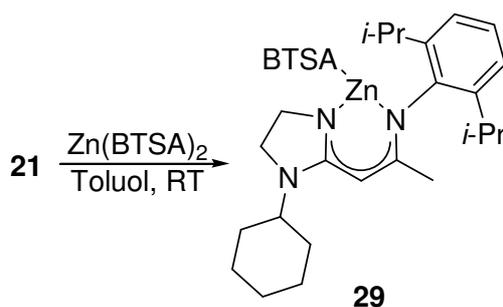
Die Zinkkomplexe **25** und **26** konnten nicht in reiner Form dargestellt werden, sondern enthielten die homoleptischen Zinkkomplexe **27** und **28** als Nebenprodukte. Die Bildung von homoleptischen Zinkkomplexen wurde auch von *Roesky et al.* in der Synthese von ATI-Zinkkomplexen beobachtet, die ebenfalls eine Ethergruppe tragen.<sup>59</sup> Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der Zinkkomplexe **27** und **28** in der Hydroaminierung wurden diese ausgehend von den entsprechenden BDI-Liganden und  $\text{ZnMe}_2$  dargestellt (Tabelle 4).

**Tabelle 4.** Synthese der homoleptischen BDI-Zinkkomplexe **27** und **28**.



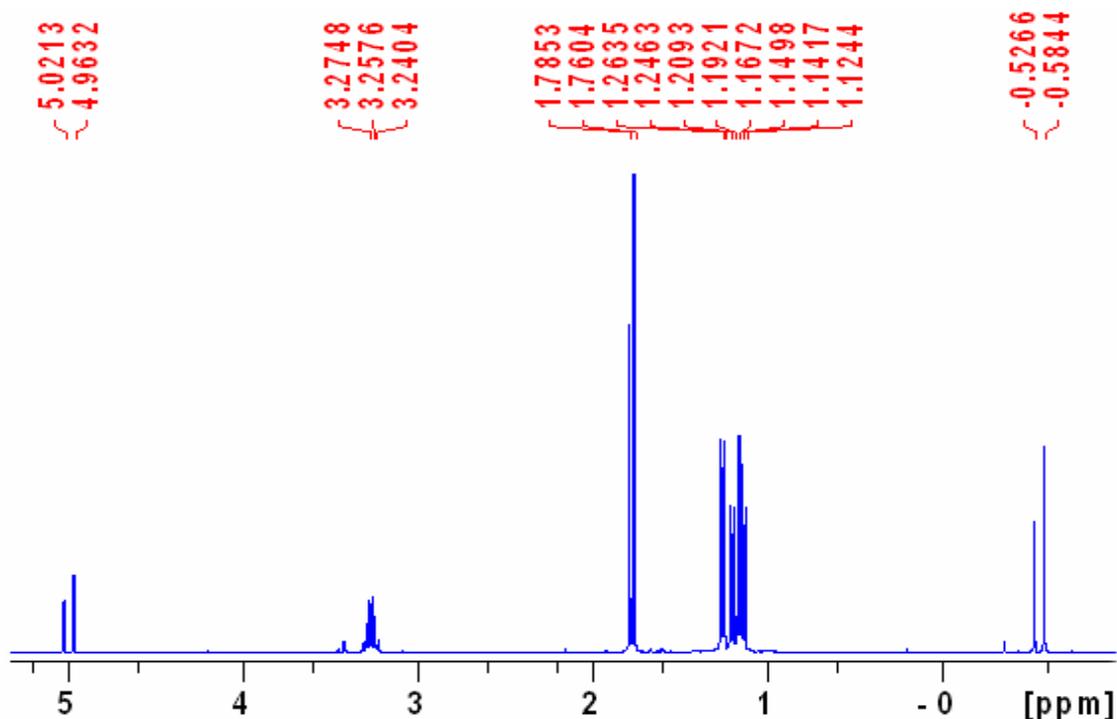
Eintrag	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	[(BDI) <sub>2</sub> -Zn]	Temp [°C]	Ausbeute [%]
1	OMe	H	<b>27</b>	RT	quant.
2	H	OMe	<b>28</b>	RT	quant.

Der Hybrid-Zinkkomplex **29** wurde gemäß der von *Coates et al.* berichteten Struktur von Zinkkomplex [(IOx)-Zn(BTSA)] **16** ausgehend von Ligand **21** und  $\text{Zn}(\text{BTSA})_2$  dargestellt, wobei  $\text{Zn}(\text{BTSA})_2$  im Überschuss eingesetzt wurde (Schema 24). Im Vergleich zum  $\text{ZnMe}_2$  oder  $\text{ZnEt}_2$  ist  $\text{Zn}(\text{BTSA})_2$  nicht flüchtig und es erforderte daher eine Umkristallisation des Rohproduktes, um den Zinkkomplex **29** aus der Reaktionsmischung zu isolieren. Der Hybrid-Zinkkomplex **29** wurde mit Hilfe dieser Methode in einer Ausbeute von 73 % in kristalliner Form erhalten.



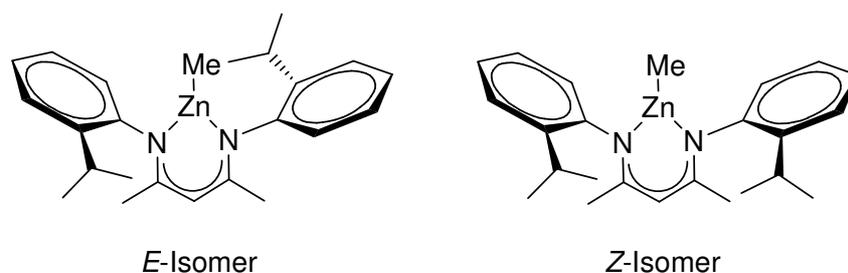
**Schema 24.** Synthese des Hybrid-Zinkkomplexes **29**.

Von den Zinkkomplexen **22**, **24**, **26-29** konnten Kristalle für die Kristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristallstruktur vom Zinkkomplex **23** ist literaturbekannt.<sup>60</sup> Der Zinkkomplex **22** wurde als ein Gemisch aus *E/Z*-Isomeren erhalten, was durch die doppelten Signalsätze im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektrum zu erkennen war (Abbildung 8).



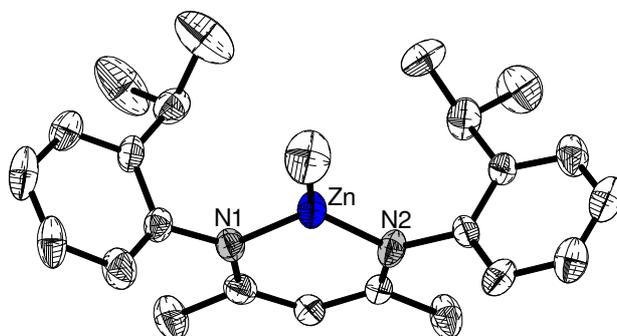
**Abbildung 8.** Doppelte Signalsätze im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Zinkkomplex **22**.

Die Bildung der beiden *E/Z*-Isomere wird auf die Einführung des Zinkzentrums zurückgeführt, dessen Methylgruppe die Rotation der sterisch anspruchsvollen asymmetrisch substituierten Arylgruppen um die C-N Bindungsachse verhindert (Abbildung 9). Beim BDI-Liganden **12** wird dieser Effekt nicht beobachtet, weil zwischen den beiden Stickstoffatomen keine Rotationsbarriere vorhanden ist.



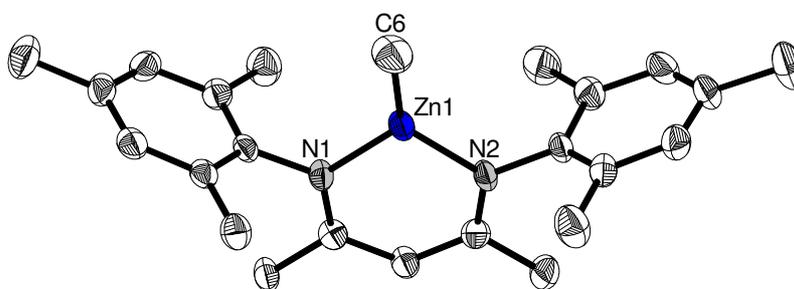
**Abbildung 9.** Strukturelle Darstellung der *E/Z*-Isomere des Zinkkomplexes **22**.

Die Kristallstruktur von **22** wurde an der Freien Universität Berlin von *K. Löhnwitz* bestimmt (Abbildung 10). Der Datensatz ist aufgrund von entstandenen Zwillingsproblemen nicht vollständig. Die einzelnen Bindungszusammenhänge konnten jedoch erkannt und graphisch dargestellt werden.



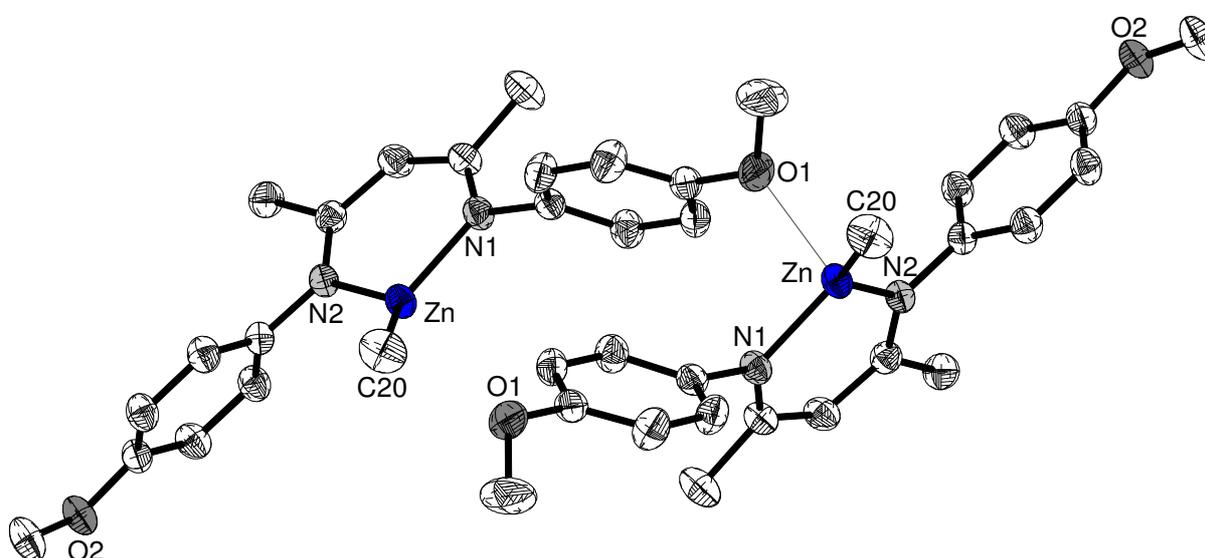
**Abbildung 10.** Molekülstruktur von **22**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen. Aufgrund von entstandenen Zwillingsproblemen können zu Bindungslängen und Bindungswinkel keine Angaben gemacht werden.

Der Zinkkomplex **24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei asymmetrischen Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 11). Wie erwartet ist das Zinkzentrum an zwei Stickstoffatomen und einem Kohlenstoffatom trigonal planar koordiniert. Beide Zn-N Bindungen sind gleich lang und liegen im erwarteten Bereich (Zn1-N1 1.963(3) Å and Zn1-N2 1.954(3) Å). Der Metallocyclohexanring bestehend aus dem  $\beta$ -Diketiminatoliganden und dem Zinkatom, welche planar vorliegen und damit auf die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen hindeuten. Die Zn-C Bindung hat die erwartete Länge von Zn1-C6 1.943(4) Å. Die Struktur besteht aus individuellen Molekülen und es sind keine intermolekularen Wechselwirkungen wie im Zinkkomplex **24** vorhanden.



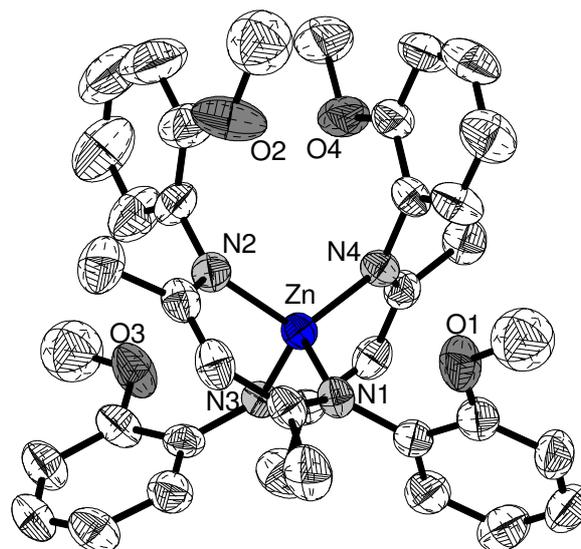
**Abbildung 11.** Molekülstruktur von **24**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome und das zweite asymmetrische Molekül weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zn1-N1 1.963(3), Zn1-N2 1.954(3), Zn1-C6 1.943(4).

Der Zinkkomplex **26** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle und bildet damit ein Polymer im Festkörper (Abbildung 12). Das Polymer wird durch die intermolekulare Koordination der Methoxygruppen an die Zinkzentren gebildet. Die Bindungslänge Zn-O1' beträgt 2.368(2) Å. Im Vergleich zum Zinkkomplex **22** und **24** ist das Zinkatom vierfach koordiniert. Das O1'-Atom ist fast rechtwinklig auf der N1-Zn-N2 Fläche angeordnet und zeigt Bindungswinkel von N1-Zn-O1' 97.31(6)° und N2-Zn-O1' 96.00(7)°. Die Methylgruppe ist aufgrund der Koordination des Sauerstoffs leicht gewinkelt (C20-Zn-O1' 99.43(9)°). Aber im Vergleich zum Zinkkomplex **24** sind die Bindungslängen Zn-N und Zn-C in allen Struktureinheiten gleich (Zn-N1 1.978(2) Å, Zn-N2 1.980(2) Å, und Zn-C20 1.962(2) Å).

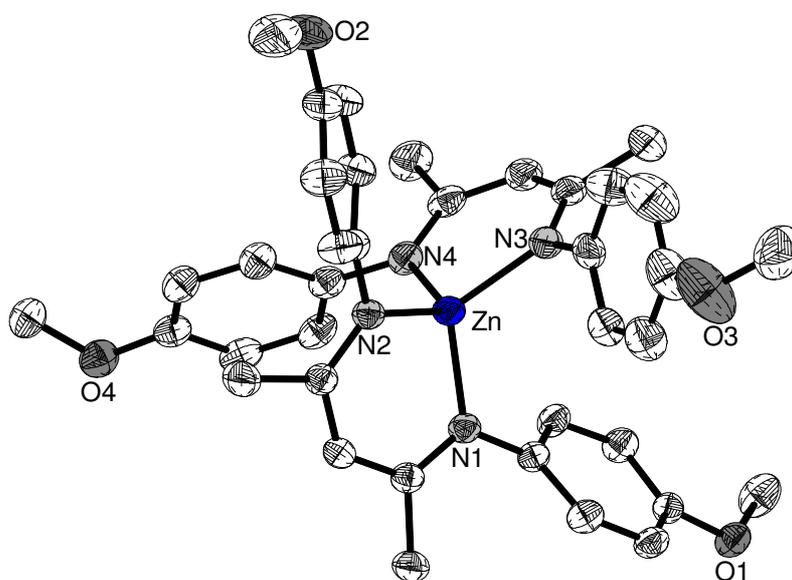


**Abbildung 12.** Molekülstruktur von **26**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zn-O1' 2.368(2), Zn-N1 1.978(2), Zn-N2 1.980(2), und Zn-C20 1.962(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N1-Zn-O1' 97.31(6), N2-Zn-O1' 96.00(7), C20-Zn-O1' 99.43(9).

Der homoleptische Zinkkomplex **27** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 13). Das Zinkatom ist von zwei Liganden vierfach koordiniert, die einen verzerrten Tetraeder bilden. Die N-Zn-N Winkel innerhalb des Metallocyclohexanringes betragen N1-Zn-N2 96.84(13)° und N3-Zn-N4 96.65(12)°. Die restlichen N-Zn-N Winkel betragen von 112.03(12)° bis 119.89(12)°. Die Zn-N Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich von 1.972(3) Å bis 1.995(3) Å. Die *ortho*-Methoxygruppen im homoleptischen Zinkkomplex **27** sind *cis*-angeordnet.



**Abbildung 13.** Molekülstruktur von **27**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zn-N1 1.995(3), Zn-N2 1.978(3), Zn-N3 1.991(3), Zn-N4 1.972(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N1-Zn-N2 96.84(13), N3-Zn-N4 96.65(12).

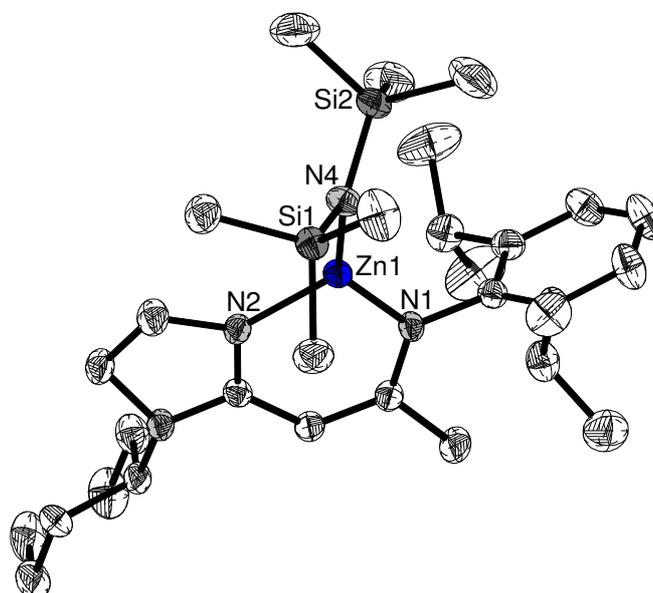


**Abbildung 14.** Molekülstruktur von **28**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zn-N1 1.9902(17), Zn-N2 1.9769(19), Zn-N3 1.9752(19), Zn-N4 2.001(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N1-Zn-N2 97.78(7), N3-Zn-N4 97.42(8).

Der homoleptische Zinkkomplex **28** kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 14). Das Zinkatom ist von zwei Liganden vierfach koordiniert, die einen verzerrten Tetraeder bilden. Die N-Zn-N Winkel

innerhalb des Metallocyclohexanringes betragen N1-Zn-N2  $97.78(7)^\circ$  und N3-Zn-N4  $97.42(8)^\circ$ . Die restlichen N-Zn-N Winkel betragen von  $112.75(8)^\circ$  bis  $118.40(8)^\circ$ . Die Zn-N Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich von  $1.975(2) \text{ \AA}$  bis  $2.001(2) \text{ \AA}$ .

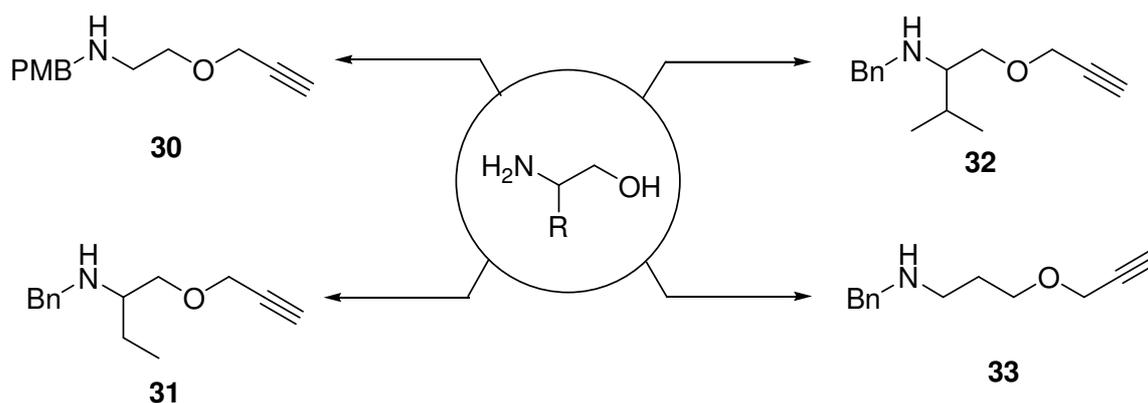
Der Hybrid-Zinkkomplex **29** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 15). Das Zinkatom ist dreifach von Stickstoffatomen umgeben, die trigonal planar angeordnet sind. Die Zn-N Bindungslängen des asymmetrischen Liganden liegen im selben Bereich (Zn-N1  $1.944(2) \text{ \AA}$  und Zn-N2  $1.938(2) \text{ \AA}$ ), was auf die Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems hindeutet. Im Vergleich dazu ist die Zn-N Bindungslänge der Bistrimethylsilylamidgruppe eindeutig kürzer (Zn-N4  $1.897(2) \text{ \AA}$ ), was auf eine starke elektronische Wechselwirkung zurückzuführen ist.



**Abbildung 15.** Molekülstruktur von **29**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: Zn-N1  $1.944(2)$ , Zn-N2  $1.938(2)$ , Zn-N4  $1.897(2)$ .

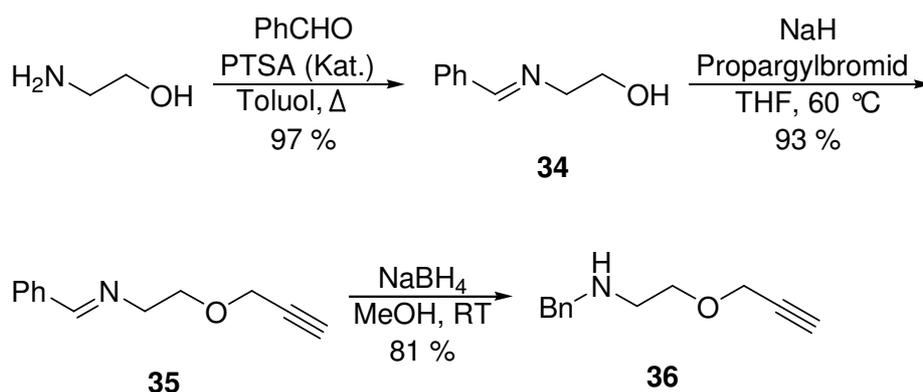
## 2.4. Synthese der Substrate

Um die katalytische Aktivität der Zinkkomplexe **22-29** in der intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen zu untersuchen wurden die Substrate **30-33** aus den entsprechenden Aminoalkoholen dargestellt, die bereits in der Doktorarbeit von *M. Dochnahl* in der ATI-Zink-katalysierten Hydroaminierung eingesetzt wurden (Schema 25).<sup>36b</sup>



**Schema 25.** Bekannte Substrate für die intramolekulare Hydroaminierung von Alkinen.

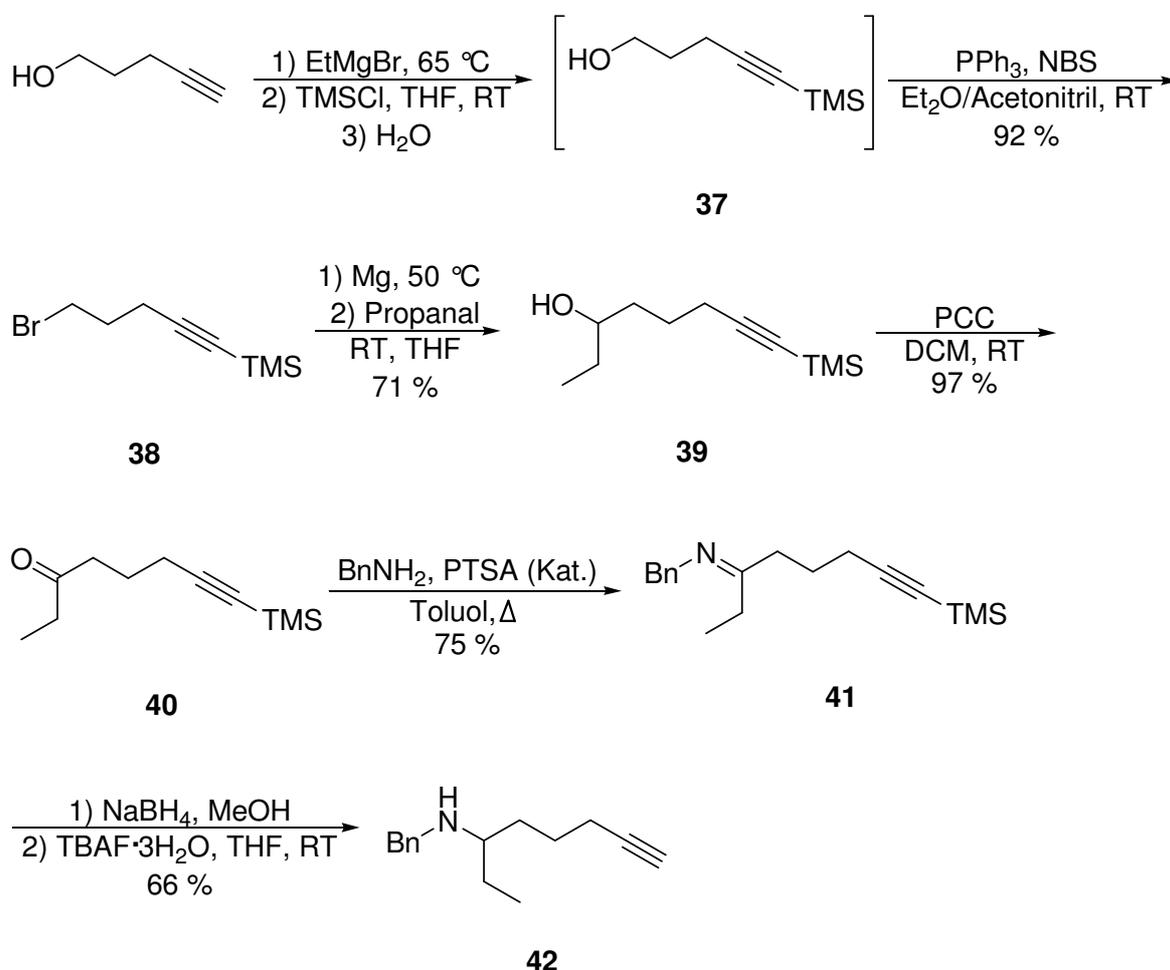
Als Ausgangsmaterial für die Substrate **30-33** wurden Aminoalkohole eingesetzt, die entsprechend der Syntheseroute für das Substrat **36** umgesetzt wurden (Schema 26). Dabei wurde Ethanolamin und Benzaldehyd in Gegenwart katalytischer Mengen an PTSA zum Benzylidenamin **34** umgesetzt und mittels Kugelrohrdestillation in einer hohen Ausbeute von 97 % erhalten. Der Alkohol **34** wurde anschließend mit Natriumhydrid deprotoniert und mit Propargylbromid zum Iminoalkin **35** umgesetzt, das ebenfalls mittels Kugelrohrdestillation gereinigt und in einer hohen Ausbeute von 93 % erhalten wurde. Nach der Reduktion des Imins **35** mit Natriumborhydrid wurde das Aminoalkin **36** in einer Ausbeute von 81 % erhalten.



**Schema 26.** Synthese des Aminoalkins **36**.

Um den Einfluss der Ethergruppe in der Zink-katalysierten Hydroaminierung zu untersuchen, wurde das etherfreie Substrat **42** synthetisiert, das analog der Struktur von Substrat **31** aufgebaut wurde (Schema 27). Als Ausgangsmaterial diente dafür Pent-4-in-1-ol, das mit EtMgBr deprotoniert und mit TMSCl zum TMS-geschütztem Alkin umgesetzt wurde. Nach

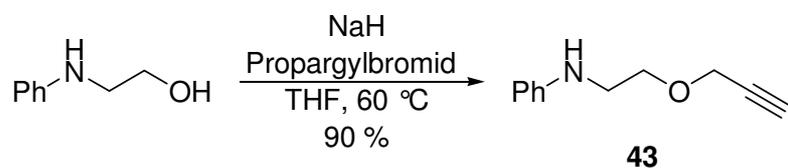
wässriger Aufarbeitung wurde der Alkohol **37** erhalten, der über eine *Appel*-Reaktion mit NBS bromiert wurde.<sup>61</sup> Nach der Filtration des Rohproduktes über Celite<sup>®</sup> wurde das Filtrat eingengt und mittels Kugelrohrdestillation (5-Brom-pent-1-ynyl)-trimethylsilan (**38**) in einer hohen Ausbeute von 92 % erhalten. Im nächsten Schritt wurde durch Zusatz von Magnesium aus **38** ein *Grignard* generiert und dieser nucleophil an 1-Propanal addiert. Der gebildete Alkohol **39** wurde säulenchromatographisch gereinigt und in einer Ausbeute von 71 % erhalten. Zur Einführung einer Aminogruppe wurde der Alkohol **39** zuerst mit PCC zum Keton **40** oxidiert (97 %) und anschließend mit Benzylamin zum Imin **41** kondensiert, das nach der Kugelrohrdestillation in einer Ausbeute von 75 % erhalten wurde. Nach der Reduktion des Imins **41** mit Natriumborhydrid und der anschließenden Entschützung des terminalen Alkins mit TBAF wurden 66 % des Aminoalkins **42** erhalten.



**Schema 27.** Synthese des etherfreien Aminoalkins **42**.

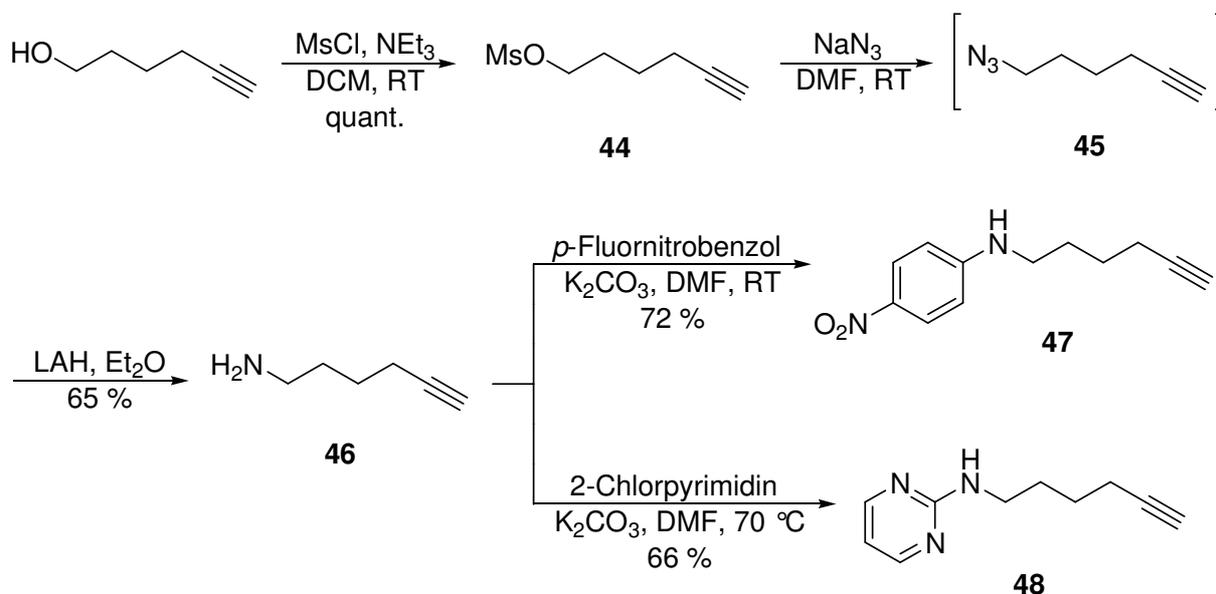
Um das Substratspektrum der Hydroaminierung zu erweitern, wurden die *N*-arylierten Substrate **43**, **47** und **48** mit unterschiedlicher elektronischer Aminstruktur synthetisiert. Das

Substrat **43** wurde in einer Stufe aus dem kommerziell erhältlichen *N*-Phenylethanolamin und Propargylbromid in einer hohen Ausbeute von 90 % dargestellt (Schema 28).



**Schema 28.** Synthese des Aminoalkins **43**.

Um die Toleranz der in diesem Kapitel dargestellten Zinkkomplexe gegenüber funktionellen Gruppen zu untersuchen wurden die Substrate **47** und **48** ausgehend von Hex-5-in-1-ol dargestellt (Schema 29). Dabei wurde in der ersten Stufe Hex-5-in-1-ol mesyliert. Der mesylierte Alkohol **44** wurde nach der wässrigen Aufarbeitung quantitativ erhalten und anschließend mit Natriumazid nucleophil substituiert. Das dabei gebildete Azid **45** wurde aufgrund seiner Flüchtigkeit ohne weitere Aufarbeitungsschritte mit LAH zum Amin **46** reduziert und in einer Ausbeute von 65 % erhalten.<sup>62</sup> Das primäre Amin **46** wurde dann anschließend *via* aromatischer nucleophiler Substitution mit *para*-Fluornitrobenzol zu **47** und mit 2-Chlorpyrimidin zu **48** umgesetzt.



**Schema 29.** Synthese der *N*-arylierten Substrate **47** und **48**.

## 2.5. Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der Zinkkomplexe in der intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen

Die Zinkkomplexe **22-29** wurden im vorliegenden Abschnitt in der intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen eingesetzt. Dazu wurden für die erste Testreihe die Zinkkomplexe **22-26** und die Substrate **30-33**, **36**, **42** ausgewählt. Die Substrate **30-33** wurden bereits in der ATI-Zink-katalysierten Hydroaminierung mit  $[(i\text{-Pr})_2\text{ATI}]\text{ZnMe}$  eingesetzt und geben daher eine Möglichkeit die katalytische Aktivität der BDI-Zinkkomplexe mit dem ATI-Katalysatorsystem zu vergleichen.<sup>36b</sup> Der ATI-Zinkkomplex  $[(i\text{-Pr})_2\text{ATI}]\text{ZnMe}$  wurde dabei in der Hydroaminierung von Alkinen in Gegenwart des teuren Cokatalysators  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (1 g, ~120 €) eingesetzt, der sich für die katalytische Aktivität des ATI-Zinkkomplexes als essentiell erwies. Der Cokatalysator  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  wurde in der BDI-Zink katalysierten Hydroaminierung nicht nur aufgrund seiner hohen Beschaffungskosten, sondern auch der beobachteten Zersetzungsreaktion der ATI-Zinkkomplexe in Gegenwart des Cokatalysators zum elementarem Zink (Zinkspiegel) nicht eingesetzt.<sup>36,59</sup> Die Reaktionen wurden im apolaren Lösungsmittel *d*<sub>6</sub>-Benzol durchgeführt. Die BDI-Zinkkomplexe **22-26** wurden zunächst mit einer Katalysatorbeladung von 2-10 mol% ohne den Zusatz des Cokatalysators eingesetzt. Die Reaktionen wurden in verschmolzenen NMR-Röhrchen bei 120 °C durchgeführt. Die Umsätze wurden durch Integration der Edukt- und Produktsignale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum berechnet. Die erste Testreihe ist in Tabelle 5 angegeben. Anhand der Ergebnisse kann man erkennen, dass die BDI-Zinkkomplexe **22-26** in ihrer katalytischen Aktivität substratspezifisch sind. Ein Zusammenhang zwischen der Struktur der eingesetzten Zinkkomplexe und ihrer katalytischen Aktivität konnte nicht erkannt werden.

In der ersten Reaktion wurde das PMB-geschützte Substrat **30** mit 10 mol% des mesitylierten Zinkkomplexes **24** bei 120 °C innerhalb von 4 h vollständig umgesetzt (Eintrag 3). Unter den gleichen Bedingungen dauerte die Reaktion mit 2 mol% Katalysatorbeladung über drei Wochen. Die restlichen Zinkkomplexe benötigten unter denselben Bedingungen 30 h für einen Umsatz von 89-95 %. Das benzylgeschützte Substrat **36** wurde dagegen mit dem *E/Z*-Isomeren Zinkkomplex **22** mit einer Katalysatorbeladung von 2 mol% in 28 h vollständig umgesetzt (Eintrag 6). Die gestiegene katalytische Aktivität der Zinkkomplexe wird dabei auf die fehlende PMB-Gruppe zurückgeführt, die vermutlich mit dem Sauerstoffatom an die Zinkzentren koordiniert. Ob die Propargylethergruppe der Substrate den gleichen Effekt aufweist, wurde anhand der Umsatzgeschwindigkeit der beiden Substrate **31** und **42** überprüft.

Dabei wurde für die vollständige Umsetzung des Substrats **31** im Vergleich zum etherfreien Substrat **42** eine längere Reaktionszeit von durchschnittlich zwei Tagen benötigt. Dieses Ergebnis ist ein weiteres Beispiel dafür, dass Sauerstoff-Funktionalitäten die katalytische Aktivität der Zinkkomplexe **22-26** drastisch herabsetzen. Das Substrat **31**, das in  $\alpha$ -Position zum Amin eine Ethylgruppe trägt, zeigt im Vergleich zum unsubstituierten Substrat **36** keine großen Unterschiede in der Geschwindigkeit der Cyclisierungsreaktion. Im Gegensatz zum  $\alpha$ -ethylierten Substrat **31** führte das  $\alpha$ -isopropylierte Substrat **32** auch mit einer hohen Katalysatorbeladung von 10 mol% zu langen Reaktionszeiten. Der Zinkkomplex **26** zeigte dabei die höchste katalytische Aktivität und benötigte über 20 Tage für einen Umsatz von 81 % (Eintrag 25). Über 20 Tage waren auch in der Cyclisierungsreaktion des Substrates **33** zum Siebenring **54** nötig, um ein Umsatz von 97 % zu erreichen (Eintrag 28).

**Tabelle 5.** Intramolekulare Hydroaminierung der Aminoalkine **30-33**, **36** und **42** mit den Zinkkomplexen **22-26**.

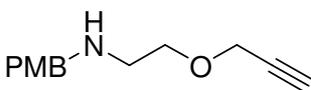
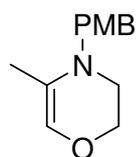
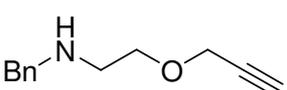
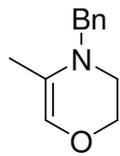
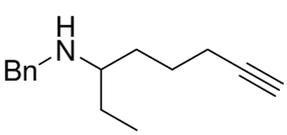
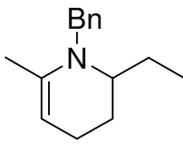
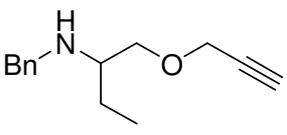
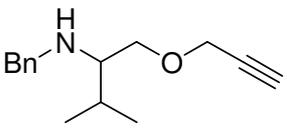
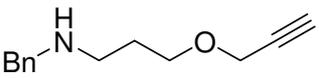
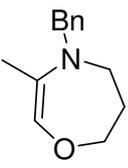
Eintrag	Substrat	Kat.	Kat. [mol%]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt
1		<b>22</b>	10	30	95	
2		<b>23</b>	10	30	93	
3		<b>24</b>	<b>10</b>	<b>4</b>	<b>&gt;99</b>	
4		<b>25</b>	10	30	89	
5		<b>30</b>	<b>26</b>	10	30	
6		<b>22</b>	<b>2</b>	<b>28</b>	<b>&gt;99</b>	
7		<b>23</b>	2	77	97	
8		<b>24</b>	2	60	>99	
9		<b>25</b>	2	77	>99	
10		<b>36</b>	<b>26</b>	2	77	
11		<b>22</b>	2	38	81	
12		<b>23</b>	2	38	>99	
13		<b>24</b>	2	26	>99	
14		<b>25</b>	2	38	>99	
15		<b>42</b>	<b>26</b>	<b>2</b>	<b>12</b>	
16		<b>22</b>	2	82	>99	
17		<b>23</b>	<b>2</b>	<b>20</b>	<b>&gt;99</b>	
18		<b>24</b>	2	28	>99	
19		<b>25</b>	2	82	84	
20		<b>31</b>	<b>26</b>	2	82	

Tabelle 5. Fortsetzung.

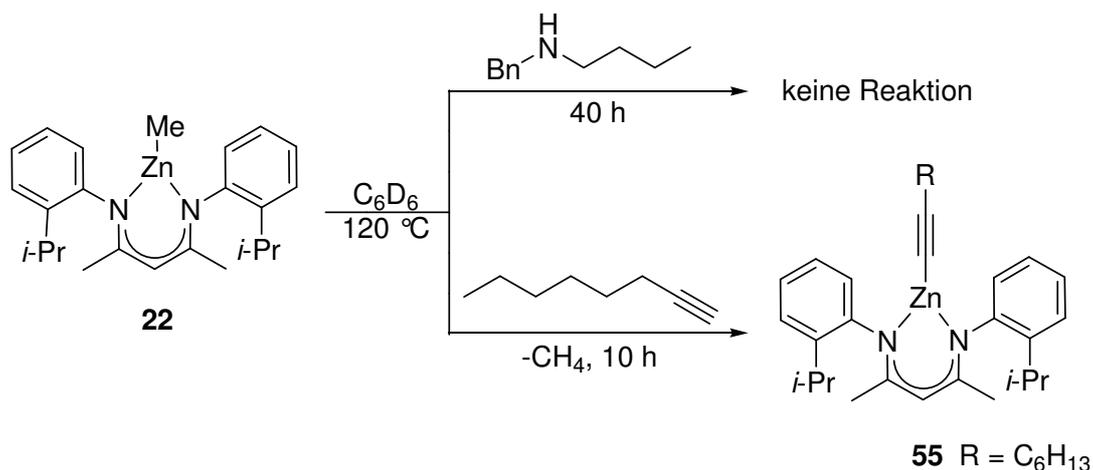
Eintrag	Substrat	Kat.	Kat. [mol%]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt
21		<b>22</b>	10	485	70	
22		<b>23</b>	10	485	70	
23		<b>24</b>	10	485	70	
24		<b>25</b>	10	485	75	
25		<b>32</b>	<b>26</b>	<b>10</b>	<b>485</b>	
26		<b>22</b>	10	483	86	
27		<b>23</b>	10	483	83	
28		<b>24</b>	<b>10</b>	<b>483</b>	<b>97</b>	
29		<b>25</b>	10	483	86	
30		<b>33</b>	<b>26</b>	10	483	

Reaktionsbedingungen: Substrat (430  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL), 120  $^\circ\text{C}$ ; der Umsatz wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

Alle Substrate konnten in dieser Messreihe zu 70-99 % zu den entsprechenden cyclischen Enaminen **49-54** umgesetzt werden. Die drastischen Reaktionsbedingungen bei 120  $^\circ\text{C}$ , die hohe Katalysatorbeladung, die langen Reaktionszeiten und vor allem die substratspezifische katalytische Aktivität der Zinkkomplexe **22-26** haben gezeigt, dass diese als Katalysatoren für die Hydroaminierung ungeeignet sind. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, um den Mechanismus der Hydroaminierung aufzuklären und die katalytische Aktivität der Zinkkomplexe zu erhöhen.

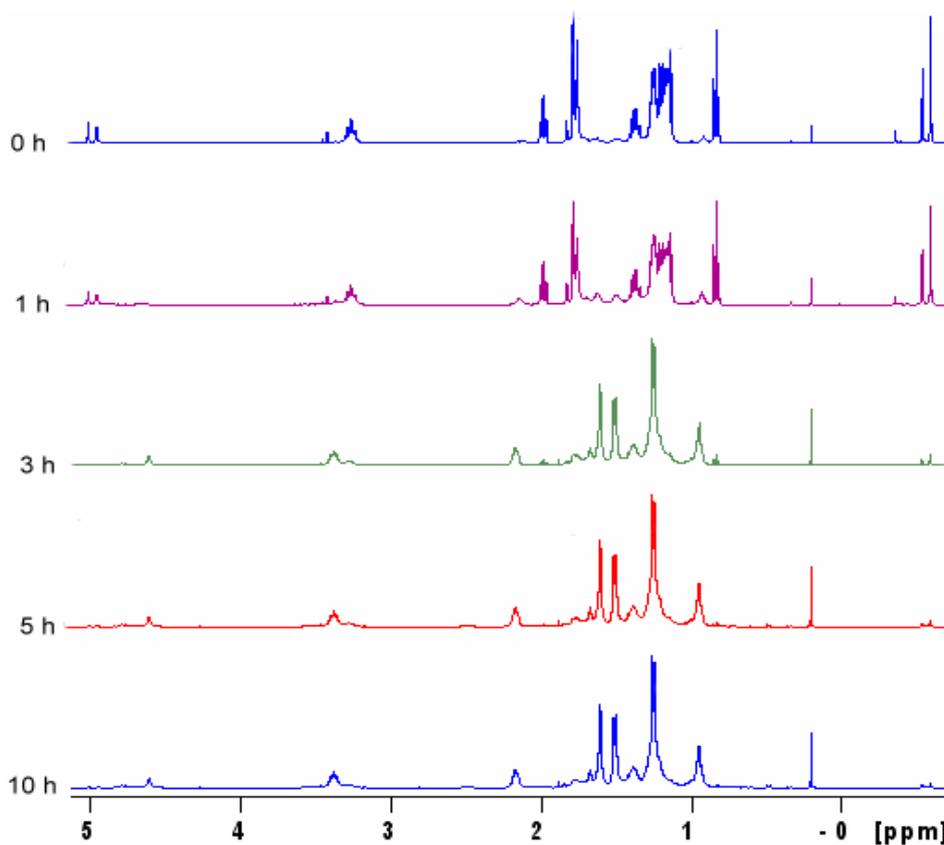
## 2.6. Untersuchungen zum Aktivierungsmechanismus der Zinkkomplexe

Zur Aufklärung des Mechanismus standen das sekundäre Amin und das terminale Alkin der Substrate im Fokus der Untersuchungen. Um die durch den Katalysator hervorgerufenen Veränderungen dieser funktionellen Gruppen genauer zu untersuchen, wurde benzylgeschütztes 1-Butylamin und 1-Octin stellvertretend für das sekundäre Amin und für das terminale Alkin der Substrate separat mit dem ausgewählten Zinkkomplex **22** im Verhältnis 1:1 in  $d_6$ -Benzol auf 120  $^\circ\text{C}$  erhitzt (Schema 30).



**Schema 30.** Reaktion von Zinkkomplex **22** mit 1-Octin.

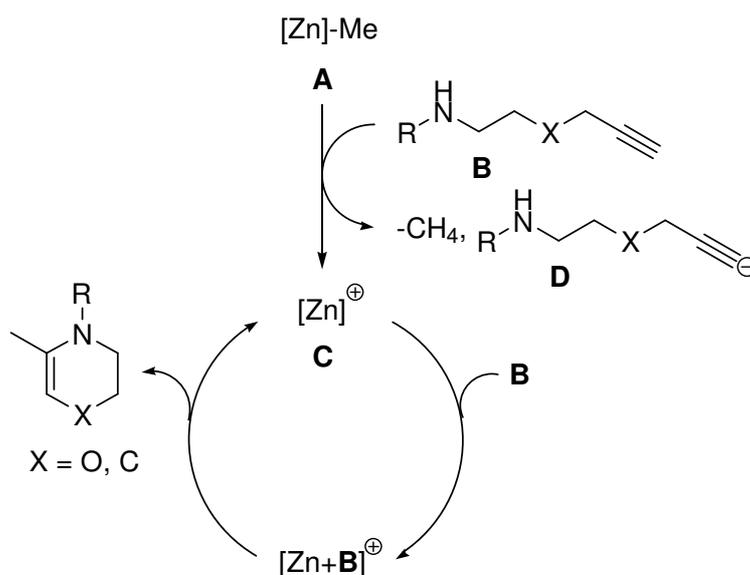
Beide Reaktionen wurden in verschmolzenen NMR-Röhrchen präpariert und NMR-spektroskopisch untersucht. Das benzylgeschützte 1-Butylamin zeigte allerdings nach 40 h bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  keine Veränderungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Mit 1-Octin wurde unter den gleichen Bedingungen die vollständige fast die komplette Umsetzung des Zinkkomplexes **22** innerhalb von 10 h beobachtet (Abbildung 16).



**Abbildung 16.** Reaktion von Zinkkomplex **22** mit 1-Octin zum Zinkkomplex **55** bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .

Neben der abnehmenden Signalintensität der Methylgruppe am Zinkzentrum ( $\delta^1\text{H}$ : -0.60 ppm und -0.54 ppm), des 1-Octinprotons ( $\delta^1\text{H}$ : 1.82 ppm) und der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in  $\alpha$ -Position zur Dreifachbindung ( $\delta^1\text{H}$ : 1.98 ppm), wurde die eindeutige Bildung von Methan ( $\delta^1\text{H}$ : 0.199 ppm) beobachtet. Dieses Ergebnis zeigt, dass der Zinkkomplex **22** das 1-Octin an der aciden CH-Gruppe unter Bildung von Methan deprotoniert und den Zinkkomplex **55** generiert (Schema 30).

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein Mechanismus für die Aktivierung der Zinkkomplexe **22-26** in der intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen postuliert (Schema 31). Demnach wird ein BDI-Zinkkomplex **A** durch das terminale Alkin des Aminoalkins **B** protoniert. Es entsteht dabei ein kationischer Zinkkomplex **C** und ein Acetylidanion **D** als Gegenion. Es wird vermutet, dass die Hydroaminierung von der *in situ* generierten kationischen *Lewis*-Säure **C** katalysiert wird. Dieser koordiniert an das Substratmolekül **B** und induziert die Cyclisierungsreaktion.



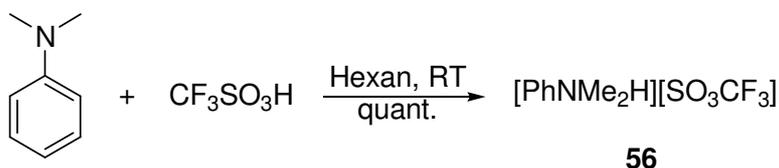
**Schema 31.** Vorschlag zum Aktivierungsmechanismus der Zinkkomplexe **22-26** in der Hydroaminierung von Alkinen.

Die Acidität einer kationischen *Lewis*-Säure hängt vor allem von dessen Gegenion ab. Je schwächer das Anion an das *Lewis*-Säurezentrum koordiniert, umso höher ist dessen *Lewis*-Acidität. Acetylidionen sind Nucleophile, die sogar an Ketone addiert werden können (Schema 14).<sup>47d</sup> Deshalb wurde nach einem Additiv gesucht, das die Zinkkomplexe protoniert und gleichzeitig ein schwachkoordinierendes Anion generiert. Der in der ATI-Zink-katalysierten Hydroaminierung eingesetzte Cokatalysator  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  erfüllt zwar

diese Voraussetzungen, aber aufgrund seiner zuvor erwähnten Nachteile wurde nach alternativen Cokatalysatoren gesucht.

## 2.7. Synthese des Cokatalysators [PhNMe<sub>2</sub>H][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] und sein Einsatz in der intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen

In der Organischen Chemie ist das Triflatanion aufgrund seiner schlechten Nucleophilie als schwachkoordinierendes Anion zur Aktivierung von Präkatalysatoren weit verbreitet.<sup>63</sup> Das Potential von Triflatanionen in der Hydroaminierung hat auch *Beller et al.* erkannt und setzt Zn(OTf)<sub>2</sub> als Katalysator in der Hydroaminierung von Alkinen ein.<sup>8a</sup> Diese bisher erzielten Ergebnisse führten dazu einen Cokatalysator zu entwickeln, der aus den bisher vorgestellten Zinkkomplexen, kationische Zinkkomplexe mit einem schwachkoordinierenden Triflatanion generiert. Daher wurde der Cokatalysator [PhNMe<sub>2</sub>H][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] **56** ausgehend von *N,N'*-Dimethylanilin und Trifluormethansulfonsäure dargestellt (Schema 32). Die beiden Komponenten wurden in Hexan 1:1 gemischt und der Cokatalysator nach dem Einengen in kristalliner Form erhalten.



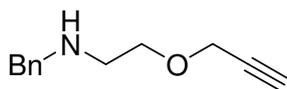
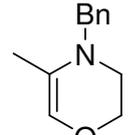
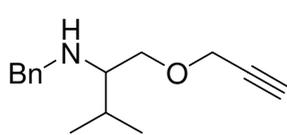
**Schema 32.** Synthese des Cokatalysators **56**.

Die Trifluormethansulfonsäure erfüllt zwar ebenfalls die Anforderungen eines Cokatalysators, aber seine hohe Acidität und die schlechte Dosierbarkeit erschweren die Handhabung der Supersäure.

Um die katalytische Aktivität der Zinkkomplexe in Gegenwart des Cokatalysators **56** in der Hydroaminierung von Alkinen zu testen, wurden ausgewählte Substrate zunächst mit den Zinkkomplexen **27** und **28** als Präkatalysatoren umgesetzt (Tabelle 6). Der Cokatalysator selbst ist in der Hydroaminierung katalytisch inaktiv (Eintrag 1). Die homoleptischen Zinkkomplexe **27** und **28** setzen das Substrat **36** in 60 h vollständig um (Einträge 2 und 3). Werden die Zinkkomplexe **27** und **28** mit einer äquimolaren Menge Cokatalysator [PhNMe<sub>2</sub>H][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] versetzt, wird das Substrat **36** in 1.5 h vollständig zum cyclischen Enamin **50** umgesetzt (Einträge 4 und 5). Das entspricht einer vierzigfachen Beschleunigung

der Reaktionsgeschwindigkeit. Das sterisch anspruchsvolle Substrat **32**, das zuvor ohne Cokatalysator mit 10 mol% Katalysatorbeladung für einen Umsatz von 81 % über 20 d benötigte (Tabelle 5, Eintrag 25), wurde mit den Präkatalysatoren **27** und **28** (1 mol%) in Gegenwart des Cokatalysators mit 1 mol% Katalysatorbeladung in 10 h bzw. 6 h vollständig zum cyclischen Produkt **53** umgesetzt (Einträge 6 und 7). Die Reaktion mit dem *ortho*-methoxylierten Präkatalysator **27** dauerte dabei 4 h länger als mit dem *para*-methoxylierten Präkatalysator **28**, was auf das stärker abgeschirmte Zinkzentrum des Zinkkomplexes **27** zurückzuführen ist. Die Reaktion mit dem Präkatalysator **28** wurde auch in *d*-Chloroform wiederholt, wobei die Reaktionszeit unverändert blieb (Eintrag 7).

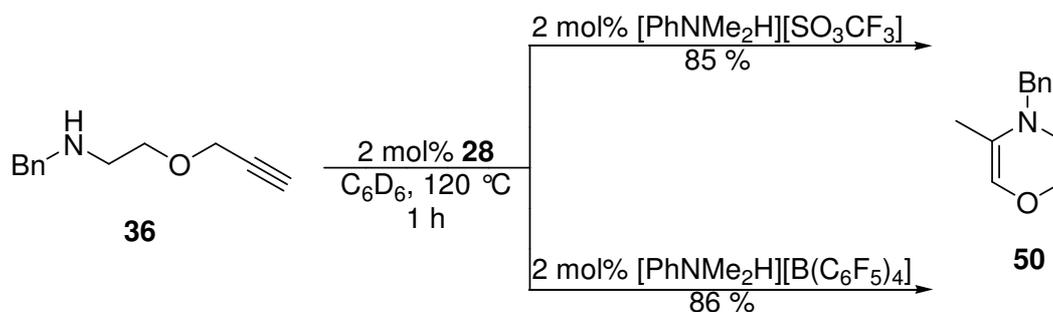
**Tabelle 6.** Intramolekulare Hydroaminierung der Aminoalkine **32** und **36** mit den Präkatalysatoren **27** und **28** in Gegenwart von  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ .

Eintrag	Substrat	Präkat.	Präkat. [mol%]	Cokat. [mol%]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt	
1		-	-	2	60	0		
2		<b>27</b>	2	-	60	>99		
3		<b>28</b>	2	-	60	>99		
4		<b>27</b>	2	2	1.5	>99		
5	<b>36</b>	<b>28</b>	2	2	1.5	>99		<b>50</b>
6		<b>27</b>	1	1	10	>99		
7		<b>28</b>	1	1	6	>99 <sup>a</sup>	<b>53</b>	

Reaktionsbedingungen: Substrat (430  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL), 120 °C, Cokatalysator:  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ ; der Umsatz wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt; <sup>a</sup>Reaktion wurde sowohl in  $\text{C}_6\text{D}_6$  als auch in  $\text{CDCl}_3$  durchgeführt.

Der Einsatz des neuen Cokatalysators  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$  hat damit gezeigt, dass dieser zur Beschleunigung der Hydroaminierung von Alkinen essentiell ist. In der ATI-Zink-katalysierten Hydroaminierung von Alkinen wurde der kommerziell erhältliche Cokatalysator  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  eingesetzt. Dieser generiert mit dem ATI-Zinkkomplex ebenfalls einen kationischen Zinkkomplex mit einem nicht-koordinierenden Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Anion, das für die hohe *Lewis*-Acidität des *in situ* gebildeten Zinkkations verantwortlich ist. Um den Einfluss der beiden Cokatalysatoren auf die katalytische Aktivität der BDI-Zinkkomplexe zu untersuchen wurden diese in der Hydroaminierung des Substrates **36** mit dem Präkatalysator **28** eingesetzt (Schema 33). Um Fehler in der kurzen Reaktionszeit zu

vermeiden wurden beide Reaktionen zeitgleich durchgeführt. Nach 1 h bei 60 °C wurde in beiden Fällen das Substrat **36** zu 85-86 % umgesetzt. Dieses Ergebnis zeigt, dass die beiden Cokatalysatoren *in situ* kationische Zinkspezies generieren, die in der Hydroaminierung von Alkinen eine gleich hohe katalytische Aktivität aufweisen. Daher wurde in den folgenden Reaktionen weiterhin der kostengünstigere Cokatalysator [PhNMe<sub>2</sub>H][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] eingesetzt.

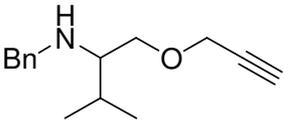
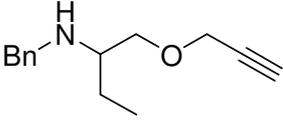
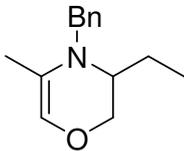
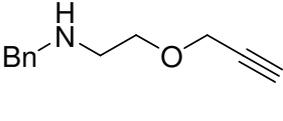
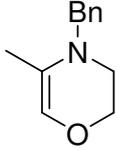
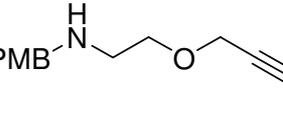
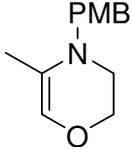


**Schema 33.** Hydroaminierung des Substrates **36** mit dem Präkatalysator **28** und den Cokatalysatoren [PhNMe<sub>2</sub>H][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] und [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>].

Nach diesen Testreaktionen wurde eine weitere Messreihe mit den Zinkkomplexen **22-24**, **26**, **28** und **29** als Präkatalysatoren zusammen mit dem Cokatalysator [PhNMe<sub>2</sub>H][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] in der Hydroaminierung von Alkinen durchgeführt. Mit der hohen katalytischen Aktivität der BDI-Zinkkomplexe war es nun möglich die Katalysatorbeladung auf 1 mol% zu senken und alle Reaktionen bei 60 °C und in Einzelfällen sogar bei Raumtemperatur durchzuführen. Für die Cyclisierungsreaktionen wurden die Substrate **30-32** und **36** aus der Tabelle 5 sowie die *N*-arylierten Substrate **43**, **47** und **48** eingesetzt (Tabelle 7 und 8).

Die erste Messreihe wurde mit den Substraten **30-32** und **36** durchgeführt (Tabelle 7). Es hat sich dabei erwiesen, dass Amine mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in  $\alpha$ -Position zum Amin zur Abnahme der Umsatzgeschwindigkeit führen (Einträge 1-18). In der Cyclisierungsreaktion von **32** zeigte dabei der Präkatalysator **22** die höchste katalytische Aktivität, wobei das cyclische Produkt **53** bei 60 °C in 90 h mit einem Umsatz von 98 % erhalten wurde (Eintrag 1). Im Vergleich zum  $\alpha$ -isopropylierten Substrat **32** wurde das  $\alpha$ -ethylierte Substrat **31** mit den Präkatalysatoren **23** und **29** in 40 h zum cyclischen Produkt **52** zu 93 % umgesetzt (Einträge 8 und 12). Die Cyclisierung des unsubstituierten Substrates **36** zum cyclischen Produkt **50** erfolgte in 20 h mit dem Präkatalysator **23** mit einem Umsatz von 93 % (Eintrag 14). Das PMB-geschützte Substrat **30** wurde sogar in 23 h vollständig umgesetzt, wobei der Präkatalysator **22** die höchste katalytische Aktivität gezeigt hat (Eintrag 19).

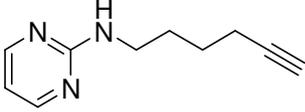
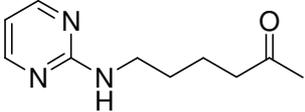
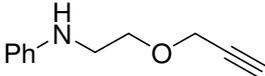
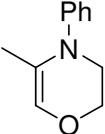
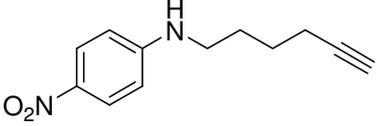
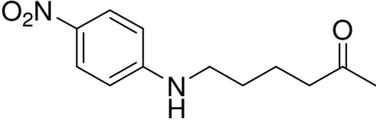
**Tabelle 7.** Intramolekulare Hydroaminierung der Aminoalkine **30-32** und **36** mit den Präkatalysatoren **22-24**, **26**, **28** und **29** in Gegenwart von  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ .

Eintrag	Substrat	Präkat.	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt
1		<b>22</b>	<b>90</b>	<b>98</b>	
2		<b>23</b>	90	93	
3	 <b>32</b>	<b>24</b>	100	84	 <b>53</b>
4		<b>26</b>	100	93	
5		<b>28</b>	100	91	
6		<b>29</b>	90	93	
7		<b>22</b>	90	98	
8	 <b>31</b>	<b>23</b>	<b>40</b>	<b>93</b>	 <b>52</b>
9		<b>24</b>	90	97	
10		<b>26</b>	120	74	
11		<b>28</b>	120	73	
12		<b>29</b>	<b>40</b>	<b>93</b>	
13	 <b>36</b>	<b>22</b>	20	83	 <b>50</b>
14		<b>23</b>	<b>20</b>	<b>93</b>	
15		<b>24</b>	40	83	
16		<b>26</b>	90	87	
17		<b>28</b>	90	84	
18		<b>29</b>	40	84	
19	 <b>30</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>&gt;99</b>	 <b>49</b>
20		<b>23</b>	30	96	
21		<b>24</b>	40	95	
22		<b>26</b>	70	95	
23		<b>28</b>	40	96	
24		<b>29</b>	40	94	

Reaktionsbedingungen: Substrat (740  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL), 60 °C, Präkatalysator- und Cokatalysatorbeladung (1 mol%); der Umsatz wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

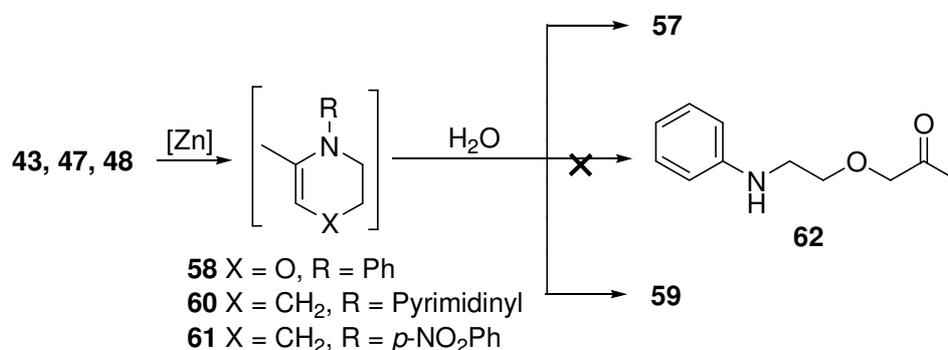
Die *N*-arylierten Substrate **43**, **47** und **48** wurden mit 10 mol% Präkatalysator- und Cokatalysatorbeladung umgesetzt (Tabelle 8).

**Tabelle 8.** Intramolekulare Hydroaminierung der Aminoalkyne **43**, **47** und **48** mit den Präkatalysatoren **22-24**, **26**, **28** und **29** in Gegenwart von  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ .

Eintrag	Substrat	Präkat.	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt
1		<b>22</b>	140	91/59 <sup>a</sup>	
2		<b>23</b>	<b>50</b>	<b>94/76<sup>a</sup></b>	
3		<b>24</b>	130	90	
4		<b>26</b>	280	27	
5		<b>28</b>	280	19	
6		<b>29</b>	280	12	
7		<b>22</b>	2	>99	
8		<b>23</b>	<b>1</b>	<b>&gt;99</b>	
9		<b>28</b>	2	>99	
10		<b>22</b>	2	>99/89 <sup>a,b</sup>	
11		<b>23</b>	<b>1</b>	<b>&gt;99/92<sup>a,b</sup></b>	
12		<b>28</b>	20	99 <sup>b</sup>	

Reaktionsbedingungen: Substrat (360  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL), 60 °C, Präkatalysator- und Cokatalysatorbeladung (10 mol%); der Umsatz wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt; <sup>a</sup>isolierte Ausbeute; <sup>b</sup>Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

Das Substrat **48** wurde mit dem Präkatalysator **23** bei 60 °C in 50 h zu 94 % umgesetzt (Eintrag 2). Nach der säulenchromatographischen Reinigung wurden 76 % des Ketons **57** isoliert. Es wird angenommen, dass die Ketogruppe durch Hydrolyse des durch Hydroaminierung gebildeten endocyclischen Enamins **60** während der Reinigungsschritte entsteht (Schema 34).

**Schema 34.** Hydroaminierung der Aminoalkyne **43**, **47**, **48** und anschließende Hydrolyse zu den entsprechenden Aminoketonen.

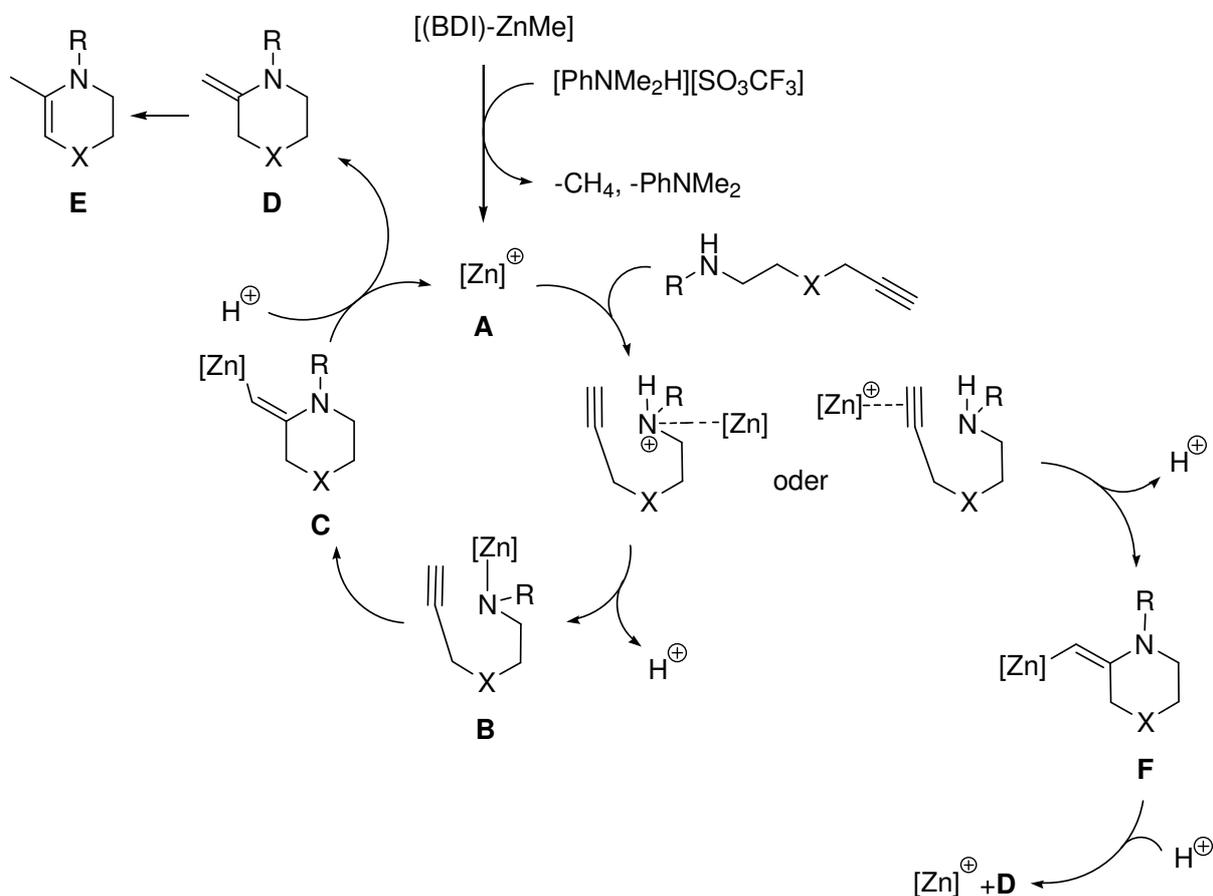
Nach der Cyclisierung des Substrates **43** zum Enamin **58** konnte das Keton **62** nach säulenchromatographischer Reinigung nicht isoliert werden (Schema 34). Es wurde lediglich ein Produktgemisch erhalten. Es wird vermutet, dass die Ethergruppe für die Zersetzung des Produktes verantwortlich ist, die in  $\alpha$ -Position zur Carbonylgruppe steht. Deshalb wurde lediglich der Umsatz des Substrates **43** zum cyclischen Produkt **58** NMR-spektroskopisch beobachtet. Der Präkatalysator **23** benötigte dabei für die vollständige Umsetzung des Substrates **43** 1 h (Eintrag 8). Die schnelle Umsetzung von Substrat **43** im Vergleich zum Substrat **48** zeigt, dass Substrate mit polaren Nachbargruppen zum Amin die katalytische Aktivität der Zinkkomplexe durch Chelatisierung herabsetzen können. Daher wurde das elektronenarme *para*-nitrierte Substrat **47** in der Hydroaminierung eingesetzt. Hierbei zeigte der Präkatalysator **23** erneut eine hohe katalytische Aktivität, wobei das Substrat **47** sogar bei Raumtemperatur innerhalb von 1 h vollständig umgesetzt und das Keton **59** mit 92 % Ausbeute isoliert werden konnte (Eintrag 11). Die Bildung des Ketons wird wiederum auf die Hydrolyse des cyclischen Enamins **61** zurückgeführt (Schema 34).

Fasst man die Ergebnisse zusammen, so wird deutlich, dass mit steigender N-H-Acidität der Substrate **43** und **47** deren Umsatzgeschwindigkeit ebenfalls ansteigt. Bei polaren Nachbargruppen zum Amin dominiert jedoch der Chelateffekt, wobei die katalytische Aktivität der Zinkkatalysatoren durch Chelatisierung der kationischen Zinkzentren drastisch herabgesetzt wird. Der Präkatalysator **23** hat bei der Umsetzung dieser Substrate die höchste katalytische Aktivität gezeigt.

## 2.8. Mechanistische Untersuchungen

Mit den bisher erzielten Ergebnissen war es nun möglich einen Mechanismus für die Zink-katalysierte intramolekulare Hydroaminierung zu postulieren (Schema 35). Im ersten Schritt protoniert der Cokatalysator  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$  den Präkatalysator irreversibel unter Bildung von Methan. Es entsteht ein kationischer Zinkkomplex **A** mit einem schwachkoordinierenden Triflatanion. Im Falle der homoleptischen Zinkkomplexe **27** und **28** wird dabei einer der  $\beta$ -Diiminatoliganden protoniert und abstrahiert. Im zweiten Schritt koordiniert der kationische Zinkkomplex **A** an die Aminogruppe des Substrates und erhöht dessen N-H-Acidität. Dabei wird unter Abgabe eines Protons eine Zinkamidspezies **B** gebildet, die intramolekular an die Dreifachbindung gemäß der *Markownikow*-Regel addiert. Die anschließende Protonierung des gebildeten *syn*-Isomers **C** führt zunächst zum exocyclischen Produkt **D**, das zum thermodynamisch günstigeren endocyclischen Produkt **E**

isomerisiert. Eine weitere Möglichkeit ist, dass der kationische Zinkkomplex **A** an die Dreifachbindung koordiniert und die Cyclisierung induziert. Dabei entsteht das *anti*-Isomer **F**, das nach der Protonierung zum gleichen Produkt **D** führt.

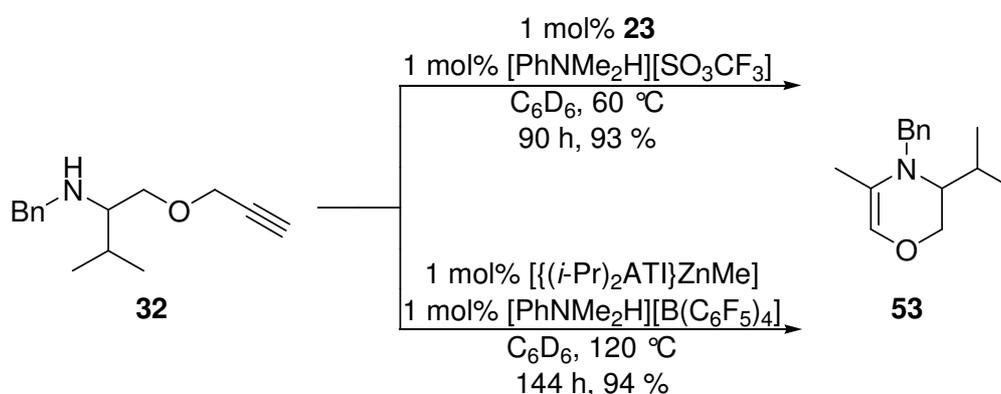


**Schema 35.** Vorschlag zum Mechanismus der Zink-katalysierten intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen.

## 2.9. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die BDI-Zinkkomplexe **22-28**, der Hybrid-Zinkkomplex **29** und der neuartige Cokatalysator  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$  synthetisiert und erstmals in der Hydroaminierung eingesetzt. Die Zinkkomplexe haben in Gegenwart des Cokatalysators  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$  eine deutlich höhere katalytische Aktivität als der ATI-Zinkkomplex  $\{(\text{i-Pr})_2\text{ATI}\}\text{ZnMe}$  gezeigt, der in Gegenwart des Cokatalysators  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ebenfalls in der Hydroaminierung von Alkinen eingesetzt wurde (Schema 36).<sup>36b</sup> Aufgrund der hohen katalytischen Aktivität der Präkatalysatoren **22-29** konnte die Reaktionstemperatur

von 120 °C auf 60 °C und in einigen Fällen sogar auf Raumtemperatur herabgesetzt und zugleich die Umsatzgeschwindigkeit der Substrate beschleunigt werden.



**Schema 36.** Vergleich der katalytischen Aktivität von [(*i*-Pr)<sub>2</sub>BDI]ZnMe **23** und des [(*i*-Pr)<sub>2</sub>ATI]ZnMe-Zinkkomplexes in der Hydroaminierung des Alkins **32**.

In den meisten Hydroaminierungsreaktionen zeigte der Präkatalysator [(*i*-Pr)<sub>2</sub>BDI]ZnMe **23** die höchste katalytische Aktivität und wies eine hohe Toleranz gegenüber der polaren Nitrogruppe auf. Es wird vermutet, dass die sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen des Zinkkomplexes das katalytisch aktive Zinkzentrum vor polaren funktionellen Gruppen schützen und zugleich die Wechselwirkungen mit dem Substratmolekül für die Cyclisierungsreaktionen erlauben. Aufgrund der hohen katalytischen Aktivität des Präkatalysators [(*i*-Pr)<sub>2</sub>BDI]ZnMe **23** in Gegenwart des Cokatalysators [PhNMe<sub>2</sub>H][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] wurden diese weiterhin im zweiten Kapitel dieser Arbeit in der Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition eingesetzt.

# KAPITEL

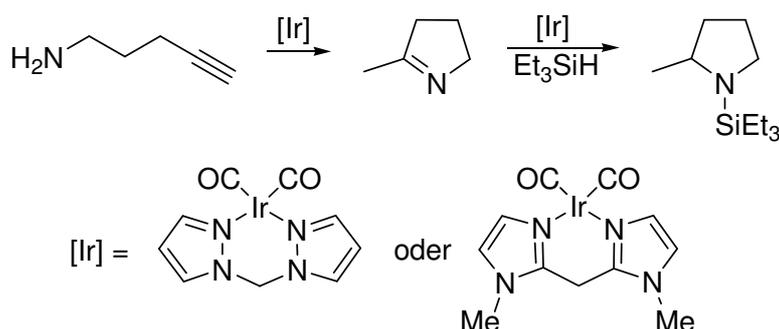
## II

### 3. Synthese von $\beta$ -Aminoalkinen via BDI-Zink-katalysierte Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition

#### 3.1. Einleitung

Die Synthese von Feinchemikalien und Naturstoffen ist in der Organischen Chemie häufig ein mehrstufiger Prozess. Dabei entstehen Abfallstoffe, die kostspielig entsorgt werden müssen. Die moderne Syntheseplanung verlangt deshalb nach effizienteren Methoden, wobei die Anzahl der Stufen bis zum Zielmolekül minimiert werden soll. Von Bedeutung für die höhere Effizienz sind nicht nur Eigenschaften der Reaktion selbst wie bessere Atomökonomie, Atomnutzung, Selektivität sowie weniger Nebenprodukte, sondern auch äußere, verfahrenstechnische Faktoren, wie z.B. einfache Methoden und Apparaturen, Einsparung bei Kosten, Zeit und Energie und ökologische Kriterien. Eintopfverfahren, wie die Domino-,<sup>65</sup> Kaskaden-,<sup>66</sup> Zip-<sup>67</sup> und Tandemreaktionen<sup>68</sup> erfüllen die ökonomischen und ökologischen Anforderungen eines modernen Syntheseverfahrens. Diese Verfahren vereinen dabei unter den gleichen Reaktionsbedingungen mehrere Reaktionen, wobei die erste Reaktion die zweite praktisch erzwingt.

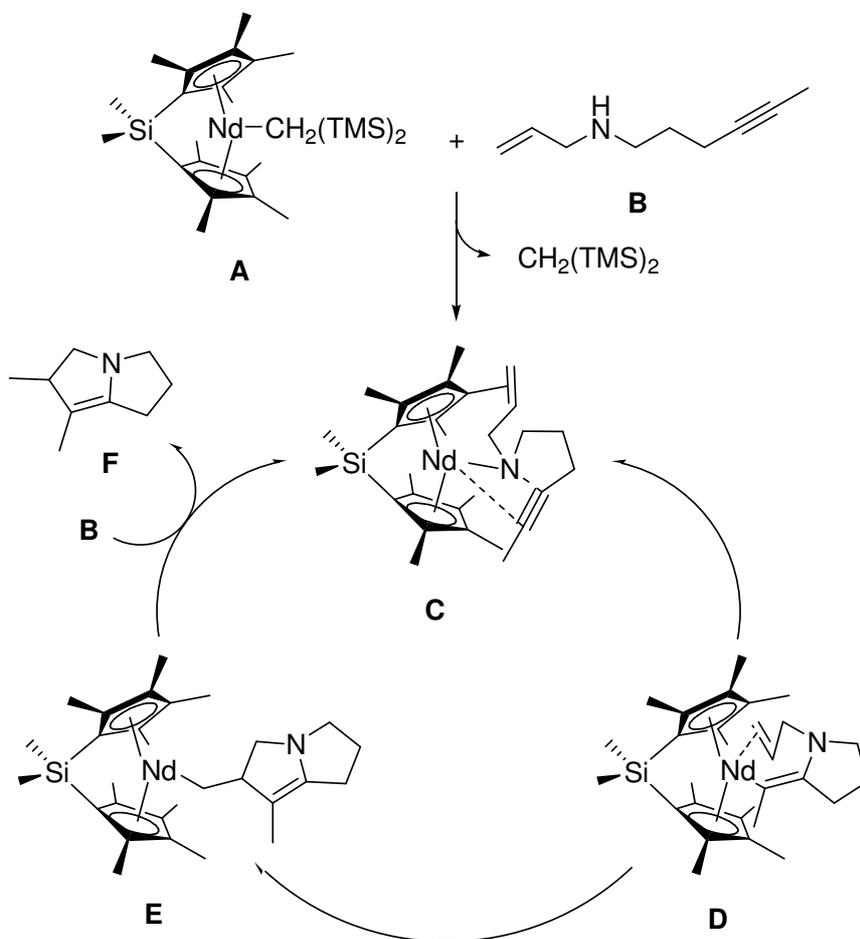
In der Hydroaminierung wurde die Tandemreaktion bereits angewendet. Die Iridium-katalysierte Tandem-Hydroaminierung-Hydrosilylierung von Pent-4-ynylamin mit Triethylsilan nach *Messerle et al.* ist ein Beispiel für eine Eintopf-Zweistufensynthese von cyclischen Aminen (Schema 37).<sup>68g</sup>



**Schema 37.** Sequentielle Tandem-Hydroaminierung-Hydrosilylierung nach *Messerle et al.*

Bei dieser Reaktion wurde nach der vollständigen Cyclisierung des Pent-4-ynylamins zum cyclischen Imin das Triethylsilan zur Reaktionsmischung hinzugefügt, was dieses Verfahren zu einer sequentiellen Tandemreaktion zuordnet. Ein weiteres Beispiel für die Tandem-

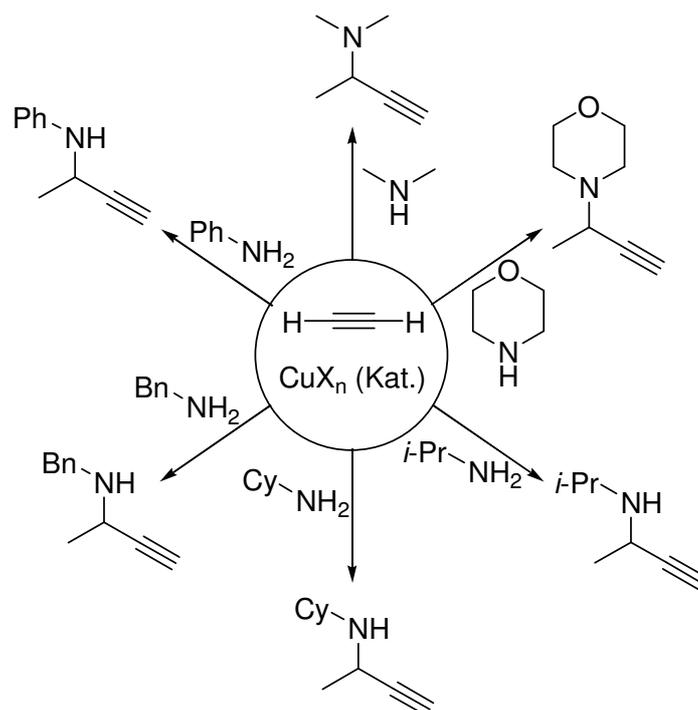
Hydroaminierung ist die Lanthanoid-katalysierte Synthese von Bicyclen nach *Marks et al.* (Schema 38).<sup>68h</sup> Nach der Generierung der Metall-Amidspezies **C** zwischen dem Substratmolekül **B** und dem Neodymkomplex **A**, findet im ersten Schritt der Reaktion die Hydroaminierung am Alkin statt, wobei eine Metall-Enamidspezies **D** gebildet wird. Diese reaktive Zwischenstufe wird im zweiten Schritt an das Olefin addiert und der zweite Ring des Bicyclus **F** am Neodymkomplex **E** generiert. Nachfolgende rasche Protolyse der Nd-C-Bindung von **E** setzt das Cyclisierungsprodukt **F** frei und regeneriert die katalytisch aktive Spezies **C**.



**Schema 38.** Neodym-katalysierte Synthese eines Bicyclus *via* Tandem-Hydroaminierung nach *Marks et al.*

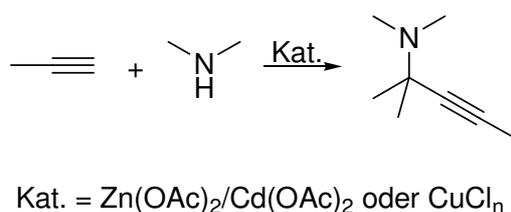
Im zweiten Kapitel dieser Arbeit stand die Zink-katalysierte Tandem-Hydroaminierung von Alkinen im Fokus. Die Produkte der Hydroaminierung von Alkinen sind gewöhnlich Imine und Enamine, die meistens hydrolyseempfindlich sind. Zusätzliche Reagenzien sind notwendig um diese Produkte zu den entsprechenden Aminen zu reduzieren. Ein gängiges Verfahren ist, die gebildeten Imine und Enamine mit Reduktionsmitteln wie  $\text{Pd}/\text{H}_2$ ,

Natriumborhydrid oder LAH zu den entsprechenden Aminen zu reduzieren.<sup>8</sup> Nachteile dieser Methoden sind jedoch, dass bei diesen mehrstufigen Prozessen teure Metalle wie Palladium eingesetzt werden oder Abfallstoffe entstehen. Im gesamten Forschungsgebiet der Hydroaminierung existieren wenige Berichte über die Tandem-Hydroaminierung von Alkinen, bei der  $\beta$ -Aminoalkine als Produkte erhalten wurden. Die Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition wurde erstmals im Jahre 1949 berichtet (Schema 39).<sup>69</sup>



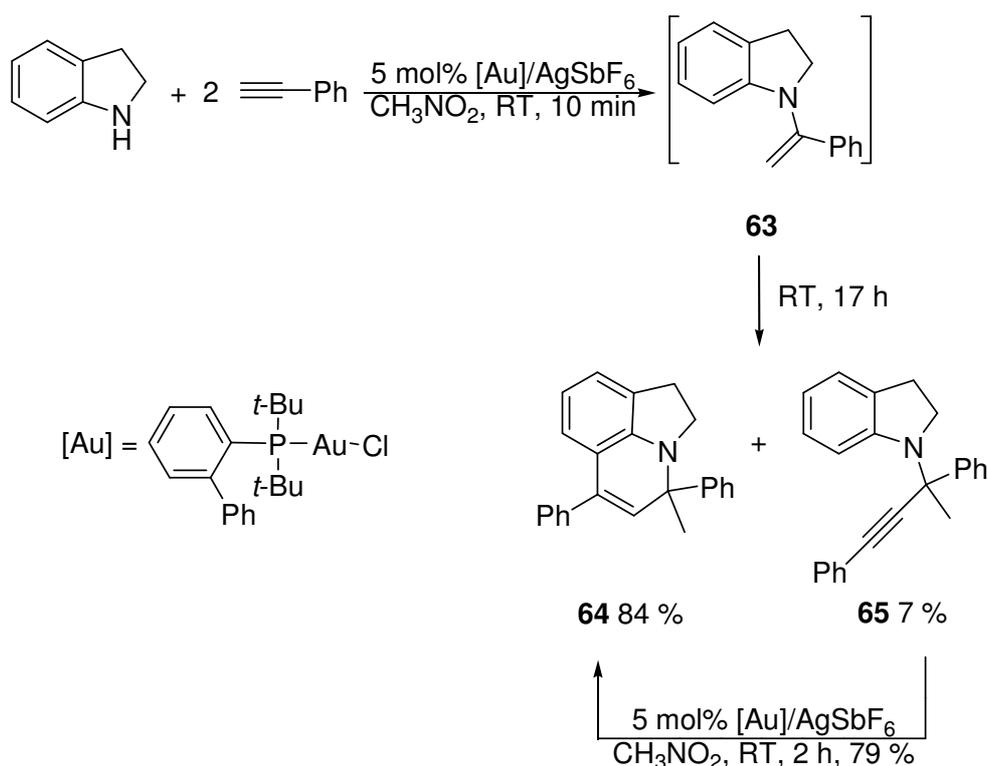
**Schema 39.** Kupfer-katalysierte Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition von Acetylen.

Die Kupfer-katalysierten Reaktionen wurden bei 85-113 °C und unter hohem Druck durchgeführt. Es wurden dabei 3-Aminobut-1-ine als sekundäre und tertiäre Amine erhalten, die durch einfache Destillation isoliert wurden. Diese Methode wurde im Jahre 1961 mit Propin und Dimethylamin wiederholt (Schema 40).<sup>70</sup> Die Reaktionen wurden mit einem Zinkacetat-Cadmiumacetat-Gemisch katalysiert, bei der  $\beta$ -Aminoalkine mit einem prochiralen quartären Kohlenstoffzentrum generiert wurden.



**Schema 40.** Zn-Cd-katalysierte Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition von Propin.

Erst 2005 und 2007 wurde die Tandem-Hydroaminierung wieder in der Synthese von 1,2-Dihydrochinolinen und Chinolinen *via* Tandem-Hydroaminierung-Hydroarylierung angewendet (Schema 41).<sup>71</sup> Dabei wurden Alkine mit Anilinderivaten Gold- bzw. Ruthenium-katalysiert umgesetzt. Entsprechend der Reaktion im Schema 41 wurde bei der Hydroaminierung von Phenylacetylen mit 2,3-Dihydro-1*H*-indol das Enamin **63** dargestellt. Anschließend wurde ein zweites Äquivalent Phenylacetylen an das Enamin **63** addiert und bildete das  $\beta$ -Aminoalkin **65** gebildet, welches vom eingesetzten Goldkatalysator zum Produkt **64** hydroaryliert wurde.



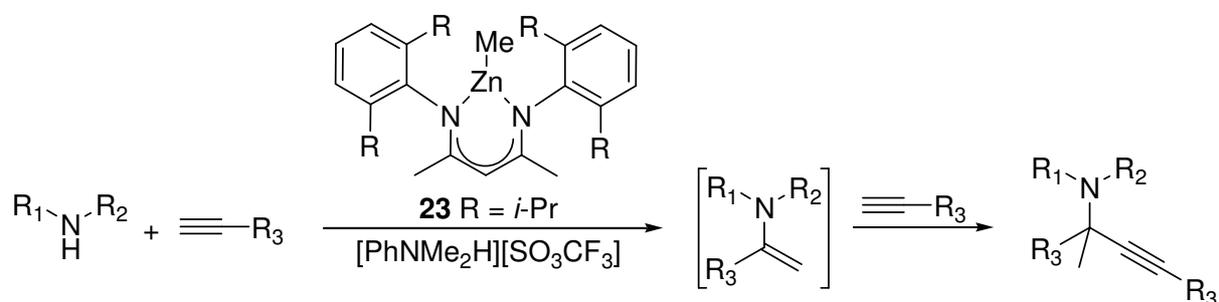
**Schema 41.** Gold-katalysierte Tandem-Hydroaminierung-Hydroarylierung nach *Che et al.*

Das  $\beta$ -Aminoalkin **65** wurde nur in einer Ausbeute von 7 % erhalten, das seit 1961 das erste berichtete Beispiel für die Synthese eines  $\beta$ -Aminoalkins *via* Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition ist, wobei erstmals ein asymmetrisch aufgebautes, quartäres Kohlenstoffzentrum in  $\alpha$ -Position zum Amin generiert wurde. Der Nachteil der Reaktion ist aber, dass teure Goldkatalysatoren eingesetzt werden und das einzig beobachtete  $\beta$ -Aminoalkin **65** als Nebenprodukt nur in geringen Mengen isoliert wurde.

In den bisher in der Literatur berichteten Arbeiten konnten bis heute nur  $\beta$ -Aminoalkine mit einem  $\alpha$ -tertiären oder mit einem prochiralen  $\alpha$ -quartären Kohlenstoffzentrum *via* Tandem-

Hydroaminierung-Alkinaddition dargestellt werden. Weil die Generierung von quartären Kohlenstoffzentren in der Synthese von Naturstoffen sowie von Feinchemikalien eine große Herausforderung ist, wurde in diesem Kapitel die Zink-katalysierte Synthese von  $\beta$ -Aminoalkinen *via* Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition in Angriff genommen.

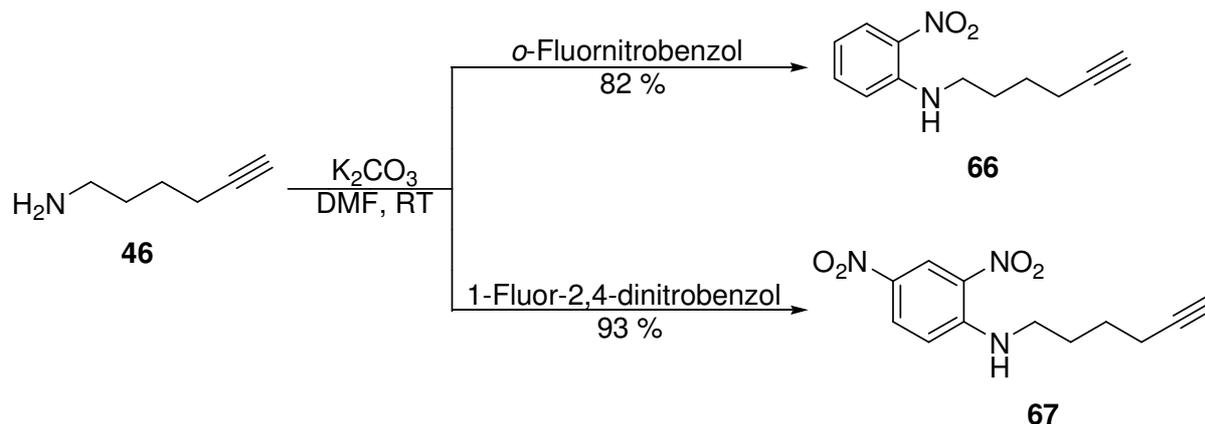
In der vorliegenden Arbeit wird erstmals die Zink-katalysierte Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition vorgestellt, bei der  $\beta$ -Aminoalkine mit einem asymmetrisch aufgebauten  $\alpha$ -quartären Kohlenstoffzentrum dargestellt wurden. Aufgrund seiner hohen katalytischen Aktivität in der intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen (Kapitel 1) wurde der sterisch anspruchsvolle Präkatalysator **23** in Gegenwart des Cokatalysators [PhNMe<sub>2</sub>H][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] in der Tandem-Hydroaminierung von Alkinen eingesetzt (Schema 42).



**Schema 42.** Zink-katalysierte Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition mit dem Präkatalysator **23** und dem Cokatalysator [PhNMe<sub>2</sub>H][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] **56**.

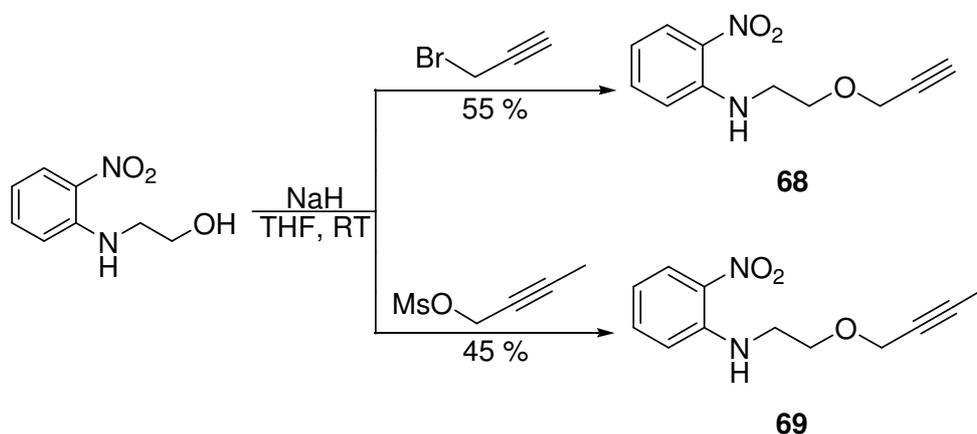
### 3.2. Synthese der Substrate

Die Substrate für die Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition wurden mittels einer einfachen nucleophilen Substitutionsreaktion ausgehend von den entsprechenden Aminoalkoholen und Hex-5-ynylamin (**46**) dargestellt. Mit der Synthese des *ortho*-nitrierten Substrates **66**, sollte auch dessen Reaktivität in der Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition im Vergleich zum *para*-nitrierten Substrat **47** untersucht werden. Aufgrund der bisher beobachteten hohen Reaktivität von nitrierten Substraten in der Hydroaminierung wurde durch den Einbau einer zweiten Nitrogruppe versucht, die Reaktivität dieser Substrate weiter zu erhöhen. Die nitrierten Substrate **66** und **67** wurden dabei ausgehend von Hex-5-ynylamin (**46**) und den entsprechenden elektronenarmen Aromaten in hohen Ausbeuten erhalten (Schema 43).



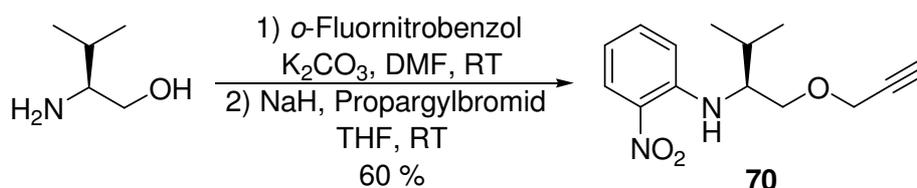
**Schema 43.** Synthese der Substrate **66** und **67** via aromatische  $S_N2$ -Reaktion.

Die Substrate **68** und **69** wurden ausgehend von 2-(2-Nitro-phenylamino)-ethanol dargestellt, welches zur Synthese des Substrates **68** mit Propargylbromid und zur Synthese von Substrat **69** mit Methansulfonsäurebut-2-ynylester<sup>72</sup> umgesetzt wurde (Schema 44). Im Falle des nitrierten Substrates **68** sollte dessen Reaktivität in der Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition mit dem etherfreien Substrat **66** verglichen werden. Um die Reaktivität von internen- und terminalen Alkinen zu vergleichen wurde das Substrat **69** analog der Struktur von **68** aufgebaut.



**Schema 44.** Synthese der Aminoalkine **68** und **69**.

Das chirale und sterisch anspruchsvolle Substrat **70** wurde aus L-Valinol in einer Eintopfreaktion dargestellt (Schema 45). Das Substrat **70** sollte in der diastereoselektiven Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition eingesetzt werden.



**Schema 45.** Synthese des Aminoalkins **70** aus L-Valinol.

Die Substrate **66-70** wurden mit Phenylacetylen in *d*<sub>6</sub>-Benzol mit dem Präkatalysator **23** und dem Cokatalysator [PhNMe<sub>2</sub>H][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] in der Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition eingesetzt (Einträge 1-10). Für die intermolekulare Variante dieser Reaktion wurden kommerziell erhältliche sekundäre Amine und Alkine eingesetzt (Einträge 11-20).

### 3.3. Untersuchungen zur [(*i*-Pr)<sub>2</sub>BDI}ZnMe] **23** / [PhNMe<sub>2</sub>H][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]-katalysierten Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition

In der ersten Versuchsreihe wurde das Substrat **43** in Gegenwart von Phenylacetylen mit 10 mol% Katalysatorbeladung bei 60 °C in 3 h umgesetzt (Eintrag 1). Bei 80 °C konnte die eingesetzte Katalysatormenge auf 1 mol% reduziert werden und das  $\beta$ -Aminoalkin **71** wurde nach 54 h in einer Ausbeute von 76 % erhalten (Eintrag 2). In einem weiteren Experiment wurde mittels der sequentiellen Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition des Substrates **43** mit Propionsäuremethylester umgesetzt und der Ester **72** in einer Ausbeute von 60 % erhalten (Eintrag 3). Dabei wurde zunächst das Substrat **43** mit 10 mol% Katalysatorbeladung in 1 h vollständig zum cyclischen Enamin **58** umgesetzt. Anschließend wurde der Propionsäuremethylester zum Reaktionsgemisch hinzugefügt und 5 h auf 60 °C erhitzt. Mit der sequentiellen Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition sollte eine mögliche *Michael*-Addition des sekundären Amins **43** an den Propionsäuremethylester vermieden werden. Wie erwartet wurde in der Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition von nitrierten Substraten eine hohe Reaktivität beobachtet. Das *para*-nitrierte Substrat **47** wurde dabei mit 10 mol% Katalysatorbeladung in Gegenwart von Phenylacetylen zum entsprechenden Tandemprodukt **73** bei Raumtemperatur in 12 h vollständig umgesetzt und in einer Ausbeute von 90 % erhalten (Eintrag 4). Bei 60 °C konnte die Reaktionszeit auf 1 h verkürzt werden (Eintrag 5).

**Tabelle 9.** Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition mit dem Präkatalysator **23** und dem Cokatalysator [PhNMe<sub>2</sub>H][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>].

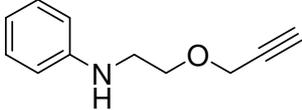
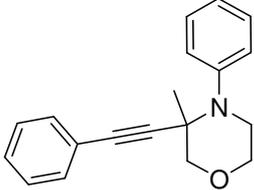
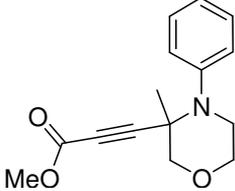
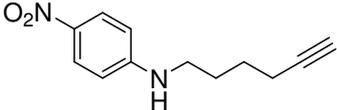
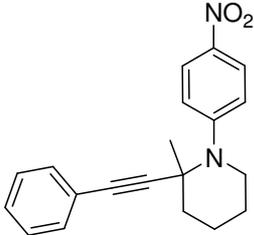
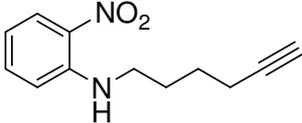
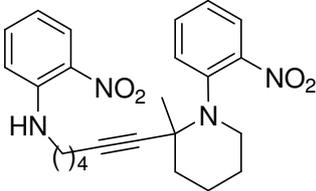
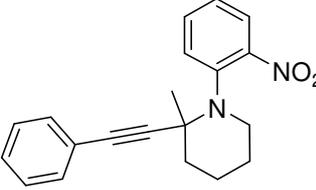
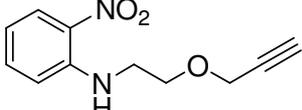
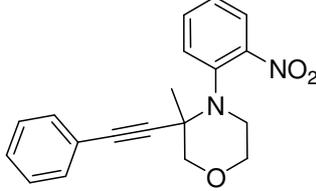
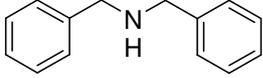
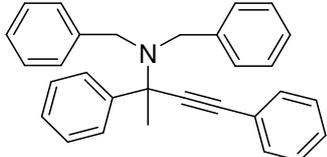
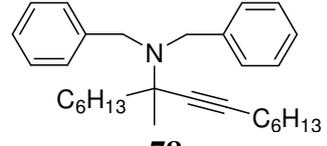
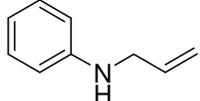
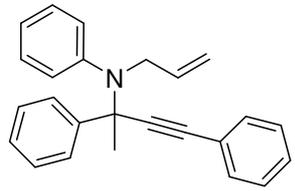
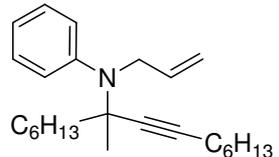
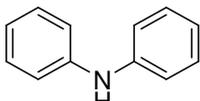
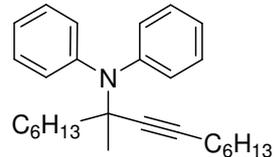
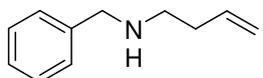
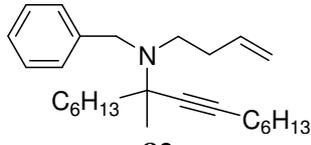
Eintrag	Substrat	Temp. [°C]	Zeit [h]	Ausbeute [%]	Produkt
1 2	 <b>43</b>	60 80	3 54	86 76 <sup>a</sup> , >95 <sup>b</sup>	 <b>71</b>
3		60	6	60	 <b>72</b>
4 5	 <b>47</b>	RT 60	12 1	90 90	 <b>73</b>
6 7	 <b>66</b>	RT 60	5 1	68 <sup>c</sup> 62 <sup>c</sup>	 <b>74</b>
8 9		RT 60	16 1	>99 <sup>b</sup> 91	 <b>75</b>
10	 <b>68</b>	60	4	66	 <b>76</b>

Tabelle 9. Fortsetzung.

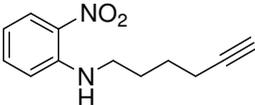
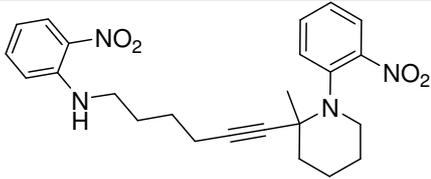
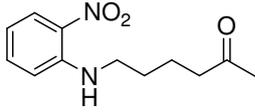
Eintrag	Substrat	Temp. [°C]	Zeit [h]	Ausbeute [%]	Produkt
11		60	30	72	
12		80	18	73	
13		60	12	>99 <sup>b</sup>	
14		80	34	78 <sup>a</sup> , >99 <sup>b</sup>	
15		RT	53	87 <sup>b</sup>	
16		60	31	85 <sup>b</sup>	
17		80	88	12 <sup>a,d</sup>	
18		60	8	86	
19		120	370	66	
20		80	24	77 <sup>a</sup> , >99 <sup>b</sup>	

Reaktionsbedingungen: Substrate oder Amine (365  $\mu\text{mol}$ ), entsprechendes Alkin (913  $\mu\text{mol}$ ), Präkatalysator **23** (10 mol%),  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$  (10 mol%),  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL); <sup>a</sup>Substrate oder Amine (3.6 mmol), entsprechendes Alkin (9.1 mmol), Präkatalysator **23** (1 mol%),  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$  (1 mol%),  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.7 mL); <sup>b</sup>Umsetzung; <sup>c</sup>zusätzliche 10 % 6-(2-Nitrophenylamino)-hexan-2-on (**84**) wurden isoliert; <sup>d</sup>Ausbeute nach fünffacher säulenchromatographischer Reinigung.

Das *ortho*-nitrierte Substrat **66** wurde zuvor in der intramolekularen Hydroaminierung nicht eingesetzt. In diesem Fall sollte daher zunächst untersucht werden, ob die Position der Nitrogruppe zur Aminogruppe des Substrates, dessen Reaktivität in der Hydroaminierung

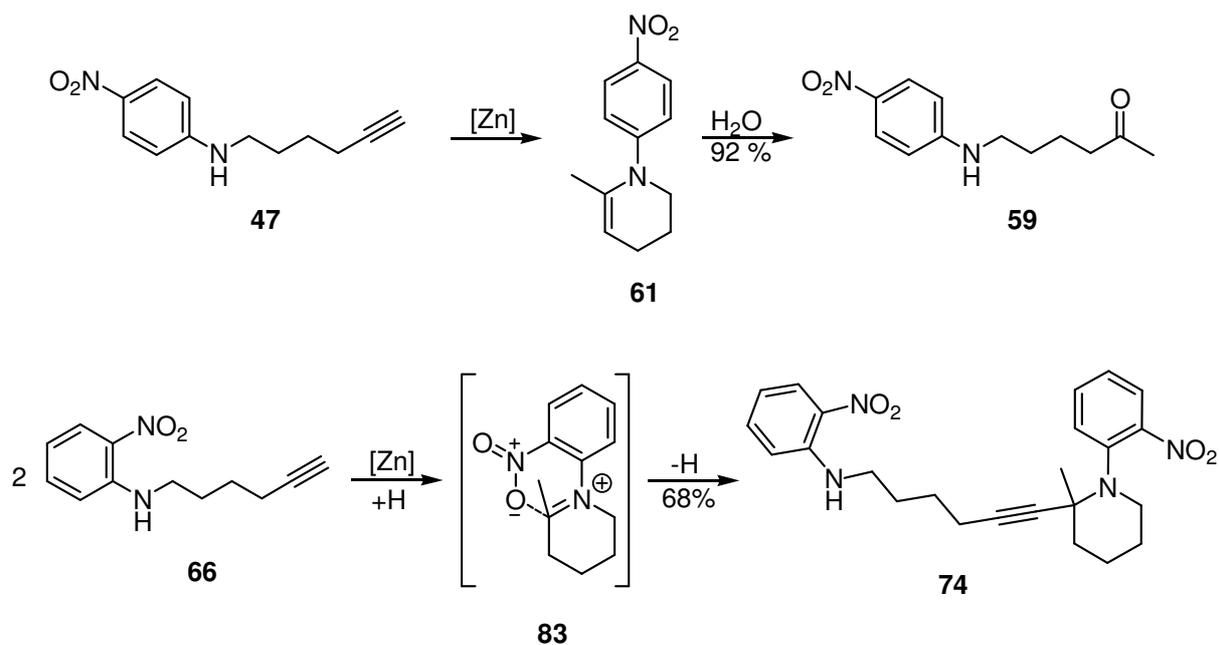
beeinflusst. Dazu wurde dieser unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie das *para*-nitrierte Substrat **47** mit den Präkatalysatoren **22-24**, **26**, **28** und **29** in der intramolekularen Hydroaminierung eingesetzt (Tabelle 10). Im Gegensatz zur Reaktion mit dem *para*-nitrierten Substrat **47**, wurde in der intramolekularen Hydroaminierung des *ortho*-nitrierten Substrates **66** anstatt des Ketons **84** hauptsächlich das Tandem-Hydroaminierungsprodukt **74** erhalten.

**Tabelle 10.** Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition des Substrates **66** mit den Präkatalysatoren **22-24**, **26**, **28** und **29** und dem Cokatalysator [PhNMe<sub>2</sub>H][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>].

Eintrag	Substrat	Präkat.	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt	
1	 <b>66</b>	<b>22</b>	7	>99	 <b>74</b>	
2		<b>23</b>	>1	>99		
3		<b>23</b>	5	(68/10) <sup>a,b</sup>		
4			<b>24</b>	27	77	
5			<b>26</b>	54	17	
6			<b>28</b>	65	23	 <b>84</b>
7			<b>29</b>	103	77 <sup>b</sup>	

Reaktionsbedingungen: Substrat (365  $\mu$ mol), Präkatalysator **23** (10 mol%), Cokatalysator [PhNMe<sub>2</sub>H][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] (10 mol%), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL), 60 °C; <sup>a</sup> isolierte Ausbeute von **74/84** nach der vollständigen Umsetzung; <sup>b</sup> Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

Auch in diesem Fall zeigte der Präkatalysator **23** unter den eingesetzten Zinkkomplexen die höchste katalytische Aktivität. Nach der Umsetzung des Substrates **66** bei Raumtemperatur wurde das Produkt **74** nach 5 h in einer Ausbeute von 68 % erhalten (Tabelle 9, Eintrag 6). Bei 60 °C konnte die Reaktionszeit auf 1h verkürzt werden, wobei in beiden Fällen das Keton **84** in einer Ausbeute von 10 % isoliert wurde (Tabelle 9, Eintrag 7). Das isolierte Produkt **74** wird durch Addition des Alkins **66** an das *in situ* generierte cyclische Imminium-Ion **83** gebildet (Schema 46). Weil diese Produktbildung im Falle des *para*-nitrierten Substrat **47** nicht beobachtet wurde, wird vermutet, dass es sich hierbei um einen Nachbargruppeneffekt der *ortho*-Nitrogruppe handelt, die mit dem Imminium-Ion **83** intramolekular wechselwirkt und die Addition von aliphatisch substituierten Alkinen ermöglicht.

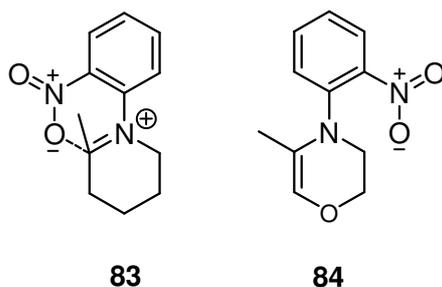


**Schema 46.** Vorschlag zum Nachbargruppeneffekt der *ortho*-Nitrogruppe in der Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition des Alkyne **66**.

In der Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition von Substrat **66** in Gegenwart von Phenylacetylen wurde statt des Produktes **74** ausschließlich **75** in einer hohen Ausbeute erhalten (Einträge 8 und 9).

Aufgrund der hohen Reaktivität von *ortho*- und *para*-nitrierten *N*-Aryl-Substraten wurde das dinitrierte Substrat **67** in der Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition eingesetzt. Mit einer Katalysatorbeladung von 10 mol% zeigte der Präkatalysator **23** bei Raumtemperatur keine katalytische Aktivität. Erst nach zwei Wochen bei 120 °C wurde eine Umsetzung bis zu 10 % beobachtet. Es wird vermutet, dass die Aminogruppe des Substrates **67** aufgrund der beiden stark elektronenziehenden Nitrogruppen nicht mehr nucleophil ist, um an die Dreifachbindung zu addieren. Dieses Ergebnis zeigt, dass neben einer hohen N-H-Polarität die Nucleophilie des Amins ein wichtiger Faktor ist, um diese an Dreifachbindungen zu addieren.

Das *ortho*-nitrierte Substrat **68**, das in  $\beta$ -Position zum Amin eine Ethergruppe trägt, wurde in der Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition mit Phenylacetylen zum cyclischen Produkt **76** umgesetzt, wobei dieser bei 60 °C nach 4 h vollständig umgesetzt wurde (Eintrag 10). Im Vergleich zu Substrat **66** wurde aber unter Ausschluss von Phenylacetylen kein Tandemprodukt erhalten. Es wurde lediglich ein Produktgemisch erhalten, welches nicht weiter untersucht wurde. Es wird vermutet, dass das *in situ* generierte cyclische Enamin **84** als Enoether die Elektronendichte in der  $\alpha$ -Position des endocyclischen Enamin-Doppelbindung erhöht, wodurch die Nitrogruppe aufgrund der ungünstigen elektronischen Struktur der Doppelbindung nicht mehr am Enamin koordiniert (Abbildung 17).



**Abbildung 17.** Abhängigkeit des Nachbargruppeneffektes von der Elektronendichte der Enamin-Doppelbindung.

Das Substrat **69**, das eine interne Dreifachbindung enthält, zeigte in der Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition mit Phenylacetylen auch bei 120 °C keine Reaktion. Das Substrat **68** mit der terminalen Dreifachbindung konnte dagegen bei 60 °C in kurzer Zeit umgesetzt werden (Eintrag 10). Die Addition von Aminen an interne Mehrfachbindungen ist in der Zink-katalysierten Hydroaminierung ein aktuelles Problem, was im Rahmen dieser Arbeit aber nicht weiter verfolgt wurde.

Zur diastereoselektiven Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition wurde das chirale Substrat **70** in Gegenwart von Phenylacetylen auf 120 °C erhitzt, wobei nur ein Produktgemisch isoliert wurde. Es wird angenommen, dass die sterisch anspruchsvolle  $\alpha$ -Isopropylgruppe und die hochpolare *ortho*-Nitrogruppe die Nucleophilie des Amins herabsetzen und damit die Addition des Amins an die Dreifachbindung verhindern. Die diastereoselektive Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition ist in diesem Fall nicht erfolgreich verlaufen, aber die Umsetzung weiterer chiraler Substrate mit weniger sterisch anspruchsvollen Substituenten bleibt offen.

Nach der erfolgreichen Anwendung der Tandem-Reaktion in der intramolekularen Hydroaminierung von hochfunktionalisierten Substraten wurden weitere Herausforderungen in der intermolekularen Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition gesucht (Tabelle 9). Im ersten Fall wurde Dibenzylamin mit Phenylacetylen umgesetzt. Nach 30 h bei 60 °C war die Reaktion vollständig und das zweifach benzylgeschützte  $\beta$ -Aminoalkin **77** wurde in einer Ausbeute von 72 % erhalten (Eintrag 11). Bei 80 °C konnte die Reaktionsdauer auf 18 h verkürzt werden (Eintrag 12). In den bisherigen Reaktionen wurde Phenylacetylen als Nucleophil für die anschließende Tandemreaktion eingesetzt. Daher wurde die Reaktion mit 1-Octin wiederholt, das einen aliphatischen Rest trägt. Dabei wurde das Dibenzylamin bei 60 °C innerhalb von 12 h vollständig umgesetzt (Eintrag 13). Bei 80 °C konnte die Katalysatorbeladung auf 1 mol% herabgesetzt und nach vollständiger Umsetzung des

Dibenzylamins das  $\beta$ -Aminoalkin **78** innerhalb von 34 h in einer Ausbeute von 78 % isoliert werden (Eintrag 14). Um das Produktspektrum zu erweitern wurden die Alkine Phenylacetylen und 1-Octin mit weiteren Aminen mit aromatischen und aliphatischen Resten in der Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition eingesetzt. Als weiteres Nucleophil wurde *N*-Allylanilin eingesetzt, das sich in seiner elektronischen Struktur von Dibenzylamin unterscheidet. Bei der Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition von Phenylacetylen mit *N*-Allylanilin wurde dabei im Rahmen dieser Arbeit die erste Zink-katalysierte intermolekulare (Tandem-)Hydroaminierung von einem Alkin bei Raumtemperatur beobachtet. Dabei wurde das *N*-Allylanilin innerhalb von 53 h zu 87 % umgesetzt (Eintrag 15). Bei 60 °C konnte die Reaktionszeit auf 31 h verkürzt werden (Eintrag 16). Mit 1 mol% Katalysatorbeladung wurde bei 80 °C ein Umsatz von 88 % erzielt. Das verunreinigte Produkt **79** konnte dabei in einer Ausbeute von 12 % nach fünffacher säulenchromatographischer Reinigung mit Pentan isoliert werden (Eintrag 17). Untersuchungen haben gezeigt, dass das Produkt **79** in Lösung und an der Luft nicht beständig ist, wobei dieser zu einer schwarzen Suspension zerfällt. *N*-Allylanilin wurde auch in der Hydroaminierung von 1-Octin eingesetzt. In diesem Fall wurde das entsprechende  $\beta$ -Aminoalkin **80** bei 60 °C nach 8 h in einer Ausbeute von 86 % erhalten (Eintrag 18). Hierbei zeigte sich, dass das Produkt **80** in Lösungen und an der Luft beständig ist. Ein Vergleich der Strukturen von **79** und **80** zeigt, dass die Zersetzung des Produktes **79**, vermutlich auf die vom Phenylacetylen eingeführte Phenylgruppe am quartären Kohlenstoffatom zurückzuführen ist.

Als weiteres Anilinderivat wurde das sterisch anspruchsvolle Diphenylamin in der Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition von 1-Octin eingesetzt. Die Reaktionsmischung wurde mit 10 mol% Katalysatorbeladung über zwei Wochen auf 120 °C erhitzt, wobei 66 % des Produktes **81** isoliert wurden (Eintrag 19). Es wird vermutet, dass sterische Effekte zwischen dem Diphenylamin und dem Katalysator für die geringe Reaktivität verantwortlich sind. Um die Reaktionszeit und die Reaktionstemperatur herabzusetzen ist in diesem Fall eine Präkatalysator-*Screening* von BDI-Zinkkomplexen nötig, was im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde.

Als letztes Beispiel wurde 1-Octin mit benzylgeschütztem But-3-enylamin mit einer Katalysatorbeladung von 1 mol% bei 80 °C vollständig umgesetzt (Eintrag 20). Es wurden dabei 77 % des Enins **82** isoliert.

### 3.4. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde der Einsatz des Zinkkomplexes  $[(i\text{-Pr})_2\text{BDI}]\text{ZnMe}$  **23** und des Cokatalysators  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$  in der Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition vorgestellt. Dabei wurden erstmals  $\beta$ -Aminoalkine mit einem asymmetrischen  $\alpha$ -quartären Kohlenstoffzentrum *via* Zink-katalysierte Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition dargestellt sowie die erste Zink-katalysierte intermolekulare (Tandem-)Hydroaminierung von Alkinen bei Raumtemperatur durchgeführt (Eintrag 15).

Der Mechanismus der Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition konnte nicht vollständig aufgeklärt werden. Offen bleibt dabei die Frage, ob der Tandem-Schritt katalytisch abläuft.

Zusammenfassend wurde ein Zinkkatalysator entwickelt, der unter milden Bedingungen hochfunktionalisierte Amine und Alkine in einer Tandem-Reaktion zu komplexen Molekülen umsetzen kann. Neben einer hohen katalytischen Aktivität unter milden Bedingungen zeigte der Präkatalysator **23** auch eine hohe Toleranz gegenüber polaren funktionellen Gruppen. Auch der Hybrid-Zinkkomplex **29** hat in der Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition bei Raumtemperatur eine hohe katalytische Aktivität gezeigt (Tabelle 10, Eintrag 7). Dadurch bietet sich die Möglichkeit chirale Hybrid-Komplexe zu synthetisieren, die in der asymmetrischen Tandem-Hydroaminierung-Alkinaddition eingesetzt werden können.

Mit den im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnissen wird deutlich, dass Zinkkomplexe in der Lage sind, als Hydroaminierungskatalysatoren in der Synthese komplexer Bausteine und sogar in der Naturstoffsynthese Anwendung zu finden.

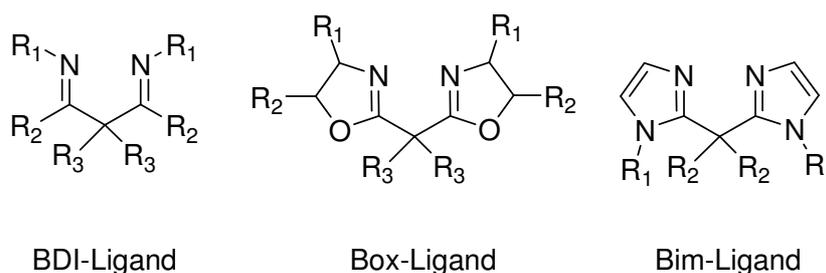
# KAPITEL

## III

## 4. Synthese von Bis(imidazolinyl)methan-Zinkkomplexen und ihr Einsatz in der Hydroaminierung von Olefinen

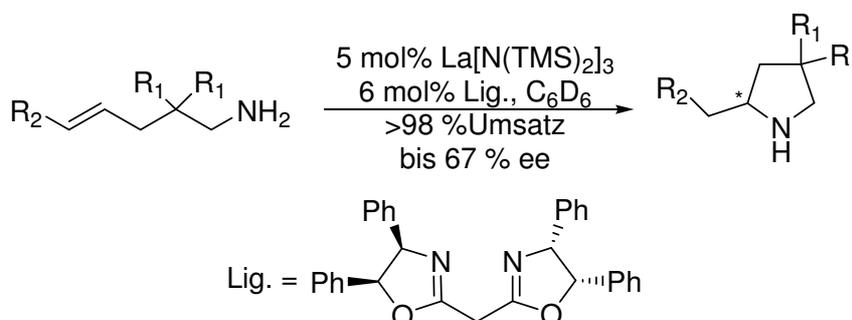
### 4.1. Einleitung

Bidentate Stickstoffliganden finden heute in weiten Bereichen der Organischen Chemie und besonders als Metallkomplexe in der Katalyse Anwendung. Zu ihren wichtigsten Vertretern zählen die  $\beta$ -Diketiminliganden (BDI),<sup>55</sup> die im Kapitel 1 und 2 dieser Arbeit vorgestellt wurden sowie die Bisoxazolinliganden (Box),<sup>57</sup> die vor allem in der asymmetrischen Synthese Anwendung finden. Im Gegensatz zu den hier beschriebenen Liganden wurden Bisimidazolyliganden (Bim) in der Katalyse bisher nur begrenzt eingesetzt (Abbildung 18).<sup>73</sup> Diese finden z.B. in der Iridium-katalysierten sequentiellen Tandem-Hydroaminierung-Hydrosilylierung von Alkinen nach *Messerle et al.* Anwendung (Kapitel 2, Schema 37).<sup>68g</sup>



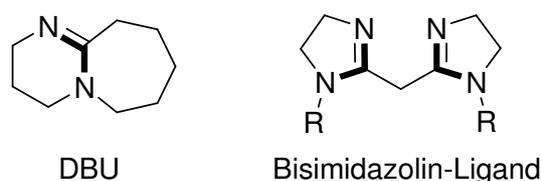
**Abbildung 18.** Bekannte bidentate Liganden.

In den letzten Jahren hat die Bedeutung der Box-Liganden in der asymmetrischen Synthese zugenommen. Aufgrund ihrer hohen Stereoselektivität wurden diese von *Marks et al.* in der Lanthanoid-katalysierten enantioselektiven Hydroaminierung von Olefinen eingesetzt (Schema 47).<sup>7m</sup>



**Schema 47.** Enantioselektive Hydroaminierung mit Box-Lanthanoidkomplexen nach *Marks et al.*

Die Anwendung von Bis(imidazoliny)methanliganden in der Katalyse ist im Gegensatz zu den BDI- und Box-Liganden relativ unbekannt. Ihre Synthese wurde 1978 von Meyer *et al.* vorgestellt und erst 2004 von Iwasawa *et al.* erweitert.<sup>74</sup> Diese wurden in der Nickel-katalysierten Kupplungsreaktion von Alkinen und Allenen mit Kohlendioxid eingesetzt. Aufgrund der DBU ähnlicher Amidin-Struktureinheiten im Ligandensystem ist diese Ligandenklasse elektronenreicher als BDI- und Box-Liganden und eignen sich zur stärkeren Komplexierung von Metallen zur Generierung beständiger Metallkomplexe bzw. Katalysatoren (Abbildung 19).

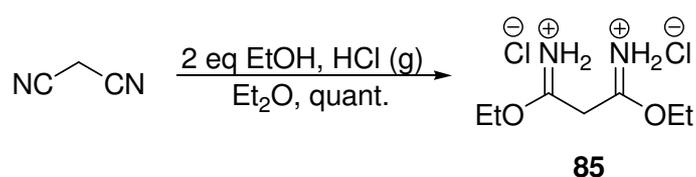


**Abbildung 19.** Struktur von DBU und von Bis(imidazoliny)methanliganden.

Aufgrund der geringen Anzahl bekannter Bis(imidazoliny)methanliganden und ihre begrenzte Anwendung in der Katalyse wurden in diesem Kapitel neuartige Bis(imidazoliny)methan-Zinkkatalysatoren für die Hydroaminierung von Olefinen synthetisiert. Neben neuen Liganden und ihrer entsprechenden Zinkkomplexe wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals ein chiraler Ligand dieses Typs dargestellt.

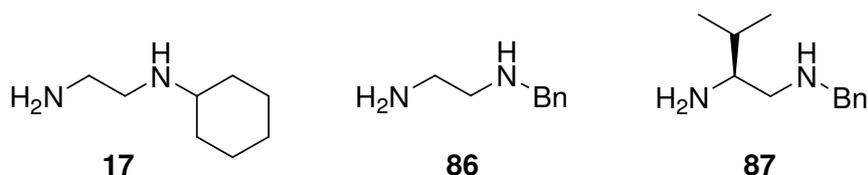
## 4.2. Synthese der Liganden

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Bis(imidazoliny)methanliganden wurden gemäß der Vorschrift von Iwasawa *et al.* ausgehend von Malondiimidsäure-diethylester-dihydrochlorid (**85**) und den entsprechenden 1,2-Diaminen dargestellt.<sup>74a</sup> **85** ist kommerziell erhältlich oder kann ausgehend von Malononitril dargestellt werden (Schema 48).<sup>75</sup>



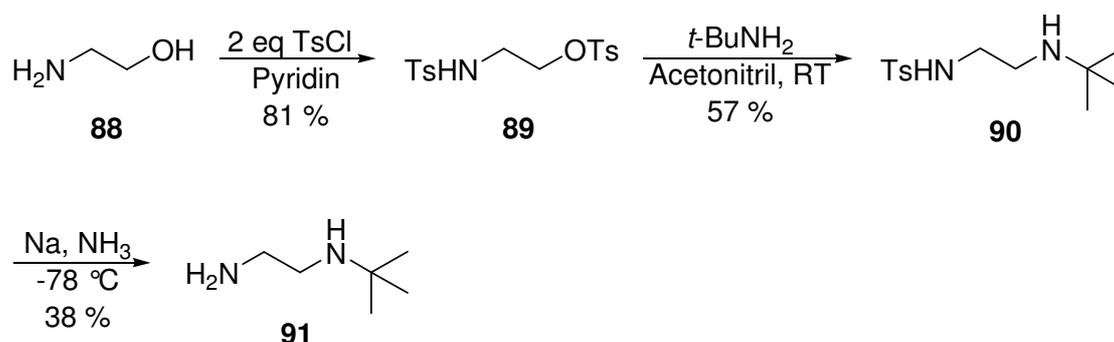
**Schema 48.** Synthese von Malondiimidsäure-diethylester-dihydrochlorid (**85**).

Die 1,2-Diamine **86** und **87** wurden nach Literaturvorschriften dargestellt (Abbildung 20).<sup>76,77</sup>



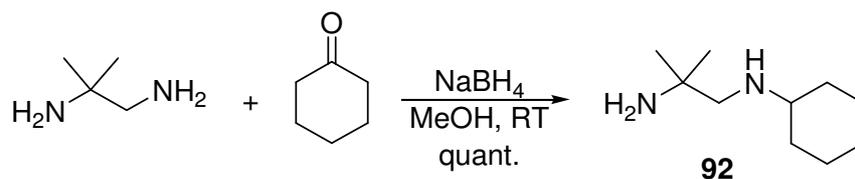
**Abbildung 20.** Struktur der 1,2-Diamine **17**, **86** und **87**.

*N-tert*-Butylethan-1,2-diamin (**91**) wurde ausgehend von Ethanolamin (**88**) in drei Stufen dargestellt (Schema 49). In der ersten Stufe wurde Ethanolamin (**88**) mit einer Ausbeute von 81 % tosyliert.<sup>78</sup> Die nucleophile Substitution mit *tert*-Butylamin lieferte das tosylierte *N-tert*-Butylethan-1,2-diamin **90** in einer Ausbeute von 57 %. Nach der Entschützung von **90** mit Natrium in flüssigem Ammoniak wurde nach Destillation das Produkt **91** in einer Ausbeute von 38 % erhalten.



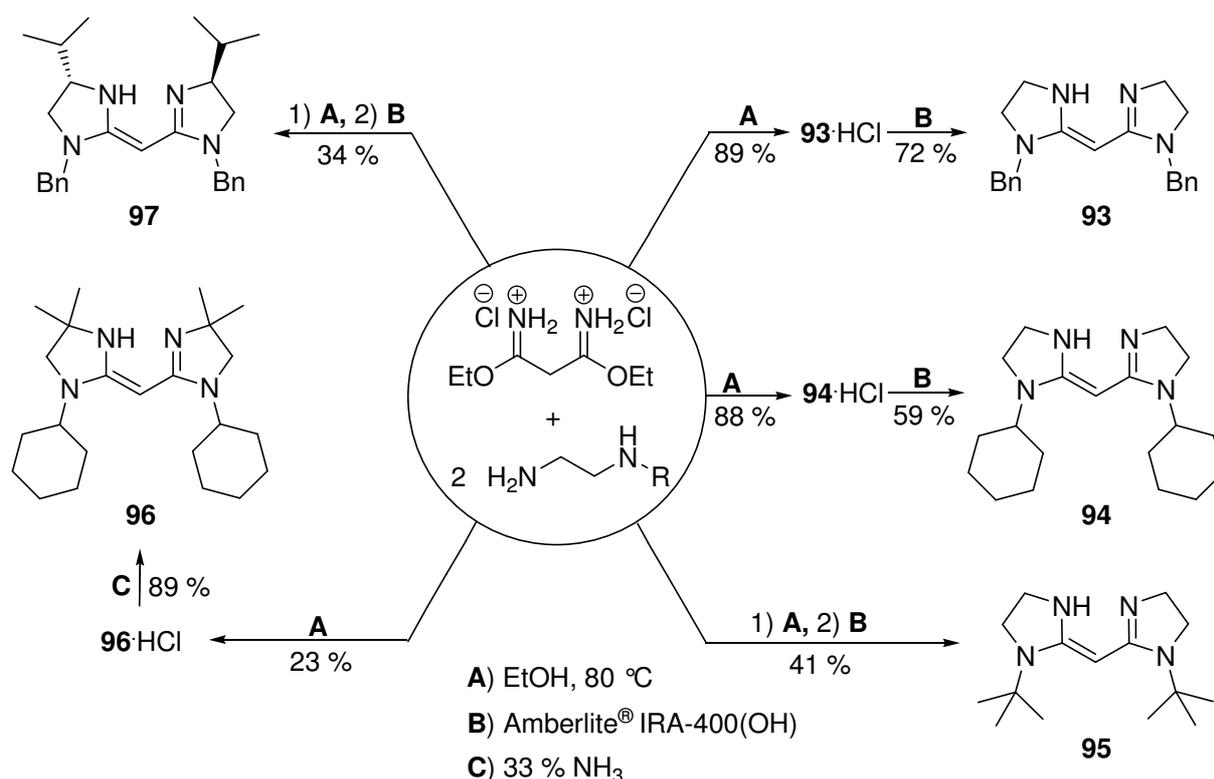
**Schema 49.** Synthese von *N-tert*-Butylethan-1,2-diamin **91**.

Das sterisch anspruchsvolle 1,2-Diamin **92** wurde *via* reduktive Aminierung von Cyclohexanon mit 2-Methylpropan-1,2-diamin dargestellt (Schema 50). Für eine chemoselektive Reaktion wurde statt Benzaldehyd das sterisch anspruchsvolle Cyclohexanon eingesetzt, um die Reaktion am sterisch ungehinderten Amin des 2-Methylpropan-1,2-diamins durchzuführen. Dadurch sollte auch die Bildung von Produktgemischen verhindert werden. Das 1,2-Diamin **92** wurde nach der wässrigen Aufarbeitung quantitativ erhalten.



**Schema 50.** Chemoselektive Synthese des Diamins **92**.

Nach der Vorschrift von *Iwasawa et al.* wurden ausgehend von den Diaminen **17**, **86**, **87**, **91**, **92** und Malondiimidsäure-diethylester-dihydrochlorid (**85**) die Liganden **93-97** in 1-2 Stufen synthetisiert (Schema 51).<sup>74a</sup> Die Liganden **93**, **94** und **96** wurden in der ersten Stufe als Hydrochloride in hohen Ausbeuten bis zu 89 % erhalten. Vom sterisch anspruchsvollen Hydrochlorid **96**·HCl wurden dagegen nur 23 % isoliert. Die Hydrochloride der Liganden **95** und **97** konnten nicht sauber isoliert werden. Deshalb wurden diese nach dem Einengen ohne weitere Aufarbeitungsschritte zum entsprechenden Liganden umgesetzt. Dazu wurde der basische Chlorid-Ionenaustauscher Amberlite® IRA-400(OH) eingesetzt. Nach beendeter Reaktion konnte dieser durch einfache Filtration vom Produkt getrennt werden. Mit dieser Methode konnten die Liganden **95** und **97** nach der Umkristallisation in Ausbeuten von 34 % und 41 % isoliert werden. Die Hydrochloride von **93**, **94** und **96** wurde ebenfalls mit Amberlite® zu den entsprechenden Liganden umgesetzt.

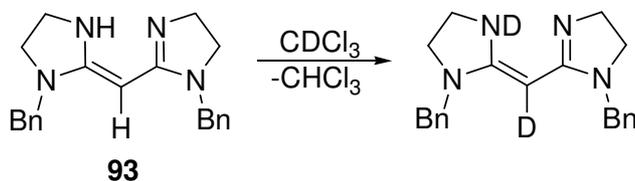


**Schema 51.** Synthese der Liganden **93-97**.

Das sterisch anspruchsvolle Hydrochlorid **96**·HCl konnte mit dem Chlorid-Ionenaustauscher nicht umgesetzt werden. Es wird vermutet, dass die sterisch anspruchsvollen quartären Zentren des Liganden **96**·HCl die Reaktion an den basischen Zentren des Ionenaustauschers verhindern. Deshalb wurde eine Ammoniak-Lösung als alternative Base zur Entfernung des

Hydrochlorids eingesetzt, wobei der Ligand **96** mit einer Ausbeute von 89 % kristallin erhalten wurde.

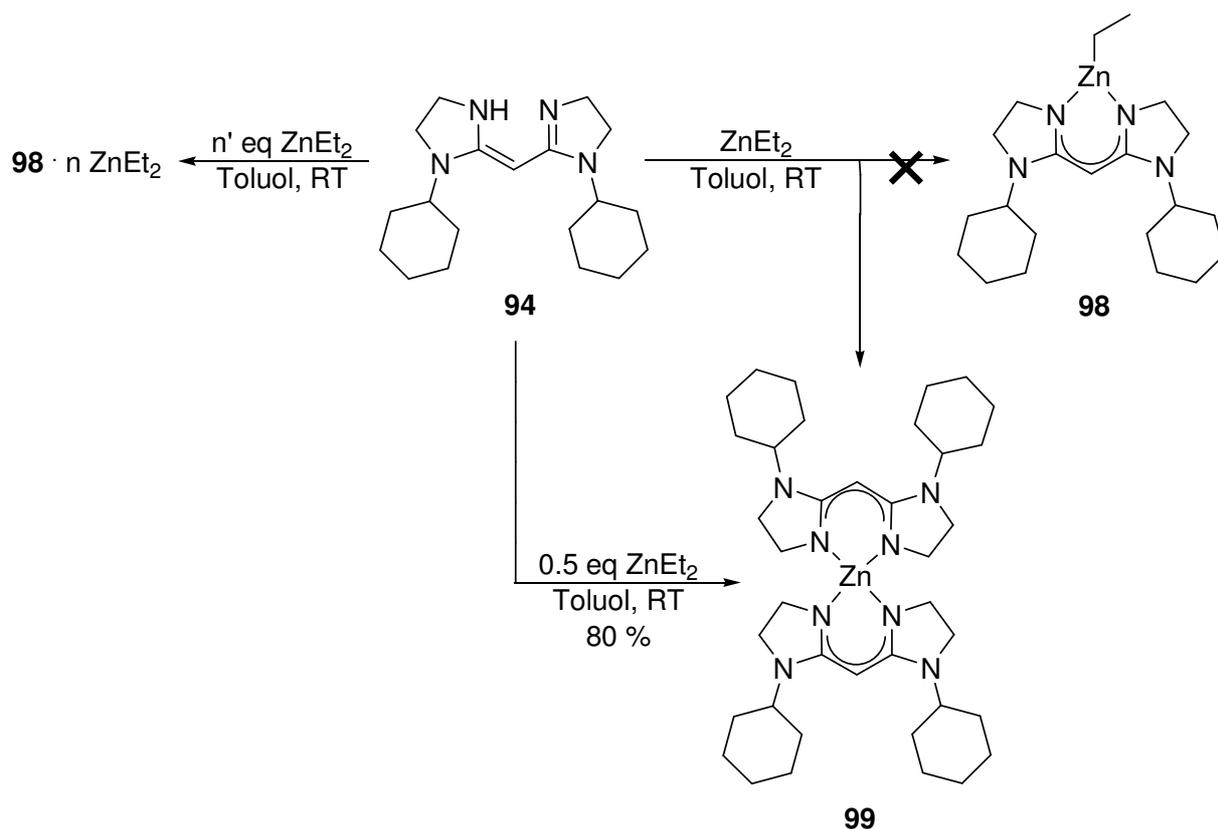
Ähnlich wie im Falle der BDI-Liganden zeigen die Hydrochloride der Liganden aufgrund der 1,3-Position der Imin-Gruppen eine Isomerisierung der C=N Doppelbindungen zu einem konjugiertem  $\pi$ -Elektronensystem. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde ausschließlich die Enamin-Imin-Struktur der Liganden **93**·HCl, **94**·HCl und **96**·HCl beobachtet. Aufgrund des schnellen NH-Protonenaustauschs im Tautomerengleichgewicht erscheinen die Hydrochloride im NMR-Spektrum symmetrisch. Die Bis(imidazoliny)l-methanliganden zeigen dagegen eine starke Aufspaltung der Signale, sowie einen vollständigen Proton-Deuterium-Austausch mit dem Lösungsmittel d-Chloroform (Schema 52). Aus diesem Grund wurden das Methylen-CH-Signal sowie das NH-Signal der Liganden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht beobachtet.



**Schema 52.** Vorschlag zum Proton-Deuterium-Austausch der Liganden in d-Chloroform.

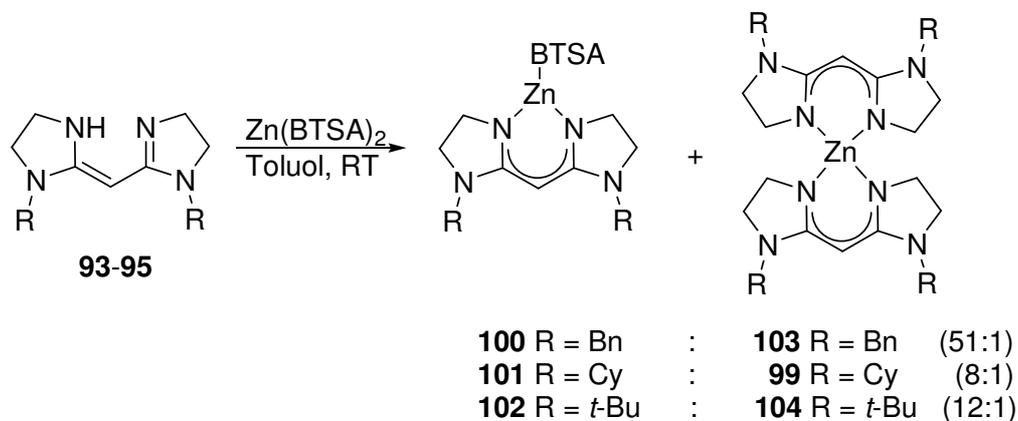
### 4.3. Synthese der Zinkkomplexe

Zur Synthese des Zinkkomplexes **98** wurde zunächst der Ligand **94** äquimolar mit  $\text{ZnEt}_2$  umgesetzt (Schema 53). Anstatt des gewünschten Ethylzinkkomplexes **98** wurde aber ausschließlich der homoleptische Zinkkomplex **99** isoliert. Um die katalytische Aktivität des Zinkkomplexes **99** in der Hydroaminierung von Olefinen zu testen, wurde dieser ausgehend vom Liganden **94** mit 0.5 eq  $\text{ZnEt}_2$  dargestellt und nach der Umkristallisation in einer Ausbeute von 80 % erhalten. Mit überschüssigem  $\text{ZnEt}_2$  wurde versucht die Bildung des homoleptischen Zinkkomplexes **99** zu unterdrücken. Dabei konnte zwar der gewünschte Zinkkomplex **98** generiert werden, aber dieser lag in einer von  $\text{ZnEt}_2$  komplexierter Form vor. Die Anzahl der pro Zinkkomplex gebundenen  $\text{ZnEt}_2$ -Zentren variierte dabei in Abhängigkeit von der eingesetzten  $\text{ZnEt}_2$ -Menge. Aufgrund der bereits bekannten katalytischen Aktivität von  $\text{ZnEt}_2$  in der Hydroaminierung von Olefinen wurde der Zinkkomplex **98**·n  $\text{ZnEt}_2$  nicht weiter untersucht.



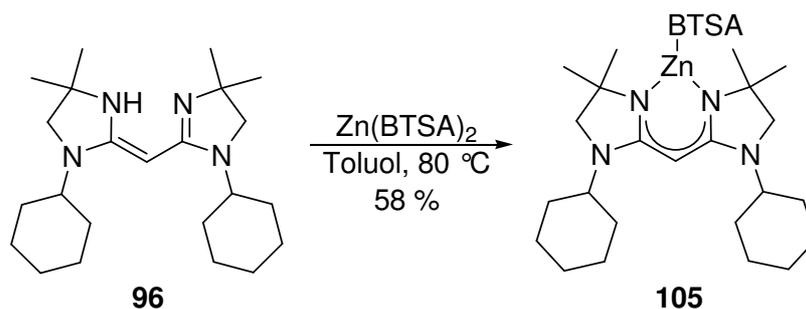
**Schema 53.** Synthese von Bis(imidazolyl)methan-Zinkkomplexen mit dem Liganden **94**.

Um die Bildung von homoleptischen Komplexen zu unterdrücken wurde  $\text{Zn}(\text{BTSA})_2$  zur Generierung der heteroleptischen Zinkkomplexe eingesetzt (Schema 54). Dabei sollte das Metallzentrum des gebildeten Zinkkomplexes durch die sterisch anspruchsvolle BTSA-Gruppe vor weiterer Umsetzung zum homoleptischen Zinkkomplex geschützt werden.



**Schema 54.** Synthese der heteroleptischen Zinkkomplexe **100-102**.

Dazu wurden die Liganden **93-95** mit  $\text{Zn}(\text{BTSA})_2$  umgesetzt und nach 16 h bei Raumtemperatur die gewünschten Zinkkomplexe **100-102** verunreinigt mit den entsprechenden homoleptischen Zinkkomplexen **99**, **103** und **104** erhalten. Der sterisch anspruchsvolle Ligand **96** wurde ebenfalls mit  $\text{Zn}(\text{BTSA})_2$  umgesetzt und der Zinkkomplex **105** nach 2 h bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  in einer Ausbeute von 58 % kristallin erhalten (Schema 55). Aufgrund der sterisch anspruchsvollen quartären Kohlenstoffzentren wurde die Bildung des entsprechenden homoleptischen Zinkkomplexes nicht beobachtet.

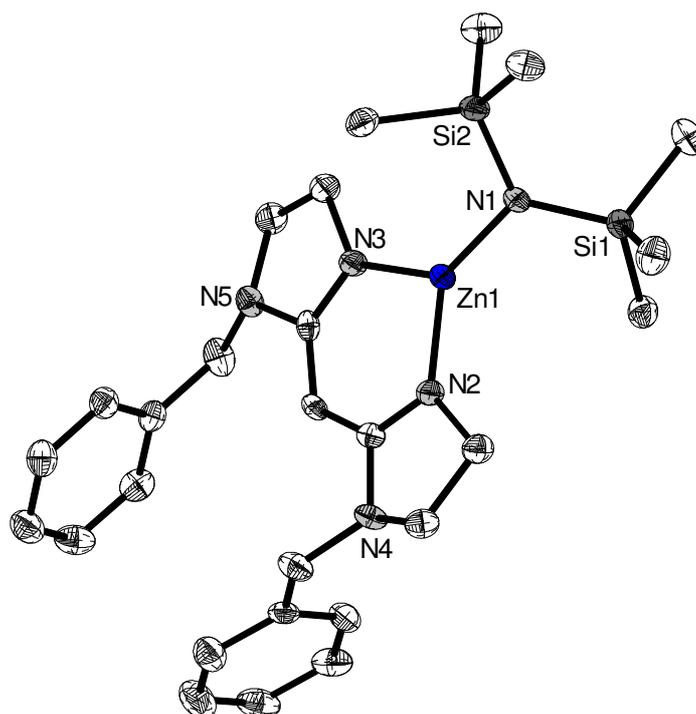


**Schema 55.** Synthese des heteroleptischen Zinkkomplexes **105**.

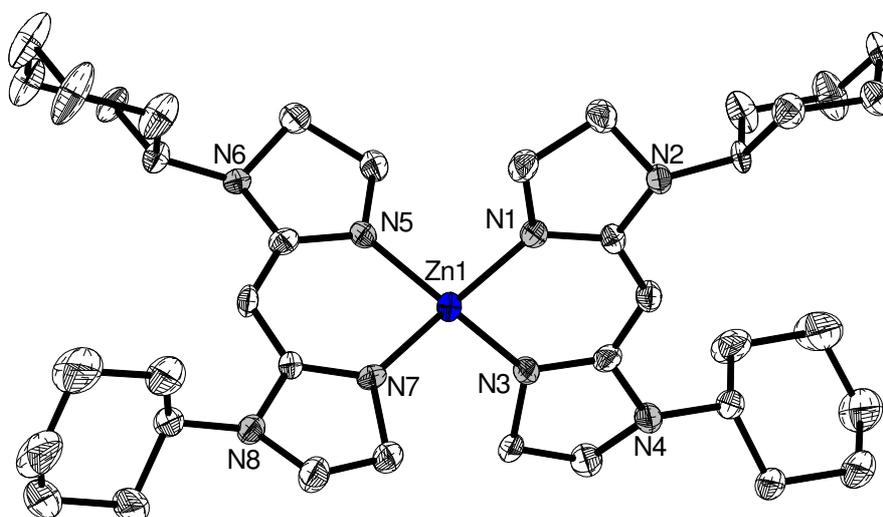
Die Umsetzung des chiralen Liganden **97** mit  $\text{Zn}(\text{BTSA})_2$  zum heteroleptischen Zinkkomplex wurde dagegen nicht beobachtet. Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde ein homoleptischer Zinkkomplex gebildet, der nicht weiter untersucht wurde.

Kristallographische Untersuchungen wurden an den Zinkkomplexen **99** und **100** durchgeführt (Abbildungen 21 und 22). Der heteroleptische Zinkkomplex **100** kristallisiert in der triclinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Das Zinkatom ist dreifach von Stickstoffatomen umgeben, die trigonal planar angeordnet sind. Die Zn-N Bindungslänge des Zinkzentrums zum Liganden liegt im gleichen Bereich, wie bei den BDI-Zinkkomplexen (Zn1-N2  $1.9315(15)\text{ \AA}$  und Zn1-N3  $1.9324(16)\text{ \AA}$ ), was auf die Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems hindeutet. Die Zn-N Bindungslänge der BTSA-Gruppe ist ebenfalls eindeutig kürzer (Zn1-N1  $1.8843(16)\text{ \AA}$ ).

Der homoleptische Zinkkomplex **99** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Zinkatom ist von zwei Liganden vierfach koordiniert, die einen verzerrten Tetraeder bilden. Die N-Zn-N Winkel innerhalb des Metallohexanringes betragen N1-Zn1-N3  $94.49(8)^\circ$  und N5-Zn1-N7  $93.80(9)^\circ$ . Die restlichen N-Zn-N Winkel betragen von  $104.61(8)^\circ$  bis  $126.90(9)^\circ$ . Die Zn-N Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich von  $1.965(2)\text{ \AA}$  bis  $1.975(2)\text{ \AA}$ .



**Abbildung 21.** Molekülstruktur von **100**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zn1-N2 1.9315(15), Zn1-N3 1.9324(16), Zn1-N1 1.8843(16).

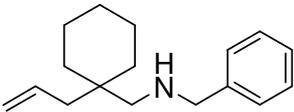
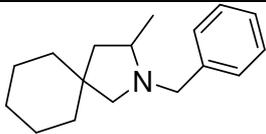
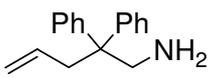
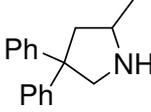
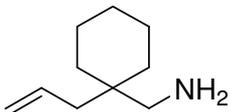


**Abbildung 22.** Molekülstruktur von **99**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zn1-N3 1.965(2), Zn1-N5 1.967(2), Zn1-N7, 1.967(2), Zn1-N1, 1.975(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N1-Zn1-N3 94.49(8), N5-Zn1-N7 93.80(9).

#### 4.4. Einsatz der Zinkkomplexe in der Hydroaminierung von Olefinen

Die Zinkkomplexe **99**, **105** und die Zinkkomplexbgemische von **100-102** wurden in der intramolekularen Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen eingesetzt (Tabelle 11). Zuerst wurde der homoleptische Zinkkomplex **99** in der Cyclisierungsreaktion von sekundären Aminen in Gegenwart des kommerziell erhältlichen Cokatalysators  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  eingesetzt. Dabei sollte eines der basischen Ligandensysteme des Zinkkomplexes **99** vom Cokatalysator protoniert, abstrahiert und ein kationischer Zinkkomplex generiert werden, der die Hydroaminierung als *Lewis*-Säure katalysiert. Bei der Hydroaminierung des Substrates **106** bei 120 °C wurde jedoch nach 24 h keine Umsetzung beobachtet (Eintrag 1), obwohl der Cokatalysator bereits bei 80 °C katalytische Aktivität zeigt. Ohne den Einsatz des Cokatalysators zeigte der Zinkkomplex **99** auch bei der Hydroaminierung des primären Amins **107** bei 120 °C keine katalytische Aktivität (Eintrag 4). Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass der Zinkkomplex **99** bei 120 °C sogar gegenüber Wasser beständig ist. Da die homoleptischen Zinkkomplexe in der Hydroaminierung katalytisch inaktiv sind und an der Reaktion nicht teilnehmen, war es daher möglich die Zinkkomplex-Mischungen **100-102** in der Hydroaminierung von primären Aminen einzusetzen, um die katalytische Aktivität der heteroleptischen Zinkkomplexe zu untersuchen. Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis von hetero- und homoleptischen Zinkkomplexen wurde der molare Anteil der heteroleptischen Komplexe **100-102** berechnet (Schema 54). In der Cyclisierungsreaktion des Substrates **107** zeigten dabei alle Zinkkomplexe bei 120 °C eine gleich hohe katalytische Aktivität (Einträge 5-7). Das Substrat **107** wurde dabei innerhalb von 5 h zu >99 % und das Substrat **108** innerhalb von 15-28 h zu 97 % zu den entsprechenden cyclischen Produkten umgesetzt (Einträge 9-11). Im Falle des Substrates **109** wurde aufgrund des geringen *Thorpe-Ingold*-Effekts kein Umsatz beobachtet (Einträge 12-14).<sup>53</sup> Der sterisch anspruchsvolle Zinkkomplex **105** zeigte unter den gleichen Bedingungen bei der Umsetzung des Substrates **107** sowie in Gegenwart des Cokatalysators eine sehr geringe katalytische Aktivität (Einträge 3 und 8).

**Tabelle 11.** Intramolekulare Hydroaminierung von Olefinen mit den Zinkkomplexen **99-102** und **105**.

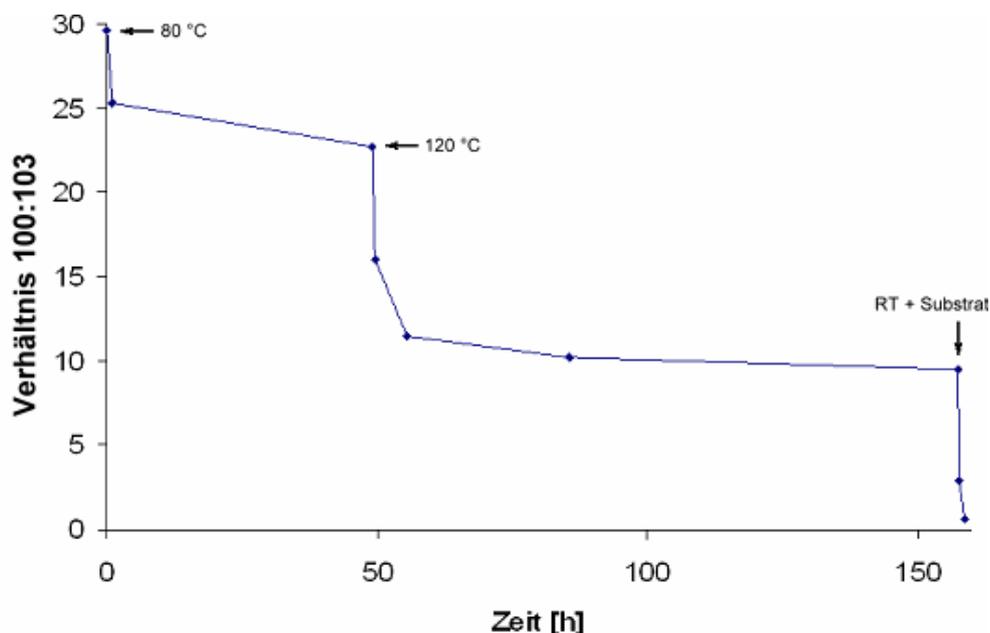
Eintrag	Substrat	Kat.	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt	
1		<b>99</b>	24	k.R. <sup>a</sup>		
2	<b>106</b>	<b>100</b>	14	4 <sup>a</sup>		
3		<b>105</b>	130	50 <sup>a</sup>		
4		<b>99</b>	24	k.R.		
5		<b>100</b>	5	>99		
6		<b>101</b>	5	>99		
7		<b>102</b>	5	>98		
8		<b>105</b>	5	<1		
9			<b>100</b>	28		97
10			<b>101</b>	15		97
11			<b>102</b>	19		97
12			<b>100</b>	24	k.R.	
13		<b>101</b>	24	k.R.		
14		<b>102</b>	24	k.R.		

Reaktionsbedingungen: Substrat (430  $\mu\text{mol}$ ), Katalysator (10 mol%),  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 120  $^\circ\text{C}$ ; der Umsatz wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt; <sup>a</sup>Präkatalysator (2.5 mol%), Cokatalysator  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (2.5 mol%), 80  $^\circ\text{C}$ .

#### 4.5. Untersuchungen zum Mechanismus

In allen Hydroaminierungsreaktionen, in denen die heteroleptischen Zinkkomplexe **100-102** eingesetzt wurden, wurde in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die vollständige Bildung der homoleptischen Zinkkomplexe beobachtet. Um diese Beobachtung in Verbindung mit dem Mechanismus der Reaktion aufzuklären, wurde der Zinkkomplex **100** auf seine Stabilität in Lösung untersucht. Dazu wurde die Zinkkomplexmischung aus **100** und **103** in  $d_6$ -Benzol gelöst und die Veränderungen des Verhältnisses beider Zinkkomplexe  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt (Abbildung 23). Zu Beginn der Messung hatte die Mischung bei Raumtemperatur ein Verhältnis von 30:1. Nach 49 h bei 80  $^\circ\text{C}$  sank das Verhältnis auf 23:1. Die Hydroaminierungsreaktionen in Tabelle 11 wurden bei 120  $^\circ\text{C}$  durchgeführt, weshalb die Temperatur der Zinkkomplexmischung ebenfalls auf 120  $^\circ\text{C}$  erhöht wurde. Schon nach

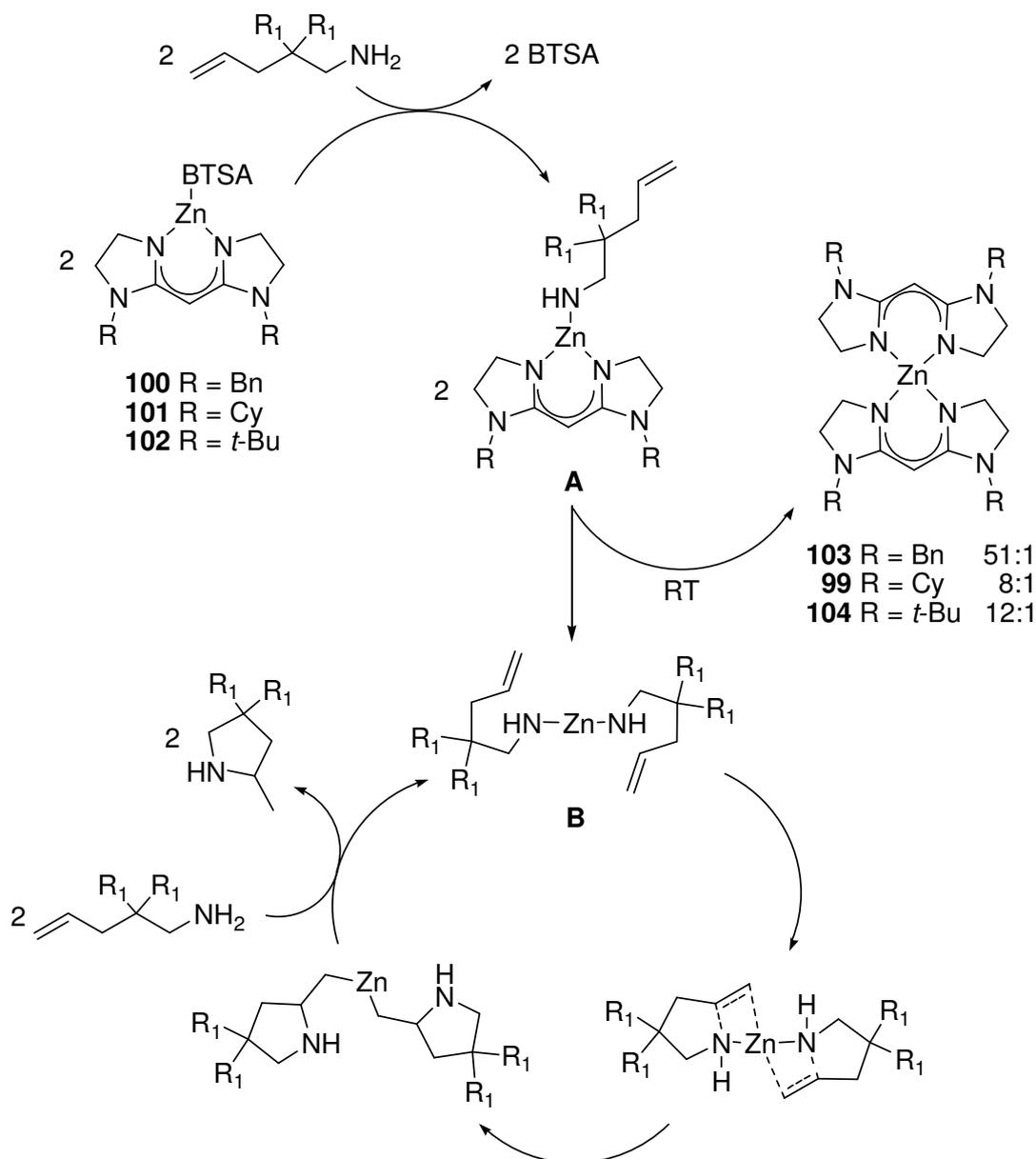
30 min sank das Verhältnis auf 16:1 und nach 72 h auf 9.5:1. Um gleiche Bedingungen wie in der Hydroaminierung zu schaffen wurde das primäre Amin **108** äquimolar zur Zinkkomplexmischung hinzugefügt. In diesem Fall sank das Verhältnis zwischen dem hetero- und homoleptischen Zinkkomplex bereits bei Raumtemperatur innerhalb von 10 min auf 3:1 und nach 70 min auf 0.6:1.



**Abbildung 23.** Zersetzung des Zinkkomplexes **100** zum homoleptischen Zinkkomplex **103**.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die heteroleptischen Zinkkomplexe **100-102** in Lösung nicht beständig sind und zu den entsprechenden homoleptischen Zinkkomplexen zerfallen. Dabei nimmt die Zerfallsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur und in Gegenwart von primären Aminen bei Raumtemperatur drastisch zu. Es wird vermutet, dass das primäre Amin die BTSA-Gruppe protoniert und eine Substrat-Zinkkomplex-Spezies **A** bildet (Schema 56). Dadurch ist das Zinkzentrum nicht mehr sterisch abgeschirmt und die Zersetzungsreaktion heteroleptischen Zinkkomplexe wird daher erheblich beschleunigt. Die Bildung der homoleptischen Zinkkomplexe konnte auch in der Zink-katalysierten Hydroaminierung der Substrate **107-109**  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt werden. Dabei wurden die heteroleptischen Zinkkatalysatoren **100-102** in Gegenwart der Substrate bei Raumtemperatur innerhalb kürzester Zeit zu den entsprechenden homoleptischen Zinkkomplexen umgesetzt. Obwohl die homoleptischen Zinkkomplexe in der Hydroaminierung keine katalytische Aktivität aufweisen, konnten die Substrate **107** und **108** innerhalb kürzester Zeit umgesetzt werden. Es wird daher vermutet, dass beim Zerfallsprozess

der Zinkkomplexe **100-102** eine ligandenfreie Zinkspezies **B** entsteht, die die Hydroaminierung nach dem Mechanismus der Lanthanoid-katalysierten Hydroaminierung katalysiert (Schema 56).



**Schema 56.** Vorschlag zur Zersetzung der Zinkkomplexe **100-102** und zum Mechanismus der Hydroaminierung von Olefinen.

#### 4.6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Bis(imidazoliny)methanliganden **93-97** und erstmals ein chiraler Ligand dieses Typs synthetisiert. Ihre entsprechenden Zinkkomplexe **100-102** und

**105** wurden in der Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen eingesetzt und zeigten erst bei 120 °C sowie bei 80 °C eine katalytische Aktivität. Der homoleptische Zinkkomplex **99** hat sich dagegen als katalytisch inaktiv und beständig gegenüber Luft und Wasser erwiesen. Das Ziel die Hydroaminierung von Olefinen unter milden Bedingungen durchzuführen wurde in diesem Kapitel nicht erreicht. Dennoch wurden Erkenntnisse über die Eigenschaften von Bis(imidazoliny)methan-Zinkkomplexen gewonnen, die für die Entwicklung neuer Katalysatoren dieses Typs von Bedeutung sind.

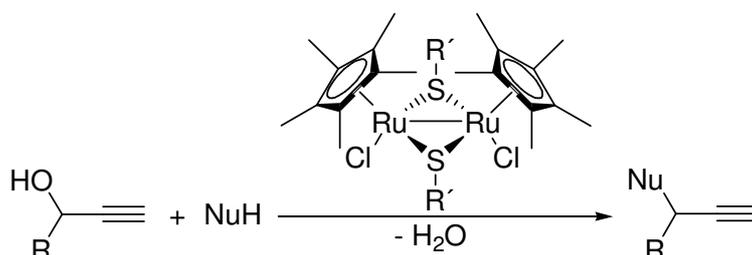
# KAPITEL

## IV

## 5. Synthese von dimeren tetranuklearen Zinkkomplexen und ihr Einsatz in der intramolekularen Hydroaminierung von Olefinen

### 5.1. Einleitung

In den letzten Jahren hat die Bedeutung von homogenen Multimetallkatalysatoren in der organischen Synthese zugenommen. Es hat sich erwiesen, dass multimetallische Katalysatoren eine höhere Aktivität aufzeigen als die entsprechenden monometallischen Katalysatoren. In speziellen Fällen können sogar Reaktionen durchgeführt werden, die mit monometallischen Katalysatoren nicht ablaufen. Ein Beispiel dafür liefern die thiolatverbrückten bimetalischen Rutheniumkomplexe von *Nishibayashi et al.* (Schema 57).<sup>79</sup> Diese Katalysatoren werden in der intermolekularen nucleophilen Substitution von Propargylalkoholen eingesetzt und die Produkte in hohen Ausbeuten erhalten, wohingegen mit den entsprechenden monometallischen Komplexen nur Spuren der Produkte beobachtet wurden. Die monometallischen Rutheniumkatalysatoren wurden in der intramolekularen Variante dieser Reaktion nach *Trost et al.* erfolgreich eingesetzt.<sup>80</sup>

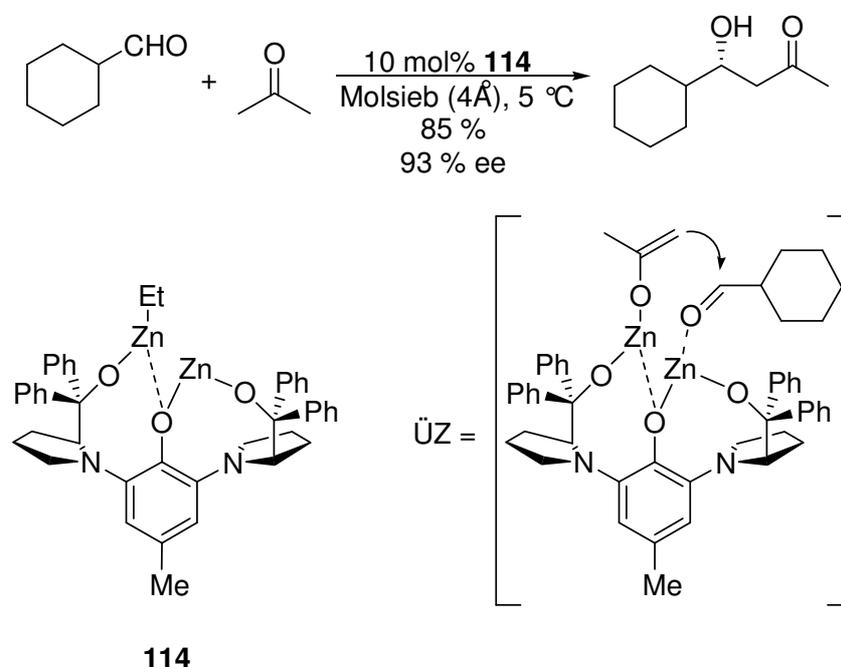


**Schema 57.** Intermolekulare nucleophile Substitution von Propargylalkoholen nach *Nishibayashi et al.*

Die hohe katalytische Aktivität der bimetalischen Rutheniumkomplexe wird darauf zurückgeführt, dass ein Rutheniumzentrum als Elektronenreservoir den Metall-Substrat-Übergangszustand am zweiten Metallzentrum stabilisiert.

Im Allgemeinen wird die Zusammenarbeit zwischen zwei oder mehreren Metallzentren in der Katalyse als synergistischer Effekt bezeichnet. Der aus dem griechischen stammende Begriff „synerg“ ist zusammengesetzt aus (syn = zusammen) und (erg = arbeiten). Die Zusammenarbeit von mehrkernigen Metallkomplexen wird in ihrer Art der Wechselwirkungen unterschieden. Dabei kann die Wechselwirkung der Metallzentren, wie oben beschrieben, untereinander durch Stabilisierung des katalytisch aktiven Metallzentrums

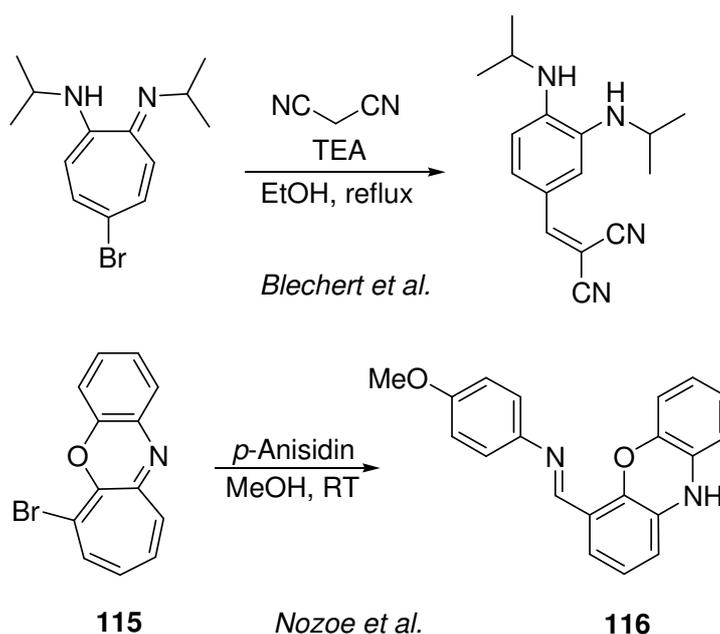
über ein weiteres Metallzentrum erfolgen. Der synergistische Effekt von mehrkernigen Katalysatoren findet häufig in der mehrfachen Aktivierung eines Substratmoleküls oder in der Aktivierung mehrerer Reaktionspartner Anwendung.<sup>81</sup> Im letzteren Fall treten zwischen den Metallzentren keine direkten Wechselwirkungen auf. Ein bekanntes Beispiel dafür ist die Bimetall-Zink-katalysierte asymmetrische Aldolreaktion nach *Trost et al.* (Schema 58).<sup>81f</sup> Der aus 2 eq  $\text{ZnEt}_2$  und dem entsprechenden Liganden *in situ* generierte bimetallische Zinkkatalysator **114** aktiviert die beiden Reaktionspartner durch Deprotonierung von Aceton zum nucleophilen Enolat und durch die gleichzeitige Erhöhung der Elektrophilie des Aldehyds mit dem als *Lewis*-Säure wirkendes Zentrum. Die Enantioselektivität der Aldolreaktion ist dabei stark von der unmittelbaren Zusammenarbeit der beiden Zinkzentren abhängig.



**Schema 58.** Zink-katalysierte enantioselektive Aldolreaktion nach *Trost et al.*

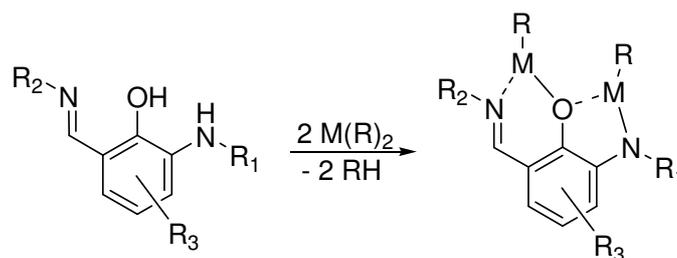
Aufgrund der erfolgreichen Anwendung von mehrkernigen Metallkomplexen in der Katalyse wurde in diesem Kapitel das Ziel gesetzt bimetallische Zinkkatalysatoren für den Einsatz in der Hydroaminierung bzw. in der asymmetrischen Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen zu entwickeln. Es sollten daher bimetallische Zinkkomplexe mit zwei *Lewis*-Säure-Zentren generiert werden, die durch Aktivierung der Aminogruppe der Substrate die Hydroaminierung induzieren. Um diese Voraussetzungen zu erfüllen wurde nach Ligandensystemen gesucht, die den Einbau von zwei geminalen Zinkzentren erlauben. Die bisher in unserem Arbeitskreis und unserem Kooperationspartner *Roesky et al.* intensiv

untersuchten AT- und ATI-Zinkkomplexe, boten für den Aufbau eines solchen Katalysatorsystems keine Möglichkeit.<sup>36</sup> Aminotroponimine und deren Vorläufer, wie Tropon, Tropolon und Aminotropon, gehören zu den „nichtbenzoiden Aromaten“. Sie weisen sechs  $\pi$ -Elektronen auf, wodurch sie für Aromaten typische Eigenschaften, wie Stabilität und nucleophile Substitutionsreaktionen am Ringsystem aufweisen. Eine in der Literatur und in unserem Arbeitskreis beobachtete Reaktion von diesen Ringsystemen ist deren Neigung zu Ringverengungsreaktionen, wobei als Hauptprodukt Aromaten wie Benzoesäuren, Phenole und Aniline, gebildet werden (Schema 59).<sup>36b,82</sup>



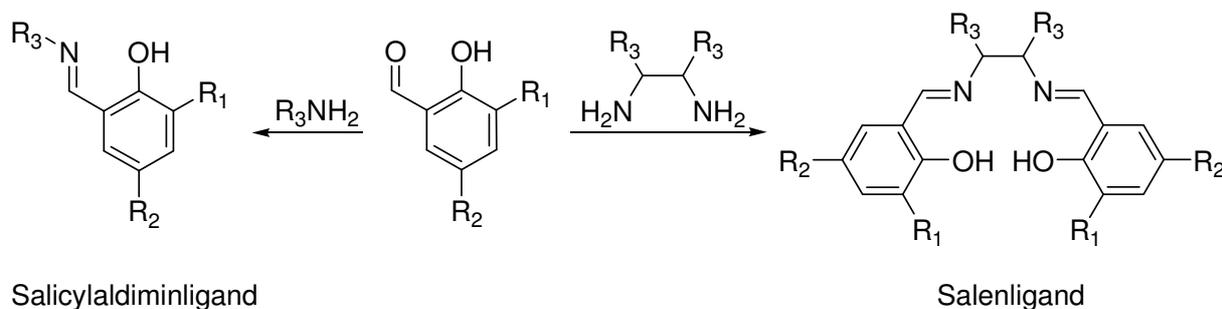
**Schema 59.** Ringverengungsreaktionen nach *Blechert et al.* und *Nozoe et al.*

Die bei der Ringverengungsreaktion von **115** entstehende *Schiff'sche* Base **116** enthält in *ortho*-Position zur Ethergruppe eine Aminofunktion, welche in nicht-cyclischer Form den Einbau eines zweiten Metallzentrums erlaubt (Schema 60). Diese Methode wurde nun im Rahmen dieser Arbeit erweitert, um aus *ortho*-aminierten Salicylaldiminliganden bimetallische Zinkkomplexe darzustellen.



**Schema 60.** *ortho*-aminierte Salicylaldiminliganden zur Synthese von Bimetallkomplexen.

Metallkomplexe von Salicylaldiminliganden finden in der organischen Synthese häufig als Katalysatoren Anwendung.<sup>83</sup> Salicylaldehyde sind die Ausgangsmaterialien für diese Ligandentypen, die mit entsprechenden primären Aminen zu Salicylaldimininen oder auch zu Salenliganden umgesetzt werden (Schema 61).<sup>84</sup> Die Salicylaldehyde sind kommerziell erhältlich und sind häufig in *ortho*- und *para*-Positionen substituiert.

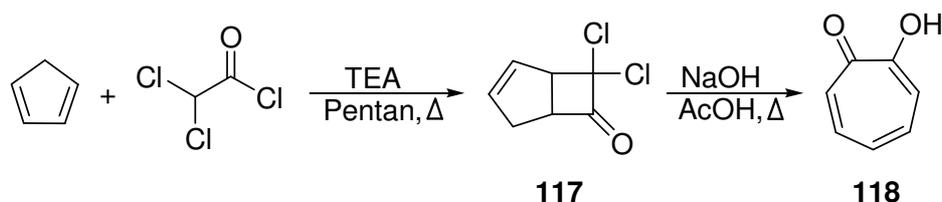


**Schema 61.** Synthese von Salicylaldimin- und Salenliganden.

In diesem Kapitel der vorliegenden Arbeit wurden neuartige *ortho*-aminierte Salicylaldiminliganden über zwei Synthesestrategien dargestellt. Im ersten Fall wurden die Liganden über eine Ringverengungsreaktion, ausgehend von Tropolon (**118**), und im zweiten Fall über die *Buchwald-Hartwig*-Reaktion,<sup>85</sup> ausgehend von 3-Brom-2-hydroxybenzaldehyd (**126**) dargestellt. Die Liganden wurden anschließend mit  $\text{ZnEt}_2$  zu den entsprechenden bimetallicen Zinkkomplexen umgesetzt. Es wurde auch ein monometallischer AT-Zinkkomplex **144** synthetisiert, dessen bromfreie Variante bereits von *Roesky et al.* dargestellt und in der intramolekularen Hydroaminierung von Olefinen eingesetzt wurde.<sup>36d</sup> Der bromierte AT-Zinkkomplex **144** wurde ebenfalls in der Hydroaminierung von Olefinen eingesetzt, um den Einfluss des Broms auf die Struktur und auf die katalytische Aktivität des Zinkkomplexes zu untersuchen.

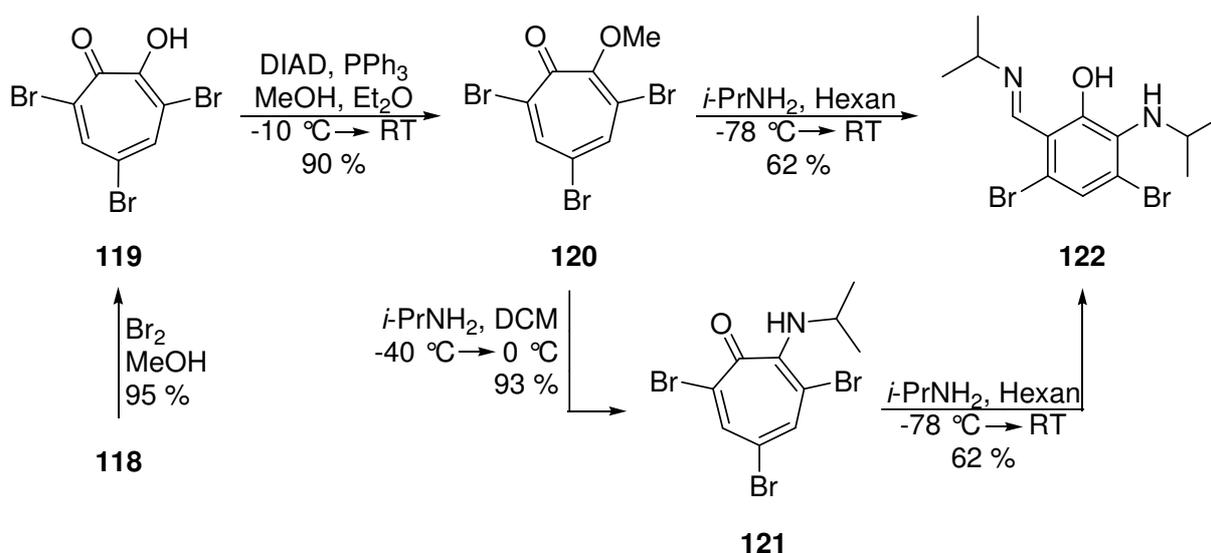
## 5.2. Synthese der Liganden

Tropolon (**118**) ist kommerziell erhältlich und kann aber auch in großen Mengen aus Cyclopentadien und Dichloracetylchlorid dargestellt werden (Schema 62).<sup>86</sup> Dabei wird aus dem Dichloracetylchlorid unter basischen Bedingungen *in situ* ein Dichlorketen gebildet, welches mit Cyclopentadien in einer thermisch induzierten [2+2] Cycloaddition zum Bicyclus **117** reagiert. Der isolierte Bicyclus wird erneut unter basischen Bedingungen einer thermisch induzierten Umlagerungsreaktion unterzogen, wobei das Tropolon (**118**) gebildet wird.



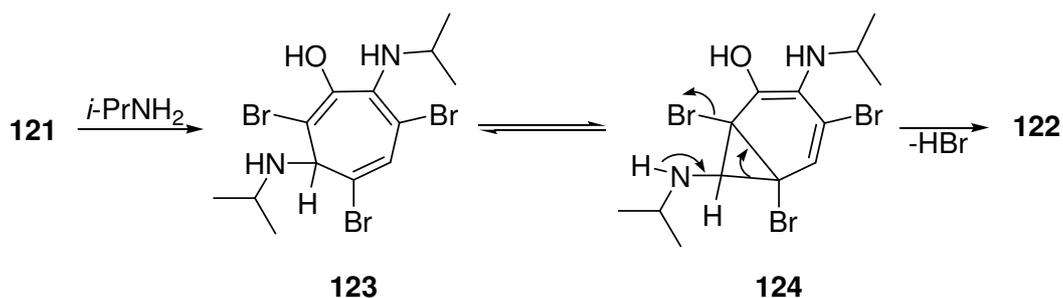
**Schema 62.** Allgemeine Synthesestrategie von Tropolon (**118**).

Ausgehend von Tropolon (**118**) wurde der Salicylaldiminligand **122** in drei Stufen synthetisiert (Schema 63). In der ersten Stufe wurde das Tropolon (**118**) in Methanol mit Brom dreifach bromiert und das gebildete 3,5,7-Tribrom-tropolon (**119**) durch eine einfache Filtration erhalten.<sup>87</sup> Mit der Methylierung von **119** unter *Mitsunobu*-Bedingungen wurde **120** in einer Ausbeute von 90 % erhalten.<sup>88b</sup> Im letzten Schritt wurde das methylierte 3,5,7-Tribrom-tropolon **120** in Hexan bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit einem hohen Überschuss an Isopropylamin versetzt. Nach 20 h bei Raumtemperatur wurde der Ligand **122** in einer Ausbeute von 62 % erhalten. Im polaren Lösungsmittel DCM sank die Ausbeute jedoch auf 35 %. Um die Ringverengungsreaktion zu spezifizieren wurde das Aminotropolon **121** ausgehend von **120** mit Isopropylamin in DCM bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt und in einer hohen Ausbeute von 93 % erhalten. Das Aminotropolon **121** wurde anschließend unter denselben Bedingungen wie für **120** mit einem Überschuss Isopropylamin versetzt und der Salicylaldiminligand **122** in einer Ausbeute von 62 % isoliert.



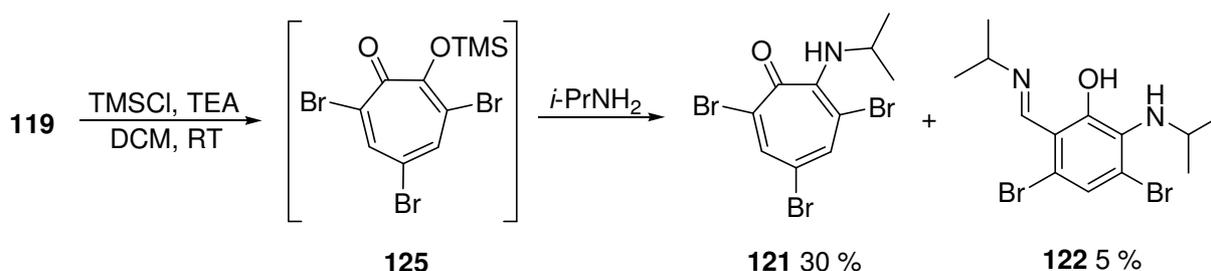
**Schema 63.** Synthese des Salicylaldiminliganden **122**.

Nach dem von *Nozoe et al.* vorgeschlagenem Mechanismus der Aminotropon-Ringverengungsreaktion war es uns möglich einen Mechanismus für die Umlagerung des Aminotropons **121** zum Liganden **122** zu postulieren.<sup>82</sup> Dabei addiert das Isopropylamin nucleophil am C-6 Atom des Aminotropons **121** (Schema 64). Das dabei gebildete Additionsprodukt **123** reagiert im Gleichgewicht zum Bicyclus **124**, das wiederum irreversibel zum Salicylaldiminliganden **122** unter HBr-Abspaltung umlagert.



**Schema 64.** Vorschlag zum Mechanismus der Ringverengungsreaktion des Aminotropons **121** zum Salicylaldiminliganden **122**.

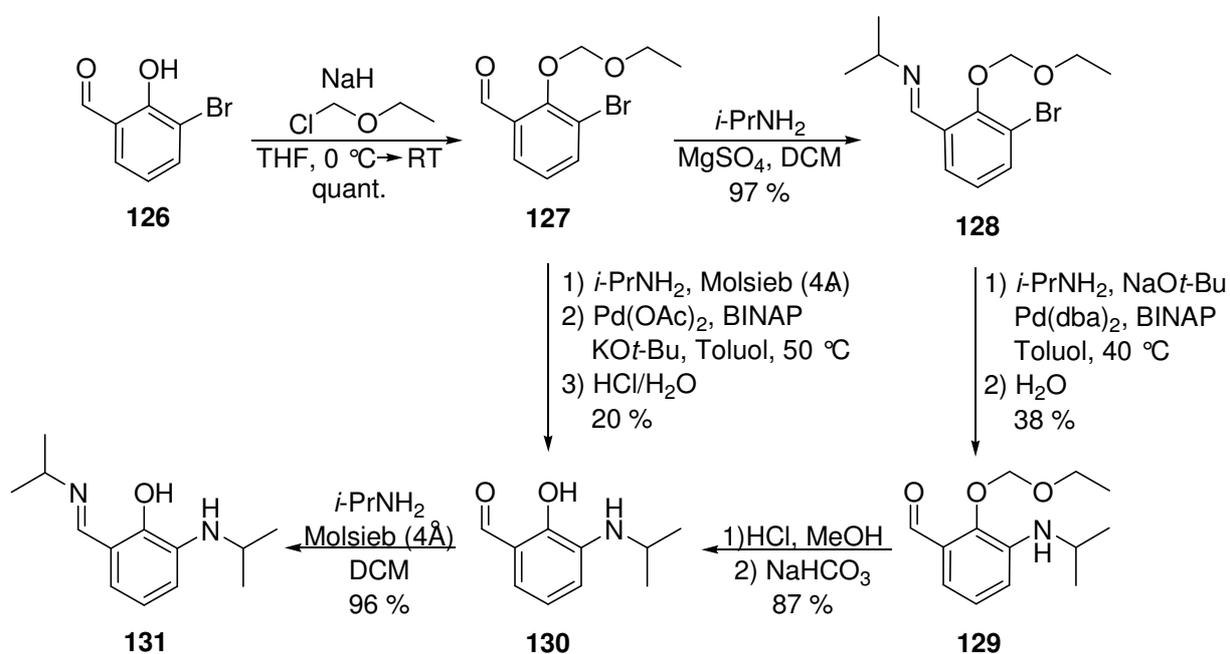
Ein Nachteil dieser Syntheseroute ist jedoch, dass die Methylierung von 3,5,7-Tribrom-tropolon (**119**) unter *Mitsunobu*-Bedingungen stattfindet. Denn nach dieser Methode wird für die Methylierungsreaktion von **119** DIAD und Triphenylphosphin eingesetzt, wodurch bei großen Ansätzen größere Mengen an Abfall entstehen.<sup>89</sup> Einfache Methylierungsreagenzien wie Methyljodid in Gegenwart von Basen führten nicht zum gewünschten Produkt **120**. Zwar wurde beim Einsatz von Silbercarbonat **120** erhalten, aber der äquimolare Einsatz des relativ teuren Reagenzes war für größere Ansätze nicht geeignet. Es wurde schließlich eine Eintopfmethod entwickelt, bei der die Abgangsgruppe von 3,5,7-Tribrom-tropolon (**119**) *in situ* generiert und anschließend von Isopropylamin substituiert wird. Dazu wurde **119** mit TMSCl in Gegenwart von TEA silyliert (Schema 65).



**Schema 65.** Eintopfsynthese des Salicylaldiminliganden **122**.

Dabei wurde zuerst das silylierte Tropolon **125** *in situ* generiert, das nach 15 h bei Raumtemperatur mit einem Überschuss Isopropylamin versetzt wurde. Nach weiteren 15 h bei Raumtemperatur wurde das Aminotropon **121** und der Ligand **122** mit geringen Ausbeuten isoliert. Mit dieser Methode war es nun möglich den Salicylaldiminliganden **122** in einem Eintopfverfahren aus 3,5,7-Tribrom-tropolon (**119**) darzustellen und damit die Synthese des Liganden **122** aus Tropolon (**118**) auf zwei Stufen zu reduzieren. Diese Reaktion wurde einmalig durchgeführt und daher auch nicht optimiert.

Um den synthetischen Zugang zu den *ortho*-aminierten Salicylaldiminliganden zu erweitern wurde das Ziel gesetzt ausgehend vom kommerziell erhältlichen 3-Brom-2-hydroxybenzaldehyd (**126**), den halogenfreien Liganden **131** darzustellen (Schema 66).

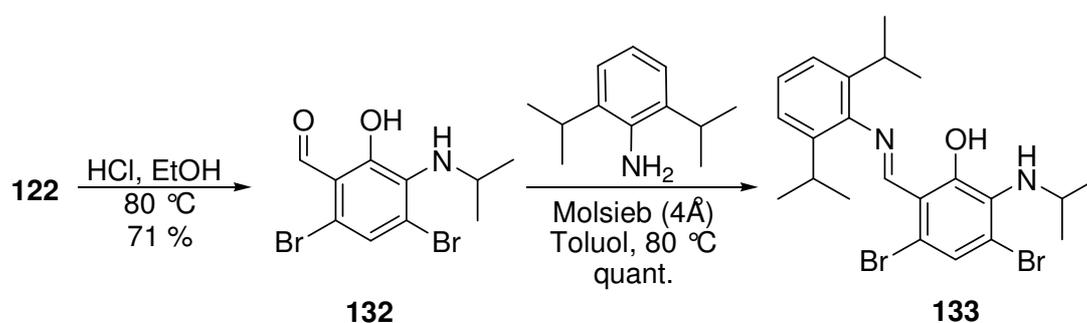


**Schema 66.** Synthese des Salicylaldiminliganden **131**.

In der ersten Stufe wurde **126** mit Chlormethylethylether geschützt und nach der wässrigen Aufarbeitung das geschützte Produkt **127** quantitativ erhalten. Der *ortho*-aminierte Salicylaldehyd **130** wurde ausgehend von **127** in drei Stufen dargestellt. Dabei wurde dieser zunächst mit Isopropylamin in Gegenwart von Molsieb (4Å) kondensiert und das Imin **128** in einer hohen Ausbeute von 97% erhalten. Die Synthese des Imins **128** sollte später die Bildung von Wasser in der anschließenden *Buchwald-Hartwig*-Reaktion von Isopropylamin mit dem Arylbromid **128** verhindern. In der Palladium-vermittelten Kreuz-Kupplungsreaktion von Isopropylamin mit dem Imin **128** wurde der Aldehyd **129** in einer Ausbeute von 38% erhalten. Die Entschützung von **129** mit Salzsäure [6 M] führte schließlich zum

Salicylaldehyd **130** in einer Ausbeute von 87 %. Um die Syntheseschritte von **127** bis **130** zu reduzieren wurde eine Eintopfreaktion mit Pd(OAc)<sub>2</sub> als Katalysator durchgeführt, wobei der Salicylaldehyd **130** in einer Ausbeute von 20 % erhalten wurde. Im letzten Schritt wurde dieser mit Isopropylamin kondensiert und der halogenfreie Ligand **131** in einer Ausbeute von 96 % erhalten. Mit der Synthese des halogenfreien Liganden **131** sollte neben der Entwicklung neuer Synthesestrategien vor allem der Einfluss des Broms im Liganden **122** auf die katalytische Aktivität des entsprechenden Zinkkomplexes in der Hydroaminierung untersucht werden.

Um sterisch und elektronisch modifizierte Liganden zu synthetisieren wurde im ersten Fall der Ligand **122** zunächst sauer hydrolysiert und anschließend mit 2,6-Diisopropylanilin kondensiert (Schema 67).

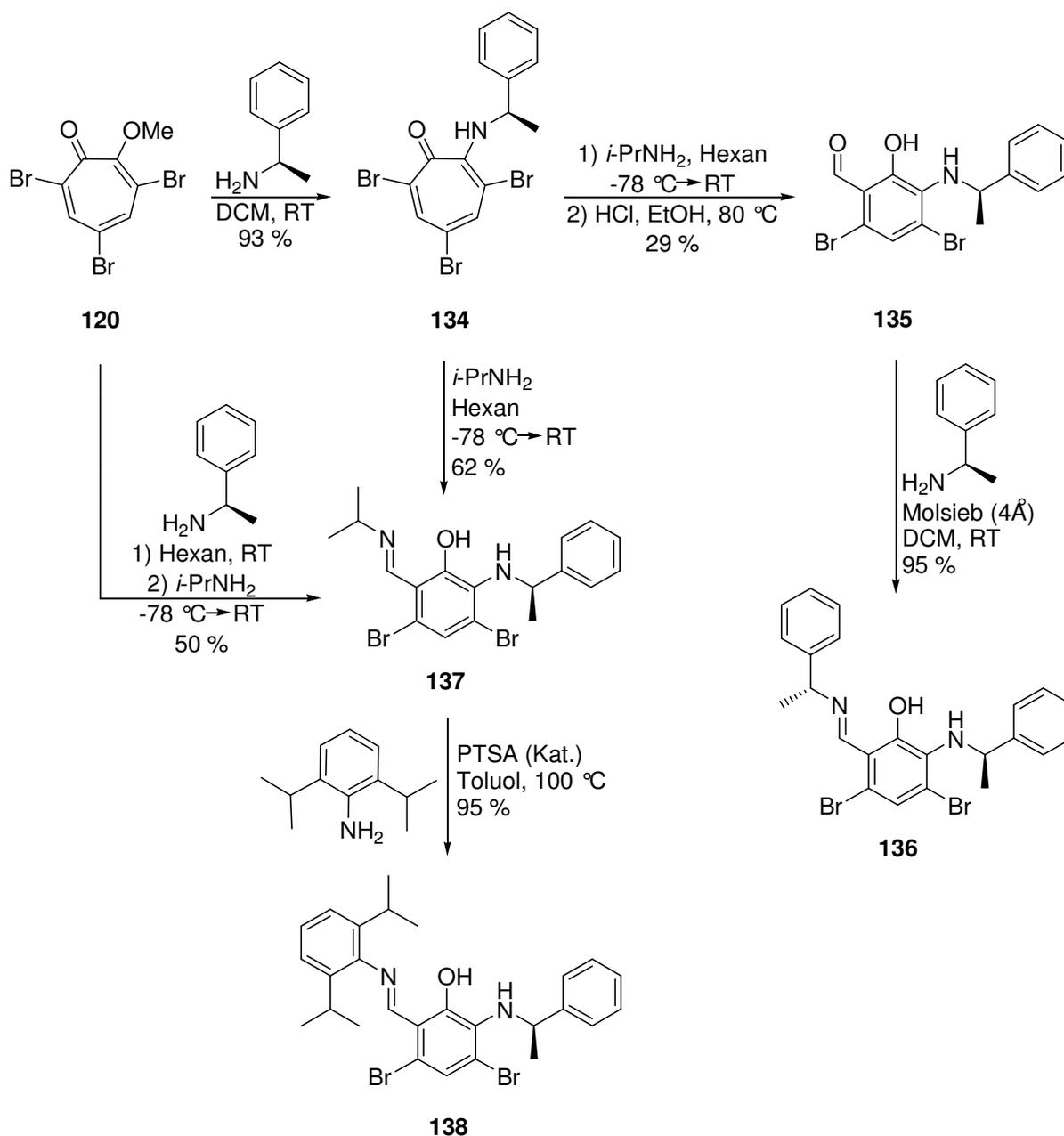


**Schema 67.** Synthese des sterisch anspruchsvollen Liganden **133**.

Die Auswahl des *N*-Substituenten wurde auf den 2,6-Diisopropylphenyl-Rest beschränkt, weil der Präkatalysator [(*i*-Pr)<sub>2</sub>BDI}ZnMe] **23** bereits in den Kapiteln 1 und 2 in der Hydroaminierung von Alkinen mit derselben *N*-Substitution eine hohe katalytische Aktivität und eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen gezeigt hat.

Für den Einsatz in der asymmetrischen Hydroaminierung wurden die chiralen Liganden **136** und **138** dargestellt (Schema 68). Zur Synthese des chiralen Liganden **136** wurde das methylierte Tropolon **120** zunächst mit (*1R*)-Phenyl-ethylamin bei Raumtemperatur umgesetzt und das chirale Aminotropon **134** in einer hohen Ausbeute von 93 % erhalten. Anschließend wurde dieser bei -78 °C mit überschüssigem Isopropylamin versetzt und nach 20 h bei Raumtemperatur die Reaktionsmischung eingeengt. Der dabei gebildete Ligand **137** wurde anschließend ohne weitere Aufarbeitungsschritte bei 80 °C mit Salzsäure zum Salicylaldehyd **135** hydrolysiert und in einer Ausbeute von 29 % erhalten. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Salicylaldehyds **135** wurde dieser mit (*1R*)-Phenyl-ethylamin in Gegenwart von Molsieb (4 Å) kondensiert und der Ligand **136** in einer Ausbeute

von 95 % erhalten. Eine direkte Umsetzung des Aminotropons **134** mit (*1R*)-Phenylethylamin zum chiralen Liganden **136** via Ringverengungsreaktion wurde nicht beobachtet. Aus diesem Grund wurde in den nachfolgenden Reaktionen Isopropylamin zur Induktion der Ringverengungsreaktion eingesetzt. Die Vorteile von Isopropylamin sind seine geringen Beschaffungskosten sowie sein niedriger Siedepunkt, welches die Aufarbeitung der Produkte erheblich erleichtert. Der Siedepunkt von Isopropylamin liegt bei 33-34 °C und daher kann im großen Überschuss eingesetzt, welches für die Ringverengungsreaktion notwendig ist, und wieder entfernt werden.

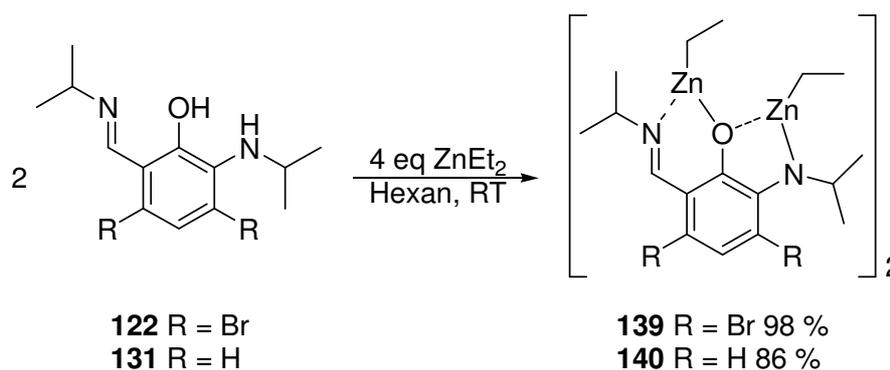


Schema 68. Synthese der chiralen Liganden **136** und **138**.

Zur Synthese des Liganden **138** wurde zunächst **137** in einer Eintopfreaktion aus dem methylierten Tropolon **120** dargestellt (Schema 68). Dabei wurde **120** zuerst mit (*IR*)-Phenylethylamin versetzt. Nach 20 h bei Raumtemperatur wurde anschließend bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein hoher Überschuss an Isopropylamin hinzugefügt, um die Ringverengung des *in situ* generierten Aminotropons **134** zu induzieren. Nach weiteren 20 h bei Raumtemperatur wurde der Ligand **137** in einer Ausbeute von 50 % isoliert. Im letzten Schritt war es dann möglich den Liganden **137** mit Hilfe von PTSA·H<sub>2</sub>O bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu hydrolysieren und *in situ* mit 2,6-Diisopropylanilin zum Liganden **138** zu kondensieren. Bei Ausschluss von PTSA·H<sub>2</sub>O wurde nur ein sehr geringer Umsatz beobachtet. Die hohe Ausbeute von 95 % wird auf die Generierung eines konjugierten aromatischen Systems zurückgeführt. Solche 1,2-aromatisch substituierten Imine sind gegenüber 1,2-aliphatisch substituierten Imine hydrolysebeständig und sind in diesem Fall auch die Triebkraft der Bildung des Liganden **138**. Im Falle des Liganden **136** liegt dagegen kein konjugiertes System vor. Die direkte säurekatalysierte Umsetzung des Liganden **137** zum Liganden **136** war daher nicht möglich.

### 5.3. Synthese der Zinkkomplexe

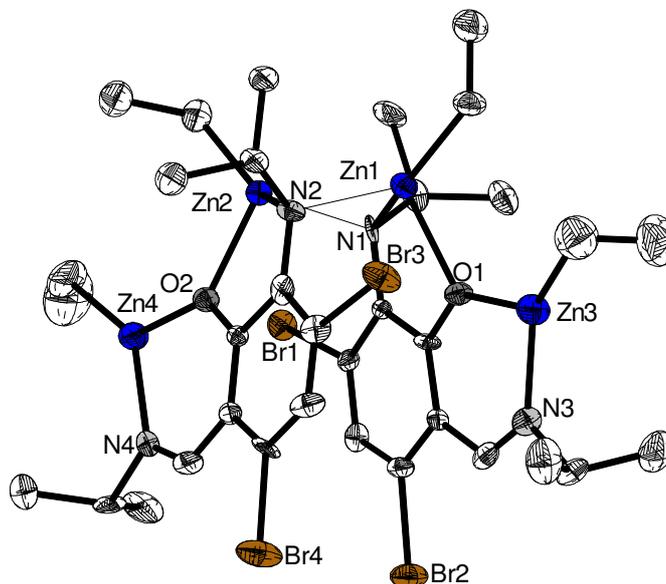
Zur Synthese der bimetallichen Zinkkomplexe **139** und **140** wurden die Liganden **122** und **131** bei Raumtemperatur mit ZnEt<sub>2</sub> umgesetzt (Schema 69). Dazu wurde ZnEt<sub>2</sub> in Hexan vorgelegt und der entsprechende Ligand in Hexan tropfenweise hinzugefügt. Die Zinkkomplexe **139** und **140** wurden dabei in hohen Ausbeuten von 98 % und 86 % erhalten.



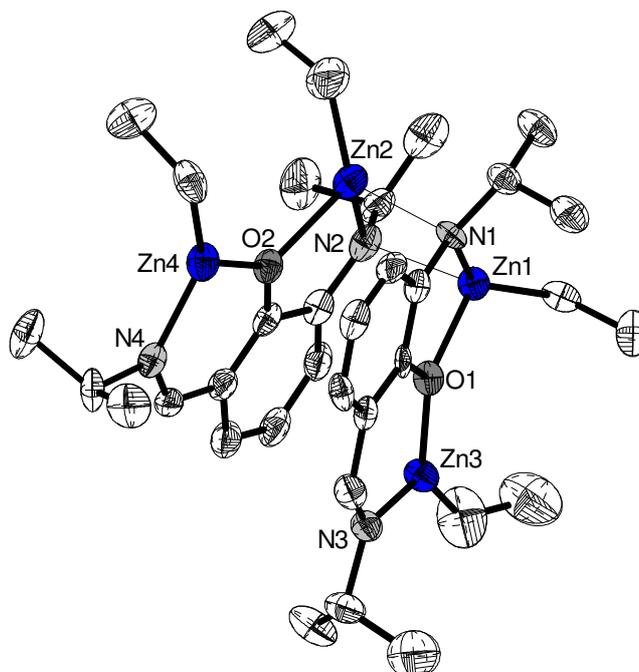
**Schema 69.** Synthese der dimeren, tetranuklearen Zinkkomplexe **139** und **140**.

Die Kristallstrukturanalyse hat ergeben, dass die bimetallichen Zinkkomplexe **139** und **140** im festen Zustand als Dimere vorliegen (Abbildungen 24 und 25). Die starken

intermolekularen Wechselwirkungen der bimetallichen Zinkkomplexe **139** und **140** führen zur Bildung von dimeren, tetranuklearen Zinkkomplexen, deren Ursprung auf die Bildung des Metallacyclus (Zn1-N1-Zn2-N2) zurückzuführen ist. Dabei verbrücken die beiden Anilido-Gruppen die beiden Zinkzentren in einem Vierring.



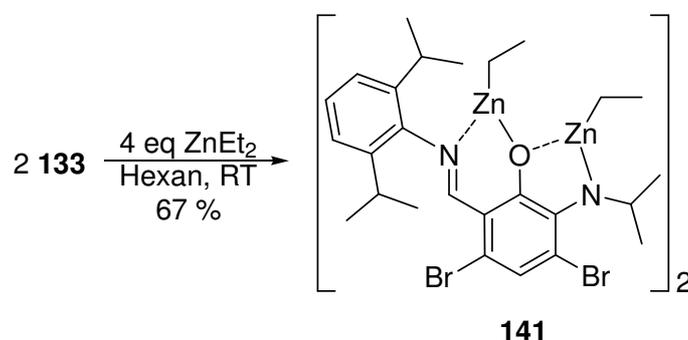
**Abbildung 24.** Molekülstruktur von **139**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zn1-N1 2.079(4), Zn1-N2 2.112(4), Zn2-N1 2.130(4), Zn2-N2 2.074(4).



**Abbildung 25.** Molekülstruktur von **140**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zn1-N1 2.016(5), Zn1-N2 2.191(5), Zn2-N1 2.221(5), Zn2-N2 2.012(5).

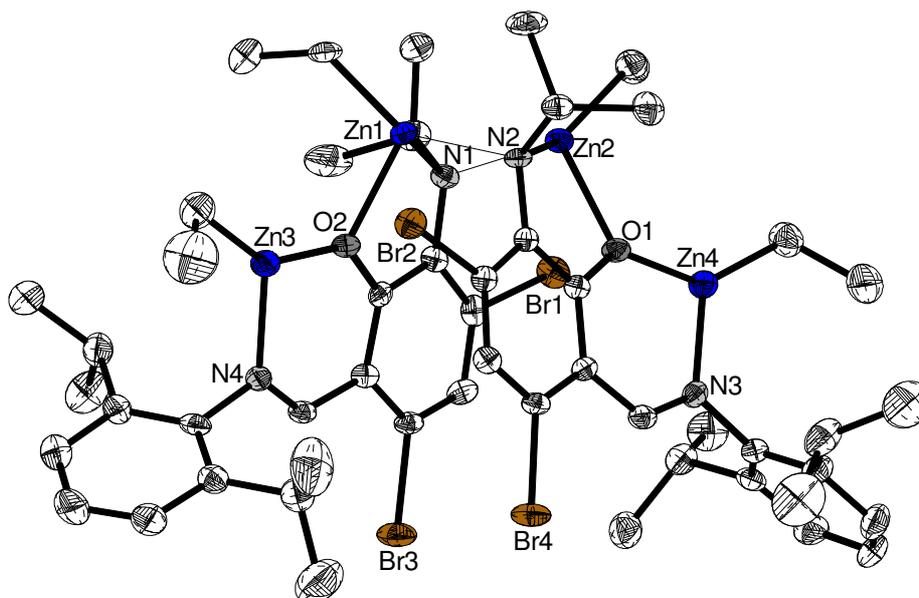
Aufgrund der verzerrt tetraedrischen Koordination der Zn- und N-Atome haben die dimeren, tetranuclearen Zinkkomplexe **139** und **140** eine Schmetterlingsstruktur. Diese wurden aus dem apolaren Lösungsmittelgemisch Hexan/Toluol umkristallisiert. Aber auch in polaren Lösungsmitteln wie THF und Thiophen wurde im Falle von Zinkkomplex **139** aufgrund der starken Zn-N-Wechselwirkungen ausschließlich die Schmetterlingsstruktur erhalten, die mittels der Kristallstrukturanalyse von *Roesky et al.* bestätigt wurde. NMR-spektroskopische Untersuchungen haben ergeben, dass die Schmetterlingsstruktur auch in der Lösung in einem dynamischen Monomer-Dimer-Gleichgewicht weiterhin bestehen bleibt. Das dynamische Gleichgewicht wurde vor allem im apolaren Lösungsmittel  $d_6$ -Benzol beobachtet, wobei im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgrund der starken intermolekularen Wechselwirkungen die Isopropylgruppen, nur als breite Multipletts erschienen. Um die intermolekularen Wechselwirkungen der bimetallichen Zinkkomplexe zu unterdrücken wurde für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen auf das polare Lösungsmittel  $d_8$ -THF zurückgegriffen. Dazu wurde der bimetalliche Zinkkomplex **140** in einem unter Vakuum verschmolzenen NMR-Röhrchen in  $d_8$ -THF gelöst und bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Bei Raumtemperatur wurden dabei im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum breite Signale beobachtet, die mit steigender Temperaturen schärfer wurden. Dieses Ergebnis zeigt, dass bei höheren Temperaturen das dynamische Gleichgewicht auf die Seite der monomeren Bimetal-Zinkkomplexe verschoben wird. Die Untersuchungen zum dynamischen Gleichgewicht wurden in der Arbeitsgruppe von *Roesky et al.* durchgeführt.

Es wurden weitere Zinkkomplexe mit elektronischer und sterischer Modifikation sowie mit Chiralitätszentren aus den entsprechenden Liganden mit  $\text{ZnEt}_2$  dargestellt. Der Zinkkomplex **141** wurde nach der Umkristallisation in einer Ausbeute von 67 % erhalten (Schema 70).



**Schema 70.** Synthese des dimeren, tetranuclearen Zinkkomplexes **141**.

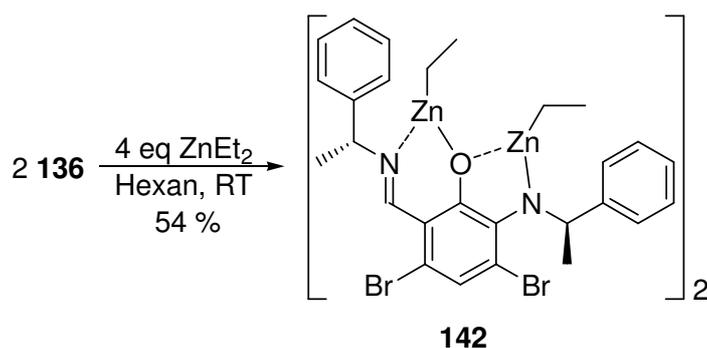
Kristallographische Untersuchungen haben ergeben, dass der Zinkkomplex **141** ebenfalls in der Schmetterlingsstruktur vorliegt (Abbildung 26).



**Abbildung 26.** Molekülstruktur von **141**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zn1-N1 2.078(2), Zn1-N2 2.103(2), Zn2-N1 2.116(2), Zn2-N2 2.078(2).

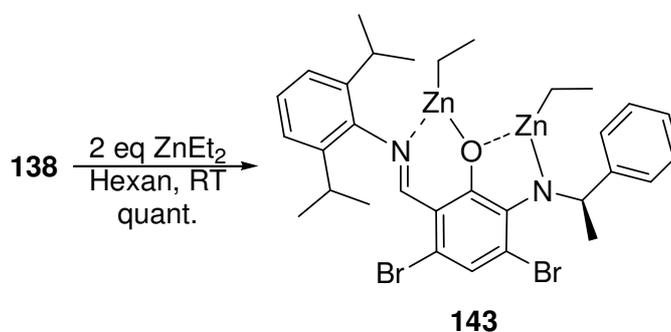
Die Schmetterlingsstruktur wird auf die Bildung des Metallacyclus (Zn1-N1-Zn2-N2) zurückgeführt. Die Zn-N-Abstände sind für **141** Zn1-N1 2.078(2) Å, Zn1-N2 2.103(2) Å, Zn2-N1 2.116(2) Å, Zn2-N2 2.078(2) Å. In  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen in  $d_8$ -THF wurden ausschließlich scharfe Signale beobachtet, was darauf hindeutet, dass das dynamische Monomer-Dimer-Gleichgewicht des Zinkkomplexes **141** im polaren Lösungsmittel THF auf der Seite des monomeren bimetallichen Zinkkomplexes vorliegt. Es wird vermutet, dass die sterisch anspruchsvolle Struktur des Zinkkomplexes **141** und die zusätzliche Koordination der THF-Moleküle an die Zinkzentren die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den bimetallichen Zinkkomplexen unterdrücken. Eine Verbreiterung der Signale bzw. das dynamische Gleichgewicht zwischen monomeren und dimeren Strukturen wurde jedoch in  $d_6$ -Benzol beobachtet, was das dynamische Gleichgewicht zu einem lösungsmittelabhängigen Effekt macht.

Weiterhin wurden die chiralen Zinkkomplexe **142** und **143** aus den entsprechenden Liganden dargestellt. Der chirale Zinkkomplex **142** wurde in Form von fadenförmigen Kristallen isoliert. Aufgrund der guten Löslichkeit von Zinkkomplex **142** konnten nur 54 % nach der Umkristallisation aus dem Lösungsmittelgemisch Hexan/Toluol isoliert werden (Schema 71). Die Kristallstrukturanalyse hat dabei ergeben, dass der Zinkkomplex **142** ebenfalls in einer Schmetterlingsstruktur vorliegt. Die Molekülstruktur von **142** konnte aufgrund von fehlenden Datensätzen nicht dargestellt werden.



**Schema 71.** Synthese des chiralen Zinkkomplexes **142**.

Der Zinkkomplex **143** wurde im Gegensatz zu den anderen bisher synthetisierten Zinkkomplexen **139-142** nach dem Einengen der Reaktionsmischung in Form eines Harzes quantitativ erhalten (Schema 72). Die Umkristallisation des Zinkkomplexes **143** war sogar bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  in Hexan nicht möglich. Dieser lag bei diesen Temperaturen in gelöster Form vor. In  $d_6$ -Benzol zeigte der Zinkkomplex **143** keine Verbreiterung der Signale, was darauf hindeutet, dass dieser als monomere bimetallischer Zinkkomplex vorliegen muss. Es wird angenommen, dass die sterisch anspruchsvolle Struktur des Zinkkomplexes **143**, die intermolekularen Wechselwirkungen zur Generierung der Schmetterlingsstruktur verhindert.

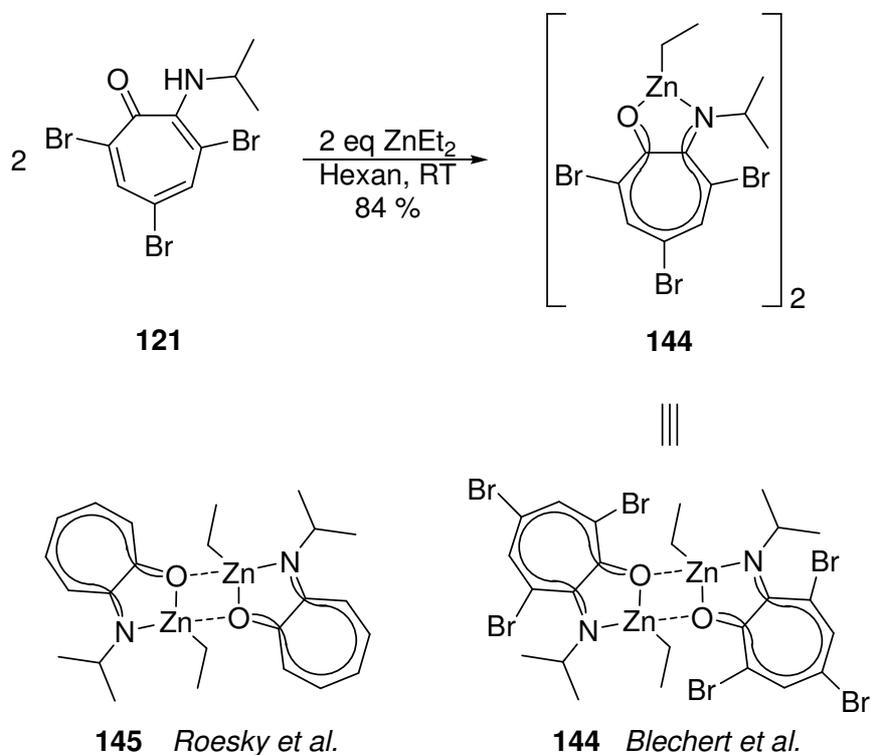


**Schema 72.** Synthese des chiralen Zinkkomplexes **143**.

## 5.4. Synthese des Aminotroponato-Zinkkomplexes **144** und sein Einsatz in der Hydroaminierung von Olefinen

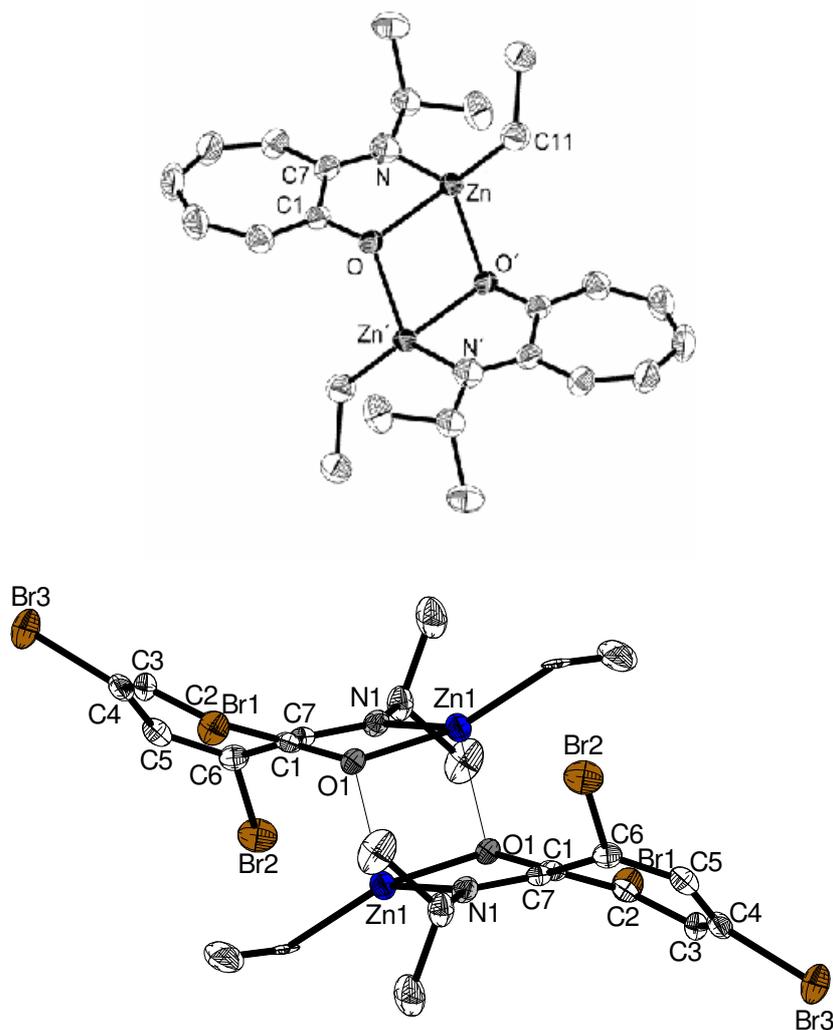
AT-Zinkkomplexe wurden bereits in der Arbeitsgruppe von *Roesky et al.* synthetisiert und in der intramolekularen Hydroaminierung von Olefinen eingesetzt.<sup>36d</sup> Diese zeigen zwar erst bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  katalytische Aktivität aber das bereits vorliegende Aminotropon **121** bot die dreifach bromierte Variante des von *Roesky et al.* dargestellten halogenfreien AT-Zinkkomplexes **145**

darzustellen und die beiden Zinkkomplexe strukturell und in der Katalyse zu vergleichen. Zur Synthese des Zinkkomplexes **144** wurde das Aminotropon **121** mit  $\text{ZnEt}_2$  umgesetzt und in einer Ausbeute von 84 % kristallin erhalten (Schema 73).



**Schema 73.** Synthese des AT-Zinkkomplexes **144** und die Struktur des AT-Zinkkomplexes **145** nach *Blechert et al.* und nach *Roesky et al.*

Die Kristallstrukturanalyse hat ergeben, dass der Zinkkomplex **144** im festen Zustand wie der halogenfreie Zinkkomplex **145** dimer vorliegt (Abbildung 27). Im Gegensatz zu **145** kristallisiert dieser in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Zink und Sauerstoff führen dabei zur Bildung eines viergliedrigen Metallacyclus ( $\text{Zn1-O1-Zn1-O1}$ ). Die  $\text{Zn1-O1}$  Bindungslängen betragen  $2.077(3) \text{ \AA}$  und  $2.138(3) \text{ \AA}$ . Und wie beim halogenfreien Zinkkomplex **145** liegen die Zinkzentren im Komplex **144** ebenfalls verzerrt tetraedrisch vor. Zwar zeigen beide Zinkkomplexe strukturelle Gemeinsamkeiten auf, aber ein bedeutender Unterschied zeigt sich in der Konformation des Siebenringersystems. Mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass das Siebenringgerüst des Zinkkomplexes **144** im Gegensatz zum halogenfreien Zinkkomplex **145** nicht planar vorliegt.



**Abbildung 27.** Molekülstruktur von **145** (oben) und **144** (unten). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen von **145** [Å]: C1-C2 1.380(2), C2-C3 1.409(3), C3-C4 1.359(3), C4-C5 1.403(3), C5-C6 1.365(2), C6-C7 1.439(2) C1-C7 1.481(2). Ausgewählte Bindungslängen von **144** [Å]: C1-C2 1.371(6), C2-C3 1.426(6), C3-C4 1.346(6), C4-C5 1.423(6), C5-C6 1.334(6), C6-C7 1.485(5), C1-C7 1.490(6).

Ein Vergleich der Bindungslängen im Siebenringgerüst beider Zinkkomplexe hat ebenfalls ergeben, dass im bromiertem Zinkkomplex **144** die Bindungen C1-C2, C3-C4, C5-C6 kürzer und die Bindungen C2-C3, C4-C5, C6-C7 länger sind als im halogenfreien Zinkkomplex **145**. Basierend auf diesen Ergebnissen wird vermutet, dass die sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Bromatom Br2 und der Isopropylgruppe zu einer Verzerrung des Siebenringes führt, was sich auf die Bindungslängen des AT-Zinkkomplexes **144** im Siebenring auswirkt. Im Vergleich zum halogenfreien Zinkkomplex **145** nimmt durch die nicht-planare Konformation des Siebenringes von **144** der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungscharakter des Triens im Ringsystem zu.

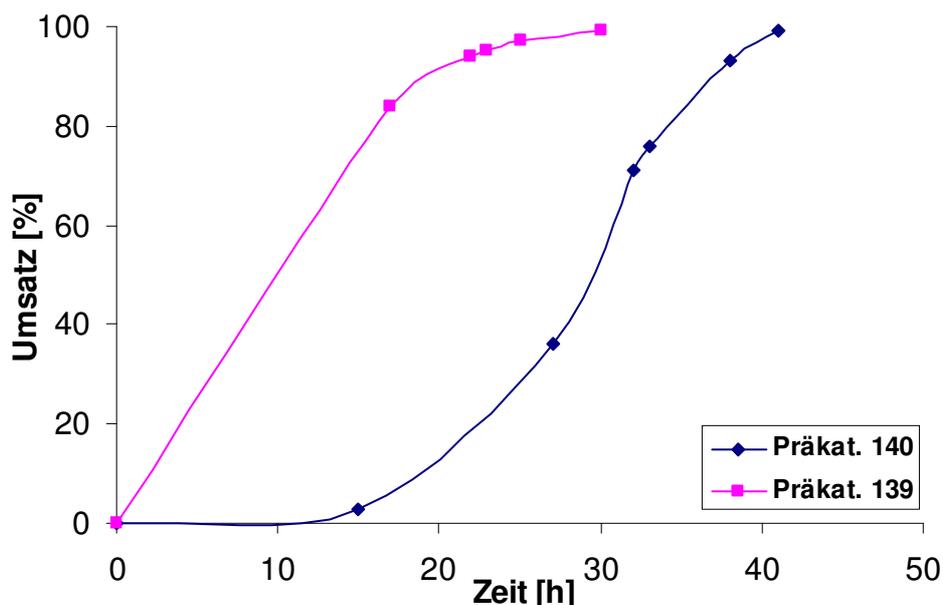
Der AT-Zinkkomplex **144** wurde unter den gleichen Bedingungen wie der AT-Zinkkomplex **145** in der intramolekularen Hydroaminierung von Olefinen eingesetzt. Die primären Amine **107** und **108** wurden dabei mit 5 mol% des bromierten Zinkkomplexes **144** versetzt und in  $d_6$ -Benzol auf 120 °C erhitzt. In beiden Fällen wurden kein Umsatz sowie die Zersetzung des Katalysators beobachtet. Der halogenfreie Zinkkomplex **145** konnte dagegen das Olefin **108** nach *Roesky et al.* in 28 h vollständig umsetzen. Aus diesem Grund wurde der AT-Zinkkomplex **144** in einer weiteren Testreaktion als Präkatalysator mit dem Cokatalysator [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] in der intramolekularen Hydroaminierung mit sekundären Aminen unter milderen Bedingungen eingesetzt. Dazu wurde das Substrat **106** mit einer Prä- und Cokatalysatorbeladung von 2.5 mol% versetzt und die Reaktionsmischung in  $d_6$ -Benzol auf 80 °C erhitzt. Nach 3 h wurde das Substrat **106** vollständig zum cyclischen Produkt **110** umgesetzt. Aufgrund der geringen katalytischen Aktivität des AT-Zinkkomplexes **144** im Vergleich zu den in diesem Kapitel vorgestellten bimetallicen Zinkkomplexen wurden diese in der Hydroaminierung nicht weiter eingesetzt.

### 5.5. Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der Zinkkomplexe **139** und **140** in der Hydroaminierung von Olefinen

Es wurden für die intramolekulare Hydroaminierung hochfunktionalisierte Olefine synthetisiert, die bereits in unserer Arbeitsgruppe in Kooperation mit *Roesky et al.* in der ATI-Zink-katalysierten Hydroaminierung eingesetzt wurden.<sup>36b</sup> Zur Untersuchung der Toleranz der Zinkkatalysatoren gegenüber funktionellen Gruppen wurden vor allem Substrate mit polaren Furfuryl- und Tosylgruppen und zur Untersuchung der Chemo Selektivität die racemischen Norborne **152** und **153** eingesetzt.

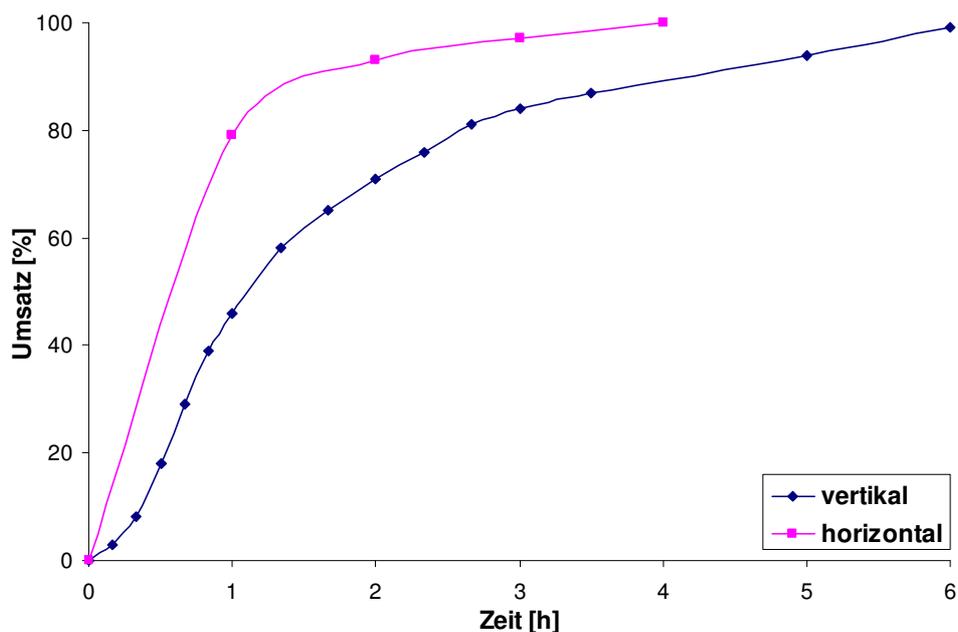
Die Zinkkomplexe **139** und **140** wurden in der intramolekularen Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen als Präkatalysatoren eingesetzt. Die Reaktionen wurden in verschmolzenen NMR-Röhrchen in  $d_6$ -Benzol mit einer Prä- und Cokatalysatorbeladung von 2.5 mol% durchgeführt. Der Cokatalysator [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] ist kommerziell erhältlich und wurde eingesetzt, um die Ethylgruppen an beiden Zinkzentren zu protonieren und einen zweifach positiv geladenen bimetallicen Zinkkomplex zu generieren. Die Präkatalysatoren **139** und **140** zeigten ohne den Cokatalysator [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] gegenüber den in der Tabelle 12 aufgeführten Substraten keine katalytische Aktivität. Der Cokatalysator zeigte dagegen bei Raumtemperatur nur eine sehr geringe katalytische Aktivität, wobei Benzyl-(2,2-dimethyl-pent-4-enyl)-amin (**147**) innerhalb von 30 h bei Raumtemperatur nur in Spuren zum

cyclischen Produkt **155** umgesetzt wurde. Bei 80 °C konnte der Umsatz auf 14 % erhöht werden. Eine deutliche Beschleunigung der Reaktion wurde beim Einsatz des Präkatalysators **139** in Gegenwart des Cokatalysators beobachtet, wobei das Substrat **147** innerhalb von 30 h bei Raumtemperatur sowie innerhalb von 30 min bei 80 °C vollständig zum cyclischen Produkt umgesetzt wurde. Der Präkatalysator **140** brauchte für die gleiche Reaktion bei Raumtemperatur 38 h und zeigte zugleich eine lange Induktionszeit (Abbildung 28).



**Abbildung 28.** Umsetzung von Benzyl-(2,2-dimethyl-pent-4-enyl)-amin (**147**) mit den Präkatalysatoren **139** und **140** bei Raumtemperatur.

In fast allen Reaktionsmischungen wurde bei Raumtemperatur eine unlösliche flüssige ionische Phase beobachtet. Es wird vermutet, dass es sich um den *in situ* generierten Zinkkatalysator handelt, der sich aus dem Präkatalysator und dem Cokatalysator zusammensetzt. Versuche die ionische Phase im Ultraschallbad zu lösen sind dabei fehlgeschlagen. Um die katalytische Aktivität des Katalysators optimal auszunutzen zu können wurden daher die NMR-Röhrchen horizontal gelagert. Dadurch konnte die Oberfläche der ionischen Phase vergrößert und die Diffusion der Substrate in die katalytisch aktive ionische Phase beschleunigt werden. Diese Methode erlaubte uns z.B. (1-Allyl-cyclohexylmethyl)-benzyl-amin (**106**) in horizontaler Position in 4.5 h umzusetzen, statt in 6 h in vertikaler Position (Abbildung 29).



**Abbildung 29.** Umsetzungsgeschwindigkeit von (1-Allyl-cyclohexylmethyl)-benzyl-amin (**106**) mit dem Präkatalysator **139** in vertikaler und in horizontaler Position des NMR-Röhrchens.

Ein eindeutiges Ergebnis lieferte die Umsetzung von (2,2-Diphenyl-pent-4-enyl)-furan-2-ylmethyl-amin (**149**) mit dem Präkatalysator **139**. In horizontaler Position des Röhrchens dauerte die Reaktion nur 23 h und in vertikaler Position dagegen 56 h.

In allen Hydroaminierungsreaktionen zeigte der Präkatalysator **139** eine höhere katalytische Aktivität als der Präkatalysator **140**. Alle Substrate in der Tabelle 12 wurden dabei zu 99 % oder quantitativ in der angegebenen Zeit umgesetzt und die cyclischen Produkte in hohen Ausbeuten isoliert. Die Ergebnisse im Eintrag 1-3 zeigen, dass bei Substraten, die eine sterisch anspruchsvolle geminale Substitution enthalten die Cyclisierungsreaktion gemäß dem *Thorpe-Ingold*-Effekt schneller abläuft. Die Umsetzung der Substrate **106**, **146** und **147** zu den entsprechenden cyclischen Produkten **110**, **154** und **155** erfolgte mit dem Präkatalysator **139** 5-8 h schneller als mit dem Präkatalysator **140** (Einträge 1-3). Bei 80 °C konnten die Reaktionszeiten deutlich verkürzt werden, wohingegen die Umsetzungsdauer von Substrat **147** mit dem Präkatalysator **139** von 30 h auf 30 min reduziert werden konnte (Eintrag 4). Unter den gleichen Bedingungen benötigte der Präkatalysator **140** für die vollständige Umsetzung des Substrates **147** 1 h (Eintrag 4). Bei der Umsetzung der Thiophen und Furan substituierten Substrate **148** und **149** wurde im Vergleich zum benzylgeschützten Substrat **146** eine eindeutig längere Reaktionszeit verzeichnet (Einträge 5 und 6). Bei 80 °C wurde eine hohe Beschleunigung der Reaktion beobachtet, wobei die Umsetzung von Substrat **149** von

23 h bei Raumtemperatur auf 20 min verkürzt werden konnte (Eintrag 7). Die Substrate **150** und **151** konnten ebenfalls bei Raumtemperatur in 7-11 h zu den cyclischen Produkten **158** und **159** umgesetzt werden (Einträge 8 und 9). Die Cyclisierung der Norbornene **152** und **153** erfolgte ausschließlich an der terminalen Doppelbindung, obwohl Norbornene gespannte Ringsysteme sind, deren Doppelbindung aufgrund der Ringspannung reaktiver ist als von nicht-aktivierten Olefinen. Die Chemoselektivität der Hydroaminierung hängt vor allem auch vom eingesetzten Katalysatorsystem ab. Diese Substrate wurden bereits mit ATI-Zinkkomplexen in unserem Arbeitskreis in Zusammenarbeit mit *Roesky et al.* untersucht und zeigten ebenfalls wie die hier vorgestellten Präkatalysatoren **139** und **140** eine hohe Chemoselektivität aber eine katalytische Aktivität erst bei 80 °C.<sup>36b</sup> Mit dem Präkatalysator **139** wurde das Substrat **152** bei Raumtemperatur innerhalb von 38 h vollständig zum Produkt **160** umgesetzt (Eintrag 10). Unter den gleichen Bedingungen dauerte die Reaktion mit dem Präkatalysator **140** 30 h länger (Eintrag 10). Bei 80 °C konnte die Reaktionszeit auf 1.5 h verkürzt werden (Eintrag 11). Das gleiche Ergebnis wurde auch beim tosylierten Substrat **153** beobachtet, wobei die Reaktionszeit mit dem Präkatalysator **139** von 69 h bei Raumtemperatur auf 50 min bei 80 °C und mit dem Präkatalysator **140** von 79 h auf 1 h verkürzt werden konnte (Einträge 12 und 13).

**Tabelle 12.** Hydroaminierung von Olefinen mit den Präkatalysatoren **139** und **140**.

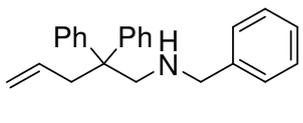
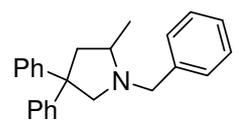
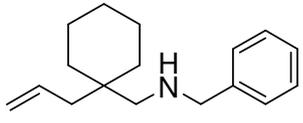
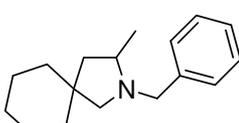
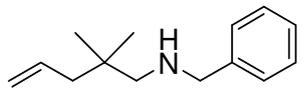
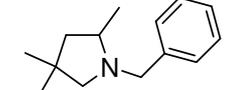
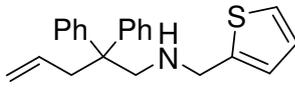
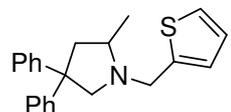
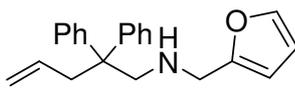
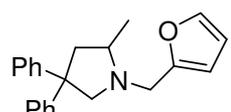
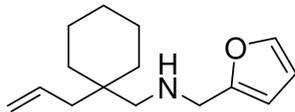
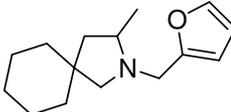
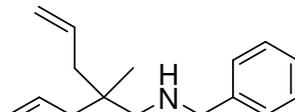
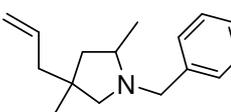
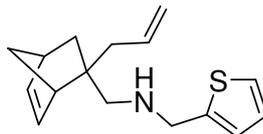
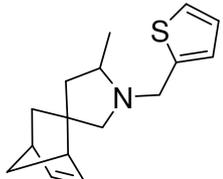
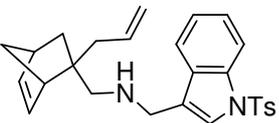
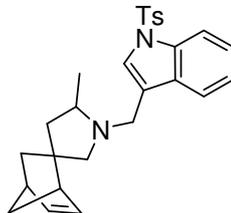
Eintrag	Substrat	Präkat. 139		Präkat. 140		Produkt
		Zeit [h]	Ausbeute [%]	Zeit [h]	Ausbeute [%]	
1		3	99	8	99	
	<b>146</b>					<b>154</b>
2		4.5	93	11	91	
	<b>106</b>					<b>110</b>
3		30	80	38	77	
4		0.5 <sup>a</sup>	88	1 <sup>a</sup>	83	
	<b>147</b>					<b>155</b>

Tabelle 12. Fortsetzung.

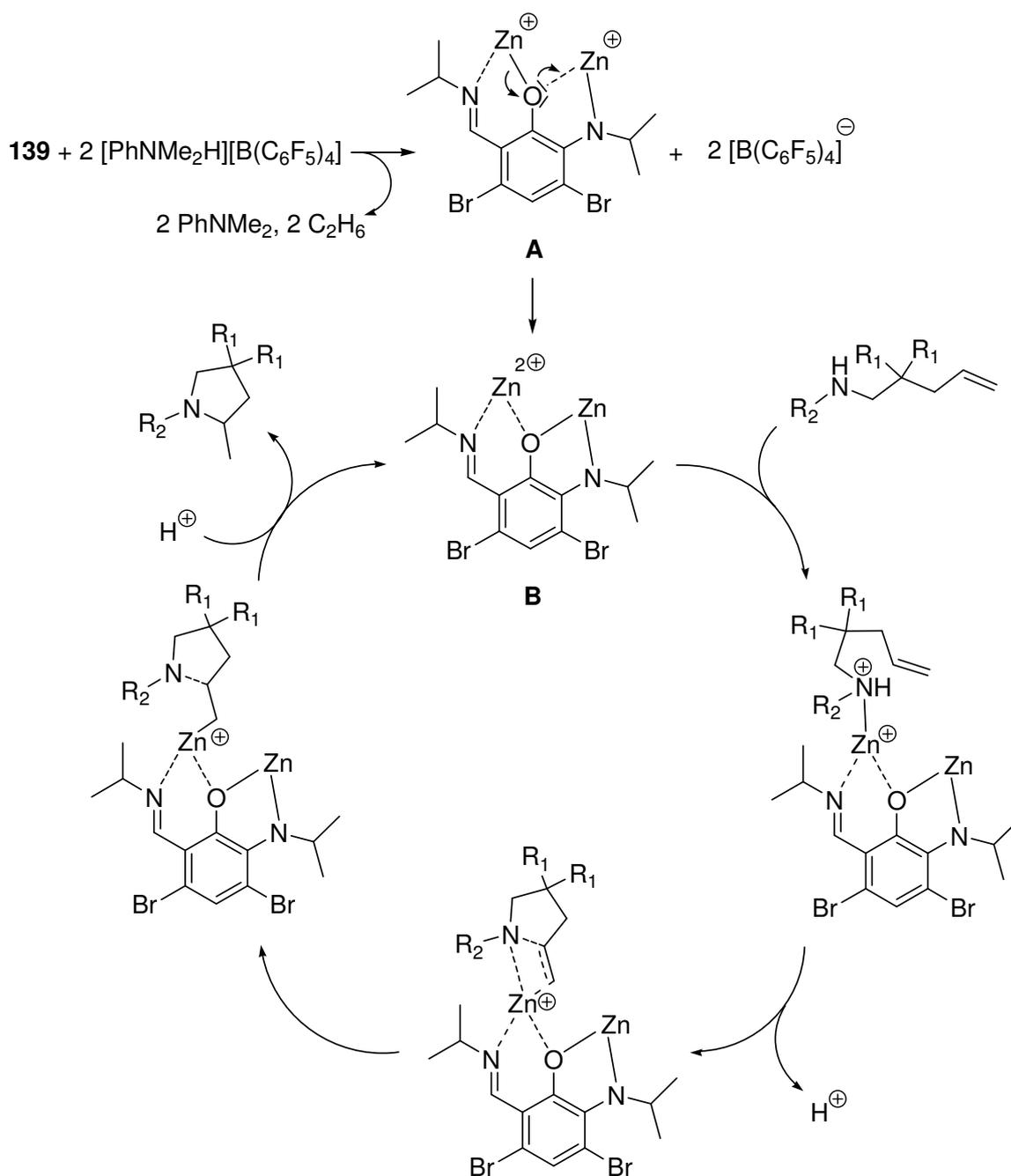
Eintrag	Substrat	Präkat. 139		Präkat. 140		Produkt
		Zeit [h]	Ausbeute [%]	Zeit [h]	Ausbeute [%]	
5		6	96	6	93	
	<b>148</b>					<b>156</b>
6		23	94	77	93	
7		0.33 <sup>a</sup>	97	0.33 <sup>a</sup>	98	
	<b>149</b>					<b>157</b>
8		9	88	11	82	
	<b>150</b>					<b>158</b>
9		7	92	9	93	
	<b>151</b>					<b>159</b>
10		38	99	68	94	
11		1.5 <sup>a</sup>	91	1.5 <sup>a</sup>	89	
	<b>152</b>					<b>160</b>
12		69	97	79	94	
13		0.83 <sup>a</sup>	96	1 <sup>a</sup>	96	
	<b>153</b>					<b>161</b>

Reaktionsbedingungen: Substrat (430  $\mu\text{mol}$ ), Präkatalysator (2.5 mol%), Cokatalysator [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (5.0 mol%), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT; NMR-Röhrchen wurden bei RT in horizontaler Position gelagert; der Umsatz wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt; alle erzielten Umsätze betragen 99-100 %; die isolierten cyclischen Produkte haben eine Reinheit von >95 %; <sup>a</sup>die Reaktion wurde bei 80 °C durchgeführt.

## 5.6. Untersuchungen zum Mechanismus

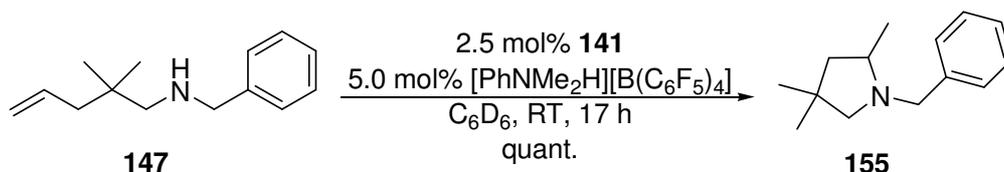
Die Präkatalysatoren **139** und **140** zeigen in der intramolekularen Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen in Gegenwart von 2 eq des Cokatalysators  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  bei Raumtemperatur eine hohe katalytische Aktivität. Bei 80 °C konnten die Reaktionen erheblich beschleunigt werden. Auffallend war jedoch, dass beide Präkatalysatoren bei 80 °C in den meisten Fällen identische katalytische Aktivitäten aufweisen, obwohl die Reaktionszeiten bei Raumtemperatur sich eindeutig unterscheiden. Das führte zur Annahme, dass beim Einsatz der Präkatalysatoren **139** und **140** bei 80 °C möglicherweise die gleiche katalytisch aktive Spezies vorliegt. Es wird vermutet, dass bei der Protonierung des Präkatalysators **139** ein kationischer Zinkkomplex **A** generiert wird, bei dem die beiden Zinkzentren jeweils einfach positiv geladen sind (Schema 74). Um einen elektronisch günstigen Zustand zu erreichen, findet im Zinkkomplex **A** eine Umlagerung statt, bei der das freie Elektronenpaar des Phenolat-Sauerstoffs zum koordinierten Zinkkation eine  $\sigma$ -Bindung ausbildet. Dieser Mechanismus wurde bereits von *Trost et al.* für den bimetallicen Zinkkomplex **114** postuliert.<sup>81f</sup> Bei diesem Prozess entsteht der Zinkkomplex **B**. Dieser enthält einen  $\text{Zn}^{2+}$ -Kation mit zwei nicht-koordinierenden  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anionen, das von der *Schiff*'schen Base chelatisiert wird. Es ist dabei von der Höhe der Temperatur abhängig, ob das  $\text{Zn}^{2+}$ -Kation im Chelatkomplex **B** oder unchelatisiert in der Reaktionsmischung vorliegt. Nach den Ergebnissen in Tabelle 12 katalysieren die beiden Präkatalysatoren **139** und **140** die Reaktionen bei Raumtemperatur mit unterschiedlich hoher katalytischer Aktivität. Dieses Ergebnis zeigt, dass der  $\text{Zn}^{2+}$ -Katalysator in seiner Aktivität vom Ligandensystem beeinflusst wird und daher als Chelatkomplex vorliegt. Bei höheren Temperaturen nimmt dagegen der Chelateffekt ab und das katalytisch aktive  $\text{Zn}^{2+}$ -Kation wird aus dem Chelat-zinkkomplex **B** freigesetzt. Dieses Modell bietet damit auch eine Erklärung für die gleiche Umsatzgeschwindigkeit der Substrate **149**, **153** und **154** mit den beiden Präkatalysatoren **139** und **140** bei 80 °C (Einträge 7, 11 und 13).

Die hohe katalytische Aktivität von Zinkkationen wurde mit dem Katalysatorsystem  $\text{ZnEt}_2/[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  in der Hydroaminierung von Olefinen in unserem Arbeitskreis von *J.-W. Pissarek* bestätigt.



**Schema 74.** Vorschlag zum Mechanismus der Bimetall-Zink-katalysierten intramolekularen Hydroaminierung von Olefinen bei Raumtemperatur.

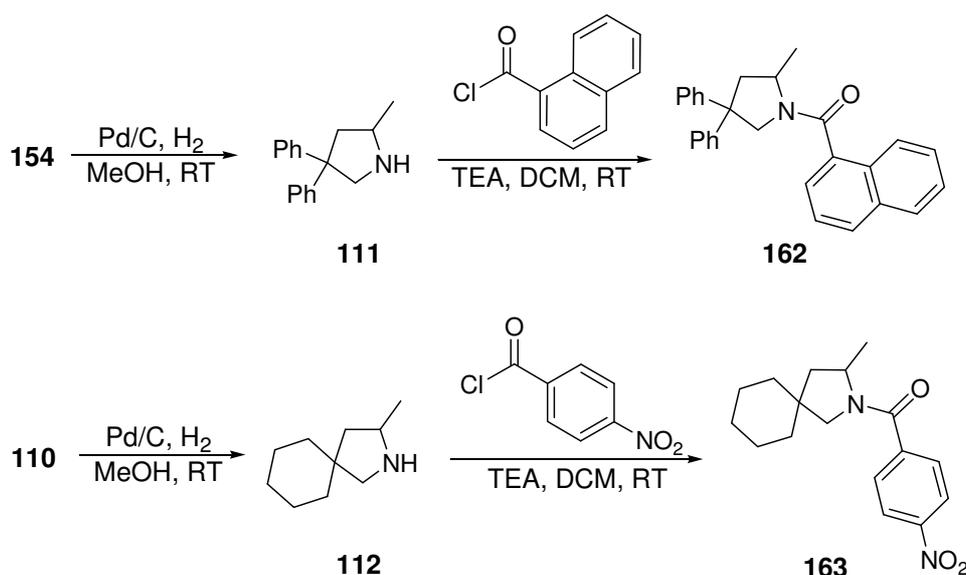
Der *N*-Aryl-Zinkkomplex **141** wurde in der Hydroaminierung von Benzyl-(2,2-dimethyl-pent-4-enyl)-amin (**147**) eingesetzt (Schema 75). Dieser zeigte eine deutlich höhere katalytische Aktivität als die Präkatalysatoren **139** und **140** und konnte das Substrat **147** in 17 h vollständig umsetzen. Nach dem im Schema 74 vorgestellten Mechanismus wird vermutet, dass das katalytisch aktive Zn<sup>2+</sup>-Kation aufgrund der sterisch anspruchsvollen *Schiff*'schen Base bei Raumtemperatur schwächer chelatisiert wird als im Falle von Zinkkomplex **139** und aus diesem Grund der Präkatalysator **141** eine höhere katalytische Aktivität aufweist.



**Schema 75.** Intramolekulare Hydroaminierung von **147** mit dem Präkatalysator **141**.

### 5.7. Einsatz von chiralen Zinkkomplexen in der asymmetrischen Hydroaminierung von Olefinen

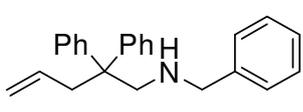
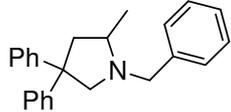
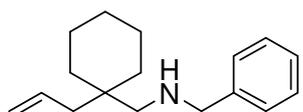
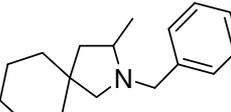
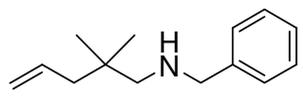
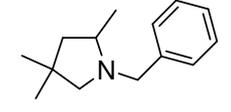
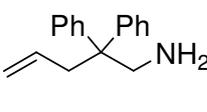
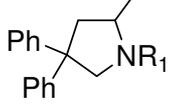
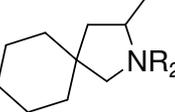
Der chirale Zinkkomplex **142** wurde in der Hydroaminierung von Olefinen mit primären und sekundären Aminen eingesetzt (Tabelle 13). Zur Umsetzung der sekundären Amine bei Raumtemperatur wurde der Zinkkomplex **142** als Präkatalysator in Gegenwart von 2 eq Cokatalysator  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  eingesetzt und zeigte im Vergleich zum Präkatalysator **139** bei der Umsetzung von Substrat **146** keine Veränderung in der Reaktionszeit (Eintrag 1). Dagegen wurde die Umsatzdauer der Substrate **106** und **147** bis zu 11 h verkürzt (Einträge 2 und 3). Um zu überprüfen, ob in den cyclischen Produkten **110**, **154** und **155** ein Enantiomerenüberschuss vorliegt, wurden zunächst deren Drehwerte  $[\alpha]_D^{20}$  gemessen. In allen drei Fällen lag aber der Wert bei null. Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschuss mit der chiralen HPLC wurden die cyclischen Amine **110** und **154** aufgrund ihrer schlechten Laufeigenschaften auf HPLC-Säulen zu den entsprechenden Amiden umgesetzt, um eine bessere Trennung der Enantiomerenpaare zu erzielen (Schema 76).<sup>7m,36b</sup>



**Schema 76.** Umwandlung der Amine **154** bzw. **110** zu HPLC-separierfähigen Amiden **162** bzw. **163** zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses.

Mit der chiralen HPLC wurde festgestellt, dass die Amide **162** und **163** racemisch vorliegen. Weil der Drehwert des cyclischen Produktes **155** ebenfalls bei null lag wird vermutet, dass dieser ebenfalls racemisch vorliegt. Dieses Ergebnis bestärkte damit den im Schema 74 postulierte Bildung des freien katalytisch aktiven  $\text{Zn}^{2+}$ -Kations in der Reaktionsmischung, wobei die chirale *Schiff*'sche Base nur als neutraler Chelat-zinkkomplex bzw. als Spektator-Zinkkomplex vorliegt und damit keinen Einfluss auf die stereokontrollierte Bildung des cyclischen Produktes hat.

**Tabelle 13.** Hydroaminierung von Olefinen mit dem chiralen Präkatalysator **142**.

Eintrag	Substrat	Zeit [h]	Umsatz [%]	ee [%]	Produkt
1	 <b>146</b>	3	quant.	0 <sup>b</sup>	 <b>154</b>
2	 <b>106</b>	3.5	99	0 <sup>c</sup>	 <b>110</b>
3	 <b>147</b>	19	>99	0	 <b>155</b>
4	 <b>107</b>	147	92	4 <sup>a,b</sup>	 <b>162</b>
5	 <b>108</b>	96	54	0 <sup>a,c</sup>	 <b>163</b>

Reaktionsbedingungen: Substrat (430  $\mu\text{mol}$ ), Präkatalysator **142** (2.5 mol%), Cokatalysator  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (5.0 mol%),  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT; NMR-Röhrchen wurden bei RT in horizontaler Position gelagert; der Umsatz wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt; <sup>a</sup>Substrat (430  $\mu\text{mol}$ ), Katalysator **142** (5.0 mol%),  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 120 °C; <sup>b</sup>die Enantiomerenreinheit wurde mit der chiralen HPLC-Säule (*R,R*) Beta-Gem 1 bestimmt; <sup>c</sup>die Enantiomerenreinheit wurde mit der chiralen HPLC-Säule Chiralcel OD-H bestimmt;  $\text{R}_1 = 1\text{-Naphthoyl}$ ,  $\text{R}_2 = p\text{-Nitrobenzoyl}$ .

Auch unter Ausschluss des Cokatalysators wurde in der Umsetzung der primären Amine **107** und **108** sehr geringe bzw. keine Enantiomerenüberschüsse erzielt (Einträge 4 und 5). Dabei zeigte der chirale Zinkkomplex **142** erst bei 120 °C eine katalytische Aktivität, der die Substrate gemäß dem Mechanismus der Lanthanoid-katalysierten Hydroaminierung cyclisiert. Der chirale bimetallische Zinkkomplex **143** wurde ebenfalls ohne den Cokatalysator eingesetzt. Dieser konnte das Substrat **107** unter denselben Bedingungen wie für den Katalysator **142** in einer deutlich kürzeren Zeit (40 h) vollständig umsetzen, aber das cyclische Produkt **111** wurde ebenfalls als Racemat erhalten.

## 5.8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals *ortho*-aminierte Salicylaldiminliganden und ihre entsprechenden bimetallischen Zinkkomplexe als dimere, tetranukleare Zinkkomplexe über zwei Synthesestrategien dargestellt. Diese wurden als Präkatalysatoren in der intramolekularen Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen eingesetzt und zeigten bei Raumtemperatur in der Umsetzung hochfunktionalisierter Substrate eine hohe katalytische Aktivität. Die Zink-katalysierte Hydroaminierung von Olefinen bei Raumtemperatur wurde damit erstmals im Rahmen dieser Arbeit beschrieben. Mechanistische Untersuchungen haben ergeben, dass beim Einsatz des Cokatalysators  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  freie Zinkkationen aus den bimetallischen Zinkkomplexen freigesetzt werden, die die Hydroaminierung katalysieren. Das Zinkkation liegt bei Raumtemperatur in Form eines bimetallischen Chelat-Zinkkomplexes vor, der mit steigender Temperatur wieder aus dem Chelatkomplex freigesetzt wird (Schema 74).

Alle die in diesem Kapitel dargestellten chiralen bimetallischen Zinkkomplexe haben sich in der asymmetrischen Hydroaminierung mit und ohne den Cokatalysator als nicht-enantioselektiv erwiesen. Ohne den Einsatz des Cokatalysators zeigen diese erst bei 120 °C eine katalytische Aktivität. Dabei wurden die cyclischen Produkte wiederum als Racemate erhalten. Diese Ergebnisse haben damit die Frage aufgeworfen, ob Zink für die enantioselektive Hydroaminierung geeignet ist. Diese Frage wird im nächsten Kapitel dieser Arbeit behandelt.

Der dreifach bromierte AT-Zinkkomplex **144** wurde ebenfalls in der intramolekularen Hydroaminierung von Olefinen eingesetzt. Dieser zeigte aber im Vergleich zum halogenfreien AT-Zinkkomplex **145** eine geringe katalytische Aktivität. Besonders interessant erwies sich

die Molekülstruktur des AT-Zinkkomplexes **144**, wobei erstmals ein AT-Metallkomplex mit einem nicht-planaren Siebenring dargestellt wurde.

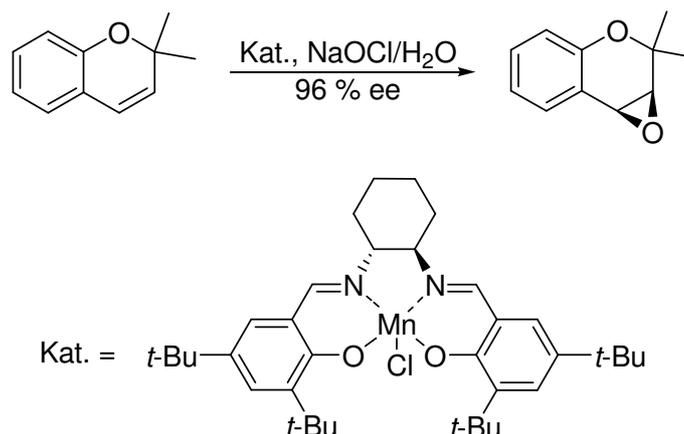
# KAPITEL

# V

## 6. Synthese von chiralen Salen-Zinkkomplexen und ihr Einsatz in der asymmetrischen Hydroaminierung von Olefinen

### 6.1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Asymmetrische Katalyse gehört zu den wichtigsten Forschungsgebieten der Organischen Chemie. Im zwanzigsten Jahrhundert wurden homogene chirale Katalysatoren entwickelt, mit denen in der asymmetrischen Synthese ein großer Durchbruch erzielt wurde. Zu diesen gehören vor allem die von *Noyori et al.* für die enantioselektive Hydrierung von Carbonylgruppen und Olefinen entwickelten Binaphtylphosphin-Rhodiumkomplexe sowie die von *Sharpless et al.* für die Epoxidierung von Allylalkoholen entwickelten Tartrat-Titankomplexe.<sup>91,92</sup> Diese Katalysatorsysteme zeigen zwar in den eingesetzten Reaktionen hohe Enantioselektivitäten, ihr Einsatz ist aber auf spezielle Substratklassen beschränkt. Beispielsweise versagt die *Sharpless*-Epoxidierung in der asymmetrischen Epoxidierung von Olefinen, bei denen in allylischer Position eine Alkoholfunktionalität fehlt. Die *Jacobsen*-Epoxidierung erlaubt die enantioselektive Bildung von Epoxiden aus unterschiedlichen, *cis*-substituierten Olefinen mit Hilfe eines chiralen Salen-Mangankatalysators und einem stöchiometrischen Oxidationsmittel. Im Vergleich zur *Sharpless*-Epoxidierung ermöglicht die *Jacobsen*-Epoxidierung die Umsetzung einer größeren Bandbreite an Edukten (Schema 77).<sup>84,93</sup>



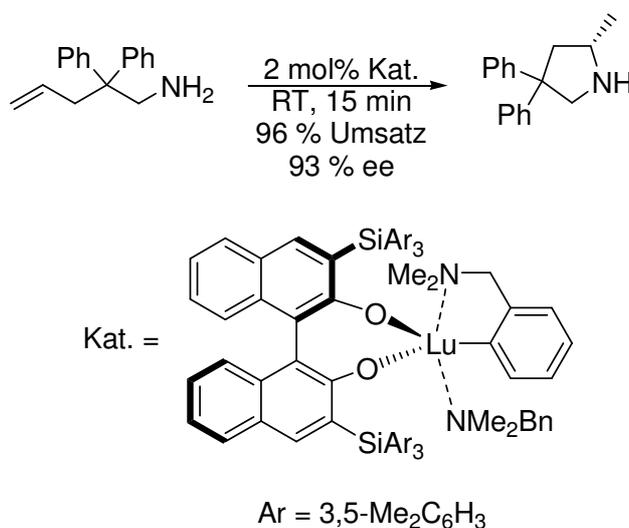
**Schema 77.** Enantioselektive Epoxidierung nach *Jacobsen et al.*

Der Einsatz von Salen-Metallkatalysatoren erstreckt sich heute in der organischen Synthese in weite Bereiche der asymmetrischen Katalyse. Einige Beispiele werden in Tabelle 14 aufgeführt.<sup>84</sup>

**Tabelle 14.** Einsatz von chiralen Salen-Metallkomplexen in der asymmetrischen Synthese.

Metall	Reaktion
Mn	Alken-Epoxidierung
Cu	Alken-Aziridierung
Cr	Hetero-Diels-Alder
Co	Epoxid- Ringöffnung
Al	Hydocyranierung
Ru	Cyclopropanierung
V	Cyanosilylierung von Aldehyden
Zn	Addition von ZnEt <sub>2</sub> an Aldehyde Addition von Alkinen an Ketone

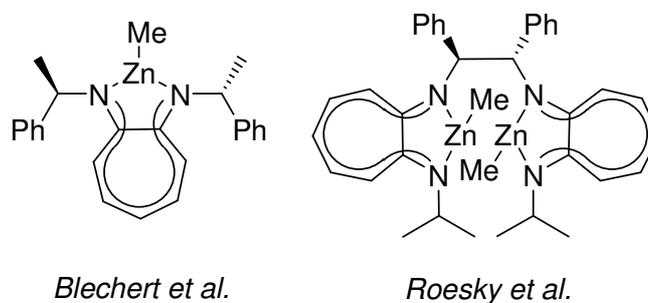
Die asymmetrische Addition von Aminen an Olefine ist heute eine der wichtigsten Methoden, um chirale Amine zu synthetisieren, wobei die höchsten Enantioselektivitäten mit den chiralen Lanthanoidkatalysatoren erzielt wurden (Schema 78).<sup>1a</sup>

**Schema 78.** Enantioselektive Hydroaminierung von Olefinen nach *Hultsch et al.*

Ein Nachteil der Lanthanoidkatalysatoren ist, dass diese eine sehr geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweisen und hochempfindlich gegenüber Luft und Wasser sind, weshalb deren Einsatz in der organischen Synthese stark eingeschränkt ist. Die Lagerung der Lanthanoidkomplexe unter Absolutbedingungen stellt ein zusätzliches Problem dar. Während Salen-Metallkomplexe an der Luft und im Wasser beständig sind, müssen die Lanthanoidkomplexe in einer Argonatmosphäre bei tiefen Temperaturen gelagert werden.

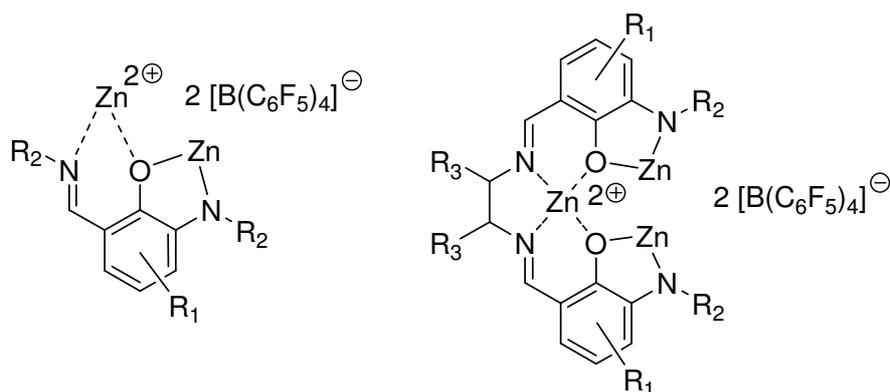
Diese Eigenschaften von Salen-Metallkomplexen haben uns dazu bewegt, wasser- und luftresistente chirale Salen-Zinkkomplexe ausgehend von den im Kapitel 4 vorgestellten neuartigen Salicylaldiminen darzustellen und als Präkatalysatoren in der enantioselektiven Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen einzusetzen.

Bisher konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass Zink als *Lewis*-Säure in der Hydroaminierung eine hohe katalytische Aktivität besitzt. Der Einsatz von chiralen Zinkkomplexen in der asymmetrischen Hydroaminierung wurde in der Literatur bislang nicht berichtet. Auch mit dem Einsatz von chiralen ATI-Zinkkomplexen, die in unserer Arbeitsgruppe sowie von *Roesky et al.* dargestellt wurden, konnten im Rahmen der asymmetrischen Hydroaminierung von Olefinen keine stereokontrollierten Cyclisierungsreaktionen durchgeführt werden (Abbildung 30).<sup>36b,94</sup>



**Abbildung 30.** Chirale Zinkkomplexe für die Hydroaminierung von Olefinen nach *Blechert et al.* und nach *Roesky et al.*

Diese Ergebnisse haben uns vor die Herausforderung gestellt, neue Ligandensysteme für den Einsatz von Zink in der enantioselektiven Hydroaminierung zu entwickeln. Im Kapitel 4 dieser Arbeit wurden bereits eine Reihe von chiralen bimetallicen Zinkkatalysatoren in der intramolekularen Hydroaminierung von Olefinen vorgestellt. Diese zeigen zwar eine hohe katalytische Aktivität, aber in der asymmetrischen Hydroaminierung wurden keine Enantioselektivitäten beobachtet. Es wird vermutet, dass beim Umsatz des chiralen bimetallicen Zinkkomplexes **142** mit dem Cokatalysator  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ein Zinkkation aus dem Zinkkomplex freigesetzt wird, welches die Hydroaminierung katalysiert. Um die Bildung von freien Zinkkationen zu vermeiden sollte das betroffene Zinkzentrum mit einer weiteren verbrückten *Schiff*'schen Base komplexiert werden. Eine Möglichkeit hierfür bietet die Bildung von Salen-Metallkomplexen, wobei das Metallzentrum vierfach koordiniert wird (Abbildung 31).<sup>84</sup>

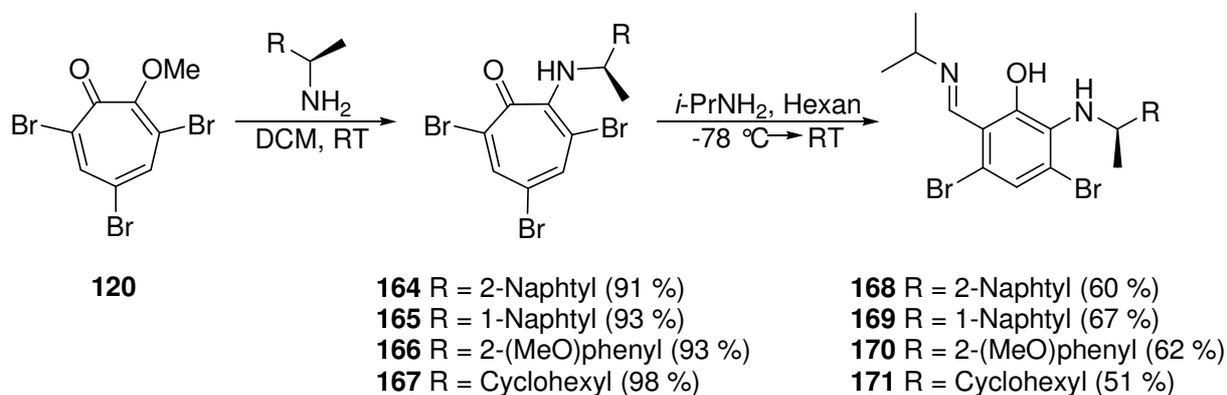


**Abbildung 31.** Komplexierung des Zinkkations mit Salicylaldimin- und Salenliganden.

Ein Vorteil der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Salen-Zinkkomplexe ist, dass diese mit ihren zwei zusätzlichen Ligandentaschen den Einbau von zwei weiteren Metallzentren erlauben. So besteht die Möglichkeit verschiedene Metallorganyle wie  $\text{ZnEt}_2$ ,  $\text{MgBu}_2$  oder  $\text{AlMe}_3$  mit den chiralen Salen-Zinkkomplexen umzusetzen und *in situ* trimetallische Salen-Zinkkomplexe als Katalysatoren für die asymmetrische Hydroaminierung zu generieren. Diese Methode erlaubt es, die Abhängigkeit der Enantioselektivität des Katalysators vom eingesetzten Metallorganyl zu untersuchen und zugleich eine Erklärung für die nicht-enantioselektive Katalyse mit chiralen Zinkkomplexen in der Hydroaminierung zu finden.

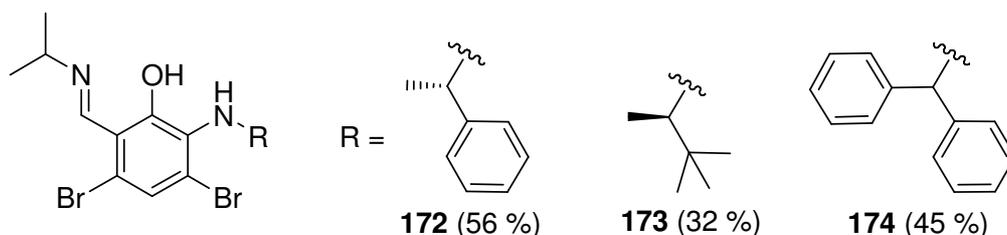
## 6.2. Synthese der Aminotropone und Salicylaldimine

Zur Synthese der chiralen Salen-Zinkkomplexe wurden Salicylaldiminliganden gemäß der im Kapitel 4 vorgestellten Ringverengungsreaktion aus dem Tropolonmethylether **120** dargestellt (Schema 79).



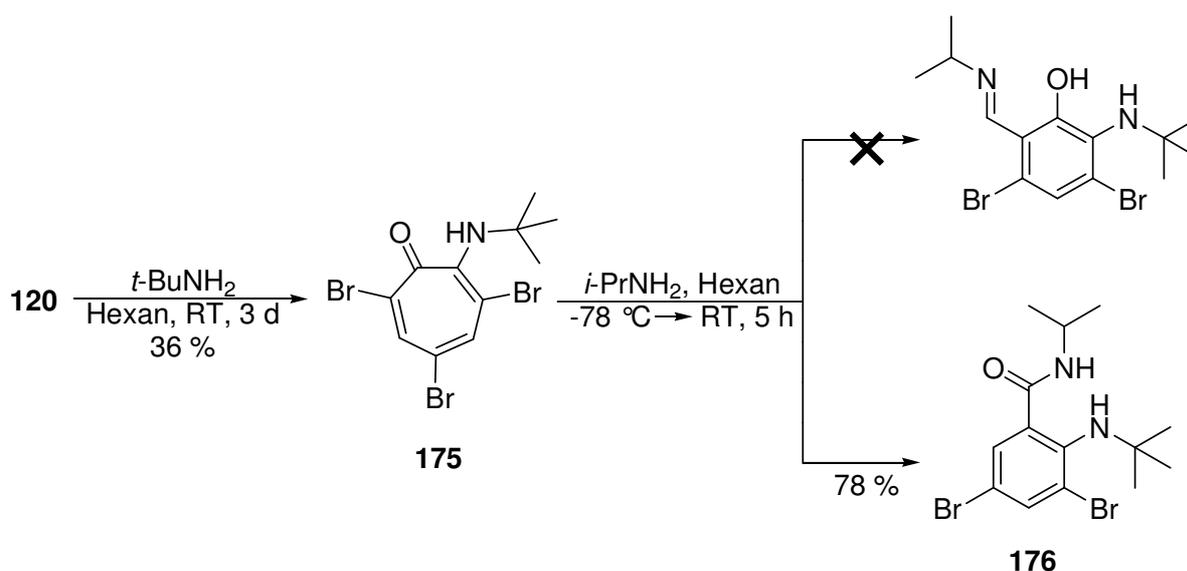
**Schema 79.** Synthese der Aminotropone **164-167** und Salicylaldimine **168-171**.

In der ersten Stufe wurde die Methoxygruppe von **120** zuerst mit dem entsprechenden Amin nucleophil substituiert und nach 20 h bei Raumtemperatur mit einem Überschuss Isopropylamin versetzt, um die Ringverengungsreaktion der Aminotropone **164-167** zu den Salicylaldiminen **168-171** zu induzieren. Die Salicylaldimine **172-174** wurden entsprechend dem im Schema 68 (Kapitel 4) vorgestellten Eintopfverfahren aus dem Tropolonmethylether **120** und den entsprechenden Aminen dargestellt (Abbildung 32).



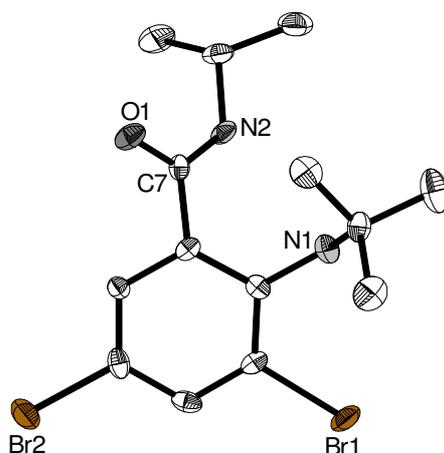
**Abbildung 32.** Nach dem Eintopfverfahren dargestellte Salicylaldimine **172-174**.

Des Weiteren sollte ein Salicylaldimin synthetisiert werden, das am Anilin-Stickstoff eine *tert*-Butylgruppe trägt (Schema 80). Hierzu wurde **120** mit *tert*-Butylamin zum Aminotropone **175** umgesetzt und in einer Ausbeute von 36 % erhalten. Anschließend wurde dieser mit einem Überschuss Isopropylamin versetzt, um die Ringverengungsreaktion zu induzieren. Im Gegensatz zu den bisher erhaltenen Ringverengungsprodukten, die als Salicylaldimine isoliert wurden, wurde jedoch in diesem Fall lediglich das Amid **176** in einer Ausbeute von 78 % isoliert.



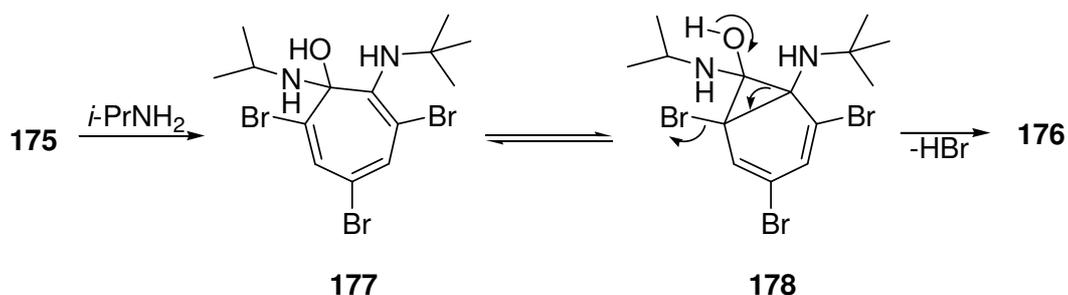
**Schema 80.** Einfluss der *N*-Substitution des Aminotropons auf die Ringverengungsreaktion.

Die Struktur von **176** konnte mittels Kristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 33).



**Abbildung 33.** Molekülstruktur von **176**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen von [Å]: O1-C7 1.227(5), N2-C7 1.326(6).

Die Aminotropone **175** und **121** unterscheiden sich in ihrer *N*-Substitution, wobei **121** eine Isopropylgruppe trägt. Im Kapitel 4 dieser Arbeit wurde das Aminotropone **121** als Zinkkomplex **144** mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse untersucht. Es konnte dabei gezeigt werden, dass der Aminotroponring aufgrund der sterischen Wechselwirkungen der Isopropylgruppe mit dem benachbarten Bromatom in einer nicht-planaren Konformation vorliegt. Im Falle von Aminotropone **175** wird nun vermutet, dass durch die zusätzliche Methylgruppe in  $\alpha$ -Position zum Amin die sterische Wechselwirkung mit dem Bromatom sich verstärkt und dies wiederum zu einer stärkeren Verzerrung des Siebenringgerüsts führt. Dadurch steigt der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungscharakter des Triens im Siebenring weiter an und zugleich auch die Elektrophilie der Carbonylgruppe, wodurch das Isopropylamin an die Carbonylgruppe des Aminotropons **175** addiert, was zu einer neuartigen Ringverengungsreaktion führt (Schema 81).

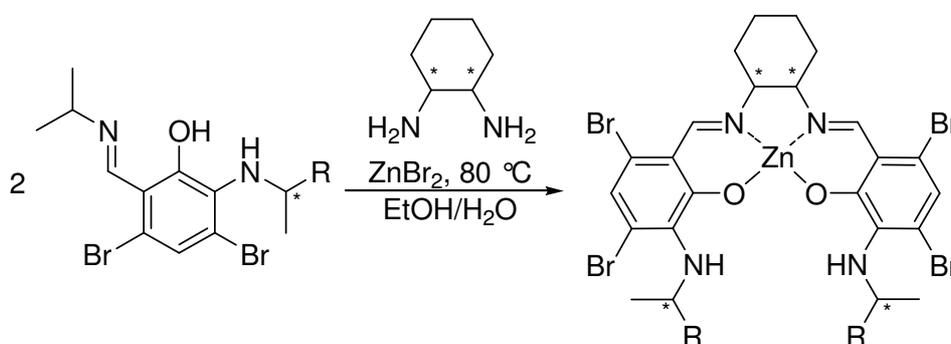


**Schema 81.** Vorschlag zum Mechanismus der Ringverengungsreaktion des Aminotropons **175** zum Amid **176**.

Dabei wird zuerst das Additionsprodukt **177** gebildet. Dieser reagiert im Gleichgewicht zum Bicyclus **178**, das wiederum irreversibel zum Amid **176** umlagert.

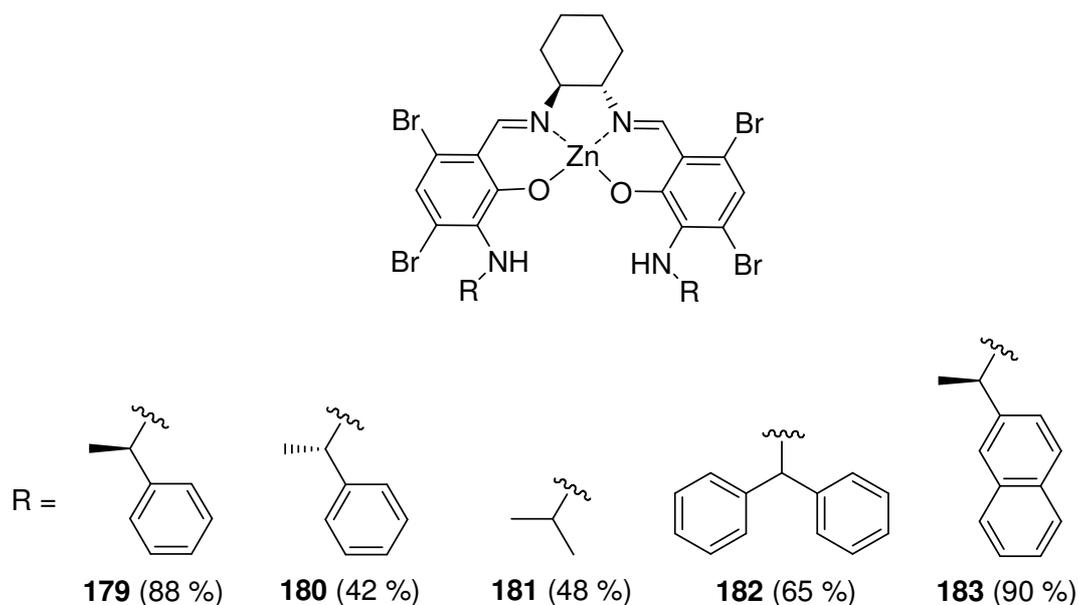
### 6.3. Synthese der Salen-Zinkkomplexe

Salenliganden werden durch Verbrückung von zwei Salicylaldehydmolekülen mit einem 1,2-Diamin dargestellt.<sup>93</sup> In einem weiteren Schritt werden diese mit Basen deprotoniert und anschließend mit den entsprechenden Metallsalzen umgesetzt.<sup>95</sup> In einer weiteren Methode werden die Salenliganden mit Metallorganyle wie  $\text{ZnEt}_2$  oder  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  zu den entsprechenden Salen-Metallkomplexen umgesetzt.<sup>93a</sup> Es existieren aber auch Verfahren bei denen das Metallsalz, der Salicylaldehyd und das 1,2-Diamin in einem Eintopfverfahren direkt zum Salen-Metallkomplex kondensiert werden können, welche in der Regel Hydrolysebeständig sind.<sup>96</sup> Dieses Eintopfverfahren wurde auch in der Synthese der in diesem Kapitel vorgestellten Salen-Zinkkomplexe angewendet. Anstatt der Salicylaldehyde wurden in diesem Fall jedoch die zuvor synthetisierten Salicylaldimine **122**, **137** und **168-174** eingesetzt. Diese wurden dann mit Cyclohex-1,2-ylendiamin und  $\text{ZnBr}_2$  in einem Ethanol/Wasser-Gemisch bei 80 °C umgesetzt (Schema 82).



**Schema 82.** Synthese von Salen-Zinkkomplexen nach dem Eintopfverfahren.

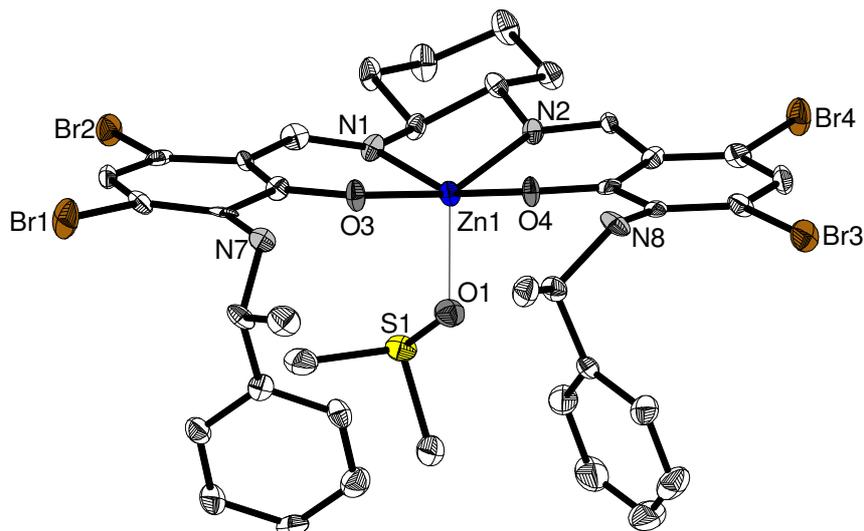
Es wird vermutet, dass in Gegenwart von  $\text{ZnBr}_2$  das Salicylaldimin in der wässrigen Lösung zuerst zum Salicylaldehyd hydrolysiert. Dieser kondensiert anschließend mit dem chiralen Cyclohex-1,2-ylendiamin und bildet mit dem  $\text{ZnBr}_2$  ein Salen-Zinkkomplex. Die Bildung der Salen-Zinkkomplexe ist auch die treibende Kraft der Reaktion, wobei das Zinkzentrum im Komplex vierfach koordiniert wird und als unlöslicher Komplex aus der Reaktionsmischung ausfällt. Diese Methode ermöglichte uns die direkte Synthese der chiralen Salen-Zinkkomplexe **179-183** aus den entsprechenden Salicylaldiminen (Abbildung 34).



**Abbildung 34.** Nach dem Eintopfverfahren synthetisierte Salen-Zinkkomplexe **179-183**.

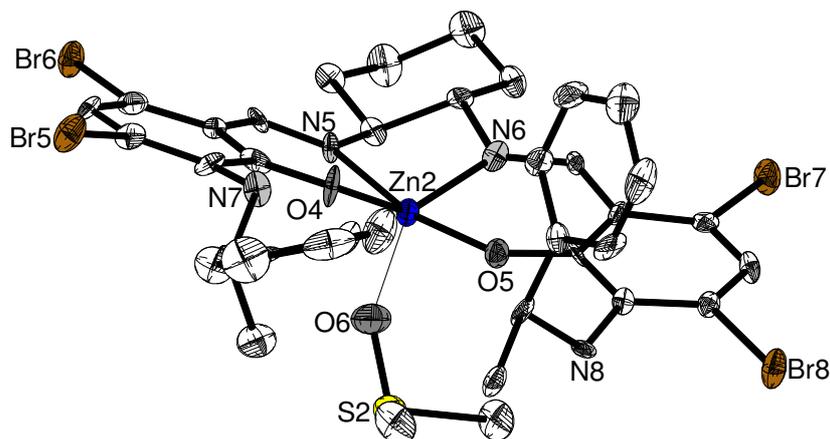
Die chiralen Salen-Zinkkomplexe **179** und **180** sind Diastereomere, mit denen der Einfluss des Chiralitätszentrums in der *N*-(1-Phenylethyl)-Gruppe auf die Enantioselektivität der beiden Salen-Zinkkomplexe in der Hydroaminierung untersucht wurde. NMR-spektroskopische Untersuchungen in  $d_6$ -DMSO haben ergeben, dass die Zinkkomplexe **179** und **180** symmetrisch aufgebaut sind und daher in der in Abbildung 34 dargestellten Salenstruktur vorliegen müssen. Alle die in diesem Kapitel vorgestellten Salen-Metallkomplexe waren in  $d_6$ -DMSO schwer- oder unlöslich und mussten daher vor der Messung durch Erwärmen in Lösung gebracht werden. Bei Raumtemperatur konnten diese aus  $d_6$ -DMSO umkristallisiert und mittels Kristallstrukturanalyse untersucht werden.

Der (*S,S,R,R*)-konfigurierte Zinkkomplex **179** kristallisiert in der triclinen Raumgruppe P1 mit zwei asymmetrischen Molekülen in der Elementarzelle, die aus individuellen Molekülen bestehen und keine intermolekularen Wechselwirkungen aufweisen (Abbildung 35). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das zweite Molekül in der Abbildung nicht aufgeführt. Wie erwartet ist das Zinkzentrum von zwei Stickstoffatomen und von zwei Sauerstoffatomen umgeben. Die Länge der Zn-N koordinativen Bindungen betragen (Zn1-N1 2.077(5) Å, Zn1-N2 2.088(5) Å, Zn1-O3 1.978(5) Å und Zn1-O4 1.969(4) Å). Am Zinkzentrum ist zusätzlich ein  $d_6$ -DMSO Molekül mit dem Sauerstoffatom am Zinkzentrum koordiniert (Zn1-O1 2.062(4) Å). Die *N*-[(1*R*)-Phenylethyl]-Gruppen des Zinkkomplexes **179** sind *syn*-ständig und auf die Ebene des koordinativ gebundenen  $d_6$ -DMSO-Moleküls gerichtet.



**Abbildung 35.** Molekülstruktur von **179**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome sowie die zweite Molekülstruktur weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zn1-N1 2.077(5), Zn1-N2 2.088(5), Zn1-O3 1.978(5), Zn1-O4 1.969(4).

Das (*S,S,S,S*)-konfigurierte Diastereomer **180** wurde ebenfalls in  $d_6$ -DMSO umkristallisiert. Dieser zeigte im Gegensatz zu seinem Diastereomer **179** eine höhere Löslichkeit und konnte sogar in Diethylether gelöst werden. Aufgrund dieser Eigenschaften konnte der (*S,S,R,R*)-konfigurierte Salen-Zinkkomplex **179** durch einfache Filtration aus der Reaktionsmischung in einer hohen Ausbeute von 88 % isoliert werden.

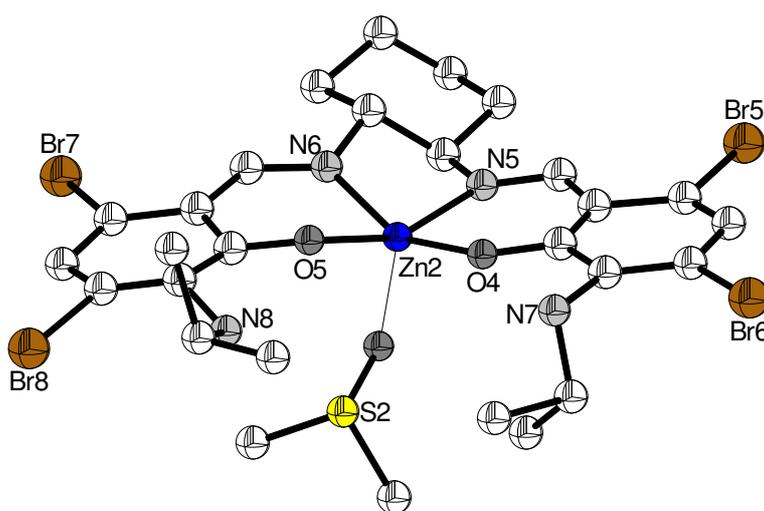


**Abbildung 36.** Molekülstruktur von **180**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome sowie die zweite Molekülstruktur weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zn2-N5 2.058(6), Zn2-N6 2.048(7), Zn2-O4 1.963(6), Zn2-O5 1.976(6).

Der Zinkkomplex **180** musste dagegen mit Diethylether extrahiert werden und wurde anschließend mit Pentan ausgefällt und abfiltriert. Dieser wurde in einer Ausbeute von 42 % erhalten. Der (*S,S,S,S*)-konfigurierte Zinkkomplex **180** kristallisiert in der monoklinen

Raumgruppe P21 mit zwei asymmetrischen Molekülen in der Elementarzelle, die aus individuellen Molekülen bestehen und keine intermolekularen Wechselwirkungen aufweisen (Abbildung 36). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das zweite Molekül in der Abbildung nicht aufgeführt. Wie im Falle von Salen-Zinkkomplex **179** ist das Zinkzentrum von zwei Stickstoffatomen und von zwei Sauerstoffatomen umgeben. Die Länge der Zn-N koordinativen Bindungen und die Zn-O Bindungen liegen im erwarteten und in der Literatur berichteten Bereich (Zn2-N5 2.058(6) Å, Zn2-N6 2.048(7) Å, Zn2-O4 1.963(6) Å und Zn2-O5 1.976(6) Å). Am Zinkzentrum ist zusätzlich ein d<sub>6</sub>-DMSO Molekül mit dem Sauerstoffatom am Zinkzentrum koordiniert (Zn2-O1 2.042(6) Å).

Der chirale (*S,S*)-konfigurierte Salen-Zinkkomplex **181** wurde ausgehend vom Salicylaldimin **122** dargestellt, der im Kapitel 4 dieser Arbeit zur Synthese des dimeren, tetranuklearen Zinkkomplexes **139** eingesetzt wurde (Schema 63). Nach einfacher Filtration der Reaktionsmischung wurde der Zinkkomplex **181** in einer Ausbeute von 48 % erhalten. In diesem Fall sollte untersucht werden, ob der Einbau von Chiralitätszentren am Anilin-Stickstoff dazu beiträgt höhere Enantioselektivitäten zu erzielen. Trotz seiner schlechten Löslichkeit in d<sub>6</sub>-DMSO konnte dieser NMR-spektroskopisch untersucht und anschließend für die Kristallstrukturanalyse aus d<sub>6</sub>-DMSO umkristallisiert werden. Die Kristallstruktur von **181** wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe von *Roesky et al.* bestimmt (Abbildung 37). Der Datensatz ist aufgrund von entstandenen Zwillingsproblemen nicht vollständig. Die einzelnen Bindungszusammenhänge konnten jedoch erkannt und der Salen-Zinkkomplex **181** graphisch dargestellt werden.

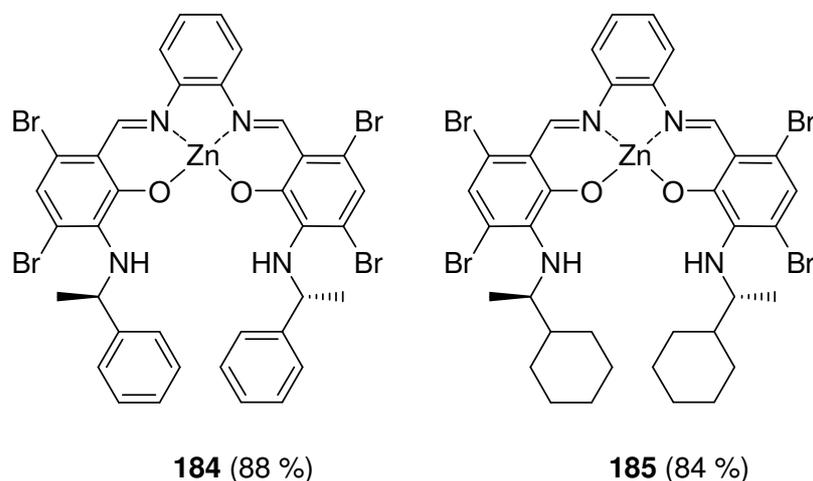


**Abbildung 37.** Molekülstruktur von **181**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome sowie die zweite Molekülstruktur weggelassen. Aufgrund von entstandenen Zwillingsproblemen können zu Bindungslängen und Bindungswinkel keine Angaben gemacht werden.

Der (*S,S*)-konfigurierte Salen-Zinkkomplex **182** wurde aus den denselben Beweggründen wie der Zinkkomplex **181** aus dem achiralen Salicylaldimin **167** dargestellt. Es sollte dabei zusätzlich untersucht werden, ob die sterisch anspruchsvollen Diphenylmethylgruppen einen Einfluss auf die Enantioselektivität des chiralen Salen-Zinkkomplexes **182** haben. Dieser wurde mittels einfacher Filtration aus der Reaktionsmischung in einer Ausbeute von 65 % erhalten.

Als weiterer chiraler Salen-Zinkkomplex wurde **183** in einer hohen Ausbeute von 90 % erhalten. Die hohe Ausbeute des Komplexes wird vor allem auf die schlechte Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln und damit der einfachen Trennung aus der Reaktionsmischung zurückgeführt. Der (*S,S,R,R*)-konfigurierte Salen-Zinkkomplex **183** enthält wie die Zinkkomplexe **179** und **180** vier Chiralitätszentren.

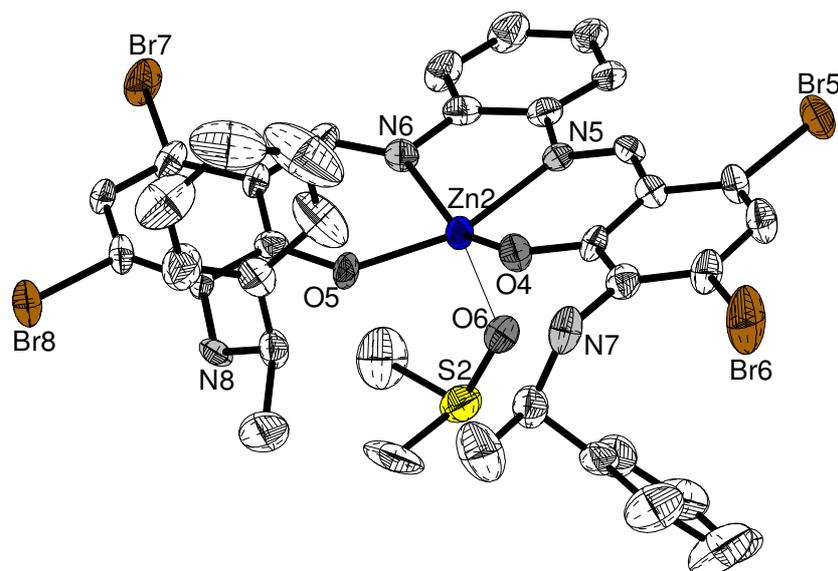
Weiterhin sollte untersucht werden, in wie weit das chirale Rückgrat der Salen-Zinkkomplexe neben den Chiralitätszentren der Anilin-Stickstoff-Substituenten in der asymmetrischen Hydroaminierung zur stereokontrollierten Cyclisierung beitragen. Deshalb wurde beim Aufbau der Salen-Zinkkomplexe **184** und **185** *o*-Phenylendiamin als Rückgrat statt des chiralen Cyclohex-1,2-ylendiamins eingesetzt. Der Salen-Zinkkomplex **184** wurde dabei als Vergleichskomplex zum Salen-Zinkkomplex **179** nach dem Eintopfverfahren (Schema 82) synthetisiert und nach der Filtration in einer Ausbeute von 88 % erhalten (Abbildung 38).



**Abbildung 38.** Die Struktur der Salen-Zinkkomplexe **184** und **185**.

Der (*R,R*)-konfigurierte Salen-Zinkkomplex **184** wurde in DMSO umkristallisiert, welches in der triclinen Raumgruppe *P1* mit zwei asymmetrischen Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert, die aus individuellen Molekülen bestehen und keine intermolekularen Wechselwirkungen aufweisen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das zweite Molekül

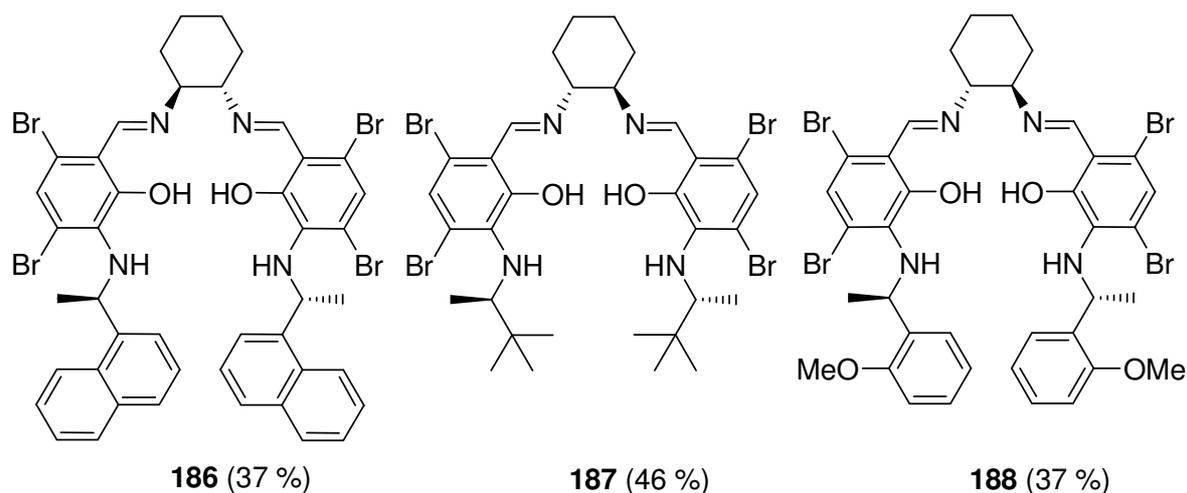
in der Abbildung 39 nicht aufgeführt. Die Länge der Zn-N und der Zn-O Bindungen liegen im erwarteten Bereich (Zn2-N5 2.050(7) Å, Zn2-N6 2.112(7) Å, Zn2-O4 1.986(7) Å und Zn2-O5 1.962(6) Å). Am Zinkzentrum ist zusätzlich ein  $d_6$ -DMSO Molekül mit dem Sauerstoffatom koordiniert, dessen Koordinationslänge der Zn-N entspricht (Zn1-O1 2.071(7) Å). Wie erwartet sind die Stickstoffatome N5 und N6 zum Benzolring planar angeordnet.



**Abbildung 39.** Molekülstruktur von **184**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome sowie die zweite Molekülstruktur weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zn2-N5 2.050(7), Zn2-N6 2.112(7), Zn2-O4 1.986(7), Zn2-O5 1.962(6).

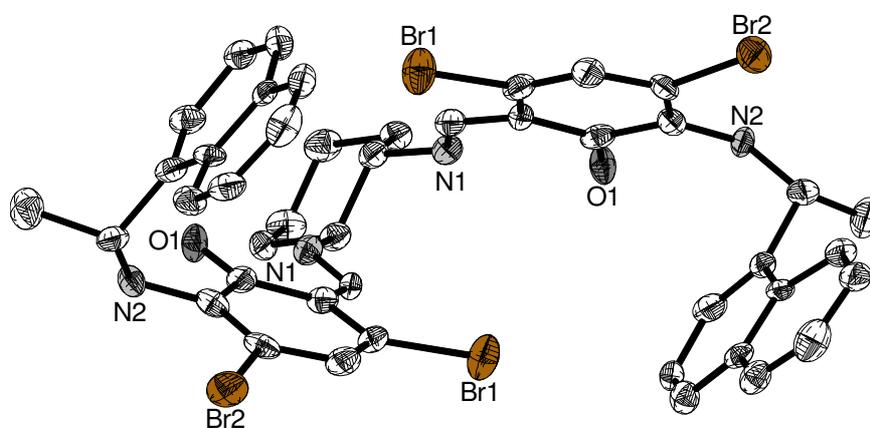
Der (*R,R*)-konfigurierte Salen-Zinkkomplex **185** wurde mit einem *o*-Phenylendiamin Rückgrat und dem Salicylaldimin **171** nach dem Eintopfverfahren in einer Ausbeute von 84 % dargestellt (Abbildung 38). Den entsprechenden Salen-Zinkkomplex mit einem chiralen Cyclohex-1,2-ylendiamin als Rückgrat aufzubauen, war nach dem Eintopfverfahren nicht möglich. Es wird vermutet, dass der sterisch anspruchsvollen *N*-[(*1R*)-Cyclohexylethyl]-Gruppen die Bildung des Salen-Zinkkomplexes verhindern. Daher wurde in diesem Fall *o*-Phenylendiamin zur Generierung eines konjugierten aromatischen Systems genutzt, die als treibende Kraft die Bildung des Salen-Zinkkomplexes **185** ermöglichte.

Nach dem Eintopfverfahren wurden neben den chiralen Salen-Zinkkomplexen auch zinkfreie chirale Salenliganden erhalten (Abbildung 40). Es wird vermutet, dass die sterisch anspruchsvollen Anilin-Stickstoff-Substituenten wie 1-Naphtyl-, *tert*-Butyl- oder *ortho*-Methoxyphenyl-gruppen die Generierung des Zinkzentrums verhindern. Die Salenliganden **186-188** wurden entweder mit  $\text{ZnEt}_2$  zu den entsprechenden Salen-Zinkkomplexen umgesetzt oder als Präkatalysatoren in der Hydroaminierung eingesetzt.



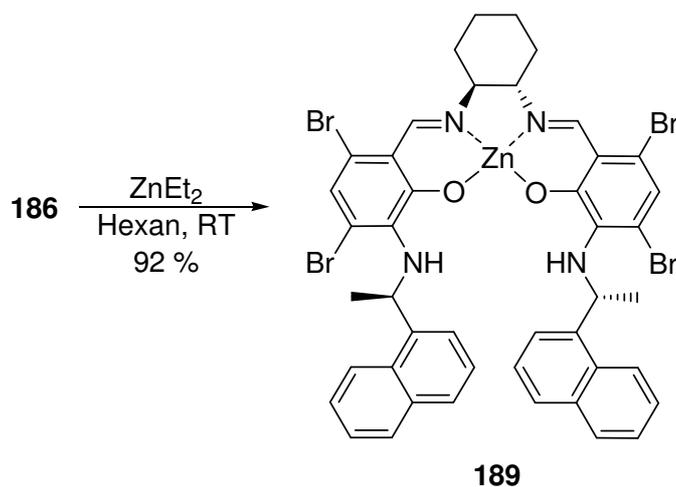
**Abbildung 40.** Isolierte chirale Salenliganden **186-188** nach dem Eintopfverfahren.

Der 1-Naphtyl-substituierte Salenligand **186** wurde dabei in kristalliner Form erhalten, der 22 w/w % Cyclohexan und Spuren von MTBE im Kristallgitter enthielt, die sogar im Hochvakuum nicht entfernt werden konnten. In der Kristallstruktur von **186** waren die Lösungsmittelmoleküle wieder zu finden, die in der Abbildung 41 nicht dargestellt wurden.



**Abbildung 41.** Molekülstruktur von **186**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome sowie die Lösungsmittelmoleküle weggelassen.

Mit der Kristallstrukturanalyse konnte nachgewiesen werden, dass **186** zinkfrei vorliegt. Um den entsprechenden Salen-Zinkkomplex darzustellen wurde auf  $\text{ZnEt}_2$  zurückgegriffen, das im Unterschuss eingesetzt wurde, um die Bildung von mehrkernigen Salen-Zinkkomplexen zu verhindern (Schema 83). Dabei wurde der Salen-Zinkkomplex **189** nach der Filtration in einer Ausbeute von 92 % isoliert. Aufgrund seiner Hydrolyseempfindlichkeit wurde der Zinkkomplex **189** unter Stickstoff gelagert.



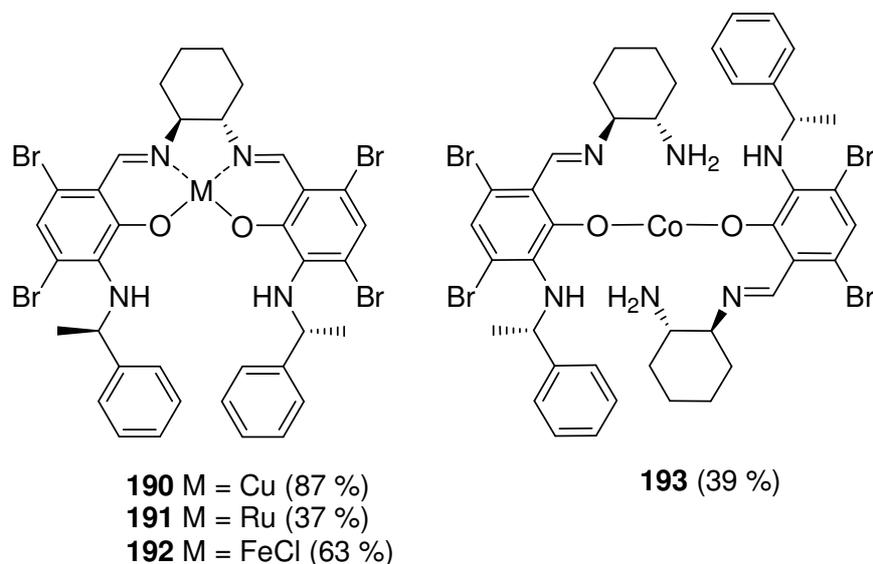
**Schema 83.** Synthese des chiralen Salen-Zinkkomplexes **189**.

Die Salenliganden **187** und **188** wurden ebenfalls nach dem im Schema 82 vorgestellten Eintopfverfahren mit Ausbeuten von 46 % und 37 % erhalten (Abbildung 40). Die Synthese der entsprechenden Salen-Zinkkomplexe aus den Salenliganden war zwar mit  $\text{ZnEt}_2$  ebenfalls möglich, aber die gute Löslichkeit der gebildeten Salen-Zinkkomplexe in Hexan sowie die Hydrolyseempfindlichkeit erschwerten ihre Aufarbeitung. Deshalb wurden die Salenliganden **187** und **188** in der Hydroaminierung im Reaktionsgemisch mit unterschüssigem  $\text{ZnEt}_2$  versetzt und die Salen-Zinkkomplexe *in situ* generiert.

#### 6.4. Synthese von Salenkomplexen aus der Gruppe der späten Übergangsmetalle

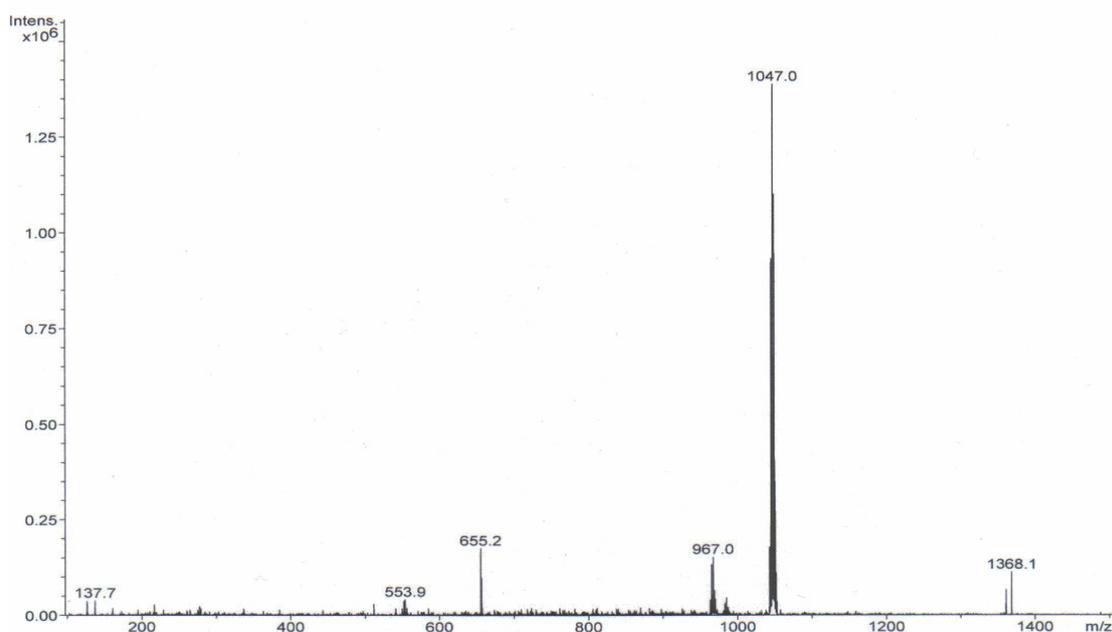
Aufgrund der einfachen Synthesemöglichkeit von Salen-Zinkkomplexen nach dem Eintopfverfahren wurden weitere Salen-Metallkomplexe ausgehend von einigen späten Übergangsmetallen synthetisiert (Abbildung 42). Im Vordergrund der Untersuchungen stand dabei die Rolle des Metallzentrums in der Katalyse. Es wurden daher zunächst dem Salen-Zinkkomplex **179** analog aufgebaute Salenkomplexe von Cu(II), Ru(II) und Fe(III) gemäß dem im Schema 82 vorgestellten Eintopfverfahren dargestellt. Der Salen-Kupferkomplex **190** wurde ausgehend von  $\text{CuBr}_2$  mit 87 % Ausbeute als unlöslicher Feststoff erhalten. Aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in  $d_6$ -DMSO war die NMR-spektroskopische Untersuchung des Salen-Kupferkomplexes **190** nicht möglich. Der Salen-Rutheniumkomplex **191** wurde ausgehend von Bis(Benzolruthenium(II)chlorid) in einer Ausbeute von 37 % erhalten. Auch in diesem Fall war eine NMR-spektroskopische Untersuchungen aufgrund der schlechten

Löslichkeit des Komplexes nicht möglich. Der Salen-Eisenkomplex **192** wurde ausgehend von  $\text{FeCl}_3$  dargestellt und in einer Ausbeute von 63 % erhalten. Die schlechte Löslichkeit und vor allem die paramagnetischen Eigenschaften von Eisen(III), erlaubten ebenfalls keine NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Aus diesem Grund konnte die Struktur der drei Salenkomplexe **190-192** nur mit Hilfe der Elementaranalyse nachgewiesen werden.



**Abbildung 44.** Isolierte chirale Salenkomplexe **190-193** nach dem Eintopfverfahren.

Bei der Synthese eines entsprechenden Cobaltkomplexes wurde im Gegensatz zu den bisher dargestellten tetradentaten Salenkomplexen, der Salen-Cobaltkomplex **193** bestehend aus zwei tridentaten Salenliganden und einem Co(II) Metallzentrum nach dem Eintopfverfahren in einer Ausbeute von 39 % erhalten (Abbildung 44). Die vorgegebene Struktur des Cobaltkomplexes basiert auf den Ergebnissen der NMR- und der massenspektroskopischen Untersuchungen.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Messungen haben ergeben, dass der Cyclohexylring des tridentaten Salenliganden asymmetrisch vorliegt. Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum konnten schließlich die Kohlenstoffzentren des Cyclohex-1,2-ylendiamins in sechs Kohlenstoffatome differenziert werden. Mit Hilfe der HR-ESI-MS-Spektroskopie konnte auch die Molmasse des tridentaten Salen-Cobaltkomplexes **193** bestimmt werden. Die gemessene Molmasse von  $M = 1046.9845$  stimmte dabei mit der theoretischen Molmasse  $M = 1046.9858$  überein (Abbildung 45).

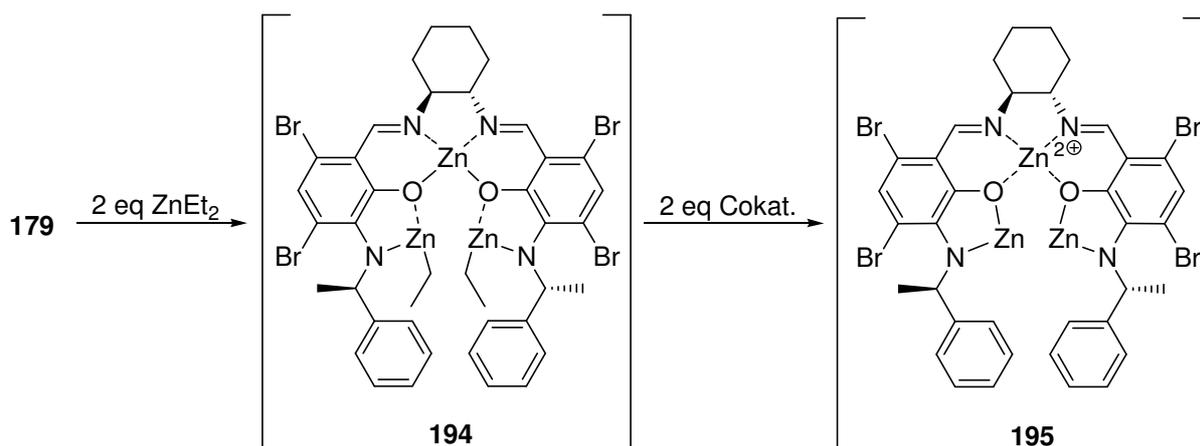


**Abbildung 45.** Bestimmung der Molmasse des Salen-Cobaltkomplex **193** mittels der HR-ESI-Massenspektroskopie.

### 6.5. Erste Testreaktionen mit dem Salen-Zinkkomplex **179** in der enantioselektiven Hydroaminierung von Olefinen

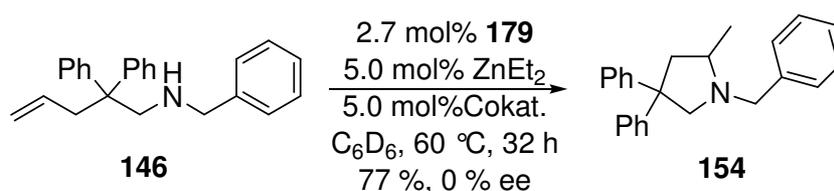
Nach dem im Kapitel 4 (Schema 74) vorgestellten Mechanismus wird bei der Umsetzung von bimetalischen Zinkkomplexen **139-143** mit dem Cokatalysator  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ein  $\text{Zn}^{2+}$ -Kation freigesetzt, welches die Hydroaminierung katalysiert. Um dies zu verhindern, sollte das *in situ* generierte  $\text{Zn}^{2+}$ -Kation im Ligandensystem stärker komplexiert und dessen Freisetzung aus dem Komplex verhindert werden.

In der intramolekularen Hydroaminierung von Olefinen wurde zunächst der Salen-Zinkkomplex **179** als Präkatalysator eingesetzt. Es wurden Versuche unternommen, den Salen-Zinkkomplex **179** mit 2 eq  $\text{ZnEt}_2$  zum trimetalischen Salen-Zinkkomplex **194** umzusetzen. Dieses Unterfangen scheiterte jedoch aufgrund der schlechten Löslichkeit und der Luftempfindlichkeit des gebildeten Zinkkomplexes, die eine NMR-spektroskopische Untersuchung erschwerten. Aus diesem Grund wurde der Salen-Zinkkomplex **179** als Präkatalysator mit einem Unterschuss  $\text{ZnEt}_2$  eingesetzt, die im Reaktionsgemisch den trimetalischen Salen-Zinkkomplex **194** *in situ* generieren sollten. Anschließend wurde dieser mit einer zum  $\text{ZnEt}_2$  äquimolaren Menge Cokatalysator  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  umgesetzt, um die katalytisch aktive Spezies **195** zu generieren (Schema 84).



**Schema 84.** Generierung des kationischen Salen-Zinkkomplexes **195** für die enantioselective Hydroaminierung.

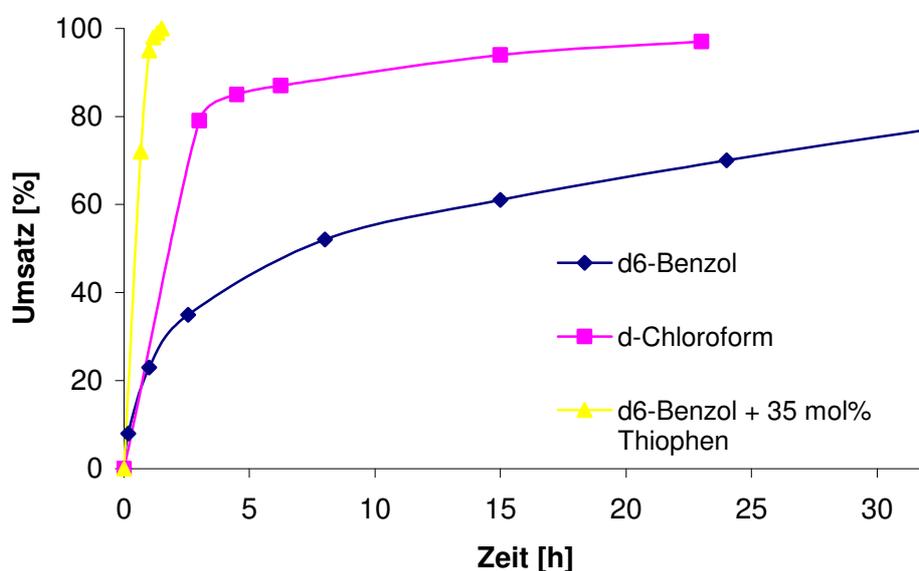
Um die katalytische Aktivität und Enantioselectivität des Präkatalysators **179** zu testen, wurde das Substrat **146** in der Hydroaminierung eingesetzt. Zuerst wurden 2.7 mol% des Präkatalysators **179** in  $d_6$ -Benzol mit 5.0 mol%  $ZnEt_2$  versetzt. Anschließend wurde das Substrat **146** hinzugefügt und die Reaktionsmischung homogenisiert. Es wurden dann 5.0 mol% des Cokatalysators  $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$  hinzugefügt und die Reaktionsmischung in verschmolzenen NMR-Röhrchen versiegelt. Dabei wurde bei Raumtemperatur die Bildung einer hochviskosen ionischen Phase beobachtet, worauf die heterogene Reaktionsmischung auf 60 °C erhitzt und homogenisiert wurde. Nach 32 h wurde das eingesetzte Substrat **146** bis zu 77 % zum cyclischen Produkt **154** umgesetzt (Schema 85).



**Schema 85.** Einsatz des Präkatalysators **179** in der Hydroaminierung des Substrates **146**.

Das cyclische Produkt **154** wurde anschließend gemäß der Methode im Kapitel 4 (Schema 76) zum Amid **162** umgesetzt. Nach den Ergebnissen der chiralen HPLC-Analyse lag aber kein Enantiomerenüberschuss vor. Es wurde vor allem eine deutlich geringere katalytische Aktivität im Vergleich zu den im Kapitel 4 dieser Arbeit beschriebenen bimetallicen Katalysatoren beobachtet. Um die katalytische Aktivität des *in situ* generierten Katalysators **195** zu erhöhen, wurde die Reaktion in *d*-Chloroform durchgeführt, um die ionische Phase in

Lösung zu bringen. Obwohl dabei bei Raumtemperatur keine Phasenbildung beobachtet wurde, wurde die Reaktionsmischung aufgrund der geringen Umsatzrate auf 60 °C erhitzt. So konnte die Cyclisierungsreaktion auf 3 h verkürzt werden, um einen Umsatz von 79 % zu erzielen. Zwar hat sich die Umsatzgeschwindigkeit von Substrat **146** um den Faktor zehn erhöht, aber das cyclische Produkt **154** wurde erneut als Racemat erhalten. Der Verlauf der Reaktion in der Abbildung 46 deutete auch darauf hin, dass nach 3 h möglicherweise eine Zersetzung des Katalysators eintritt. Denn es waren weitere 20 h nötig, um den Umsatz von 79 % auf 97 % zu erhöhen. Es wurde deshalb nach Additiven gesucht, die die katalytische Aktivität des Katalysators in  $d_6$ -Benzol erhöhen sollten. Dazu wurde Thiophen ausgewählt, weil dieser bereits in Form des Thiophen substituierten Substrates **148** im Vergleich zum Furan substituierten Substrates **149** eine hohe Reaktivität aufwies (Kapitel 4, Tabelle 12, Einträge 5 und 6). Obwohl Thiophen ein polares Molekül ist und die Zinkkomplexe durch koordinative Sättigung deaktiviert werden können wurde mit 35 mol% Thiophen eine erhebliche Beschleunigung der Reaktionen in  $d_6$ -Benzol beobachtet. Dabei wurde das Substrat **146** in 1.5 h vollständig umgesetzt aber wieder als Racemat erhalten. Es wird vermutet, dass das Thiophen das *in situ* generierte  $Zn^{2+}$ -Kation aus dem kationischen Trimetallkomplex **195** freisetzt und dieser die Reaktionen katalysiert.

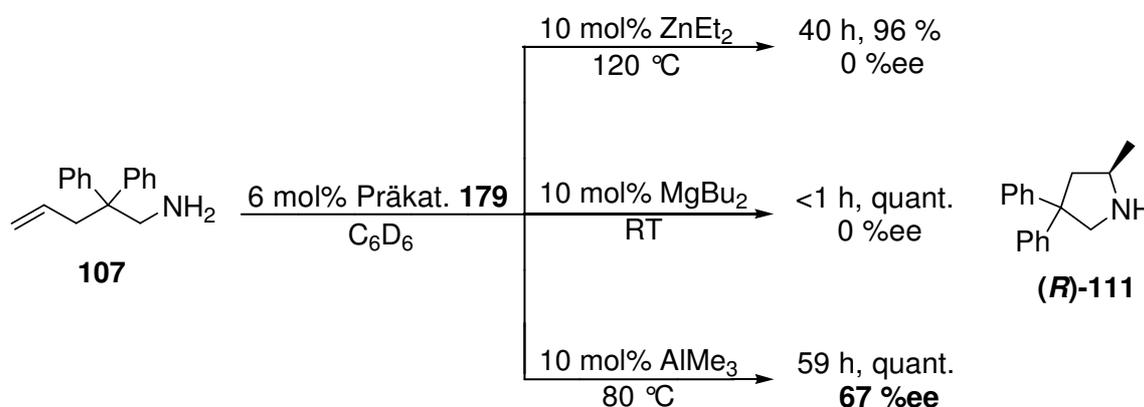


**Abbildung 46.** Umsetzung des Substrates **146** unter den im Schema 85 angegebenen Bedingungen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Nach dem die Anwendung des Cokatalysators  $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$  im Bereich der enantioselektiven Hydroaminierung nicht erfolgreich verlief, wurde die Katalyse mit den

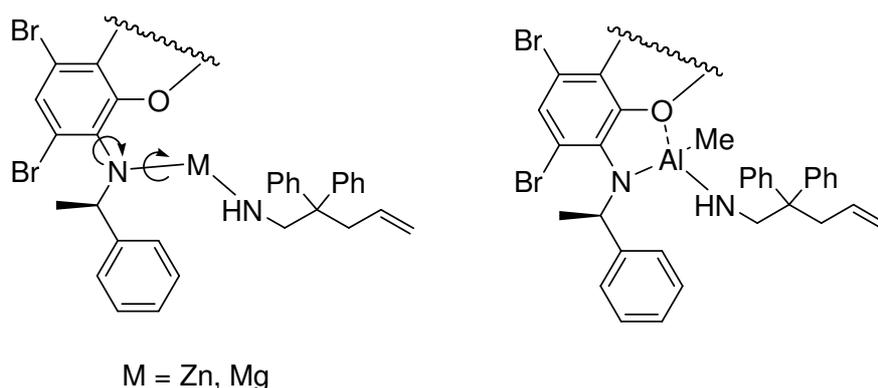
Salen-Zinkkomplexen ohne den Einsatz des Cokatalysator fortgesetzt. Zuvor wurden im Kapitel 4 dieser Arbeit die chiralen bimetallischen Zinkkomplexe **142** und **143** in der enantioselektiven Hydroaminierung ohne den Cokatalysator eingesetzt (Kapitel 4, Tabelle 13, Einträge 4 und 5). Aber auch in diesen Fällen wurden keine Enantiomerenüberschüsse der isolierten Produkte beobachtet. Diese Reaktionen wurden nun mit dem Salen-Zinkkomplex **179** als Präkatalysator und  $\text{ZnEt}_2$  wiederholt, mit denen der trimetallische Zinkkomplex **194** *in situ* generiert wurde (Schema 84). Aufgrund der katalytischen Aktivität von  $\text{ZnEt}_2$  in der Hydroaminierung wurde dieser im Unterschuss eingesetzt. In der ersten Testreaktion wurde der Salen-Zinkkomplex **179** mit einer Präkatalysatorbeladung von 6 mol% in  $d_6$ -Benzol mit einem Unterschuss an  $\text{ZnEt}_2$  von 10 mol% versetzt. Anschließend wurde das primäre Amin **107** hinzugefügt und die Reaktionsmischung auf 120 °C erhitzt. Nach 40 h wurde das Substrat **107** zu 96 % zum cyclischen Produkt **111** umgesetzt. Aber auch in diesem Fall lag das cyclische Produkt racemisch vor (Schema 86). Dieses Ergebnis sowie die nicht-enantioselektive Katalyse der chiralen bimetallischen Zinkkomplexe **142** und **143** haben gezeigt, dass Zink für die asymmetrische Hydroaminierung mit den in dieser Arbeit vorgestellten *Schiff*'schen Basen ungeeignet ist. Deshalb wurden nach weiteren Metallorganen gesucht, die mit dem chiralen Salen-Zinkkomplex **179** als Trimetallkomplex die Reaktionen stereokontrolliert katalysieren sollten.  $\text{MgBu}_2$  wurde bereits in unserer Arbeitsgruppe als Katalysator in der Hydroaminierung eingesetzt.<sup>17,18</sup> Dieser zeigte bereits bei Raumtemperatur eine hohe katalytische Aktivität. Für den Einsatz in der enantioselektiven Hydroaminierung wurden deshalb 6 mol% des Präkatalysators **179** mit 10 mol%  $\text{MgBu}_2$  umgesetzt. Nach der Homogenisierung des *in situ* generierten trimetallischen Salen-Zink-Magnesiumkomplexes in  $d_6$ -Benzol wurde dieser mit dem Olefin **107** versetzt und die Reaktionsmischung in einem verschmolzenen NMR-Röhrchen versiegelt. Dabei wurde das Substrat in weniger als 1 h bei Raumtemperatur vollständig zum cyclischen Produkt **111** umgesetzt. Aber trotz der milden Reaktionsbedingungen wurde das Produkt **111** als Racemat erhalten (Schema 86). Ein weiteres Metall, das in der organischen Synthese häufig Anwendung findet ist Aluminium. Dieser ist als DIBAL-H,  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ ,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  und  $\text{AlEtCl}_2$  kommerziell erhältlich. Daher wurde zunächst  $\text{AlMe}_3$  mit 10 mol% Beladung in Gegenwart von 6 mol% des Präkatalysators **179** in der Hydroaminierung eingesetzt, wobei das Olefin **107** bei 80 °C innerhalb von 59 h vollständig umgesetzt werden konnte. Das cyclische Produkt **111** wurde anschließend für die Untersuchung an der chiralen HPLC zum Amid **162** umgesetzt (Kapitel 4, Schema 76). Nach den Ergebnissen der chiralen HPLC wurde dabei das cyclische Hydroaminierungsprodukt (**R**)-**111** mit einem Enantiomeren-

überschuss von 67 % ee erhalten (Schema 86). Die Konfiguration des cyclischen Produktes wurde nach der in der Literatur berichteten HPLC-Daten bestimmt.<sup>7m</sup>



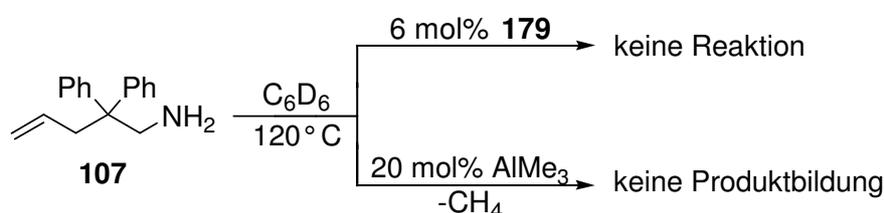
**Schema 86.** Zink-, Magnesium- und Aluminium-katalysierte Hydroaminierung von **107** mit dem Präkatalysator **179**.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Enantioselektivität des chiralen Salen-Zinkkomplexes **179** unmittelbar vom eingesetzten Metallorganyl abhängig ist, das mit dem Salen-Zinkkomplex einen trimetallischen Metallkomplex bildet.  $ZnEt_2$  und  $MgBu_2$  sind Basen, die eine  $\sigma$ -Bindung zur Anilingroupe des Salen-Zinkkomplexes **179** und eine weitere  $\sigma$ -Bindung zum Amin **107** generieren (Abbildung 47). Die Zink oder Magnesiumzentren sind dabei mit dem chiralen Ligandensystem nur über eine Zn-N bzw. Mg-N  $\sigma$ -Bindung und gleichzeitig mit dem Phenolat-Sauerstoff nur koordinativ gebunden. Die einfache  $\sigma$ -Bindung der Metallzentren zum Ligandensystem lässt aus diesem Grund eine Rotation um die Metall-Anilinstickstoffbindung zu, wodurch die Cyclisierungsreaktion an einem nicht-fixierten katalytisch aktiven Zentrum stattfindet, wobei eine stereokontrollierte Cyclisierung des Olefins **107** nicht möglich ist.  $AlMe_3$  hat ebenfalls die Möglichkeit eine  $\sigma$ -Bindung zum Amin **107** und zum Anilin-Stickstoff sowie vor allem eine starke koordinative Bindung zum Phenolat-Sauerstoff des chiralen Salen-Zinkkomplexes auszubilden, wodurch eine Rotation der Aluminium-Substrat-Spezies um die Al-N  $\sigma$ -Bindungsachse zum Ligandensystem erschwert wird. Die Cyclisierungsreaktionen können daher aufgrund der fehlenden Rotationsfreiheitsgrade stereokontrolliert durchgeführt werden. Die genauen Bindungsverhältnisse zwischen dem Salen-Zinkkomplex **179** und  $AlMe_3$  konnten nicht untersucht werden. Es wird aber vermutet, dass die hohe Oxophilie und das freie p-Orbital des Aluminiums dazu beitragen, eine starke koordinative Bindung zwischen Aluminium und dem Phenolat-Sauerstoff zu generieren.



**Abbildung 47.** Vorschlag zum Mechanismus der nicht-enantioselektiven Katalyse von Zink und Magnesium sowie zur enantioselektiven Katalyse von Aluminium in der Hydroaminierung des Olefins **107**.

Im Gegensatz zu Zink wurde in der Literatur der Einsatz von Aluminium in der Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen nicht berichtet. Daher wurde zunächst die katalytische Aktivität von  $\text{AlMe}_3$  in der Hydroaminierung von Olefinen getestet. Dazu wurde das Olefin **107** mit 20 mol%  $\text{AlMe}_3$  ohne den Präkatalysator **179** auf 80 °C erhitzt, wobei nach 20 h nur die Bildung von Methan beobachtet wurde. Nach 40 h bei 120 °C wurde im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Methansignal intensiver aber die Bildung des cyclischen Produktes **111** blieb aus (Schema 87). Die Entwicklung von Methan wird dabei auf die Deprotonierung des Amins **107** durch das  $\text{AlMe}_3$  zurückgeführt. Mit diesem Ergebnis konnte damit gezeigt werden, dass Aluminium im Gegensatz zu Zink und Magnesium in der Hydroaminierung katalytisch inaktiv ist. Um auch die katalytische Aktivität des Präkatalysators **179** in der Hydroaminierung zu testen wurde dieser mit einer Katalysatorbeladung von 6 mol% mit dem Olefin **107** auf 120 °C erhitzt (Schema 87). Nach 19 h wurde aber kein Umsatz des Substrates beobachtet.



**Schema 87.** Einsatz des Salen-Zinkkomplexes **179** und von  $\text{AlMe}_3$  in der Hydroaminierung des Olefins **107**.

Damit konnte bewiesen werden, dass bei der enantioselektiven Umsetzung des Olefins **107** eine direkte Zusammenarbeit zwischen dem chiralen Salen-Zinkkomplex **179** und dem

eingesetztem  $\text{AlMe}_3$  stattfindet, wobei das katalytisch inaktive Aluminium für die Hydroaminierung aktiviert wird. Um diesen synergistischen Effekt zu spezifizieren wurden weitere Testreaktionen durchgeführt.

## 6.6. Optimierung der katalytischen Aktivität und Enantioselektivität des Salen-Zinkkomplexes **180** in der Cyclisierungsreaktion des Olefins **107**

Aufgrund seiner besseren Löslichkeitseigenschaften als der Salen-Zinkkomplex **179** wurde der Präkatalysator **180** in den nächsten Testreaktionen eingesetzt. Zur Optimierung der katalytischen Aktivität und Enantioselektivität des *in situ* generierten Katalysators wurde eine *Screening* der Präkatalysator **180**/ $\text{AlMe}_3$ -Beladung durchgeführt (Tabelle 14). Dabei wurde das Olefin **107** zum cyclischen Produkt **111** und dieser anschließend zum Amid **162** zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses umgesetzt.

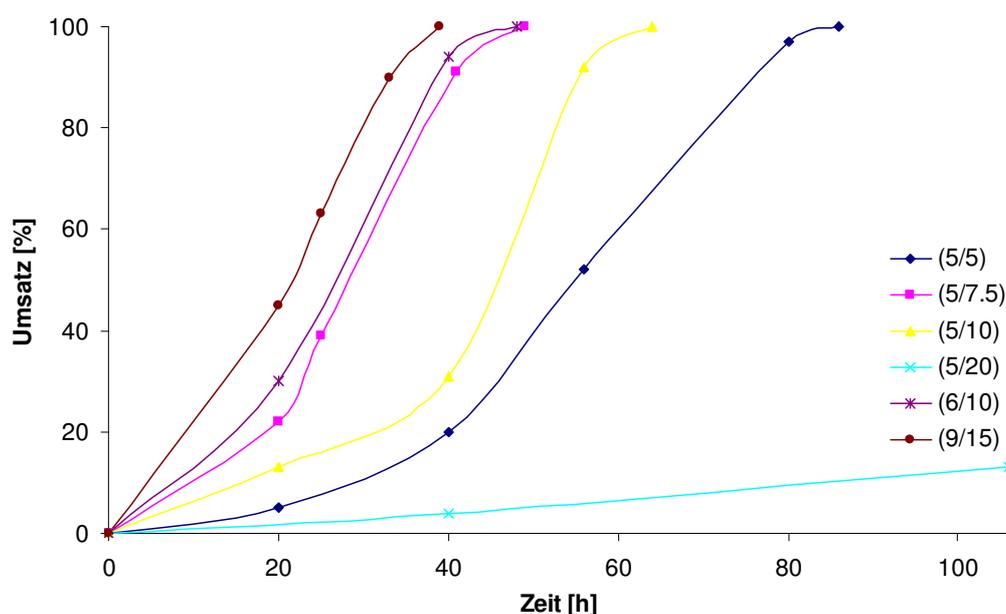
**Tabelle 14.** Optimierung der Präkatalysator **180**/ $\text{AlMe}_3$ -Beladung für die enantioselektive Hydroaminierung von **107** bei 80 °C.

Eintrag	Präkat. <b>180</b> [mol %]	$\text{AlMe}_3$ [mol %]	Zeit [h]	Umsatz [%]	TOF [h <sup>-1</sup> ]	ee [%]
1	5	5	86	>99	0.23	59
2	5	7.5	49	>99	0.41	67
3	5	10	64	>99	0.31	65
4	5	20	106	13	0.02	32
5	6	10	48	>99	0.35	66
6	9	15	39	>99	0.28	70

Reaktionsbedingungen: Olefin **107** (430  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL), 80 °C; der Umsatz wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt; die Enantiomerenreinheit wurde mit der chiralen HPLC-Säule (*R,R*) Beta-Gem 1 bestimmt; das cyclische Produkt **162** ist (*R*)-konfiguriert.

Zuerst wurde das Olefin **107** bei einer Präkatalysator/ $\text{AlMe}_3$ -Beladung von 5 mol% bei 80 °C innerhalb von 86 h zu >99 % umgesetzt (Eintrag 1). Das cyclische Produkt **162** hatte dabei eine Enantiomerenreinheit von 59 % ee. Nach der Erhöhung der  $\text{AlMe}_3$ -Beladung auf 7.5 mol% konnte die Reaktionszeit auf 49 h verkürzt und die Enantiomerenreinheit auf 67 % ee erhöht werden (Eintrag 2). Bei einer Erhöhung des  $\text{AlMe}_3$ -Anteils auf 10 mol% nahm die katalytische Aktivität und die Enantiomerenreinheit des cyclischen Produktes **162** auf 65 % ee ab (Eintrag 3). Bei einer  $\text{AlMe}_3$ -Beladung von 20 mol% nahm die katalytische Aktivität des Präkatalysators **180** drastisch ab, wobei nach 106 h nur 13 % des Olefins **107**

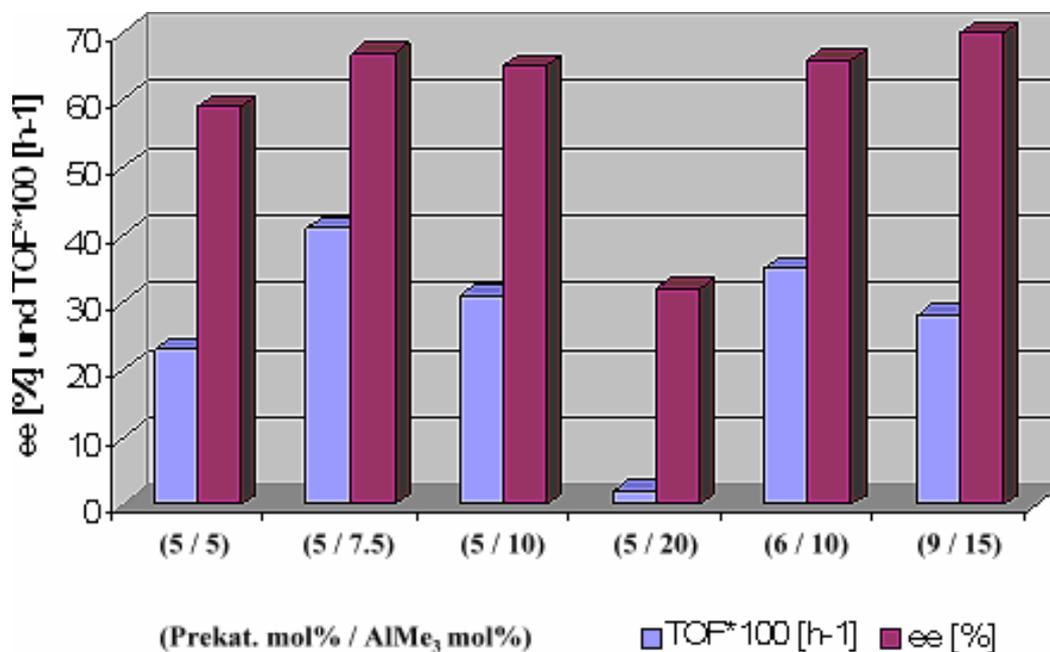
umgesetzt wurden. Das isolierte Produkt **162** hatte dabei eine Enantiomerenreinheit von 32 % ee (Eintrag 4). Bei einer Erhöhung der Präkatalysatorbeladung auf 6 mol% wurde mit einer AlMe<sub>3</sub>-Beladung von 10 mol% das Olefin **107** bei 80 °C innerhalb von 48 h zu >99 % umgesetzt und das cyclische Produkt mit einer Enantiomerenreinheit von 66 % ee erhalten (Eintrag 5). Schließlich wurde die Präkatalysatorbeladung auf 9 mol% und die AlMe<sub>3</sub>-Beladung auf 15 mol% erhöht, wobei die Reaktionszeit auf 39 h verkürzt aber die Enantioselektivität nur auf 70 % ee erhöht werden konnte (Eintrag 6).



**Abbildung 48.** Hydroaminierung des Olefins **107** unter den in Tabelle 14 angegebenen Bedingungen bei verschiedenen Präkatalysator **180**/AlMe<sub>3</sub>-Beladungen.

Eine graphische Darstellung der Umsatzgeschwindigkeiten zeigt, dass die Verlaufskurven einen Umkehrpunkt besitzen (Abbildung 48). Demnach verläuft z.B. die Reaktion bei einer Präkatalysator/AlMe<sub>3</sub>-Beladung von 5/10 mol % in den ersten 40 h relativ langsam, wobei nur ein Umsatz von 31 % erzielt wurde. Nach zusätzlichen 16 h wurde aber dann eine Umsatzsteigerung auf 92 % beobachtet. Es wird vermutet, dass die katalytisch aktive Spezies in der Anfangsphase erst langsam gebildet wird. Nach der vollständigen Ausbildung des Katalysators erfährt die Reaktion eine deutlich höhere Beschleunigung. Bei einer Präkatalysator/AlMe<sub>3</sub>-Beladung von 5/20 mol% wurde jedoch keine Beschleunigung der Reaktion beobachtet. Es wird vermutet, dass die überschüssige Aluminiumspezies in der Reaktionsmischung durch koordinative Sättigung des katalytisch aktiven Zentrums, die Geschwindigkeit der Cyclisierungsprozesse herabsetzt. Zur Bestimmung der optimalen Präkatalysator/AlMe<sub>3</sub>-Beladung wurden die TOF-Werte der Reaktionen berechnet

(Tabelle 14). Dabei wurde die höchste katalytische Aktivität sowie eine hohe Enantioselektivität von 67 % ee bei einer Präkatalysator/ $\text{AlMe}_3$ -Beladung von 5/7.5 mol% beobachtet (Abbildung 49).



**Abbildung 49.** Graphische Darstellung der TOF-Werte und der Enantioselektivitäten des Präkatalysators **180** in der Umsetzung des Olefins **107**.

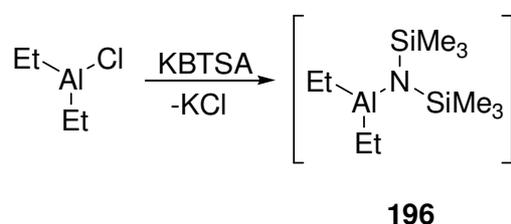
Um die langen Reaktionszeiten von über zwei Tagen zu verkürzen wurden die Reaktionen in der nächsten Versuchsreihe bei 120 °C durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wurde die Präkatalysator/ $\text{AlMe}_3$ -Beladung neu bestimmt. Die bei 80 °C geltende optimierte Präkatalysator/ $\text{AlMe}_3$ -Beladung von 5/7.5 mol% wurde bei 120 °C wiederholt, wobei die Enantiomerenreinheit des isolierten cyclischen Produktes **162** auf 38 % ee sank (Eintrag 1). Bei der Erhöhung der  $\text{AlMe}_3$ -Beladung auf 10 mol% wurden ebenfalls in 2 h 98 % des Olefins **107** umgesetzt und das cyclische Produkt **162** mit einer Enantiomerenreinheit von 44 % ee erhalten (Eintrag 2). Bei gleicher  $\text{AlMe}_3$ -Beladung von 10 mol% wurde die Präkatalysatorbeladung auf 6 mol% erhöht, wobei aber die Enantiomerenreinheit des cyclischen Produktes **162** wieder auf 38 % ee sank (Eintrag 3). Als Gesamtergebnis wurde das Olefin **107** zwar bei 120 °C deutlich schneller umgesetzt, aber gleichzeitig nahm die Enantioselektivität des Katalysators um 23-30 % ee ab.

**Tabelle 15.** Optimierung der Präkatalysator **180**/AlMe<sub>3</sub>-Beladung für die enantioselective Hydroaminierung von **107** bei 120 °C.

Eintrag	Präkat. <b>180</b> [mol%]	AlMe <sub>3</sub> [mol%]	Zeit [h]	Umsatz [%]	TOF [h <sup>-1</sup> ]	ee [%]
1	5	7.5	2	>99	10	38
2	5	10	2	98	9.8	44
3	6	10	2	>99	8.3	38

Reaktionsbedingungen: Olefin **107** (430 μmol), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL), 120 °C; der Umsatz wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt; die Enantiomerenreinheit wurde mit der chiralen HPLC-Säule (*R,R*) Beta-Gem 1 bestimmt; das cyclische Produkt **162** ist (*R*)-konfiguriert.

Um die katalytische Aktivität und Enantioselectivität des Katalysators zu erhöhen wurde auf weitere Aluminiumorganyle zurückgegriffen. Als erstes wurde Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> aufgrund seiner sterisch anspruchsvollen Struktur zusammen mit dem Präkatalysator **180** mit einer Beladung von 5/10 mol% bei 80 °C eingesetzt. Das Olefin **107** wurde dabei in 86 h zu 87 % umgesetzt und das cyclische Produkt **162** mit einer Enantiomerenreinheit von 67 % ee erhalten (Tabelle 16, Eintrag 1). In diesem Fall ist die Enantioselectivität des Präkatalysators **180** unverändert geblieben aber die katalytische Aktivität nahm eindeutig ab. Als weiteres Aluminiumorganyl stand das AlEt<sub>2</sub>Cl zur Verfügung. Dieser wurde mit 7.5 mol% und einer Präkatalysatorbeladung von 5 mol% eingesetzt. Nach 21 h bei 80 °C wurden aber im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur Spuren des cyclischen Produktes **111** beobachtet (Eintrag 2). Im Vergleich zum AlMe<sub>3</sub> und Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> wurde dieses Ergebnis auf das Chlorid-Anion zurückgeführt, das dem Aluminium einen ionischen Charakter verleiht. Deshalb wurde zur Reaktionsmischung ein weiteres Additiv hinzugefügt, um das Chlorid-Anion aus der Reaktion zu entfernen. Dabei wurde AlEt<sub>2</sub>Cl mit Kaliumbistrimethylsilylamid (KB TSA) versetzt, um die Aluminium-BTSA-Spezies **196** *in situ* zu generieren.



**Schema 88.** Generierung von Diethyl-bis(trimethylsilylamid)-aluminium (**196**) über eine Salzmetathesereaktion.

KB TSA erwies sich in der Hydroaminierung des Olefins **107** katalytisch inaktiv (Einträge 3 und 4).

Die Kombination **180**/AlEt<sub>2</sub>Cl/KBTSA wurde in der enantioselektiven Cyclisierung des Olefins **107** mit einer Beladung von 5/7.5/7.5 mol% bei 80 °C eingesetzt. Nach 18 h wurde dabei das Olefin **107** zu >99 % umgesetzt und das cyclische Produkt **162** mit einer Enantiomerenreinheit von 61 % ee erhalten (Eintrag 5). Im Vergleich zur Reaktion mit AlMe<sub>3</sub> wurde in diesem Fall die Reaktion, um 31 h verkürzt. Bei einer Beladung von 5/10/10 mol% stieg die Reaktionszeit auf 32 h für einen Umsatz von >98 % und zugleich die Enantioselektivität auf 70 % ee (Eintrag 6). Mit AlMe<sub>3</sub> waren unter den gleichen Bedingungen für einen Umsatz von >99 % 64 h nötig (Tabelle 14, Eintrag 5). Dieses Ergebnis zeigt, dass eine gute Abgangsgruppe am Aluminiumorganyl eine entscheidende Rolle in seiner katalytischen Aktivität spielt. Es wird vermutet, dass das Amin **107** die elektronenreiche Al-BTSA-Bindung von **196** schneller protoniert als eine Aluminium-Alkylbindung, wodurch die katalytisch aktive Spezies auch schneller gebildet wird. Reaktionen mit AlEt<sub>2</sub>Cl und KBTSA bei 120 °C führten wie erwartet zu kürzeren Reaktionszeiten und zur Abnahme der Enantioselektivität des *in situ* generierten Katalysators, das bereits beim Einsatz von AlMe<sub>3</sub> beobachtet wurde (Tabelle 15). Die Umsetzung des Olefins **107** konnte auf 3 h reduziert werden, aber die Enantiomerenreinheit des cyclischen Produktes sank auf 34 % ee (Eintrag 7).

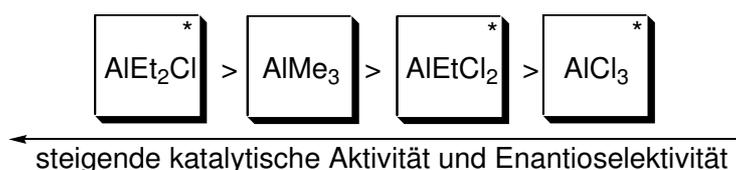
**Tabelle 16.** Optimierung der Präkatalysator **180**/[Al]-Beladung für die enantioselektive Hydroaminierung von **107**.

Eintrag	Präkat.180 [mol%]	[Al]	[Al] [mol%]	Temp. [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%]	TOF [h <sup>-1</sup> ]	ee [%]
1	5	Al( <i>i</i> Bu) <sub>3</sub>	10	80	86	87	0.20	67
2	5	AlEt <sub>2</sub> Cl	7.5	80	21	<1	~0	-
3	5	KBTSA	-	120	5	k.P.	-	-
4	-	KBTSA	-	120	5	k.P.	-	-
5	5	AlEt <sub>2</sub> Cl/KBTSA	7.5/7.5	80	18	>99	1.11	61
6	5	AlEt <sub>2</sub> Cl/KBTSA	10/10	80	32	>98	0.62	70
7	5	AlEt <sub>2</sub> Cl/KBTSA	10/10	120	3	>96	6.47	34
8	5	AlEtCl <sub>2</sub>	7.5	120	2	k.R.	-	-
9	5	AlEtCl <sub>2</sub> /KBTSA	7.5/15	80	76	98	0.26	45
10	5	AlEtCl <sub>2</sub> /KBTSA	10/20	80	50	>99	0.40	64
11	5	AlCl <sub>3</sub> /KBTSA	10/30	120	6	98	3.27	15

Reaktionsbedingungen: Olefin **107** (430 μmol), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL); der Umsatz wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt; die Enantiomerenreinheit wurde mit der chiralen HPLC-Säule (*R,R*) Beta-Gem 1 bestimmt; das cyclische Produkt **162** ist (*R*)-konfiguriert.

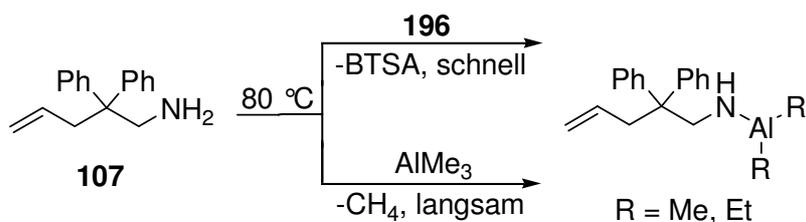
Als weiteres Aluminiumreagenz wurde  $\text{AlEtCl}_2$  in der enantioselektiven Hydroaminierung eingesetzt. Wie im Falle von  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  wurde beim Einsatz von  $\text{AlEtCl}_2$  mit dem Präkatalysator **180** auch bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  keine Reaktion beobachtet (Eintrag 8). Um die Chlorid-Anionen zu entfernen wurde  $\text{AlEtCl}_2$  mit 2 eq KBTSA umgesetzt. Die Komponenten **180**/ $\text{AlEtCl}_2$ /2 KBTSA wurden zunächst mit einer Beladung von 5/7.5/15 mol% bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  eingesetzt. Das Olefin **107** wurde dabei in 76 h zu 98 % umgesetzt und das cyclische Produkt **162** mit einer Enantiomerenreinheit von 45 % ee erhalten (Eintrag 9). Im Verhältnis 5/10/20 konnte die Reaktionszeit auf 50 h verkürzt und die Enantioselektivität auf 64 % ee erhöht werden (Eintrag 10). Im Vergleich zur Katalyse mit  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ /KBTSA nahmen in diesem Fall die katalytische Aktivität und die Enantioselektivität des *in situ* generierten Katalysators deutlich ab. Als letztes wurde  $\text{AlCl}_3$  in Kombination mit 3 eq KBTSA in der enantioselektiven Hydroaminierung eingesetzt. Dabei wurde **180**/ $\text{AlCl}_3$ /3 KBTSA im Verhältnis 5/10/30 eingesetzt. Bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  wurde nur eine geringe Umsetzung des Olefins **107** erzielt. Deshalb wurde die Reaktion bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  wiederholt und das Olefin **107** in 6 h zu 98 % umgesetzt. Das cyclische Produkt **162** hatte dabei eine Enantiomerenreinheit von 15 % ee (Eintrag 11).

Es hat sich damit erwiesen, dass die Aktivität und vor allem die Enantioselektivität des *in situ* generierten Katalysators stark von der eingesetzten Aluminiumquelle abhängig sind. Es war dabei möglich einen Zusammenhang zwischen den eingesetzten Aluminiumreagenzien und den in der Tabelle 16 erzielten Ergebnissen herzustellen. Demnach nehmen die Aktivität und die Enantioselektivität des Katalysators mit der Zunahme des ionischen Charakters der Aluminiumquelle ab (Abbildung 50).



**Abbildung 50.** In der enantioselektiven Hydroaminierung eingesetzte Aluminiumreagenzien geordnet nach der katalytischen Aktivität und Enantioselektivität (\* + n KBTSA).

Eine Ausnahme bildet die Kombination  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ /KBTSA bzw. Aluminium-BTSA-Spezies **196**, das eine höhere katalytische Aktivität aufweist als  $\text{AlMe}_3$ . Es wird vermutet, dass in beiden Fällen zu Beginn der Hydroaminierung die gleiche Al-Substrat-Spezies gebildet wird, wobei aber aufgrund der elektronenreichen Struktur von **196** dieser vom Amin **107** schneller protoniert wird als  $\text{AlMe}_3$  (Schema 89).



**Schema 89.** Deprotonierung des Amins **107** mit **196** und  $\text{AlMe}_3$ .

## 6.7. Untersuchungen zur katalytischen Aktivität und Enantioselektivität der chiralen Salenkomplexe in der Hydroaminierung des Olefins **107**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in der enantioselektiven Hydroaminierung des Olefins **107** bei 80 °C bisher die höchste katalytische Aktivität und Enantioselektivität mit den Präkatalysatoren **179** und **180** erzielt (Tabelle 17, Einträge 1-4). Um die katalytische Aktivität und die Enantioselektivität der bisher synthetisierten chiralen Salen-Zinkkomplexe und Salenliganden zu untersuchen, wurden diese ebenfalls in der enantioselektiven Hydroaminierung des Olefins **107** eingesetzt. Der Präkatalysator **181** zeigt erst bei 120 °C eine katalytische Aktivität, wobei nach 10 h >99 % des cyclischen Produktes **162** mit einer Enantiomerenreinheit von 14 % ee erhalten wurden (Eintrag 5). Im Falle des Präkatalysators **182** wurde ebenfalls eine sehr niedrige Enantioselektivität von 7 % ee beobachtet (Eintrag 7). Im Vergleich zu den Präkatalysatoren **179** und **180** zeigen die Präkatalysatoren **181** und **182** auch eine deutlich geringere katalytische Aktivität. Basierend auf diesen Ergebnissen wird angenommen, dass ein asymmetrisch aufgebautes Kohlenstoffzentrum in  $\alpha$ -Position zum Anilin-Stickstoff des Salen-Zinkkomplexes essentiell für eine hohe katalytische Aktivität und Enantioselektivität des *in situ* generierten trimetallischen Salen-Zink-Aluminiumkomplexes ist. Die Präkatalysatoren **179** und **180** sind Diastereomere und sind am Cyclohexylrückgrat (*S,S*)-konfiguriert. In  $\alpha$ -Position zum sekundären Amin ist der Präkatalysator **179** (*R,R*)- und der Präkatalysator **180** (*S,S*)-konfiguriert. Bei 80 °C zeigt der Präkatalysator **180** aufgrund seiner besseren Löslichkeit eine höhere katalytische Aktivität als **179** (Einträge 1 und 2). Beim Einsatz des Präkatalysators **179** wurde eine inhomogene Reaktionsmischung beobachtet, wobei die Reaktionsmischung mit dem Präkatalysator **180** homogen vorlag. In beiden Fällen wurden gleich hohe und zugleich die höchsten Enantioselektivitäten in dieser Testreihe erzielt. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass mit den Präkatalysatoren **179** und **180** erhaltenen cyclischen Produkte **111** eine (*R*)-Konfiguration aufweisen. Damit konnte gezeigt werden, dass Chiralitätszentren in  $\alpha$ -Position zum sekundären Amin der Salen-

Zinkkomplexe zur Steuerung der Konfiguration der Produkte nicht beitragen. Dennoch müssen diese Kohlenstoffzentren asymmetrisch vorliegen, um höhere Enantioselektivitäten zu erzielen. Der sterisch anspruchsvolle 2-Naphtyl-substituierte Präkatalysator **183** zeigt in Gegenwart von AlMe<sub>3</sub> erst bei 120 °C eine katalytische Aktivität. Dabei wurde das Olefin **107** nach 5 h vollständig zum cyclischen Produkt **111** mit einer Enantiomerenreinheit von 43 % ee umgesetzt (Eintrag 8). Der ebenfalls (*S,S,R,R*)-konfigurierte Präkatalysator **189**, der eine 1-Naphtyl-Gruppe trägt zeigt dagegen bereits bei 80 °C eine hohe katalytische Aktivität und ähnlich hohe Enantioselektivität wie der Präkatalysator **183** (Eintrag 13). Die unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten beider Präkatalysatoren konnte in diesem Fall ebenfalls mit ihrer unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften in Verbindung gebracht werden. Reaktionen mit dem Präkatalysator **183** lagen bei 80 °C inhomogen vor, wohingegen die Reaktionsmischungen mit dem Präkatalysator **189** nach kurzer Zeit homogenisiert wurden.

**Tabelle 17.** Enantioselektive Hydroaminierung von **107** mit chiralen Salen-Zinkkomplexen als Präkatalysatoren.

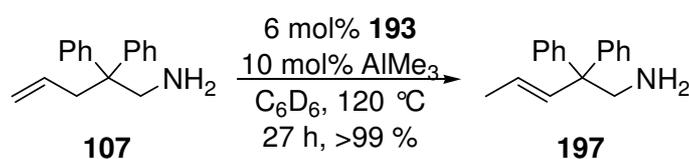
Eintrag	Präkat.	Präkat. [mol%]	AlMe <sub>3</sub> [mol%]	Temp. [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%]	ee [%]
1	<b>179</b>	6	10	80	51	88	67 <sup>b</sup>
2	<b>179</b>	6	10	120	3	>99 (76) <sup>a</sup>	31 <sup>b</sup>
3	<b>180</b>	6	10	80	48	>99	66 <sup>b</sup>
4	<b>180</b>	6	10	120	2	>99	38 <sup>b</sup>
5	<b>181</b>	6	10	120	10	>99 (91) <sup>a</sup>	14 <sup>b</sup>
6	<b>181</b>	5	7.5	120	66	95	5 <sup>b</sup>
7	<b>182</b>	5	7.5	120	47	99	7 <sup>b</sup>
8	<b>183</b>	6	10	120	5	>99 (87) <sup>a</sup>	43 <sup>b</sup>
9	<b>184</b>	5	7.5	120	7	96	0
10	<b>185</b>	5	7.5	120	45	>97	6 <sup>c</sup>
11	<b>187</b>	5	7.5	80	89	>99	25 <sup>c</sup>
12	<b>188</b>	5	7.5	80	89	>99	15 <sup>c</sup>
13	<b>189</b>	5	7.5	80	37	99	47 <sup>b</sup>

Reaktionsbedingungen: Olefin **107** (430 μmol), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL); der Umsatz wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt; die Enantiomerenreinheit wurde mit der chiralen HPLC-Säule (*R,R*) Beta-Gem 1 bestimmt; <sup>a</sup>isolierte Ausbeute; <sup>b</sup>das cyclische Produkt **162** ist (*R*)-konfiguriert; <sup>c</sup>das cyclische Produkt **162** ist (*S*)-konfiguriert.

Die Präkatalysatoren **184** und **185**, die ein achirales Rückgrat tragen zeigen in der Hydroaminierung des Olefins **107** erst bei 120 °C katalytische Aktivität und sehr geringe bis keine Enantioselektivität (Einträge 9 und 10). Dieses Ergebnis zeigt, dass eine Seitendifferenzierung über ein chirales Rückgrat für eine enantioselective Hydroaminierung essentiell ist. Aus diesem Grund wurde versucht weitere Salen-Zinkkomplexe aus verschiedenen chiralen Diaminen wie Diphenylethylen-1,2-diamin und BINAM darzustellen. Es wurden jedoch nach dem Eintopfverfahren keine Salen-Zinkkomplexe, sondern nur Spuren von freien Salenliganden erhalten, die nicht weiter untersucht wurden.

Weitere Salen-Zinkkomplexe für die enantioselective Hydroaminierung wurden aus den Salenliganden **187**, **188** in der Reaktionsmischung *in situ* generiert. Dazu wurden die Salenliganden mit einem Unterschuss  $\text{ZnEt}_2$  und anschließend mit  $\text{AlMe}_3$  versetzt, um die katalytisch aktive trimetallische Salen-Zink-Aluminiumkomplex zu generieren. Beim Einsatz des Salenliganden **187** wurde das Olefins **107** bei 80 °C innerhalb von 89 h zu >99 % umgesetzt und das cyclische Produkt **162** mit einer Enantiomerenreinheit von 25 % ee erhalten (Eintrag 11). Mit dem Salenliganden **188** wurde dagegen ein Enantiomerenreinheit von 15 % ee erzielt (Eintrag 12). Mit diesen Ergebnissen konnte auch gleichzeitig gezeigt werden, dass der chirale Rückgrat der Salen-Zinkkomplexe die Konfiguration des Produktes steuern. Demnach werden bei einem (*S,S*)-konfigurierten Rückgrat der Salen-Zinkkomplexe das (*R*)-konfigurierte cyclische Produkt **162** erhalten.

Nach der Untersuchung der katalytischen Aktivität und Enantioselectivität der Salen-Zinkkomplexe in Abhängigkeit von ihrer sterischen und elektronischen Struktur, sollte die Rolle des Zinks in der Katalyse aufgeklärt werden. Daher wurden zum Präkatalysator **179** analog aufgebaute Kupfer(II) **190**, Ruthenium(II) **191**, Eisen(III)chlorid **192** Salenkomplexe und der tridentate Salen-Cobalt(II)komplex **193** in der Hydroaminierung eingesetzt. Diese haben im Einsatz mit  $\text{AlMe}_3$  auch bei 120 °C keine katalytische Aktivität gezeigt. Beim Eisenpräkatalysator **192** wurden bei 120 °C nur Spuren des cyclischen Produktes **111** beobachtet. Mit dem Cobaltpräkatalysator **193** wurde dagegen das Olefin **107** bei 120 °C nach 27 h vollständig umgesetzt. Aber statt des erwarteten cyclischen Produktes **111** wurde dabei ausschließlich das Isomerisierungsprodukt **197** erhalten.<sup>97</sup>



**Schema 90.** Cobalt-Aluminium-katalysierte Doppelbindungsisomerisierung des Olefins **107**.

Diese Ergebnisse zeigen, dass Zink für die Aluminium-katalysierte enantioselektive Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen essentiell ist. Um diese Annahme zu bekräftigen wurde der kristalline Salenligand **186** mit 3 eq  $\text{AlMe}_3$  *in situ* zu einem trimetallischen Salen-Aluminiumkomplex umgesetzt, der die Hydroaminierung des Olefins **107** katalysieren sollte. Damit sollte überprüft werden, ob das Zinkzentrum der Salen-Zinkkomplexe in der Reaktionsmischung gegen Aluminium ausgetauscht wird und dieser als Salen-Aluminiumkomplex die Hydroaminierung katalysiert. Aber auch in diesem Fall wurde nach 50 h bei 120 °C keine Umsetzung des Olefins **107** zum cyclischen Produkt **111** beobachtet. Mit dieser Testreaktion konnte bewiesen werden, dass beim Einsatz von Salen-Zinkkomplexen mit Aluminiumorganyle zu keinem Metallaustausch kommt, sondern der Katalysator als ein trimetallischer Salen-Zink-Aluminiumkomplex die Hydroaminierung enantioselektiv katalysiert.

Die bisher erzielten Ergebnisse deuten nun darauf hin, dass zwischen Aluminium und dem Zinkzentrum der Salen-Zinkkomplexe ein spezieller synergistischer Effekt vorliegt, wobei das katalytisch inaktive Aluminium durch das Zinkzentrum der chiralen Salen-Zinkkomplexe aktiviert wird und die Hydroaminierung stereokontrolliert katalysiert. Zinkkomplexe sind in der Hydroaminierung katalytisch aktiv, aber bislang wurden in der Literatur mit chiralen Zinkkomplexen keine stereokontrollierten Hydroaminierungsreaktionen berichtet. Im Rahmen dieses Kapitels wurden verschiedene chirale Metallkomplexe in der Hydroaminierung eingesetzt, wobei nur mit der Kombination Zink-Aluminium enantioselektive Reaktionen erzielt wurden (Tabelle 18).

**Tabelle 18.** Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse in der enantioselektiven Hydroaminierung von **107** mit chiralen Salenkomplexen.

Katalysator	Katalytische Aktivität bei 80 °C	Katalytische Aktivität bei 120 °C	Enantioselektivität
ZnEt <sub>2</sub>	gering	ja	-
MgBu <sub>2</sub>	ja	ja	-
AlMe <sub>3</sub>	nein	nein	-
Salen-Zn+ZnEt <sub>2</sub>	nein	ja	nein
Salen-Zn+MgBu <sub>2</sub>	ja	ja	nein
<b>Salen-Zn+AlMe<sub>3</sub></b>	<b>ja</b>	<b>ja</b>	<b>ja</b>
Salen-M+AlMe <sub>3</sub>	nein	nein	-
Salen-Al+AlMe <sub>3</sub>	nein	nein	-

M = Cu, Ru, FeCl

## 6.8. Einsatz von chiralen Salen-Zinkkomplexen in der asymmetrischen Hydroaminierung von Olefinen

Aufgrund ihrer hohen katalytischen Aktivität und Enantioselektivität wurden die chiralen Präkatalysatoren **179** und **180** sowie die Präkatalysatoren **181** und **183** in der asymmetrischen Hydroaminierung von weiteren Olefinen eingesetzt. Das Olefin **108** konnte mit den Präkatalysatoren **180** und **181** bei 120 °C in 13 h und 27 h umgesetzt werden. Beim Einsatz des Präkatalysators **180** wurde das cyclische Produkt **163** mit einem Enantiomerenüberschuss von 9 % ee und mit dem Präkatalysator **181** als Racemat erhalten (Einträge 1 und 2). Das Olefin **109** wurde mit dem Präkatalysator **174** innerhalb von 9 Tagen nur bis zu 11 % umgesetzt (Eintrag 3). Das Olefin **198** wurde mit den Präkatalysatoren **179-181** und **183** bei 120 °C umgesetzt. Wie erwartet zeigten dabei die Präkatalysatoren **179** und **180** die höchste katalytische Aktivität und Enantioselektivität von 23 % ee und 21 % ee (Einträge 4 und 5). Bei der Hydroaminierung des Diolefins **199** mit den Präkatalysatoren **179-181** und **183** wurde dieser innerhalb von 21 h zu 86-95 % umgesetzt (Einträge 8-11). Aus Zeitmangel konnte jedoch die Diastereomerenreinheit der cyclischen Produkte **203** nicht bestimmt werden. Das racemische Diolefin (*rac*)-**200** wurde mit den Präkatalysatoren **179** und **183** bei 80 °C innerhalb von 8 Tagen bis zu 84 % umgesetzt (Einträge 12 und 13). Die Hydroaminierung fand chemoselektiv an der allylischen Doppelbindung statt, wobei ein Diastereomerenverhältnis von d.r. = 74:26 erzielt wurde. Das Amid **201** stellte aufgrund seiner sterisch anspruchsvollen Struktur und der geringeren Nucleophilie des Stickstoffes eine Herausforderung dar. Dieser konnte innerhalb von 19 Tagen zu 89 % umgesetzt und mit einer Ausbeute von 83 % isoliert werden. Das Produkt **162** wurde jedoch als Racemat erhalten.

**Tabelle 19.** Asymmetrische intramolekulare Hydroaminierung mit den chiralen Präkatalysatoren **179-181** und **183**.

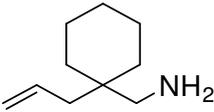
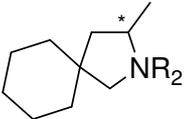
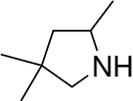
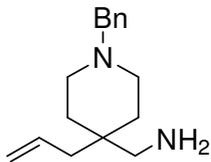
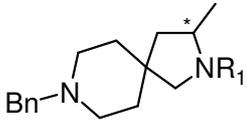
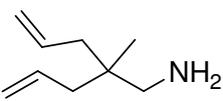
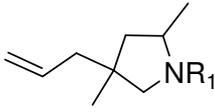
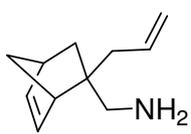
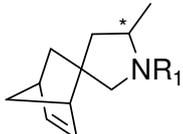
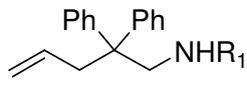
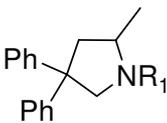
Eintrag	Substrat	Präkat.	Zeit [h]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]	ee [%]	Produkt
1		<b>180</b>	13	>96	88	9 <sup>a,b</sup>	
2	<b>108</b>	<b>181</b>	27	>99	77	0 <sup>b</sup>	
3		<b>180</b>	211	11	-	- <sup>a</sup>	
	<b>109</b>						<b>113</b>

Tabelle 19. Fortsetzung.

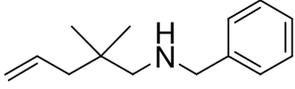
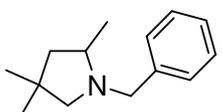
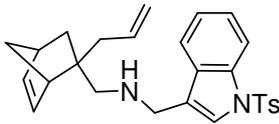
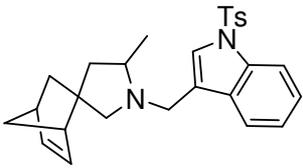
Eintrag	Substrat	Präkat.	Zeit [h]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]	ee [%]	Produkt	
4		<b>179</b>	11	96	60	23 <sup>b</sup>		
5		<b>180</b>	9	>95	91	21 <sup>b</sup>		
6		<b>181</b>	78	95	70	10 <sup>b</sup>		
7		<b>183</b>	169	90	63	0 <sup>b</sup>		
	<b>198</b>							<b>202</b>
8		<b>179</b>	17	88	64	-		
9		<b>180</b>	16	95	68	-		
10		<b>181</b>	21	86	51	-		
11		<b>183</b>	12	91	81	-		
	<b>199</b>						<b>203</b>	
12		<b>179</b>	190	85	62	c,d,e		
13		<b>183</b>	190	84	63	c,d,f		
	<b>(rac)-200</b>						<b>204</b>	
14		<b>180</b>	451	89	83	0 <sup>g</sup>		
	<b>201</b>						<b>162</b>	

Reaktionsbedingungen: Substrat (430  $\mu\text{mol}$ ), Präkatalysator (5.0 mol%),  $\text{AlMe}_3$  (10 mol%),  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL), 120 °C; der Umsatz wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt; <sup>a</sup>Präkatalysator (5.0 mol%),  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  (10 mol%) und  $\text{KBTA}$  (10 mol%); <sup>b</sup>die Enantiomerenreinheit wurde mit der chiralen HPLC-Säule Chiralcel OD-H bestimmt; <sup>c</sup>die Reaktion wurde bei 80 °C durchgeführt; <sup>d</sup>das Diastereomerenverhältnis wurde mit der chiralen HPLC-Säule (*R,R*) Beta-Gem 1 bestimmt; <sup>e</sup>d.r. = 72:28; <sup>f</sup>d.r. = 74:26; <sup>g</sup>die Enantiomerenreinheit wurde mit der chiralen HPLC-Säule (*R,R*) Beta-Gem 1 bestimmt;  $\text{R}_1$  = 1-Naphthoyl,  $\text{R}_2$  = *p*-Nitrobenzoyl.

Neben primären Aminen wurden auch sekundäre Amine in der intramolekularen Hydroaminierung eingesetzt (Tabelle 20). Dabei wurde neben dem  $\text{AlMe}_3$  auch der Cokatalysator  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  wieder eingesetzt. Dabei sollte der Cokatalysator das  $\text{AlMe}_3$  protonieren und ein Aluminiumkation generieren, der am Salen-Zinkkomplex chelatisiert wird und einen kationisch trimetallischen Komplex bildet. Ausgehend davon wurden die Substrate **147** und **153** mit 2.7 mol% des Präkatalysators **180** in Gegenwart von 5 mol%  $\text{AlMe}_3$  und 5 mol% Cokatalysator umgesetzt. Das Substrat **147** wurde dabei innerhalb von 4 h bei Raumtemperatur vollständig umgesetzt. Trotz der milden

Reaktionsbedingungen wurde das cyclische Produkt **155** als Racemat erhalten. Das racemische Substrat (*rac*)-**153** wurde bei Raumtemperatur ebenfalls in kurzer Zeit umgesetzt aber das cyclische Produkt **161** als ein Diastereomergemisch erhalten. Dieser wurde in 15 h vollständig umgesetzt, was zuvor mit dem bimetalischen Präkatalysator **139** in 69 h umgesetzt wurde. Um die Diastereomerenreinheit des cyclischen Produktes **161** zu bestimmen wurde die Reaktionsmischung eingeeengt und in d-Chloroform gelöst. In diesem Lösungsmittel konnte dabei die Doppelbindung der beiden Diastereomere <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch differenziert werden.

**Tabelle 20.** Hydroaminierung mit sekundären Aminen mit dem chiralen Präkatalysator **180**.

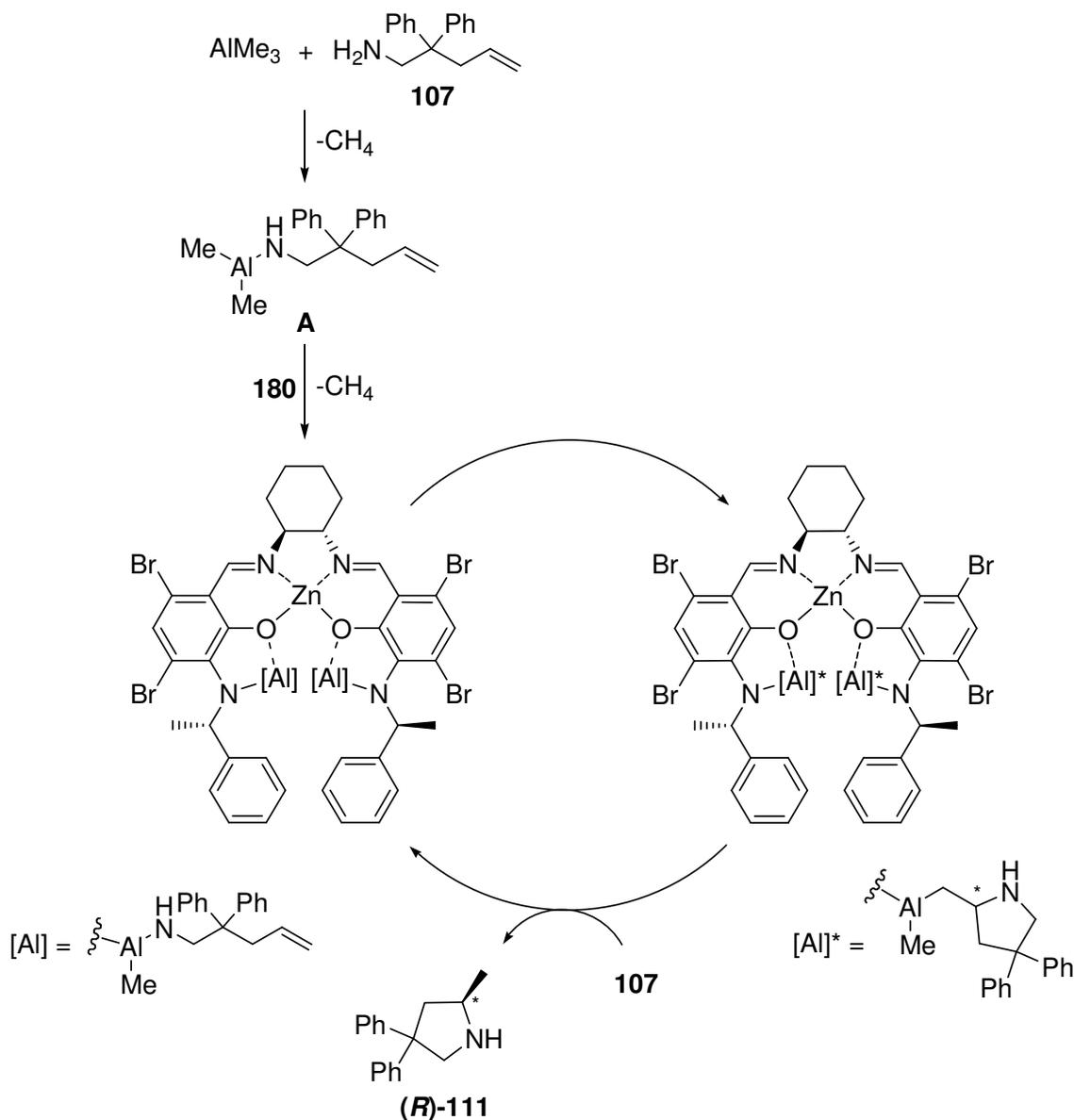
Eintrag	Substrat	Zeit [h]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]	Produkt
1	 <b>147</b>	4	quant.	80	 <b>155</b>
2	 <i>(rac)</i> - <b>153</b>	15	quant.	94	 <b>161</b>

Reaktionsbedingungen: Substrat (430  $\mu$ mol), Präkatalysator **180** (2.7 mol%), AlMe<sub>3</sub> (5.0 mol%), [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (5.0 mol%), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL), RT; der Umsatz wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt; alle Produkte wurden als Racemate oder Diastereomergemische erhalten.

## 6.9. Untersuchungen zum Mechanismus

Basierend auf den bisher erzielten Ergebnissen wurde der im Schema 91 dargestellte mechanistische Ablauf der Hydroaminierung postuliert. Es wird vermutet, dass AlMe<sub>3</sub> das Substratmolekül bei 80-120 °C am primären Amin unter Methangasentwicklung deprotoniert. Die dabei gebildete Aluminium-Substrat-Spezies **A** zeigt in der Hydroaminierung von Olefinen keine katalytische Aktivität. Das Substratmolekül und Aluminium enthalten eine polare Al-N-Bindung, bei dem das Aluminium positiv polarisiert ist. Es wird daher vermutet, dass das positiv polarisierte und zugleich oxophile Aluminium am Phenolat-Sauerstoff des Salen-Zinkkomplexes eine starke koordinative Bindung generiert und zugleich mit dem sekundären Amin der Anilingruppe eine  $\sigma$ -Bindung ausbildet. In diesem trimetalischen

Komplex werden die Aluminiumzentren über das Zinkzentrum aktiviert und die Cyclisierungsreaktion des Olefins gemäß dem Mechanismus der Lanthanoid-katalysierten Hydroaminierung induziert.



**Schema 91.** Vorschlag zum Mechanismus der Salen-Zink-Aluminiumkomplex katalysierten intramolekularen Hydroaminierung des Olefins **107** mit dem Präkatalysator **180** und  $\text{AlMe}_3$ .

## 6.10. Zusammenfassung und Ausblick

Erstmals wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Generation von Salen-Zinkkomplexen zur Generierung von mehrkernigen Komplexen synthetisiert, die als Katalysatoren in der enantio- und diastereoselektiven intramolekularen Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen

eingesetzt wurden. Diese zeigen bei 80 °C in Gegenwart von Aluminiumorganyle wie  $\text{AlMe}_3$  und  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{KBTSA}$  eine hohe katalytische Aktivität sowie Enantioselektivität bis zu 70 % ee. Damit wurde der Einsatz von Zink und Aluminium in der asymmetrischen Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen erstmals im Rahmen dieser Arbeit beschrieben. Untersuchungen haben ergeben, dass das Zinkzentrum für die Aluminium-katalysierte Hydroaminierung essentiell ist. Dieses Ergebnis wurde durch den Einsatz von Kupfer, Ruthenium, Eisen, Cobalt und Aluminium Salenkomplexen in der Hydroaminierung bekräftigt, die in Gegenwart von  $\text{AlMe}_3$  keine katalytische Aktivität gezeigt haben. Es wird daher vermutet, dass ein neuartiger synergistischer Effekt zwischen Zink und Aluminium vorliegt, wobei das Zinkzentrum, die im Salen-Zinkkomplex eingebauten Aluminiumzentren aktiviert und diese die stereokontrollierte Cyclisierungsreaktionen katalysieren.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Salenkomplexe erlauben eine Vielzahl von Kombinationsmöglichkeiten zur Generierung von Bimetall- und Trimetallkomplexen, die in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden können. Der Einsatz von  $\text{AlCl}_3$  in der enantioselektiven Hydroaminierung hat ebenfalls bewiesen, dass die Generierung von mehrkernigen Salenkomplexen nicht nur auf Metallorganyle beschränkt ist, sondern auch Metallhalogenide in Kombination mit Basen wie KBTSA miteinschließt.

## II. Experimenteller Teil

### 1. Allgemeines

**Materialien und Methoden:** Alle Umsetzungen wurden - soweit notwendig - unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in standardisierten Glasapparaturen unter Anwendung der Schlenkrohr-, Septum- und Kanülentechnik durchgeführt. Das Abwiegen und Umfüllen sauerstoff- und/oder wasserempfindlicher Substanzen erfolgte in der Glovebox *Lab master 130* der Firma *M. Braun GmbH*. Als Inertgas diente Stickstoff, welcher ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde. Die Bestimmung der Sauerstoff- und Feuchtigkeitswerte erfolgte mittels *lab control PLC controlled COMBI-Analyser*.

**Lösungsmittel** wurden vor Gebrauch gegebenenfalls destilliert, getrocknet und unmittelbar eingesetzt: THF, Diethylether, Ethanol und Toluol wurden über Natrium, DCM und Hexan über Calciumhydrid und  $d_6$ -Benzol über eine Natrium-Kaliumlegierung (Na/K, 3:1) getrocknet. Alle anderen Lösungsmittel wurden bei Bedarf über Molekularsieb ( $4\text{\AA}$ ) getrocknet.

**Dünnschichtchromatogramme** wurden mit DC-Folien der Firma *Merck* (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Schichtdicke 0.2 mm) durchgeführt, wobei zur Detektion UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und Kaliumpermanganat (1.0 g  $\text{KMnO}_4$ , 5.0 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 200 mL Wasser) dienten.

**Säulenchromatographie** wurde mit Flash-Kieselgel der Firma *Merck* (Korngröße 0.03-0.06 mm) durchgeführt.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit den Geräten DRX 500 (500 MHz) und AM 400 (400 MHz) der Firma *Brucker* bei RT aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind als dimensionslose  $\delta$ -Werte in ppm angegeben und beziehen sich auf den Restprotonengehalt des jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittels als interne Referenz. In Klammern vermerkt sind die Signalmultiplizität, die Kopplungskonstanten  $J$  in [Hz] und die durch elektronische Integration ermittelte Protonenzahl, wobei die Multiplizitäten wie folgt vermerkt sind: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), sept (Septett), m (Multipllett), br.s (breites Signal). Die nicht sichtbaren chemischen Verschiebungen wurden nicht angegeben.

**<sup>13</sup>C-NMR**-Spektren wurden mit dem Gerät AM 400 (400 MHz) der Firma *Brucker* bei RT aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind den protonenbreitbandenkoppelten Spektren entnommen und in dimensionslosen  $\delta$ -Werten (ppm) relativ zum internen Lösungsmittelpeak angegeben. Die Anzahl der direkt gebundenen Protonen wurde durch DEPT ermittelt. Die nicht sichtbaren chemischen Verschiebungen wurden nicht angegeben.

**<sup>19</sup>F-NMR**-Spektren wurden mit dem Gerät DRX 500 (500 MHz) der Firma *Brucker* bei RT aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten (ppm) relativ zum externen Standard CF<sub>3</sub>Cl bei 0 ppm angegeben.

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

**IR**-Spektren wurden mit dem Infrarot-Spektrophotometer 881 der Firma *Perkin-Elmer* als ATR (Attenuated Total Reflectance) aufgenommen. Unlösliche Feststoffe wurden als KBr-Presslinge mit einem FT-IR-Spektrometer *Bruker Equinox 55* aufgenommen. Die Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen [cm<sup>-1</sup>] angegeben. Die Bandenintensitäten sind wie folgt vermerkt: s (stark), m (mittel), w (schwach), br (breit).

**MS**- und **HR-MS**-Spektren wurden auf einem *Finnigan* MAT 95 SQ oder *Varian* MAT 711 aufgenommen. Die Proben wurden über einen Direkteinlass gemessen und bei einem Ionisierungspotential von 70 eV durch Elektronenstoß (EI), sowie durch chemische Ionisierung durch Isobutan (CI) bzw. durch Atombeschuss (FAB) aus Glycerol ionisiert. Die Verdampfungstemperaturen sind vermerkt und die relative Signalintensität der Fragmente ist in Prozent relativ zum stärksten Signal angegeben.

**ESI-MS**- und **HR-ESI-MS**-Spektren wurden mit einem *Finnigan* MAT 95 SQ oder *Varian* MAT 711 mit einem ESI-Adapter *Orbitrap LTQ XL* der Firma *Thermo Scientific* bei RT aufgenommen. Acetonitril wurde von der Firma *Fischer Scientific* bezogen. Das Fragmentationsspektrum wurde wie folgt angegeben. Die relative Signalintensität der Fragmente ist in Prozent relativ zum stärksten Signal angegeben.

**Elementaranalysen** wurden mit einem Elementar Vario EI der Firma *Analytik Jena* durchgeführt.

**Drehwerte** wurden mit dem Polarimeter 341 der Firma *Perkin-Elmer* bei RT und der Wellenlänge von 589 nm (Natrium-D-Linie) gemessen. Das jeweilige Lösungsmittel und die Konzentration [g/100mL] sind in Klammern angegeben.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot d}$$

d = Schichtdicke der Probenlösung in dm; c = Konzentration in g/100 mL

**HPLC-Analysen** wurden an einer *Varian* ProStar Anlage (Autosampler Modell 410; UV-VIS-Detector Modell 320; Solvent Delivery Module Modell 210; Fraction Collector Modell 701) durchgeführt. Als Säulen wurden die Modelle Chiralcel OD-H (0.46 cm ø x 25 cm) der Firma *Daicel Chemical Industries* sowie (R,R) Beta-Gem 1 (0.46 cm ø x 25 cm) der Firma *Regis Technologies Inc.* verwendet. HPLC-grade Eluenten wurden von der Firma *Fischer Scientific* bezogen. Die Trennbedingungen wurden wie folgt angegeben: verwendete Säule, Laufmittelgemisch, Flussrate, Detektorwellenlänge. Die Enantiomerenüberschüsse wurden jeweils durch die Integrale der Signalsätze wie folgt bestimmt:

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

E<sub>1</sub> = Enantiomer 1

E<sub>2</sub> = Enantiomer 2

**Schmelzpunkte** wurden mit einem *Leica Galen III* Heiztischmikroskop mit einer Steuerungseinheit von *Wagner-Munz* und die luft- und wasserempfindlichen Substanzen mit einem *Melting Point B-540* der Firma *BÜCHI* bestimmt und sind nicht korrigiert.

**Chemische Namen** wurden mit *Beilstein AutoNom* Programm Ver. 4.0 nach Beilsteinnomenklatur erstellt. In einigen Fällen wurde zum besseren Verständnis von dieser Nomenklatur abgewichen.

## 2. Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten

### 2.1. Versuchsvorschriften zu Kapitel I

#### **Allgemeine Arbeitsvorschrift A für die intramolekulare Hydroaminierung der Aminoalkine 30-33, 36 und 42 (Tabelle 5):**

In einer mit N<sub>2</sub>-gefüllten Glovebox wurde das Substrat (430 μmol) mit dem entsprechenden Zinkkatalysator **22-26** versetzt und in d<sub>6</sub>-Benzol (0.5 mL) gelöst. Die Lösung wurde anschließend in ein NMR-Röhrchen überführt, aus der Glovebox ausgeschleust, auf -196 °C abgekühlt und unter HV verschmolzen. Die Lösung wurde in einem auf 120 °C geheizten Trockenschrank erhitzt. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde die Reaktionsmischung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht und der Umsatz über das Verhältnis der Produkt- und Eduktsignale berechnet. Zur MS- und IR-spektroskopischen Untersuchungen der cyclischen Produkte **49-54** wurden die Reaktionsmischungen eingeeengt und an der HV getrocknet.

#### **Allgemeine Arbeitsvorschrift B für die intramolekulare Hydroaminierung der Aminoalkine 32 und 36 (Tabelle 6):**

In einer mit N<sub>2</sub>-gefüllten Glovebox wurde das Substrat (430 μmol) mit dem Präkatalysator **27** oder **28** und mit dem Cokatalysator [PhNMe<sub>2</sub>H][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] versetzt und in d<sub>6</sub>-Benzol (0.5 mL) gelöst. Die Substrate wurden anschließend nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A umgesetzt.

#### **Allgemeine Arbeitsvorschrift C für die intramolekulare Hydroaminierung der Aminoalkine 30-32 und 36 (Tabelle 7):**

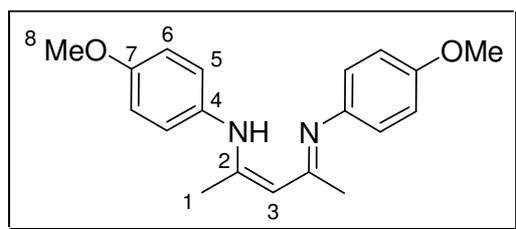
In einer mit N<sub>2</sub>-gefüllten Glovebox wurde das Substrat (740 μmol) mit dem entsprechenden Präkatalysator **22-24**, **26**, **28** oder **29** (1 mol%) und mit dem Cokatalysator [PhNMe<sub>2</sub>H][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] (1 mol%) versetzt und in d<sub>6</sub>-Benzol (0.5 mL) gelöst. Die Lösung wurde anschließend in ein NMR-Röhrchen überführt, aus der Glovebox ausgeschleust, auf -196 °C abgekühlt und unter HV verschmolzen. Die Lösung wurde in einem Ölbad auf 60 °C erhitzt. Der Umsatz sowie die spektroskopischen Untersuchungen der cyclischen Produkte **49**, **50**, **52** und **53** wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A durchgeführt.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift D für die intramolekulare Hydroaminierung der Aminoalkine 43, 47 und 48 (Tabelle 8):**

In einer mit N<sub>2</sub>-gefüllten Glovebox wurde das Substrat (360 μmol) mit dem entsprechenden Präkatalysator **22-24**, **26**, **28** oder **29** (10 mol%) und mit dem Cokatalysator [PhNMe<sub>2</sub>H][SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>] (10 mol%) versetzt und in d<sub>6</sub>-Benzol (0.5 mL) gelöst. Die Lösung wurde anschließend in ein NMR-Röhrchen überführt, aus der Glovebox ausgeschleust, auf -196 °C abgekühlt und unter HV verschmolzen. Die Lösung wurde in einem Ölbad auf 60 °C erhitzt. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde die Reaktionsmischung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht und der Umsatz über das Verhältnis der Produkt- und Eduktsignale berechnet. Die cyclischen Produkte **58** und **61** wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Die nicht-cyclischen Produkte **57** und **59** wurden nach säulenchromatographischer Reinigung erhalten.

Folgende Verbindungen sind literaturbekannt und wurden nach den in der Literatur angegebenen Vorschriften dargestellt: **9**,<sup>55b</sup> **11**,<sup>55c</sup> **12**,<sup>55d</sup> **13**,<sup>55e</sup> (**30-33**),<sup>36b</sup> **44**,<sup>62a</sup> **45**,<sup>62a</sup> **46**<sup>62b</sup>

Die analytischen Daten der folgenden Verbindungen stimmten mit den in der Literatur berichteten Daten überein: (**49**, **52**, **53**, **54**)<sup>36b</sup>

**2-(4-Methoxyphenyl)amino-4-(4-methoxyphenyl)imino-2-penten (10)**

Eine Lösung von 2,4-Pentadion (10 g, 99.9 mmol), 4-Methoxyanilin (27 g, 219.2 mmol) und kat. Mengen an PTSA in Toluol (120 mL) wurde 12 h in einer *Dean-Stark* Apparatur auf 120 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der

Rückstand bei 60 °C in Methanol (100 mL) gelöst und bei 5 °C umkristallisiert. Die gebildeten Kristalle wurden abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen. Nach dem Einengen der Mutterlauge wurde der Vorgang zweimal wiederholt. Das Trocknen an der HV ergab 8.7 g (28 %) **10** als brauner, kristalliner Feststoff.

**Schmp.:** 90 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.95 (s, 6H, H-1), 3.79 (s, 6H, H-8), 4.84 (s, 1H, H-3), 6.87 (m, 8H, CH<sub>Ar</sub>), 12.56 (s, 1H, NH).

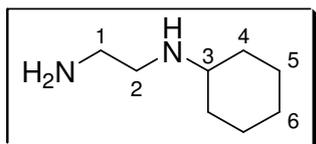
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 20.6 (C-1), 55.5 (C-8), 96.3 (C-3), 114.0 (C-6), 124.2 (C-5), 138.9 (C-7), 156.0 (C-4), 160.1 (C-2).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2994 (w), 2951 (w), 2832 (w), 1624 (m), 1551 (m), 1512 (s), 1500 (s), 1279 (m), 1239 (s), 1186 (m), 1035 (m), 843 (m).

**MS** (EI, 140 °C):  $m/z$  (%) = 310 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (71), 295 (8), 189 (100), 157 (7), 148 (27), 92 (9), 77 (9).

**HR-MS** ( $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ , [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>): ber. 310.1681; gef. 310.1684.

### **N-Cyclohexyl-ethan-1,2-diamin (17)**



Eine Lösung von Cyclohexanon (5.0 g, 50.9 mmol) wurde in Methanol (30 mL) gelöst und bei 0 °C mit EDA (6.0 g, 99.8 mmol) versetzt. Nach 1 h wurde  $\text{NaBH}_4$  (2.5 g, 66.1 mmol) hinzugefügt und die Reaktionsmischung nach weiteren 2 h eingeeengt und das Produkt abdestilliert (1 mbar, 70 °C). **17** wurde dabei als klares Öl 4.1 g (57 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.02-1.32 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ , NH,  $\text{NH}_2$ ), 1.63 (m, 1H, H-6), 1.74 (m, 2H, H-5), 1.90 (m, 2H, H-4), 2.42 (m, 1H, H-3), 2.69 (t,  $J = 5.9$  Hz, 1H, H-1), 2.81 (t,  $J = 5.9$  Hz, 2H, H-2).

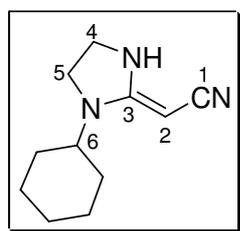
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 25.1 (C-5), 26.2 (C-6), 33.8 (C-4), 42.4 (C-2), 49.7 (C-1), 56.8 (C-3).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3289 (m), 2926 (s), 2852 (s), 1577 (m), 1450 (m), 1313 (m), 1127 (w), 814 (w).

**ESI-MS** (RT):  $m/z$  (%) = 143 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> (100).

**HR-ESI-MS** ( $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_2$ , [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>): ber. 143.1543; gef. 143.1538.

### **(1-Cyclohexyl-imidazolidin-2-yliden)-acetonitril (19)**



Malononitril (255 mg, 3.86 mmol) und Ethanol (415 mg, 9.01 mmol) wurden in Diethylether (4 mL) mit  $\text{TMSCl}$  (424 mg, 3.90 mmol) versetzt und 1 h gerührt. Anschließend wurde **17** (538 mg, 3.78 mmol) hinzugefügt und die Suspension über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. versetzt und mit

MTBE (2 x 100 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde anschließend über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/EE 1:3). **19** wurde als weißer, kristalliner Feststoff 271 mg (37 %) erhalten.

$R_f = 0.24$

**Smp.:** 164 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.12 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.33 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.05 (s, 1H, H-2), 3.09 (m, 1H, H-6), 3.45 (m, 4H, H-4, H-5), 4.67 (br.s, 1H, NH).

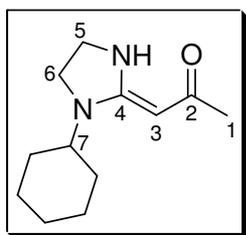
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 25.4 ( $\text{CH}_2$ ), 25.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 35.4 (C-2), 41.9 (C-4), 44.0 (C-5), 53.9 (C-6), 124.2 (C-1), 163.8 (C-3).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3299 (m), 2934 (m), 2856 (m), 2168 (s), 1586 (s), 1503 (s), 1279 (s), 1076 (m), 968 (w).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 191 [ $\text{M}]^+$  (42), 148 (40), 109 (100), 80 (61), 69 (25), 55 (35), 45 (48), 41 (69).

**HR-MS** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3$ , [ $\text{M}]^+$ ): ber. 191.1423; gef. 191.1415.

### 1-(1-Cyclohexyl-imidazolidin-2-yliden)-propan-2-on (**20**)



Methylolithium (1.6 M in Diethylether, 13 mL, 20.8 mmol) wurde bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise mit **19** (778 mg, 4.06 mmol) in THF (9 mL) versetzt und 1.5 h bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  mit HCl [1 M] versetzt, bis pH 7-8 erreicht wurde. Nach der Extraktion mit Diethylether (2 x 60 mL) wurde die org. Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, eingengt und in Diethylether (25 mL) bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert. **20** wurde als weißer, kristalliner Feststoff 435 mg (51 %) erhalten.

**Smp.:**  $120\text{ }^\circ\text{C}$

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.11 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.35 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.00 (s, 3H, H-1), 3.31 (m, 1H, H-7), 3.39 (m, 2H, H-5), 3.55 (m, 2H, H-6), 4.61 (s, 1H, H-3), 9.37 (br.s, 1H, NH).

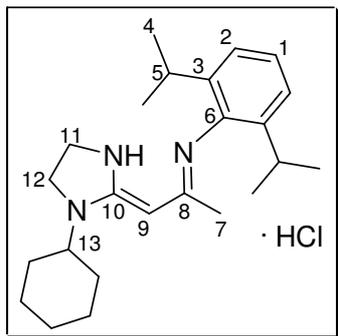
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 25.5 ( $\text{CH}_2$ ), 25.6 ( $\text{CH}_2$ ), 28.8 (C-1), 30.0 ( $\text{CH}_2$ ), 42.0 (C-5), 42.6 (C-6), 53.2 (C-7), 75.6 (C-3), 162.8 (C-4), 191.0 (C-2).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3262 (m), 2931 (m), 2861 (m), 1594 (m), 1542 (s), 1512 (s), 1281 (m), 1223 (m), 1071 (m), 960 (w), 716 (m), 676 (m).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 208 [ $\text{M}]^+$  (56), 193 (9), 153 (18), 84 (100), 43 (52).

**HR-MS** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ , [ $\text{M}]^+$ ): ber. 208.1576; gef. 208.1578.

**[2-(1-Cyclohexyl-imidazolidin-2-ylidin)-1-methyl-ethyliden]-(2,6-diisopropyl-phenyl)-amin hydrochlorid (21·HCl)**



**20** (867 mg, 4.16 mmol) und 2,6-Diisopropylanilin (870 mg, 4.91 mmol) wurden in Ethanol (15 mL) und konz. HCl (0.7 mL) 4 d auf 95 °C erhitzt. Die Lösung wurde dann mit Chloroform (7 mL) und MTBE (30 mL) aufgenommen. Nach 24 h bei -20 °C wurde die entstandene Suspension abfiltriert und der Rückstand an der HV getrocknet. **21·HCl** wurde als weißer Feststoff 500 mg (30 %) erhalten.

**Smp.:** >230 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO): δ (ppm) = 0.92 (m, 3H, CH<sub>2</sub>), 1.13 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H, H-4), 1.39 (m, 5H, CH<sub>2</sub>), 1.63 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.47 (s, 3H, H-7), 2.82 (tt, *J* = 3.8 Hz, *J* = 11.5 Hz, 1H, H-13), 2.90 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-5), 3.59 (br.s, 4H, H-11, H-12), 3.87 (s, 1H, H-9), 7.28 (m, 2H, H-2), 7.38 (m, 1H, H-1), 8.29 (br.s, 1H, NH), 9.44 (br.s, 1H, HCl).

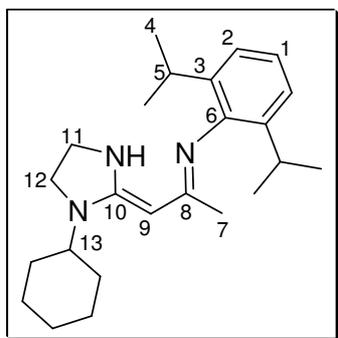
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO): δ (ppm) = 19.4 (C-7), 23.1 (C-4), 24.4 (C-4), 24.5 (CH<sub>2</sub>), 25.0 (CH<sub>2</sub>), 28.0 (C-5), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 41.8 (C-12), 43.5 (C-11), 54.4 (C-13), 74.5 (C-9), 123.9 (C-2), 128.9 (C-1), 132.6 (C-6), 145.9 (C-3), 162.4 (C<sub>q</sub>), 162.8 (C<sub>q</sub>).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3156 (br), 3103 (w), 2961 (m), 2933 (m), 2863 (m), 1700 (w), 1596 (s), 1574 (s), 1531 (s), 1452 (m), 1383 (w), 1280 (m), 1041 (w), 800 (w).

**MS** (EI, 160 °C): *m/z* (%) = 367 [M-HCl]<sup>+</sup> (47), 352 (26), 324 (72), 200 (59), 166 (57), 153 (82), 84 (100).

**HR-MS** (C<sub>24</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>, [M-HCl]<sup>+</sup>): ber. 367.2988; gef. 367.2988.

**[2-(1-Cyclohexyl-imidazolidin-2-ylidin)-1-methyl-ethyliden]-(2,6-diisopropyl-phenyl)-amin (21)**



**21·HCl** (470 mg, 1.16 mmol) wurde in Methanol (10 mL) mit Amberlite<sup>®</sup> IRA-400(OH) (3 mL) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Nach der Filtration der Suspension wurde die Lösung eingengt und an der HV getrocknet. Das Rohprodukt wurde anschließend mit MTBE aufgenommen und über Celite<sup>®</sup> abfiltriert. Nach dem Einengen der Lösung wurde **21** als klares Öl 346 mg (81 %) erhalten, das über Nacht zu einem weißen

Feststoff auskristallisierte.

**Smp.:** 116 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.13 (d,  $J = 6.8$  Hz, 6H, H-4), 1.17 (d,  $J = 7.0$  Hz, 6H, H-4), 1.38 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.63 (s, 3H, H-7), 1.70 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.84 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.10 (sept,  $J = 6.9$  Hz, 2H, H-5), 3.26 (t,  $J = 8.8$  Hz, 2H, H-12), 3.55 (m, 1H, H-13), 3.63 (t,  $J = 8.8$  Hz, 2H, H-11), 4.42 (s, 1H, H-9), 7.11 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 20.8 (C-7), 22.9 (C-4), 24.5 (C-4), 25.8 ( $\text{CH}_2$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2$ ), 28.1 (C-5), 30.3 ( $\text{CH}_2$ ), 43.3 (C-12), 48.4 (C-11), 53.7 (C-13), 77.2 (C-9), 122.9 (C-2), 125.2 (C-1), 128.9 ( $\text{C}_q$ ), 144.3 ( $\text{C}_q$ ), 163.1 ( $\text{C}_q$ ).

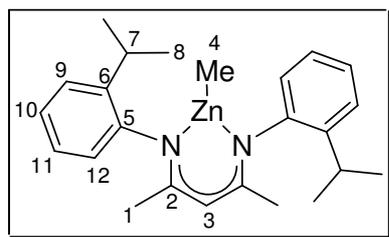
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3061 (w), 2959 (m), 2931 (s), 2856 (m), 1626 (s), 1528 (s), 1451 (m), 1387 (m), 1312 (m), 1276 (m), 1172 (w), 759 (w).

**MS** (EI, 230 °C):  $m/z$  (%) = 368 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (71), 353 (49), 324 (100), 242 (28), 202 (68), 200 (71), 153 (80), 84 (97).

**HR-MS** ( $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_3$ , [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ ): ber. 208.1576; gef. 208.1578.

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{N}_3$ ): ber. C 78.42, H 10.15, N 11.43; gef. C 78.06, H 10.46, N 11.30.

### **[{*N,N'*-Bis(2-isopropylphenyl)- $\beta$ -diketiminat}methylzink] (**22**)**



Zu einer Lösung von  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol, 2.5 mL, 3.0 mmol) in Toluol (5 mL) wurde bei  $-20$  °C eine Lösung von **12** (200 mg, 0.6 mmol) in Toluol (5 mL) tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf RT erwärmt und über Nacht auf  $80$  °C erhitzt. Anschließend

wurde die Lösung an der HV eingengt und bei  $60$  °C getrocknet. **22** wurde quantitativ als gelbliches Öl erhalten, das nach 3 d bei RT einen weißen Feststoff bildete.

**Schmp.:**  $105$  °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 1:1 *E/E* und *E/Z* Isomere):  $\delta$  (ppm) = -0.58 (s, 3H, H-4), -0.53 (s, 3H, H-4), 1.13 (d,  $J = 6.9$  Hz, 6H, H-8), 1.16 (d,  $J = 6.9$  Hz, 6H, H-8), 1.20 (d,  $J = 6.9$  Hz, 6H, H-8), 1.25 (d,  $J = 6.9$  Hz, 6H, H-8), 1.76 (s, 6H, H-1), 1.78 (s, 6H, H-1), 3.27 (m, 4H, H-7), 4.96 (s, 1H, H-3), 5.02 (s, 1H, H-3), 6.83 (m, 4H, H-12), 7.05 (m, 8H, H-10, H-11), 7.22 (m, 4H, H-9).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 1:1 *E/E* und *E/Z* Isomere):  $\delta$  (ppm) = -17.9 (C-4), -17.9 (C-4), 22.8 (C-1), 23.1 (C-1), 23.1 (C-8), 23.3 (C-8), 23.5 (C-8), 23.6 (C-8), 27.7 (C-7), 27.8 (C-7), 95.7 (C-3), 95.9 (C-3), 124.8 (C-12), 125.0 (C-12), 125.3 (C-10), 125.3 (C-10), 125.9 (C-11), 126.0 (C-11), 126.3 (C-9), 126.3 (C-9), 141.5 (C-6), 141.6 (C-6), 147.3 (C-5), 147.4 (C-5), 166.6 (C-2), 166.8 (C-2).

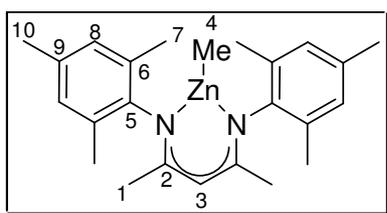
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3623 (w), 3063 (w), 3019 (w), 2960 (m), 1554 (m), 1443 (s), 1407 (s), 1282 (m), 1032 (w), 753 (m).

**MS** (EI, 120 °C):  $m/z$  (%) = 412  $[\text{M}]^+$  (57), 397  $[\text{M-Me}]^+$  (100), 333 (22), 200 (10), 160 (58), 158 (28) 144 (24).

**HR-MS** ( $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Zn}$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 412.1857; gef. 412.1855.

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Zn}$ ): ber. C 69.64, H 7.79, N 6.77; gef. C 69.30, H 7.64, N 6.33.

### [[*N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)- $\beta$ -diketiminat}methylzink] (**24**)



Zu einer Lösung von  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol, 6.3 mL, 7.5 mmol) in Toluol (5 mL) wurde bei -20 °C eine Lösung von **13** (500 mg, 1.5 mmol) in Toluol (10 mL) tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf RT erwärmt und über Nacht auf 80 °C erhitzt. Anschließend

wurde die Lösung an der HV eingengt und bei 60 °C getrocknet. **24** wurde quantitativ als weißer Feststoff erhalten.

**Schmp.:** 117 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -0.56 (s, 3H, H-4), 1.68 (s, 6H, H-1), 2.17 (s, 12H, H-7), 2.19 (s, 6H, H-10), 5.03 (s, 1H, H-3), 6.86 (s, 4H, H-8).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -18.7 (C-4), 18.4 (C-7), 20.6 (C-10), 22.3 (C-1), 95.4 (C-3), 129.2 (C-8), 130.5 (C-6), 133.4 (C-9), 145.1 (C-5), 166.8 (C-2).

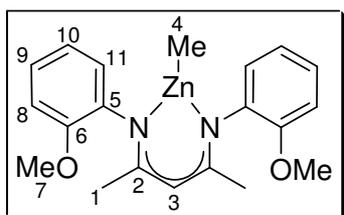
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2911 (w), 1524 (s), 1456 (s), 1401 (s), 1261 (m), 1205 (s), 1149 (m), 1016 (m), 857 (s), 746 (m), 730 (m).

**MS** (EI, 170 °C):  $m/z$  (%) = 412  $[\text{M}]^+$  (75), 397  $[\text{M-Me}]^+$  (100), 333 (25), 279 (17), 172 (13), 160 (63) 158 (18), 145 (14), 119 (35), 91 (17).

**HR-MS** ( $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Zn}$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 412.1857; gef. 412.1852.

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Zn}$ ): ber. C 69.64, H 7.79, N 6.77; gef. C 69.58, H 7.97, N 6.65.

### [[*N,N'*-Bis(2-methoxyphenyl)- $\beta$ -diketiminat}methylzink] (**25**)



Zu einer Lösung von  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol, 4 mL, 4.8 mmol) in Toluol (10 mL) wurde bei -20 °C eine Lösung von **9** (300 mg, 0.97 mmol) in Toluol (10 mL) in 3 h tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde dann bei RT über Nacht gerührt. Nach quantitativer Umsetzung wurde die Lösung an der HV

eingengt und bei 60 °C getrocknet. **25** wurde als gelbes Harz erhalten und enthielt **27** als Nebenprodukt in einem Verhältnis von 6:1, das NMR-spektroskopisch bestimmt wurde.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = -0.55 (s, 3H, H-4), 1.91 (s, 6H, H-1), 3.30 (s, 6H, H-7), 5.05 (s, 1H, H-3), 6.60 (m, 2H, H-8), 6.83 (m, 4H, H-10, H-11), 6.98 (m, 2H, H-9).

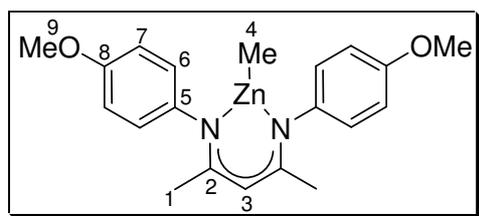
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = -18.4 (C-4), 22.8 (C-1), 54.6 (C-7), 96.6 (C-3), 111.1 (C-8), 120.5 (C-11), 125.0 (C-10), 125.9 (C-9), 139.0 (C-6), 152.7 (C-5), 166.6 (C-2).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3640 (w), 2932 (w), 2833 (w), 1555 (m), 1490 (s), 1453 (s), 1404 (s), 1237 (m), 1114 (m), 1029 (m), 747 (m).

**MS** (EI, 100 °C): m/z (%) = 373 [M-Me]<sup>+</sup> (100), 358 (99), 328 (26), 309 (7), 146 (28), 133 (11), 92 (10), 81 (12), 79 (21).

**HR-MS** (C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zn, [M-Me]<sup>+</sup>): ber. 373.0894; gef. 373.0892.

### [{*N,N'*-Bis(4-methoxyphenyl)-β-diketiminat}methylzink] (**26**)



Zu einer Lösung von ZnMe<sub>2</sub> (1.2 M in Toluol, 4 mL, 4.8 mmol) in Toluol (10 mL) wurde bei -20 °C eine Lösung von **10** (300 mg, 0.97 mmol) in Toluol (10 mL) in 3 h tropfenweise hinzugefügt. Die

Reaktionsmischung wurde dann bei RT über Nacht gerührt. Nach quantitativer Umsetzung wurde die klare Lösung an der HV eingengt und bei 60 °C getrocknet. **26** wurde als gelbes Harz erhalten und enthielt als Nebenprodukt **28** in einem Verhältnis von 9:1, das NMR-spektroskopisch bestimmt wurde.

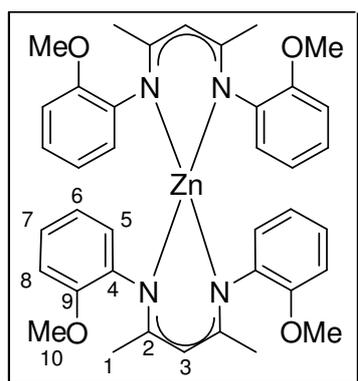
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = -0.40 (s, 3H, H-4), 1.91 (s, 6H, H-1), 3.33 (s, 6H, H-9), 4.97 (s, 1H, H-3), 6.77 (m, 8H, CH<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = -20.8 (C-4), 23.1 (C-1), 54.6 (C-9), 96.9 (C-3), 114.1 (C-7), 125.4 (C-6), 143.0 (C-8), 156.7 (C-5), 166.3 (C-2).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3633 (w), 2954 (w), 2832 (w), 1550 (m), 1500 (s), 1455 (s), 1401 (s), 1238 (s), 1199 (m), 1033 (m), 861 (w).

**MS** (EI, 100 °C): m/z (%) = 388 [M]<sup>+</sup> (81), 373 [M-Me]<sup>+</sup> (100), 358 (38), 328 (9), 309 (35), 267 (27), 189 (8), 148 (52), 146 (11), 92 (11), 79 (12), 77 (16), 69 (20), 57 (8).

**HR-MS** (C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zn, [M]<sup>+</sup>): ber. 388.1129; gef. 388.1136.

**[Bis{*N,N'*-Bis(2-methoxyphenyl)- $\beta$ -diketiminat}zink] (27)**

Eine Lösung von **9** (300 mg, 0.97 mmol) in Toluol (5 mL) wurde tropfenweise mit  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol, 0.5 mL, 0.6 mmol) innerhalb von 0.5 h versetzt und über Nacht gerührt. Die Lösung wurde an der HV eingengt und bei 60 °C getrocknet. **27** wurde quantitativ als gelbes Harz erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.84 (br.s, 12H, H-1), 3.28 (br.s, 12H, H-10), 4.66 (s, 2H, H-3), 6.60 (m, 4H, H-8), 7.02 (m, 12H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

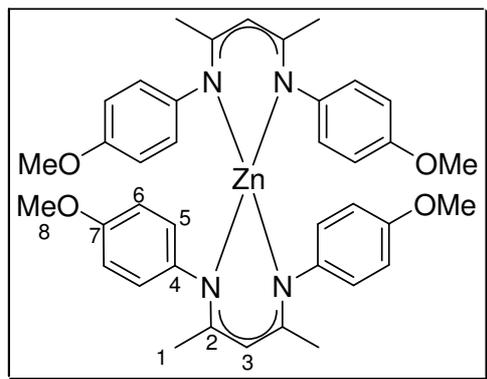
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 22.7 (C-1), 54.9 (C-10), 94.8 (C-3), 111.5 (C-8), 120.7 (C-5), 123.8 (C-6), 126.2 (C-7), 139.9 (C-9), 153.0 (C-4), 167.0 (C-2).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3061 (w), 2931 (w), 2831 (w), 1553 (m), 1489 (s), 1451 (s), 1395 (s), 1237 (m), 1177 (w), 1115 (m), 1030 (m), 745 (m).

**MS** (EI, 220 °C):  $m/z$  (%) = 682 [ $\text{M}]^+$  (100), 667 (17), 651 (7), 561 (3), 373 (23), 358 (9), 328 (3), 309 (10), 159 (3), 148 (4).

**HR-MS** ( $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$ , [ $\text{M}]^+$ ): ber. 682.2498; gef. 682.2499.

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$ ): ber. C 66.71, H 6.19, N 8.19; gef. C 66.33, H 6.18, N 8.15.

**[Bis{*N,N'*-Bis(4-methoxyphenyl)- $\beta$ -diketiminat}zink] (28)**

Eine Lösung von **10** (300 mg, 0.97 mmol) in Toluol (5 mL) wurde tropfenweise mit  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol, 0.5 mL, 0.6 mmol) innerhalb von 0.5 h versetzt und über Nacht gerührt. Die Lösung wurde an der HV eingengt und bei 60 °C getrocknet. **28** wurde quantitativ als gelber Feststoff erhalten.

**Schmp.:** 159 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.85 (s, 12H, H-1), 3.36 (s, 12H, H-8), 4.69 (s, 2H, H-3), 6.85 (m, 16H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.0 (C-1), 54.6 (C-8), 95.7 (C-3), 113.8 (C-6), 125.5 (C-5), 143.7 (C-7), 156.2 (C-4), 166.1 (C-2).

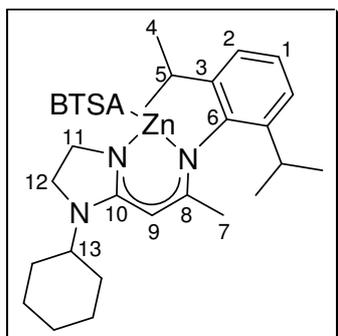
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2950 (w), 2832 (w), 1549 (m), 1500 (s), 1453 (m), 1399 (s), 1238 (s), 1199 (m), 1035 (m), 860 (w), 821 (w).

**MS** (EI, 210 °C):  $m/z$  (%) = 682 [ $\text{M}]^+$  (79), 667 (6), 561 (22), 373 (21), 341 (9), 309 (32), 189 (45), 148 (83), 92 (100), 69 (28).

**HR-MS** ( $C_{38}H_{42}N_4O_4Zn$ ,  $[M]^+$ ): ber. 682.2498; gef. 682.2505.

**CHN-Analyse** ( $C_{38}H_{42}N_4O_4Zn$ ): ber. C 66.71, H 6.19, N 8.19; gef. C 66.38, H 6.25, N 8.13.

**[[2-(1-Cyclohexyl-imidazolin-2-ylidin)-1-methyl-ethyliden-(2,6-diisopropyl-phenyl)-aminato}bis(trimethylsilyl)amidzink] (29)**



Zu einer Lösung von  $Zn(BTSA)_2$  (246 mg, 0.64 mmol) in Hexan (5 mL) wurde **21** (216 mg, 0.59 mmol) in Hexan (5 mL) tropfenweise hinzugefügt. Nach der Reaktion über Nacht wurde die Lösung eingeeengt und bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Die Kristalle wurden abfiltriert und die Mutterlauge eingeeengt und bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  wiederholt umkristallisiert. Die farblosen Kristalle wurden an der HV getrocknet und **29** wurde in einer Ausbeute

von 255 mg (73 %) erhalten.

**Smp.:**  $164\text{ }^\circ\text{C}$

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.29 (s, 18H,  $CH_3$ ), 0.88 (m, 1H,  $CH_2$ ), 1.07 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.22 (d,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 6H, H-4), 1.41 (d,  $J = 6.9\text{ Hz}$ , 6H, H-4), 1.45 (m, 1H,  $CH_2$ ), 1.60 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.76 (s, 3H, H-7), 2.86 (t,  $J = 9.2\text{ Hz}$ , 2H, H-12), 3.31 (m, 1H, H-13), 3.42 (sept,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 2H, H-5), 3.75 (t,  $J = 9.2\text{ Hz}$ , 2H, H-11), 4.60 (s, 1H, H-9), 7.20 (m, 3H,  $CH_{Ar}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.4 ( $CH_3$ ), 24.5 (C-4), 24.8 (C-7), 24.9 (C-4), 25.7 ( $CH_2$ ), 25.9 ( $CH_2$ ), 28.2 (C-5), 30.3 ( $CH_2$ ), 43.2 (C-12), 48.9 (C-11), 53.7 (C-13), 77.0 (C-9), 124.0 (C-2), 125.8 (C-1), 143.1 ( $C_q$ ), 145.5 ( $C_q$ ), 165.2 ( $C_q$ ), 166.8 ( $C_q$ ).

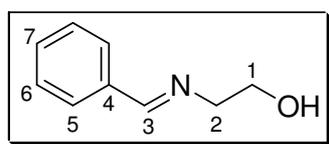
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3358 (br), 2959 (m), 2931 (s), 2855 (m), 1626 (m), 1527 (s), 1451 (m), 1388 (m), 1313 (m), 1173 (w), 760 (w).

**MS** (EI,  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 590  $[M]^+$  (5), 575 (10), 429 (50), 202 (14), 146 (100), 130 (56), 73 (9).

**HR-MS** ( $C_{30}H_{53}N_4Si_2Zn$ ,  $[M-H]^+$ ): ber. 589.3100; gef. 589.3090.

**CHN-Analyse** ( $C_{30}H_{54}N_4Si_2Zn$ ): ber. C 60.83, H 9.19, N 9.46; gef. C 60.16, H 9.65, N 9.25.

**2-(Benzyliden-amino)-ethanol (34)**



2-Amino-ethanol (3.5 g, 57.3 mmol), Benzaldehyd (3.0 g, 28.3 mmol) und kat. Mengen an PTSA in Toluol (20 mL) wurden in einer *Dean-Stark* Apparatur über Nacht unter Rückfluss erhitzt.

Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser (100 mL) aufgenommen und mit EE (3 x 50 mL)

extrahiert. Die org. Phase wurde anschließend mit einer ges. NaCl-Lsg. (30 mL) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Einengen wurde das Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation ( $4.0 \cdot 10^{-2}$  mbar,  $120^\circ\text{C}$ ) gereinigt. **34** wurde als gelbliches Öl 4.1 g (97 %) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.08 (br.s, 1H, OH), 3.77 (m, 2H, H-2), 3.92 (m, 2H, H-1), 7.43 (m, 3H, H-6, H-7), 7.74 (m, 2H, H-5), 8.35 (m, 1H, H-3).

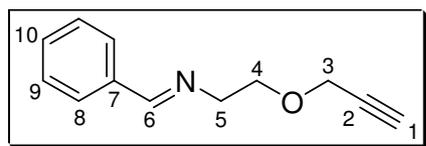
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 62.3 (C-2), 63.3 (C-1), 128.2 (C-6), 128.6 (C-5), 130.9 (C-7), 135.8 (C-4), 163.2 (C-3).

**IR** (ATR):  $\nu$  = 3312 (br), 3062 (w), 3028 (w), 2923 (m), 2875 (m), 2844 (m), 1644 (s), 1450 (m), 1059 (s), 865 (m), 753 (s), 692 (s).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%): 149  $[\text{M}]^+$  (12), 130 (4), 118 (100), 104 (11), 91 (90), 77 (11), 65 (7), 51 (11).

**HR-MS** ( $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 149.0841; gef. 149.0843.

### Benzyliden-(2-prop-2-inyloxy-ethyl)-amin (**35**)



Eine Lösung von **34** (3.0 g, 20.1 mmol) in THF (20 mL) wurde tropfenweise zu einer Suspension von NaH (60 %ig in Mineralöl, 1.2 g, 30.0 mmol) und Propargylbromid (80 %ig in Toluol, 4.5 g, 30.2 mmol) in THF (30 mL) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt und über Nacht bei RT gerührt. Nach Abbruch der Reaktion wurde Wasser (20 mL) hinzugefügt und mit Diethylether (2 x 30 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde mit Wasser (40 mL) und anschließend mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Einengen der org. Phase wurde das Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation ( $4.0 \cdot 10^{-2}$  mbar,  $125^\circ\text{C}$ ) gereinigt. **35** wurde als gelbliches Öl 3.5 g (93 %) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.42 (t,  $J$  = 2.3 Hz, 1H, H-1), 3.84 (m, 4H, H-4, H-5), 4.19 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 2H, H-3), 7.41 (m, 3H, H-9, H-10), 7.74 (m, 2H, H-8), 8.32 (s, 1H, H-6).

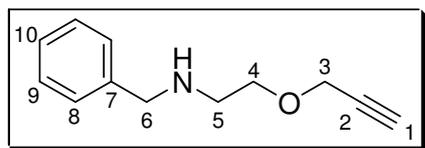
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 46.7 (C-5), 62.5 (C-3), 63.2 (C-4), 77.2 (C-1), 92.6 (C-2), 128.2 (C-9), 128.6 (C-8), 130.9 (C-10), 135.9 (C-7), 163.1 (C-6).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3293 (br), 3061 (w), 3027 (w), 2850 (br), 1647 (s), 1451 (m), 1100 (s), 1032 (m), 918 (m), 755 (s), 693 (s).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 186  $[\text{M-H}]^+$  (29), 156 (3), 133 (28), 118 (76), 104 (21), 91 (100), 77 (9), 65 (8), 51 (9).

**HR-MS** ( $C_{12}H_{12}NO$ ,  $[M-H]^+$ ): ber. 186.0919; gef. 186.0915.

### Benzyl-(2-prop-2-inyloxy-ethyl)-amin (36)



Eine Lösung von **35** (3.3 g, 17.6 mmol) in Methanol (50 mL) wurde bei 0 °C portionsweise mit  $NaBH_4$  (2.7 g, 71.3 mmol) versetzt. Nach 1 h bei 0 °C wurde die Lösung über Nacht bei RT gerührt. Nach dem Einengen der Reaktionsmischung wurde der Rückstand mit Wasser (30 mL) aufgenommen und mit Diethylether (3 x 30 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde mit Wasser (40 mL) und anschließend mit ges. NaCl-Lsg. (40 mL) gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Nach dem Einengen der org. Phase wurde das Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation ( $4.0 \cdot 10^{-2}$  mbar, 150 °C) gereinigt. **36** wurde als gelbliches Öl 2.7 g (81 %) erhalten.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.71 (s, 1H, NH), 2.42 (t,  $J = 2.3$  Hz, 1H, H-1), 2.84 (t,  $J = 5.1$  Hz, 2H, H-5), 3.66 (t,  $J = 5.1$  Hz, 2H, H-4), 3.82 (s, 2H, H-6), 4.15 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H, H-3), 7.29 (m, 5H,  $CH_{Ar}$ ).

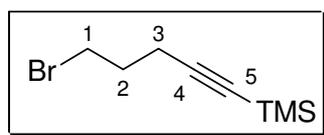
**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 48.6 (C-5), 53.8 (C-6), 58.3 (C-3), 69.4 (C-4), 74.4 (C-1), 79.7 (C-2), 126.9 (C-10), 128.2 (C-8), 128.4 (C-9), 140.2 (C-7).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3294 (br), 3027 (w), 2920 (br), 2853 (br), 1453 (m), 1353 (m), 1099 (s), 737 (s), 699 (s).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 189  $[M]^+$  (64), 160 (4), 120 (5), 98 (20), 92 (9), 91 (100), 65 (11).

**HR-MS** ( $C_{12}H_{15}NO$ ,  $[M]^+$ ): ber. 189.1154; gef. 189.1151.

### (5-Brom-pent-1-ynyl)-trimethylsilan (38)



Zu einer Lösung von Pent-4-in-1-ol (1.3 g, 15.4 mmol) in THF (20 mL) wurde  $EtMgBr$  (1.0 M in THF, 34.0 mL, 34.0 mmol) tropfenweise hinzugefügt und 1 h bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Lösung tropfenweise mit  $TMSCl$  (3.7 g, 34 mmol) versetzt und über Nacht gerührt. Die Suspension wurde dann mit HCl (1.0 M, 45 mL) versetzt und mit Diethylether (3 x 20 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde dann mit ges.  $NaHCO_3$ -Lsg. (30 mL) und anschließend mit ges. NaCl-Lsg. (30 mL) gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Nach dem Einengen wurde das Rohprodukt in Diethylether (15 mL) und Acetonitril (15 mL) gelöst und mit Triphenylphosphin (8.5 g, 32.5 mmol) versetzt. Bei 0 °C wurde die Lösung portionsweise mit NBS (5.8 g, 32.5 mmol) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Die gebildete Suspension wurde über Celite<sup>®</sup> abfiltriert und mit Diethylether

gewaschen. Nach dem Einengen wurde das Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation ( $4.0 \cdot 10^{-2}$  mbar,  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ) gereinigt und **38** als klares Öl 3.1 g (92 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.15 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 2.05 (m, 2H, H-2), 2.41 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H, H-3), 3.51 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H, H-1).

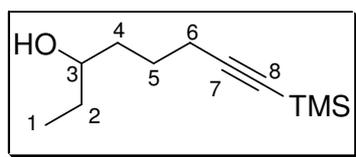
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.1 ( $\text{CH}_3$ ), 18.6 (C-3), 31.4 (C-1), 32.3 (C-2), 85.8 (C-5), 105.0 (C-4).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2960 (m), 2900 (w), 2177 (m), 1431 (w), 1249 (s), 1031 (m), 841 (s), 760 (s), 699 (m).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 205 (42), 163 (7), 149 (4), 139 (100), 123 (35), 96 (12), 83 (10), 73 (13), 67 (6), 55 (6).

**HR-MS** ( $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrSi}$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 218.0127; gef. 218.0122.

### 8-Trimethylsilylanyl-oct-7-in-3-ol (**39**)



Mg (1.4 g, 57.6 mmol) und kat. Mengen an Iod wurden in THF (10 mL) 1 h auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Anschließend wurde **38** (3.1 g, 14.2 mmol) in THF (20 mL) tropfenweise hinzugefügt und 1.5 h bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde Propanal (1.0 g, 17.2 mmol) tropfenweise hinzugefügt und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt, mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. (40 mL) versetzt und mit Diethylether (2 x 30 mL) extrahiert. Nach dem Waschen der org. Phase mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lsg. (40 mL) wurde dieser über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Einengen der org. Phase wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , Hexan/EE 7:1) und **39** als klares Öl 2.0 g (71 %) erhalten.

$R_f = 0.20$

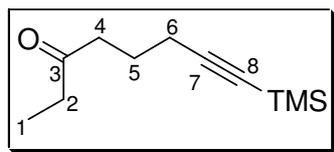
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.15 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 0.95 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H, H-1), 1.41-1.70 (m, 6H, H-2, H-4, H-5), 2.26 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H, H-6), 3.56 (m, 1H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.2 ( $\text{CH}_3$ ), 9.9 (C-1), 19.9 (C-6), 24.8 (C-5), 30.3 (C-2), 35.9 (C-4), 72.8 (C-3), 84.8 (C-8), 107.4 (C-7).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3360 (br), 2960 (s), 2937 (m), 2877 (m), 2175 (m), 1249 (s), 841 (s), 759 (m), 698 (w).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 197  $[\text{M-H}]^+$  (<1), 165 (12), 153 (8), 144 (6), 129 (11), 109 (12), 96 (9), 85 (15), 75 (100), 73 (61), 59 (12).

**HR-MS** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{OSi}$ ,  $[\text{M-H}]^+$ ): ber. 197.1362; gef. 197.1369.

**8-Trimethylsilyl-oct-7-in-3-on (40)**

Zu einer Lösung von **39** (1.9 g, 9.6 mmol) in DCM (70 mL) wurde PCC (8.2 g, 38.0 mmol) hinzugefügt und über Nacht gerührt. Die schwarze Suspension wurde über Kieselgel abfiltriert und mit Hexan/EE (1:1) gewaschen. Nach dem Einengen wurde **40** als gelbliches Öl 1.8 g (97 %) erhalten.

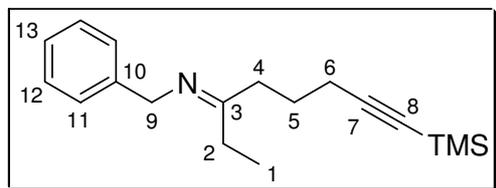
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.14 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.06 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, H-1), 1.78 (m, 2H, H-5), 2.26 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-6), 2.44 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-2), 2.54 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-4).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.1 (C-9), 7.8 (C-1), 19.2 (C-6), 22.4 (C-5), 36.0 (C-2), 40.7 (C-4), 85.3 (C-8), 106.4 (C-7), 211.0 (C-3).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 2960 (m), 2940 (m), 2899 (m), 2174 (m), 1716 (s), 1249 (s), 841 (s), 760 (m), 698 (w).

**MS** (EI, RT): *m/z* (%) = 196 [M]<sup>+</sup> (19), 181 (61), 167 (84), 144 (68), 129 (52), 109 (18), 97 (46), 96 (30), 83 (17), 75 (89), 73 (100), 59 (16), 57 (47).

**HR-MS** (C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>OSi, [M]<sup>+</sup>): ber. 196.1283; gef. 196.1286.

**Benzyl-(1-ethyl-6-trimethylsilyl-hex-5-ynyliden)-amin (41)**

Eine Lösung von **40** (1.8 g, 9.0 mmol), Benzylamin (1.3 g, 11.7 mmol) und kat. Mengen an PTSA in Toluol (30 mL) wurden in einer *Dean-Stark* Apparatur über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Die

Reaktionsmischung wurde dann mit Wasser (50 mL) aufgenommen und mit EE (3 x 50 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde anschließend mit Wasser (30 mL) und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Einengen wurde das Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation (4.0·10<sup>-2</sup> mbar, 150 °C) gereinigt. **41** wurde als gelbliches Öl 1.9 g (75 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.16 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.12 (dt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.7 Hz, 3H, H-1), 1.70 (m, 1H, H-2), 1.84 (m, 1H, H-2), 2.32 (m, 4H, H-5, H-6), 2.44 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-4), 4.56 (s, 1H, H-9), 4.59 (s, 1H, H-9), 7.22-7.32 (m, 5H, CH<sub>Ar</sub>).

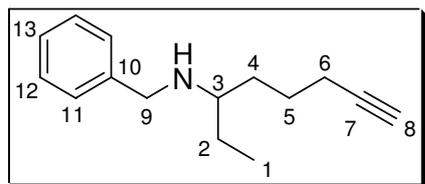
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.2 (CH<sub>3</sub>), 10.8 (C-1), 19.5 (C-6), 20.1 (C-2), 24.9 (C-5), 38.1 (C-4), 54.3 (C-9), 84.8 (C-8), 107.3 (C-7), 126.4 (C-13), 127.5 (C-12), 128.3 (C-11), 140.7 (C-10), 174.4 (C-3).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3029 (w), 2960 (m), 2900 (w), 2174 (m), 1714 (m), 1453 (w), 1249 (m), 842 (s), 759 (m), 698 (m).

**MS** (EI, 50 °C):  $m/z$  (%) = 285 [ $M$ ]<sup>+</sup> (10), 284 (6), 270 (8), 256 (7), 212 (12), 194 (10), 161 (39), 146 (12), 91 (100), 73 (20), 65 (6).

**HR-MS** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NSi}$ , [ $M$ ]<sup>+</sup>): ber. 285.1913; gef. 285.1919.

### Benzyl-(1-ethyl-hex-5-ynyl)-amin (42)



Eine Lösung von **41** (1.9 g, 6.7 mmol) in Methanol (20 mL) wurde bei 0 °C portionsweise mit  $\text{NaBH}_4$  (1.5 g, 39.7 mmol) versetzt und bei RT über Nacht gerührt. Nach dem Einengen wurde der Rückstand mit THF (40 mL) aufgenommen, mit  $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (4.3 g, 13.5 mmol) versetzt und über Nacht gerührt. Die Lösung wurde dann mit Wasser (60 mL) aufgenommen und mit MTBE (3 x 60 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde anschließend mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lsg. (50 mL) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Einengen wurde das Rohprodukt eingengt und mittels Kugelrohrdestillation ( $4.0 \cdot 10^{-2}$  mbar, 150 °C) gereinigt. **42** wurde als farbloses Öl 962 mg (66 %) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.82 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H, H-1), 1.28 (br.s, 1H, NH), 1.46-1.58 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.84 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H, H-8), 2.19 (dt,  $J = 2.6$  Hz,  $J = 6.8$  Hz, 2H, H-6), 2.52 (m, 1H, H-3), 3.76 (m, 2H, H-9), 7.22-7.35 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

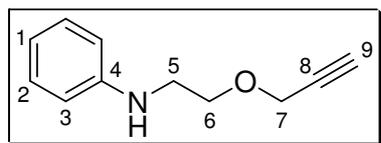
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.8 (C-1), 18.6 (C-6), 24.6 (C-5), 26.2 (C-2), 32.5 (C-4), 51.1 (C-9), 57.5 (C-3), 68.3 (C-8), 84.6 (C-7), 126.8 (C-13), 128.1 (C-11), 128.3 (C-12), 141.1 (C-10).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3307 (m), 3027 (w), 2957 (s), 2932 (s), 2872 (m), 2116 (w), 1453 (s), 1028 (m), 735 (s), 698 (s).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 215 [ $M$ ]<sup>+</sup> (26), 186 (40), 147 (7), 91 (100), 65 (5), 55 (4).

**HR-MS** ( $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$ , [ $M$ ]<sup>+</sup>): ber. 215.1674; gef. 215.1678.

### Phenyl-(2-prop-2-inyloxy-ethyl)-amin (43)



Eine Lösung von *N*-Phenylethanolamin (6.0 g, 43.7 mmol), in THF (100 mL) wurde bei -20 °C mit  $\text{NaH}$  (75 %ig in Mineralöl, 2.1 g, 65.6 mmol) versetzt. Anschließend wurde nach 0.5 h Propargylbromid (80 %ig in Toluol, 5.1 mL, 45.7 mmol) hinzugefügt und die Reaktionsmischung über Nacht bei RT gerührt. Die Lösung wurde dann mit Wasser (200 mL)

aufgenommen und mit MTBE (3 x 150 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der org. Phase über  $\text{MgSO}_4$  wurde die Lösung eingengt und das Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation (2.9 mbar, 175 °C) gereinigt. **43** wurde als gelbliches Öl 6.9 g (90 %) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.51 (dt,  $J = 0.6$  Hz,  $J = 2.4$  Hz, 1H, H-9), 3.36 (dt,  $J = 2.8$  Hz,  $J = 5.4$  Hz, 2H, H-5), 3.78 (dt,  $J = 2.8$  Hz,  $J = 5.6$  Hz, 2H, H-6), 3.97 (br.s, 1H, NH), 4.22 (dt,  $J = 0.6$  Hz,  $J = 2.4$  Hz, 2H, H-7), 6.68 (m, 2H, H-3), 6.77 (m, 1H, H-1), 7.23 (m, 2H, H-2).

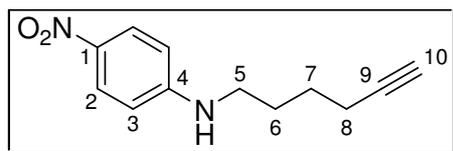
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 43.5 (C-5), 58.3 (C-7), 68.5 (C-6), 74.9 (C-9), 79.7 (C-8), 113.2 (C-3), 117.7 (C-1), 126.3 (C-2), 148.2 (C-4).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3400 (w), 3285 (w), 2924 (w), 2855 (w), 1602 (s), 1505 (s), 1318 (m), 1264 (m), 1095 (s), 749 (s), 693 (s).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 175  $[\text{M}]^+$  (18), 106 (100), 77 (12).

**HR-MS** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 175.0997; gef. 175.0996.

### Hex-5-ynyl-(4-nitro-phenyl)-amin (**47**)



Hex-5-ynylamin (**46**) (629 mg, 6.47 mmol), 1-Fluor-4-nitrobenzol (1,1 g, 7.8 mmol) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (630 mg, 4.56 mmol) wurden in DMF (10 mL) gerührt. Die dabei

entstandene Suspension wurde mit Wasser (100 mL) aufgenommen und mit MTBE (2 x 100 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der org. Phase über  $\text{MgSO}_4$  wurde die Lösung eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/MTBE 3:1) und **47** als gelber, kristalliner Feststoff 1.0 g (72 %) erhalten.

$R_f = 0.12$

**Schmp.:** 60 °C

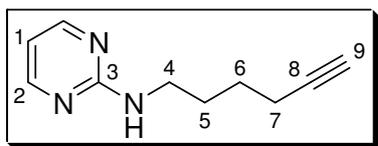
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.65 (m, 2H, H-7), 1.81 (m, 2H, H-6), 1.99 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H, H-10), 2.27 (dt,  $J = 2.6$  Hz,  $J = 6.9$  Hz, 2H, H-8), 3.25 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H, H-5), 4.64 (br.s, 1H, NH), 6.53 (m, 2H, H-3), 8.09 (m, 2H, H-2).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 18.1 (C-8), 25.7 (C-7), 28.0 (C-6), 43.0 (C-5), 69.1 (C-10), 83.7 (C-9), 111.2 (C-3), 126.5 (C-2), 138.1 (C-1), 153.1 (C-4).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3376 (m), 3292 (w), 2941 (w), 2864 (w), 1600 (s), 1470 (m), 1302 (s), 1184 (m), 1111 (s), 832 (m), 753 (m).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 218  $[\text{M}]^+$  (16), 166 (10), 151 (100), 105 (35), 84 (19).

**HR-MS** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 218.1055; gef. 218.1042.

**Hex-5-ynyl-pyrimidin-2-yl-amin (48)**

Hex-5-ynylamin (**46**) (806 mg, 8.30 mmol), 2-Chlorpyrimidin (1.2 g, 10.5 mmol) und  $K_2CO_3$  (1.0 g, 7.2 mmol) wurden in DMF (20 mL) 2 d auf 70 °C erhitzt. Die dabei entstandene Suspension wurde mit Wasser (100 mL) aufgenommen und mit MTBE (2 x 100 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der org. Phase über  $MgSO_4$  wurde die Lösung eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $SiO_2$ , c-Hexan/EE 3:1). **48** wurde als weißer Feststoff 963 mg (66 %) erhalten.

$R_f = 0.09$

**Schmp.:** 59 °C

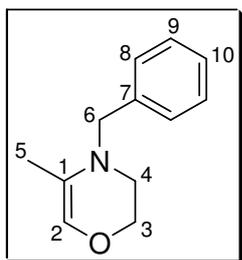
**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.62 (m, 2H, H-6), 1.74 (m, 2H, H-5), 1.95 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H, H-9), 2.24 (dt,  $J = 2.6$  Hz,  $J = 6.9$  Hz, 2H, H-7), 3.43 (dt,  $J = 5.9$  Hz,  $J = 7.0$  Hz, 2H, H-4), 5.24 (br.s, 1H, NH), 6.50 (t,  $J = 4.8$  Hz, 1H, H-1), 8.26 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H, H-2).

**$^{13}C$ -NMR** (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 18.2 (C-7), 25.8 (C-6), 28.7 (C-5), 40.9 (C-4), 68.6 (C-9), 84.1 (C-8), 110.4 (C-1), 158.0 (C-2), 162.4 (C-3).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3231 (s), 2943 (m), 2868 (w), 1593 (s), 1535 (s), 1451 (s), 1379 (s), 1120 (m), 801 (m), 686 (m).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 174  $[M-H]^+$  (11), 146 (20), 136 (9), 108 (100), 95 (11), 79 (14).

**HR-MS** ( $C_{10}H_{12}N_3$ ,  $[M-H]^+$ ): ber. 174.1031; gef. 174.1031.

**4-Benzyl-5-methyl-3,4-dihydro-2H-[1,4]oxazin (50)**

**50** wurde nach den allgemeinen Arbeitsvorschriften A-C dargestellt und ohne Aufarbeitungsschritte spektroskopisch charakterisiert (Tabelle 5-7).

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $C_6D_6$ ): ppm = 1.62 (d,  $J = 1.1$  Hz, 3H, H-5), 2.72 (t,  $J = 4.2$  Hz, 2H, H-4), 3.62 (t,  $J = 4.2$  Hz, 2H, H-3), 3.70 (s, 3H, H-6), 5.99 (q,  $J = 1.2$  Hz, 1H, H-2), 7.15 (m, 1H, H-10), 7.22 (m, 4H, H-8, H-9).

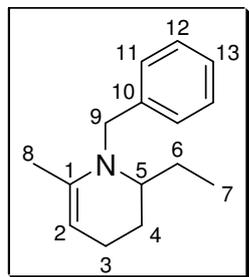
**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $C_6D_6$ ): (ppm) = 15.9 (C-5), 47.4 (C-4), 55.0 (C-6), 62.2 (C-3), 121.4 (C-1), 125.3 (C-2), 127.2 (C-10), 128.4 (C-8), 128.6 (C-9), 139.5 (C-7).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3381 (br), 3027 (w), 2926 (m), 2853 (m), 1652 (m), 1495 (m), 1452 (s), 1361 (m), 1126 (s), 1090 (s), 895 (m), 698 (s).

**MS** (EI, 100 °C):  $m/z$  (%) = 189  $[M]^+$  (42), 98 (14), 92 (7), 91 (100), 70 (7), 65 (16), 63 (4), 56 (3), 51 (5).

**HR-MS** ( $C_{12}H_{15}NO$ ,  $[M]^+$ ): ber. 189.1154; gef. 189.1154.

### 1-Benzyl-2-ethyl-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyridin (51)



**51** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und ohne Aufarbeitungsschritte spektroskopisch charakterisiert (Tabelle 5).

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.79 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H, H-7), 1.36 (sept,  $J = 7.2$  Hz, 1H, H-6), 1.57 (m, 3H, H-4, H-6), 1.83 (m, 3H, H-8), 2.02 (m, 1H, H-3), 2.11 (m, 1H, H-3), 2.84 (sept,  $J = 3.5$  Hz, 1H, H-5), 3.91 (d,  $J = 16.1$  Hz, 1H, H-9), 4.18 (d,  $J = 16.1$  Hz, 1H, H-9),

4.50 (m, 1H, H-2), 7.13 (m, 1H, H-13), 7.23 (m, 4H, H-11, H-12).

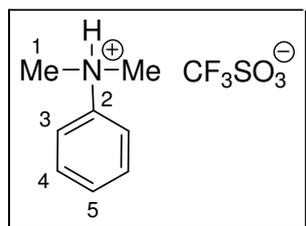
**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 10.5 (C-7), 19.3 (C-6), 20.8 (C-8), 23.5 (C-3), 23.9 (C-4), 53.6 (C-9), 57.1 (C-5), 95.9 (C-2), 126.6 (C-13), 127.4 (C-11), 128.2 (C-12), 138.1 (C-10), 141.1 (C-1).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3313 (br), 3027 (w), 2961 (s), 2932 (s), 2874 (m), 1632 (s), 1452 (s), 1354 (m), 1028 (m), 728 (m), 699 (s).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 215  $[M]^+$  (24), 186 (53), 147 (8), 91 (100), 65 (11), 55 (5).

**HR-MS** ( $C_{15}H_{19}N$ ,  $[M]^+$ ): ber. 215.1674; gef. 215.1678.

### *N,N'*-Dimethyl-phenyl-ammonium-trifluormethansulfonat [ $PhNMe_2H$ ][ $SO_3CF_3$ ] (56)



*N,N'*-Dimethylanilin (1.5 g, 12.5 mmol) wurde in Hexan (20 mL) mit Trifluormethansulfonsäure (1.9 g, 12.5 mmol) versetzt und 1 h gerührt. Das Zweiphasensystem wurde anschließend eingeeengt und 1 h bei 80 °C an der HV getrocknet. **56** wurde quantitativ als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

**Schmp.:** 38 °C

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.31 (d,  $J = 5.0$  Hz, 6H, H-1), 7.54 (m, 5H,  $CH_{Ar}$ ).

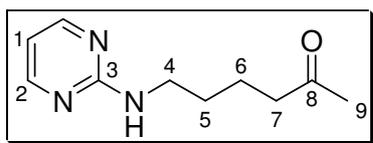
**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 47.4 (C-1), 120.2 (C-4), 120.4 ( $CF_3$ ), 130.8 (C-3), 130.9 (C-5), 142.1 (C-2).

**$^{19}F$ -NMR** (470.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -78.09.

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3472 (br), 3052 (w), 2771 (w), 1497 (m), 1282 (s), 1239 (s), 1160 (s), 1027 (s), 900 (w), 767 (m), 693 (m).

**MS** (EI, 80 °C):  $m/z$  (%) = 121 (75), 120 (100), 105 (13), 77 (22), 51 (9).

**CHN-Analyse** ( $C_{19}H_{12}F_3NO_3S$ ): ber. C 39.85, H 4.46, N 5.16; gef. C 39.51, H 4.47, N 5.21.

**6-(Pyrimidin-2-ylamino)-hexan-2-on (57)**

**57** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, EE) als klares Öl erhalten (Tabelle 8).

$R_f = 0.21$

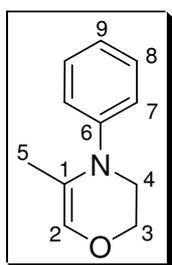
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.64 (m, 4H, H-5, H-6), 2.13 (s, 3H, H-9), 2.48 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2H, H-7), 3.41 (q,  $J = 6.5$  Hz, 2H, H-4), 5.24 (br.s, 1H, NH), 6.51 (dt,  $J = 0.7$  Hz,  $J = 4.8$  Hz, 1H, H-1), 8.26 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H, H-2).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 21.0 (C-6), 29.1 (C-5), 30.0 (C-9), 41.1 (C-4), 43.2 (C-7), 110.4 (C-1), 158.0 (C-2), 162.3 (C-3), 208.7 (C-8).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3273 (w), 2936 (w), 2864 (w), 1712 (m), 1587 (s), 1533 (s), 1454 (m), 1365 (m), 1164 (w), 802 (m).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 193 [M]<sup>+</sup> (20), 150 (15), 122 (22), 108 (100), 95 (12), 79 (7).

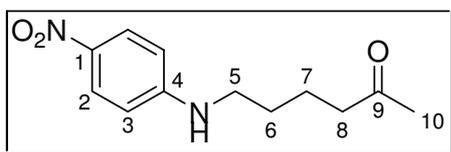
**HR-MS** (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O, [M]<sup>+</sup>): ber. 193.1215; gef. 193.1213.

**5-Methyl-4-phenyl-3,4-dihydro-2H-[1,4]oxazin (58)**

**58** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D dargestellt und ohne Aufarbeitungsschritte NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tabelle 8).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.61 (t,  $J = 1.0$  Hz, 3H, H-5), 3.19 (dt,  $J = 0.8$  Hz,  $J = 4.1$  Hz, 2H, H-4), 3.59 (dt,  $J = 0.8$  Hz,  $J = 4.1$  Hz, 2H, H-3), 6.17 (t,  $J = 1.0$  Hz, 1H, H-2), 6.91 (m, 3H, H-7, H-9), 7.17 (m, 2H, H-8).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 15.9 (C-5), 51.5 (C-4), 62.0 (C-3), 116.8 (C-1), 122.3 (C-9), 123.4 (C-7), 129.2 (C-8), 130.4 (C-2), 148.7 (C-6).

**6-(4-Nitro-phenylamino)-hexan-2-on (59)**

**59** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/EE 3:1) als gelber, kristalliner Feststoff erhalten (Tabelle 8).

$R_f = 0.08$

$R_f = 0.08$

**Schmp.:** 87 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.67 (m, 4H, H-6, H-7), 2.16 (s, 3H, H-10), 2.52 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-8), 3.21 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-5), 4.69 (br.s, 1H, NH), 6.2 (m, 2H, H-3), 8.08 (m, 2H, H-2).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 20.7 (C-7), 28.4 (C-6), 30.1 (C-10), 42.9 (C-8), 43.1 (C-5), 110.9 (C-3), 126.5 (C-2), 137.9 (C-1), 153.3 (C-4), 208.5 (C-9).

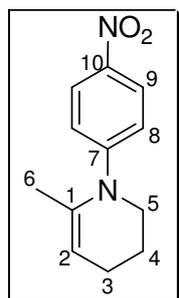
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3380 (w), 3362 (m), 2945 (w), 1711 (m), 1600 (s), 1465 (m), 1299 (s), 1277 (s), 1109 (m), 832 (w), 754 (w).

**MS** (EI, 80 °C):  $m/z$  (%) = 236  $[\text{M}]^+$  (21), 202 (17), 151 (100), 105 (25), 84 (41).

**HR-MS** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 236.1161; gef. 236.1153.

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ ): ber. C 61.00, H 6.83, N 11.86; gef. C 61.08, H 6.74, N 11.74.

### 6-Methyl-1-(4-nitro-phenyl)-1,2,3,4-tetrahydro-pyridin (61)



**61** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D dargestellt und ohne Aufarbeitungsschritte NMR-spektroskopisch charakterisiert.

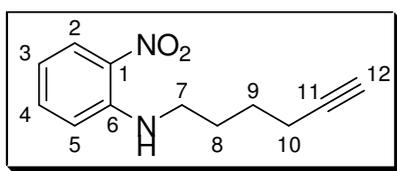
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.36 (m, 2H, H-4), 1.61 (m, 3H, H-6), 1.88 (m, 2H, H-3), 3.13 (m, 2H, H-5), 4.87 (t,  $J = 3.5$  Hz, 1H, H-2), 6.40 (m, 2H, H-8), 7.95 (m, 2H, H-9).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 20.1 (C-6), 22.1 (C-4), 23.3 (C-3), 51.3 (C-5), 111.8 (C-2), 120.8 (C-8), 124.9 (C-9), 136.4 (C-10), 141.0 (C-1), 152.8 (C-7).

## 2.2. Versuchsvorschriften zu Kapitel II

### Allgemeine Arbeitsvorschrift A für die Kreuz-Tandem/Tandem-Hydroaminierung der Aminoalkine **43**, **47**, **66**, **68** und der Alkine Phenylacetylen und Octin (Tabelle 9):

In einer mit  $\text{N}_2$ -gefüllten Glovebox wurde das Substrat (365  $\mu\text{mol}$ ) bzw. (3.65 mmol) mit dem entsprechenden Alkin (913  $\mu\text{mol}$ ) bzw. (9.1 mmol), mit dem Präkatalysator **23** (10 mol%) bzw. (1 mol%) und mit dem Cokatalysator  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$  (10 mol%) bzw. (1 mol%) versetzt und in  $d_6$ -Benzol (0.5 mL) bzw. (0.7 mL) gelöst. Die Lösung wurde anschließend in ein NMR-Röhrchen überführt, aus der Glovebox ausgeschleust, auf -196 °C abgekühlt und unter HV verschmolzen. Für Reaktionen oberhalb der Raumtemperatur wurde die Lösung in einem auf 120 °C geheizten Trockenschrank oder in einem Ölbad auf 60 °C bzw. 80 °C erhitzt. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde die Reaktionsmischung  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht und der Umsatz über das Verhältnis der Produkt- und Eduktsignale berechnet. Die Produkte **71-82** wurden nach säulenchromatographischer Reinigung erhalten.

**Hex-5-ynyl-(2-nitro-phenyl)-amin (66)**

Hex-5-ynylamin (**46**) (1.0 g, 10.3 mmol), 1-Fluor-2-nitrobenzol (1.75 g, 12.4 mmol) und  $K_2CO_3$  (1.0 g, 7.2 mmol) wurden in DMF (20 mL) gerührt. Die dabei entstandene Suspension wurde mit Wasser (150 mL) aufgenommen und

mit DCM (2 x 100 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde anschließend über  $MgSO_4$  getrocknet, eingengt und an der HV getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung ( $SiO_2$ , c-Hexan/MTBE 10:1) wurde **66** als rotes Öl 1.85 g (82 %) erhalten.

$R_f = 0.25$

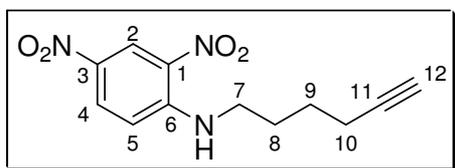
$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.69 (m, 2H, H-9), 1.88 (m, 2H, H-8), 1.99 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H, H-12), 2.29 (dt,  $J = 2.6$  Hz,  $J = 6.9$  Hz, 2H, H-10), 3.35 (dt,  $J = 5.2$  Hz,  $J = 7.0$  Hz, 2H, H-7), 6.64 (ddd,  $J = 1.2$  Hz,  $J = 6.9$  Hz,  $J = 8.3$  Hz, 1H, H-3), 6.85 (m, 1H, H-5), 7.44 (ddd,  $J = 1.6$  Hz,  $J = 7.0$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 1H, H-4), 8.06 (br.s, 1H, NH), 8.17 (dd,  $J = 1.6$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 1H, H-2).

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 18.1 (C-10), 25.8 (C-9), 27.9 (C-8), 42.5 (C-7), 69.0 (C-12), 83.6 (C-11), 113.7 (C-5), 115.2 (C-3), 127.0 (C-2), 131.9 (C-1), 136.2 (C-4), 145.5 (C-6).

IR (ATR):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3379 (w), 3293 (w), 2938 (w), 2862 (w), 1618 (s), 1512 (s), 1353 (m), 1260 (s), 1150 (m), 1037 (m), 742 (m).

MS (EI, RT):  $m/z$  (%) = 218  $[M]^+$  (9), 166 (13), 151 (62), 141 (100), 111 (29), 95 (85), 91 (49), 75 (83).

HR-MS ( $C_{12}H_{14}N_2O_2$ ,  $[M]^+$ ): ber. 218.1055; gef. 218.1052.

**(2,4-Dinitro-phenyl)-hex-5-ynyl-amin (67)**

Hex-5-ynylamin (**46**) (704 mg, 7.24 mmol), 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (1.4 g, 7.5 mmol) und  $K_2CO_3$  (1.0 g, 7.2 mmol) wurden in DMF (20 mL) gerührt. Die dabei entstandene Suspension wurde mit Wasser (150 mL)

aufgenommen und mit DCM (3 x 100 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde anschließend über  $MgSO_4$  getrocknet, eingengt und säulenchromatographisch gereinigt ( $SiO_2$ , c-Hexan/EE 8:1). **67** wurde als rotes Öl 1.8 g (93 %) erhalten.

$R_f = 0.09$

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.70 (m, 2H, H-9), 1.94 (m, 2H, H-8), 2.01 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H, H-12), 2.29 (dt,  $J = 2.6$  Hz,  $J = 6.8$  Hz, 2H, H-10), 3.46 (dt,  $J = 5.5$  Hz,

$J = 7.2$  Hz, 2H, H-7), 6.93 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H, H-5), 8.28 (dd,  $J = 2.6$  Hz,  $J = 9.5$  Hz, 1H, H-4), 8.57 (br.s, 1H, NH), 9.15 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H, H-2).

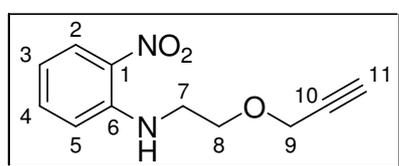
$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 18.0 (C-10), 25.5 (C-9), 27.6 (C-8), 43.1 (C-7), 69.4 (C-12), 83.2 (C-11), 113.8 (C-5), 124.4 (C-2), 130.4 (C-4), 136.1 (C-1, C-3), 148.3 (C-6).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3360 (w), 3289 (w), 3101 (w), 2929 (w), 2865 (w), 1617 (s), 1587 (s), 1522 (s), 1422 (s), 1331 (s), 1275 (s), 1266 (s), 1126 (s), 919 (m), 743 (s).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 263 [ $\text{M}]^+$  (5), 246 (17), 216 (19), 196 (100), 150 (16), 104 (12), 81 (14).

**HR-MS** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ , [ $\text{M}]^+$ ): ber. 263.0906; gef. 263.0896.

### (2-Nitro-phenyl)-(2-prop-2-inyloxy-ethyl)-amin (68)



Eine Lösung von 2-(2-Nitro-phenylamino)-ethanol (4.4 g, 24.1 mmol), in THF (100 mL) wurde bei  $-20$  °C mit NaH (75 %ig in Mineralöl, 1.6 g, 48.4 mmol) und nach 0.5 h mit Propargylbromid (80 %ig in Toluol, 3.9 mL, 36.2 mmol)

versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Die Lösung wurde dann mit Wasser (100 mL) aufgenommen und mit MTBE (3 x 100 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der org. Phase über  $\text{MgSO}_4$  wurde die Lösung eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/MTBE 10:1). **68** wurde als rotes Öl 2.9 g (55 %) erhalten.

$R_f = 0.14$

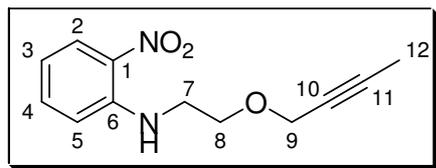
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.47 (dt,  $J = 0.6$  Hz,  $J = 2.4$  Hz, 1H, H-11), 3.54 (m, 2H, H-7), 3.84 (t,  $J = 5.4$  Hz, 2H, H-8), 4.24 (m, 2H, H-9), 6.66 (m, 1H, H-3), 6.86 (dd,  $J = 0.3$  Hz,  $J = 8.7$  Hz, 1H, H-5), 7.44 (ddd,  $J = 1.6$  Hz,  $J = 7.0$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 1H, H-4), 8.18 (dd,  $J = 1.6$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 1H, H-2), 8.19 (br.s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 42.7 (C-7), 58.5 (C-9), 67.7 (C-8), 75.1 (C-11), 79.2 (C-10), 113.7 (C-5), 115.5 (C-3), 127.0 (C-2), 132.2 (C-1), 136.2 (C-4), 145.4 (C-6).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3376 (w), 3287 (w), 2917 (w), 2864 (w), 1616 (s), 1510 (s), 1350 (s), 1227 (s), 1156 (s), 1093 (s), 1035 (s), 740 (s).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 220 [ $\text{M}]^+$  (15), 151 (100), 93 (11).

**HR-MS** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ , [ $\text{M}]^+$ ): ber. 220.0848; gef. 220.0849.

**(2-But-2-inyloxy-ethyl)-(2-nitro-phenyl)-amin (69)**

Eine Lösung von 2-(2-Nitro-phenylamino)-ethanol (4.8 g, 26.3 mmol), in THF (100 mL) wurde bei -20 °C mit NaH (75 %ig in Mineralöl, 1.1 g, 34.3 mmol) und nach 0.5 h mit Methansulfonsäure-but-2-inylester (2.7 g, 18.4 mmol)

versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Die Lösung wurde dann mit Wasser (100 mL) aufgenommen und mit MTBE (3 x 100 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der org. Phase über MgSO<sub>4</sub> wurde die Lösung eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 10:1). **69** wurde als rotes Öl 1.9 g (45 %) erhalten.

$R_f = 0.08$

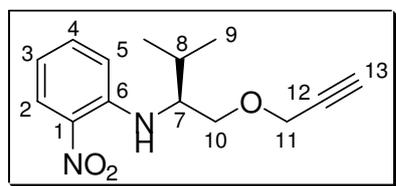
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.86 (t,  $J = 2.3$  Hz, 3H, H-12), 3.52 (t,  $J = 5.3$  Hz, 2H, H-7), 3.80 (t,  $J = 5.5$  Hz, 2H, H-8), 4.19 (q,  $J = 2.3$  Hz, 2H, H-9), 6.65 (ddd,  $J = 1.2$  Hz,  $J = 7.0$  Hz,  $J = 8.3$  Hz, 1H, H-3), 6.86 (dd,  $J = 1.0$  Hz,  $J = 8.7$  Hz, 1H, H-5), 7.43 (ddd,  $J = 1.6$  Hz,  $J = 7.0$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 1H, H-4), 8.17 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 1H, H-2), 8.19 (br.s, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.6 (C-12), 42.8 (C-7), 59.1 (C-9), 67.4 (C-8), 74.6 (C-11), 83.2 (C-10), 113.7 (C-5), 115.4 (C-3), 126.9 (C-2), 132.2 (C-1), 136.1 (C-4), 145.4 (C-6).

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3376 (w), 2919 (w), 2859 (w), 1617 (s), 1511 (s), 1350 (s), 1255 (s), 1156 (s), 1092 (s), 854 (m), 741 (s).

MS (EI, RT):  $m/z$  (%) = 234 [M]<sup>+</sup> (14), 151 (100), 93 (20).

HR-MS (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [M]<sup>+</sup>): ber. 234.1004; gef. 234.1010.

**(+)-(2-Methyl-(1S)-prop-2-inyloxymethyl-propyl)-(2-nitro-phenyl)-amin (70)**

1-Fluor-2-nitrobenzol (1.6 g, 11.7 mmol), L-Valinol (1.2 g, 11.4 mmol) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (945 mg, 6.84 mmol) wurden in DMF (10 mL) über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann mit Wasser (100 mL) und mit ges. NaCl-Lsg.

(50 mL) aufgenommen und mit MTBE (3 x 100 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wurde die org. Phase eingengt und an der HV getrocknet. Das Rohprodukt wurde anschließend in THF (100 mL) gelöst und bei -20 °C mit NaH (75 %ig in Mineralöl, 600 mg, 18.75 mmol) und nach 0.5 h mit Propargylbromid (80 %ig in Toluol, 2.0 mL, 18.8 mmol) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Die Lösung wurde dann mit Wasser (100 mL) aufgenommen und mit MTBE (3 x 100 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der org. Phase

über  $\text{MgSO}_4$  wurde die Lösung eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/MTBE 10:1). **70** wurde als rotes Öl 1.8 g (60 %) erhalten.

$R_f = 0.28$

$[\alpha]_D^{20} = +68.5^\circ$  ( $c = 0.235$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.02 (d,  $J = 10.8$  Hz, 3H, H-9), 1.04 (d,  $J = 10.9$  Hz, 3H, H-9), 2.13 (m, 1H, H-8), 2.43 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H, H-13), 3.66 (m, 3H, H-7, H-10), 4.16 (dd,  $J = 1.3$  Hz,  $J = 2.4$  Hz, 2H, H-11), 6.61 (ddd,  $J = 1.2$  Hz,  $J = 6.9$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 2H, H-3), 6.94 (dd,  $J = 1.0$  Hz,  $J = 8.8$  Hz, 1H, H-5), 7.40 (ddd,  $J = 1.6$  Hz,  $J = 6.9$  Hz,  $J = 8.9$  Hz, 1H, H-4), 8.17 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 1H, H-2), 8.27 (m, 1H, NH).

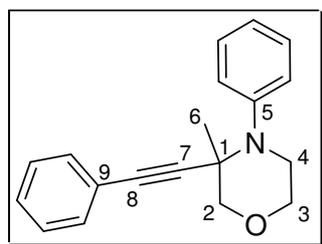
$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 18.0 (C-9), 19.4 (C-9), 29.7 (C-8), 57.6 (C-10), 58.6 (C-11), 70.0 (C-7), 74.8 (C-13), 79.3 (C-12), 114.3 (C-5), 115.1 (C-3), 127.1 (C-2), 132.0 (C-1), 136.1 (C-4), 145.8 (C-6).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3364 (w), 3290 (w), 2962 (w), 2873 (w), 1617 (s), 1511 (s), 1353 (m), 1260 (m), 1104 (m), 1037 (m), 743 (m).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 262  $[\text{M}]^+$  (11), 193 (100), 135 (8).

**HR-MS** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 262.1317; gef. 262.1319.

### 3-Methyl-4-phenyl-3-phenylethynyl-morpholin (71)



**71** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/MTBE 20:1) als gelbliches Öl erhalten (Tabelle 9).

$R_f = 0.17$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.27 (s, 3H, H-6), 2.83 (d,  $J = 11.1$  Hz, 1H, H-4), 3.58 (d,  $J = 10.1$  Hz, 1H, H-2), 3.71 (t,  $J = 11.1$  Hz, 1H, H-4), 3.82 (t,  $J = 10.8$  Hz, 1H, H-3), 3.93 (d,  $J = 10.6$  Hz, 1H, H-2), 3.99 (m, 1H, H-3), 7.17 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.31 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.39 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.46 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.7 (C-6), 50.0 (C-4), 55.5 (C-1), 68.2 (C-3), 77.5 (C-2), 86.2 (C-8), 89.7 (C-7), 123.2 (C-9), 125.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 149.0 (C-5).

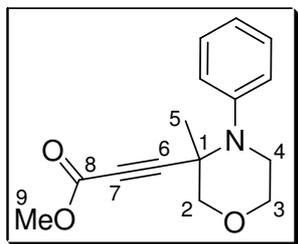
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3057 (w), 2960 (w), 2848 (m), 1596 (m), 1490 (s), 1442 (m), 1216 (m), 1119 (s), 894 (m), 756 (s), 700 (s), 691 (s).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 276  $[\text{M-H}]^+$  (73), 262 (25), 246 (100), 232 (12), 219 (21), 204 (43), 120 (17), 77 (39).

**HR-MS** ( $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 276.1388; gef. 276.1384.

**CHN-Analyse** (C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO): ber. C 82.28, H 6.90, N 5.05; gef. C 82.21, H 6.98, N 5.01.

### (3-Methyl-4-phenyl-morpholin-3-yl)-propinsäuremethylester (72)



**72** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 10:1) als gelbliches Öl erhalten (Tabelle 9).

**R<sub>f</sub>** = 0.1

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.54 (s, 3H, H-5), 3.31 (m, 2H, H-4), 3.65 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.69 (s, 3H, H-9), 3.79, 3.94, 4.04 und 4.11 (m, 3H, CH<sub>2</sub>), 4.50 (s, 1H, H-2), 6.96 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.17 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.26 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>).

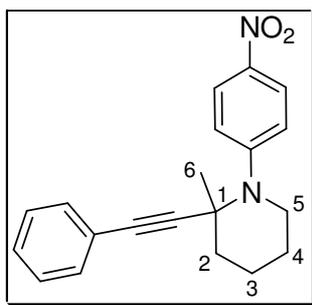
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 21.1 (C-5), 45.7 (C-4), 51.2 (C-9), 62.8 (CH<sub>2</sub>), 63.0 (CH<sub>2</sub>), 68.4 (C<sub>q</sub>), 77.2 (C<sub>q</sub>), 121.2 (CH<sub>Ar</sub>), 121.7 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 163.5 (C<sub>q</sub>), 168.9 (C-8).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3059 (w), 2952 (w), 2925 (w), 1722 (s), 1599 (m), 1496 (m), 1435 (m), 1298 (m), 1230 (s), 1061 (m), 755 (m), 699 (m).

**MS** (EI, RT): m/z (%) = 259 [M]<sup>+</sup> (25), 230 (68), 216 (16), 200 (64), 170 (26), 144 (31), 118 (100), 104 (17), 77 (61), 50 (12).

**HR-MS** (C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>, [M]<sup>+</sup>): ber. 259.1208; gef. 259.1205.

### 2-Methyl-1-(4-nitro-phenyl)-2-phenylethynyl-piperidin (73)



**73** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 20:1) als gelbes Öl erhalten (Tabelle 9).

**R<sub>f</sub>** = 0.35

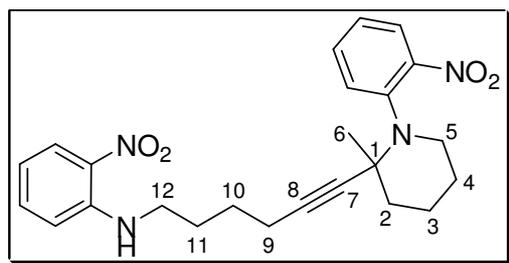
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.47 (s, 3H, H-6), 1.74-2.01 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 3.15 und 3.44 (m, 2H, H-5), 7.33 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.40-7.58 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 8.16 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 21.7 (C-3), 26.9 (C-4), 29.0 (C-6), 41.1 (C-2), 52.4 (C-5), 124.0 (CH<sub>Ar</sub>), 126.1 (CH<sub>Ar</sub>), 128.4 (CH<sub>Ar</sub>), 131.6 (CH<sub>Ar</sub>).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 2935 (m), 2847 (w), 1589 (s), 1510 (s), 1340 (m), 1245 (m), 1108 (m), 852 (m), 755 (m), 691 (m).

**MS** (EI, RT): m/z (%) = 320 [M]<sup>+</sup> (25), 305 [M-Me]<sup>+</sup> (100), 219 (21), 120 (40), 105 (20), 77 (17).

**HR-MS** (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, [M]<sup>+</sup>): ber. 320.1525; gef. 320.1525.

**{6-[2-Methyl-1-(2-nitro-phenyl)-piperidin-2-yl]-hex-5-ynyl}-(2-nitro-phenyl)-amin (74)**

**74** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 10:1) als rotes Öl erhalten (Tabelle 9).

**R<sub>f</sub>** = 0.19

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.07 (s, 3H, H-6), 1.51-1.96 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 2.42 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-9), 2.88 und 3.15 (m, 2H, H-5), 3.38 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, H-12), 6.64 (ddd, *J* = 1.2 Hz, *J* = 6.9 Hz, *J* = 8.3 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.85 (dd, *J* = 1.0 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.24 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.41 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.46 (dd, *J* = 1.6 Hz, *J* = 8.0 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.07 (dd, *J* = 1.2 Hz, *J* = 8.1 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.08 (br.s, 1H, NH), 8.17 (dd, *J* = 1.6 Hz, *J* = 8.6 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>).

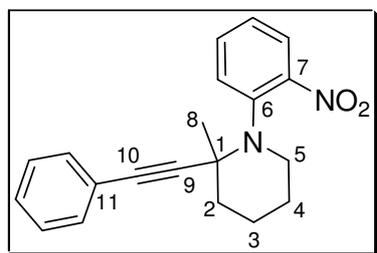
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 18.6 (C-9), 21.9 (C-3), 26.0 (C-4), 26.6 (C-10), 28.3 (C-11), 28.8 (C-6), 41.4 (C-2), 42.6 (C-12), 52.2 (C-5), 54.7 (C-1), 83.1 (C<sub>q</sub>), 85.3 (C<sub>q</sub>), 113.7 (CH<sub>Ar</sub>), 115.3 (CH<sub>Ar</sub>), 122.5 (CH<sub>Ar</sub>), 126.0 (CH<sub>Ar</sub>), 127.0 (CH<sub>Ar</sub>), 127.9 (CH<sub>Ar</sub>), 131.1 (CH<sub>Ar</sub>), 131.9 (C<sub>q</sub>), 136.3 (CH<sub>Ar</sub>), 143.6 (C<sub>q</sub>), 145.5 (C<sub>q</sub>), 151.1 (C<sub>q</sub>).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3381 (w), 2936 (m), 2861 (w), 1619 (s), 1573 (m), 1513 (s), 1353 (m), 1261 (s), 1151 (m), 1038 (w), 744 (m), 667 (w).

**MS** (EI, 140 °C): *m/z* (%) = 435 [M-H]<sup>+</sup> (2), 421 [M-Me]<sup>+</sup> (100), 403 (22), 315 (15), 257 (36), 202 (20), 177 (23), 84 (19).

**HR-MS** (C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, [M-H]<sup>+</sup>): ber. 435.2032; gef. 435.2038.

**CHN-Analyse** (C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>): ber. C 66.04, H 6.47, N 12.84; gef. C 66.26, H 6.42, N 12.12.

**2-Methyl-1-(2-nitro-phenyl)-2-phenylethynyl-piperidin (75)**

**75** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 20:1) als gelbes Öl erhalten (Tabelle 9).

**R<sub>f</sub>** = 0.35

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.19 (s, 3H, H-8), 1.67 (m, 4H, H-3, H-4), 1.89 (m, 2H, H-2), 2.97 und 3.30 (m, 2H, H-5), 7.28 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.35 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.46 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.50 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 8.16 (dd, *J* = 1.2 Hz, *J* = 8.2 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>).

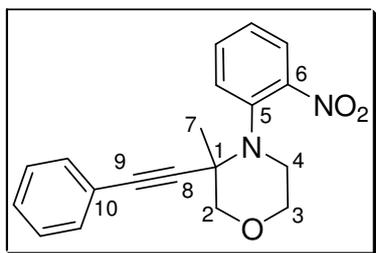
$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 22.0 (C-3), 26.0 (C-4), 28.5 (C-8), 41.3 (C-2), 52.4 (C-5), 55.3 (C-1), 86.5 (C-10), 92.0 (C-9), 122.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.3 (C-11), 126.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 143.5 (C-7), 151.2 (C-6).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2935 (m), 2864 (w), 1599 (m), 1533 (s), 1373 (m), 852 (w), 756 (m), 691 (w).

**MS** (EI, 80 °C):  $m/z$  (%) = 319  $[\text{M-H}]^+$  (2), 305  $[\text{M-Me}]^+$  (72), 274 (100), 115 (12), 77 (10).

**HR-MS** ( $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $[\text{M-H}]^+$ ): ber. 319.1446; gef. 319.1438.

### 3-Methyl-4-(2-nitro-phenyl)-3-phenylethynyl-morpholin (76)



**76** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/MTBE 20:1) als gelber Feststoff erhalten (Tabelle 9).

$R_f = 0.12$

**Schmp.:** 95 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.12 (s, 3H, H-7), 2.88 (dq,  $J = 1.3$  Hz,  $J = 11.7$  Hz, 1H, H-4), 3.47 (d,  $J = 10.6$  Hz, 1H, H-2), 3.60 (dt,  $J = 3.1$  Hz,  $J = 11.5$  Hz, 1H, H-4), 3.77 (dt,  $J = 2.6$  Hz,  $J = 11.2$  Hz, 1H, H-3), 3.86 (d,  $J = 10.6$  Hz, 1H, H-2), 3.94 (dq,  $J = 0.9$  Hz,  $J = 11.0$  Hz, 1H, H-3), 7.34 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.53 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.16 (dd,  $J = 1.2$  Hz,  $J = 8.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.0 (C-7), 51.0 (C-4), 55.0 (C-1), 67.7 (C-3), 77.8 (C-2), 86.4 (C-9), 90.4 (C-8), 122.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.9 (C-10), 126.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 141.5 (C-6), 151.2 (C-5).

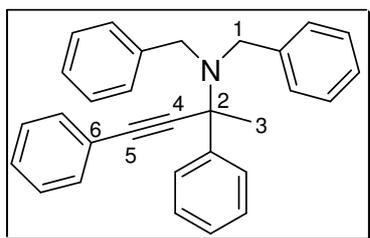
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2962 (w), 2852 (w), 1600 (m), 1532 (s), 1375 (m), 1118 (s), 854 (m), 756 (s), 689 (s).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 321  $[\text{M-H}]^+$  (100), 305 (17), 276 (45), 218 (33), 129 (55), 84 (42).

**HR-MS** ( $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $[\text{M-H}]^+$ ): ber. 321.1239; gef. 321.1236.

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ ): ber. C 70.79, H 5.63, N 8.69; gef. C 71.09, H 5.69, N 8.57.

### Dibenzyl-(1-methyl-1,3-diphenyl-prop-2-ynyl)-amin (77)



**77** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , Pentan) als klares Öl erhalten (Tabelle 9).

$R_f = 0.07$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.46 (s, 3H, H-3),

3.79 (m, 4H, H-1), 7.14 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.23 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.29 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.39 (m, 9H, CH<sub>Ar</sub>), 7.63 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.97 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 33.3 (C-3), 55.8 (C-1), 66.0 (C-2), 87.7 (C-5), 89.5 (C-4), 123.3 (C-6), 126.4 (CH<sub>Ar</sub>), 126.7 (CH<sub>Ar</sub>), 127.3 (CH<sub>Ar</sub>), 128.0 (CH<sub>Ar</sub>), 128.2 (CH<sub>Ar</sub>), 128.3 (CH<sub>Ar</sub>), 128.4 (CH<sub>Ar</sub>), 128.4 (CH<sub>Ar</sub>), 132.0 (CH<sub>Ar</sub>), 141.8 (C<sub>q</sub>), 146.3 (C<sub>q</sub>).

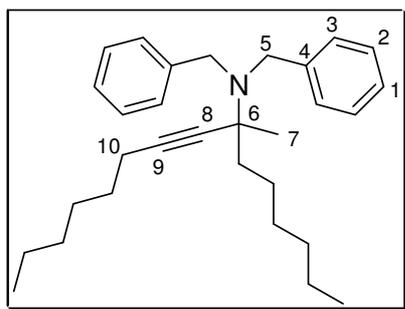
IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3060 (w), 3027 (w), 2936 (w), 2839 (w), 1598 (w), 1489 (m), 1446 (m), 1027 (w), 755 (m), 697 (s).

MS (EI, 60 °C):  $m/z$  (%) = 401 [M]<sup>+</sup> (4), 386 [M-Me]<sup>+</sup> (20), 310 (10), 205 (100), 91 (25).

HR-MS (C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>N, [M]<sup>+</sup>): ber. 401.2143; gef. 401.2143.

CHN-Analyse (C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>N): ber. C 89.73, H 6.78, N 3.49; gef. C 90.04, H 6.47, N 3.62.

### Dibenzyl-(1hexyl-1-methyl-non-2-ynyl)-amin (78)



**78** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, Pentan) als klares Öl erhalten (Tabelle 9).

$R_f = 0.12$

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.87 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.91 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.11-

1.65 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.22 (s, 3H, H-7), 2.23 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H, H-10), 3.76 (m, 4H, H-5), 7.09 (m, 2H, H-1), 7.17 (m, 4H, H-2), 7.28 (m, 4H, H-3).

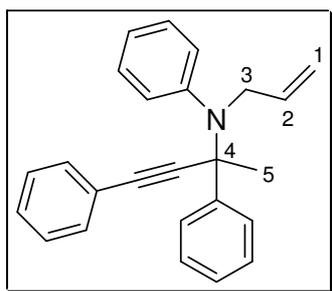
<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.1 (CH<sub>3</sub>), 18.7 (C-10), 22.6 (CH<sub>2</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 24.2 (CH<sub>2</sub>), 26.6 (C-7), 28.6 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 41.3 (CH<sub>2</sub>), 55.2 (C-5), 59.6 (C-6), 83.2 (C<sub>q</sub>), 83.7 (C<sub>q</sub>), 126.1 (C-1), 127.8 (C-2), 128.4 (C-3), 142.2 (C-4).

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3027 (w), 2956 (s), 2928 (s), 2857 (m), 1738 (w), 1603 (w), 1453 (m), 1376 (w), 1242 (w), 948 (w), 743 (m), 698 (m).

MS (CI, 70 °C):  $m/z$  (%) = 418 [M]<sup>+</sup> (54), 332 (100), 308 (15), 240 (13), 198 (39).

HR-MS (C<sub>30</sub>H<sub>43</sub>N, [M]<sup>+</sup>): ber. 418.3473; gef. 418.3471.

CHN-Analyse (C<sub>30</sub>H<sub>43</sub>N): ber. C 86.27, H 10.38, N 3.35; gef. C 86.28, H 10.27, N 3.49.

**Allyl-(1-methyl-1,3-diphenyl-prop-2-ynyl)-phenyl-amin (79)**

**79** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, Pentan) als gelbliches Öl erhalten (Tabelle 9).

$R_f = 0.12$

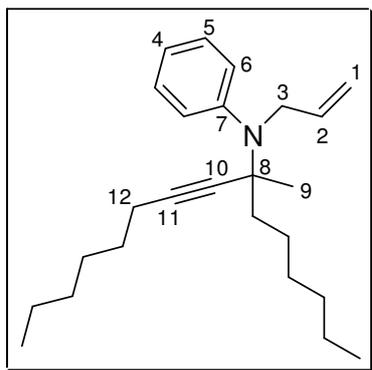
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.82 (s, 3H, H-5), 3.64 (m, 2H, H-3), 5.16 (m, 2H, H-1), 5.77 (m, 1H, H-2), 6.55 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.91 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.09 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.25 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.34 (m, 8H, CH<sub>Ar</sub>), 7.58 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 25.4 (C-5), 48.8 (C-3), 63.9 (C-4), 111.2 (CH<sub>Ar</sub>), 115.8 (CH<sub>Ar</sub>), 115.9 (C-1), 120.8 (C<sub>q</sub>), 126.2 (CH<sub>Ar</sub>), 126.7 (CH<sub>Ar</sub>), 127.1 (CH<sub>Ar</sub>), 127.3 (CH<sub>Ar</sub>), 128.2 (CH<sub>Ar</sub>), 128.3 (CH<sub>Ar</sub>), 129.0 (CH<sub>Ar</sub>), 129.1 (CH<sub>Ar</sub>), 133.7 (C<sub>q</sub>), 135.6 (C-2), 139.5 (C<sub>q</sub>), 144.1 (C<sub>q</sub>), 147.5 (C<sub>q</sub>).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3057 (w), 3027 (w), 2973 (w), 2925 (w), 2865 (w), 1595 (m), 1487 (s), 1311 (m), 920 (w), 745 (s), 699 (s).

**MS** (EI, 40 °C):  $m/z$  (%) = 337 [M]<sup>+</sup> (11), 322 [M-Me]<sup>+</sup> (100), 280 (15), 260 (51).

**HR-MS** (C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>N, [M]<sup>+</sup>): ber. 337.1831; gef. 337.1826.

**Allyl-(1-hexyl-1-methyl-non-2-ynyl)-phenyl-amin (80)**

**80** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, Pentan) als klares Öl erhalten (Tabelle 9).

$R_f = 0.09$

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.87 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.90 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.19 (s, 3H, H-9), 1.22-1.60 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 2.24 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H, H-12), 3.79 (m, 2H, H-3), 4.95 (m, 2H, H-1), 5.72 (m, 1H, H-2), 7.11 (m, 1H, H-4), 7.26 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.1 (CH<sub>3</sub>), 18.8 (C-12), 22.6 (CH<sub>2</sub>), 24.4 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (C-9), 28.6 (CH<sub>2</sub>), 29.0 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 41.4 (CH<sub>2</sub>), 54.0 (C-3), 57.9 (C-8), 83.7 (C<sub>q</sub>), 84.2 (C<sub>q</sub>), 115.4 (C-1), 124.8 (C-4), 127.9 (C-6), 129.0 (C-5), 137.7 (C-2), 149.1 (C-7).

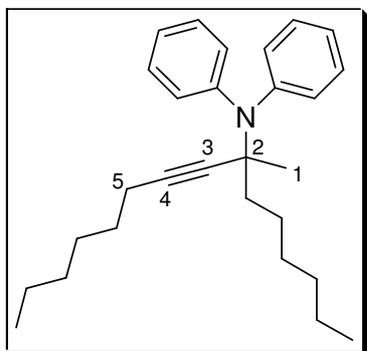
**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3079 (w), 2956 (s), 2929 (s), 2858 (s), 1596 (m), 1490 (m), 1222 (m), 914 (m), 701 (s).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 353 [M]<sup>+</sup> (2), 338 [M-Me]<sup>+</sup> (5), 268 (100), 158 (5), 133 (15).

**HR-MS** ( $C_{25}H_{39}N$ ,  $[M]^+$ ): ber. 353.3083; gef. 353.3072.

**CHN-Analyse** ( $C_{25}H_{39}N$ ): ber. C 84.92, H 11.12, N 3.96; gef. C 84.52, H 11.41, N 4.26.

### (1-Hexyl-1-methyl-non-2-ynyl)-diphenyl-amin (81)



**81** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung ( $SiO_2$ , Pentan) als klares Öl erhalten (Tabelle 9).

$R_f = 0.37$

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.85 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H,  $CH_3$ ), 0.91 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H,  $CH_3$ ), 1.20-1.65 (m, 18H,  $CH_2$ ), 1.22 (s, 3H, H-1), 2.42 (m, 2H, H-5), 5.21 (s, 1H,  $CH_{Ar}$ ),

5.84 (m, 1H,  $CH_{Ar}$ ), 6.55 (m, 1H,  $CH_{Ar}$ ), 6.80 (m, 1H,  $CH_{Ar}$ ), 7.11 (m, 1H,  $CH_{Ar}$ ), 7.24 (m, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.33 (m, 1H,  $CH_{Ar}$ ), 7.43 (m, 2H,  $CH_{Ar}$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.1 ( $CH_3$ ), 14.2 ( $CH_3$ ), 22.7 ( $CH_2$ ), 22.8 ( $CH_2$ ), 24.6 ( $CH_2$ ), 28.5 ( $CH_2$ ), 29.4 ( $CH_2$ ), 29.7 ( $CH_2$ ), 29.8 (C-1), 31.8 ( $CH_2$ ), 32.2 (C-5), 42.4 ( $CH_2$ ), 60.1 (C-2), 113.5 ( $CH_{Ar}$ ), 115.9 ( $CH_{Ar}$ ), 121.0 ( $C_q$ ), 123.1 ( $CH_{Ar}$ ), 126.6 ( $CH_{Ar}$ ), 127.0 ( $CH_{Ar}$ ), 127.8 ( $CH_{Ar}$ ), 129.5 ( $CH_{Ar}$ ), 132.0 ( $CH_{Ar}$ ), 132.6 ( $C_q$ ), 142.3 ( $C_q$ ), 146.1 ( $C_q$ ).

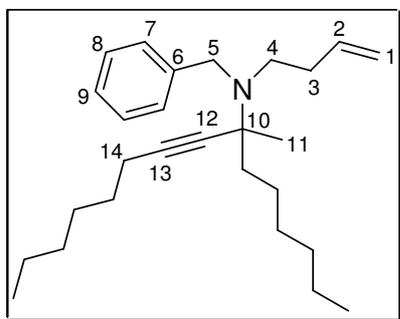
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3059 (w), 3033 (w), 2955 (s), 2928 (s), 2857 (m), 1590 (m), 1491 (s), 1448 (s), 1341 (m), 1300 (m), 741 (m), 702 (m).

**MS** (EI, 70 °C):  $m/z$  (%) = 389  $[M]^+$  (<1), 374 (7), 304 (100), 233 (10), 196 (32), 182 (7).

**HR-MS** ( $C_{28}H_{39}N$ ,  $[M]^+$ ): ber. 389.3083; gef. 389.3070.

**CHN-Analyse** ( $C_{28}H_{39}N$ ): ber. C 86.32, H 10.09, N 3.60; gef. C 86.26, H 10.21, N 3.68.

### Benzyl-but-3-enyl-(1-hexyl-1-methyl-non-2-ynyl)-amin (82)



**82** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung ( $SiO_2$ , Pentan) als klares Öl erhalten (Tabelle 9).

$R_f = 0.09$

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.89 (m, 6H,  $CH_3$ ), 1.23-1.64 (m, 18H,  $CH_2$ ), 1.28 (s, 3H, H-11), 2.07 (q,

$J = 7.5$  Hz, 2H, H-3), 2.18 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H, H-14), 2.65 (m, 2H, H-4), 3.78 (m, 2H, H-5), 4.89 (m, 2H, H-1), 5.66 (m, 1H, H-2), 7.19 (m, 1H, H-9), 7.28 (m, 2H, H-8), 7.38 (m, 2H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 18.7 (C-14), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 22.7 ( $\text{CH}_2$ ), 24.4 ( $\text{CH}_2$ ), 25.8 (C-11), 28.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.1 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.0 (C-3), 41.0 ( $\text{CH}_2$ ), 50.8 (C-4), 54.9 (C-5), 58.4 (C-10), 83.0 ( $\text{C}_q$ ), 83.9 ( $\text{C}_q$ ), 115.0 (C-1), 126.2 (C-9), 127.9 (C-8), 128.1 (C-7), 137.3 (C-2), 142.9 (C-6).

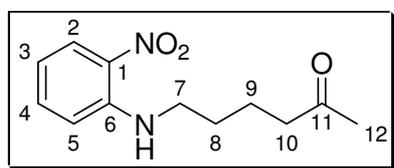
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3063 (w), 2955 (s), 2929 (s), 2857 (s), 1640 (w), 1453 (m), 911 (m), 730 (m), 698 (m).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 380  $[\text{M}]^+$  (<1), 340 (28), 296 (100), 120 (68), 91 (61), 55 (14).

**HR-MS** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{N}$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 380.3317; gef. 380.3324.

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{N}$ ): ber. C 84.97, H 11.36, N 3.67; gef. C 84.83, H 11.24, N 3.67.

### 6-(2-Nitro-phenylamino)-hexan-2-on (84)



**84** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/MTBE 3:1) als rotes Öl erhalten (Tabelle 9).

$R_f = 0.12$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.73 (m, 4H, H-8, H-9), 2.15 (s, 3H, H-12), 2.51 (m, 2H, H-10), 3.31 (m, 2H, H-7), 6.64 (ddd,  $J = 1.2$  Hz,  $J = 6.9$  Hz,  $J = 8.3$  Hz, 1H, H-3), 6.83 (dd,  $J = 1.0$  Hz,  $J = 8.7$  Hz, 1H, H-5), 7.43 (ddd,  $J = 1.6$  Hz,  $J = 7.0$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 1H, H-4), 8.04 (br.s, 1H, NH), 8.17 (dd,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 1H, H-2).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.1 (C-9), 28.5 (C-8), 30.0 (C-12), 42.8 (C-7), 43.0 (C-10), 113.7 (C-5), 115.2 (C-3), 126.9 (C-2), 131.9 (C-1), 136.3 (C-4), 145.5 (C-6), 208.2 (C-11).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3380 (w), 2931 (w), 2861 (w), 1714 (s), 1618 (s), 1572 (s), 1512 (s), 1418 (m), 1353 (s), 1261 (s), 1150 (m), 1037 (m), 743 (m).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 236  $[\text{M}]^+$  (19), 151 (100), 131 (15), 93 (14).

**HR-MS** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 236.1161; gef. 236.1163.

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ ): ber. C 66.04, H 6.47, N 12.84; gef. C 66.26, H 6.42, N 12.12.

## 2.3. Versuchsvorschriften zu Kapitel III

### Allgemeine Arbeitsvorschrift A für die intramolekulare Hydroaminierung des Olefins 106 (Tabelle 11):

In einer mit  $\text{N}_2$ -gefüllten Glovebox wurde das Substrat (430  $\mu\text{mol}$ ) mit dem entsprechenden Präkatalysator **99**, **100** oder **105** (2.5 mol%) und mit dem Cokatalysator

[PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (2.5 mol%) versetzt und in d<sub>6</sub>-Benzol (0.5 mL) gelöst. Die Lösung wurde anschließend in ein NMR-Röhrchen überführt, aus der Glovebox ausgeschleust, auf -196 °C abgekühlt und unter HV verschmolzen. Die Lösung wurde in einem Ölbad auf 80 °C erhitzt. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde die Reaktionsmischung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht und der Umsatz über das Verhältnis der Produkt- und Eduktsignale berechnet.

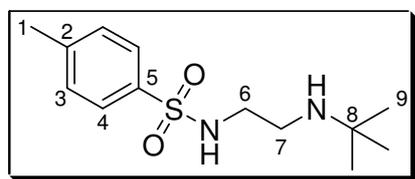
### Allgemeine Arbeitsvorschrift B für die intramolekulare Hydroaminierung der Olefine 107-109 (Tabelle 11):

In einer mit N<sub>2</sub>-gefüllten Glovebox wurde das Substrat (430 μmol) mit dem entsprechenden Zinkkatalysator **99-102** oder **105** (10 mol%) versetzt und in d<sub>6</sub>-Benzol (0.5 mL) gelöst. Die Lösung wurde anschließend in ein NMR-Röhrchen überführt, aus der Glovebox ausgeschleust, auf -196 °C abgekühlt und unter HV verschmolzen. Die Lösung wurde in einem auf 120 °C geheizten Trockenschrank erhitzt. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde die Reaktionsmischung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht und der Umsatz über das Verhältnis der Produkt- und Eduktsignale berechnet.

Folgende Verbindungen sind literaturbekannt und wurden nach den in der Literatur angegebenen Vorschriften dargestellt: **85**,<sup>75</sup> **86**,<sup>76</sup> **87**,<sup>77</sup> **89**,<sup>78</sup> (**106-109**)<sup>36b</sup>

Die analytischen Daten der folgenden Verbindungen stimmten mit den in der Doktorarbeit von M. Dochnahl berichteten Daten überein: (**110-112**)<sup>36b</sup>

### N-(2-*tert*-Butylamino-ethyl)-*p*-toluonsulfonsäureamid (**90**)



**89** (16.1 g, 43.7 mmol) wurde in Acetonitril (70 mL) gelöst, mit *tert*-Butylamin (25 mL) versetzt und über Nacht gerührt. Nach dem Einengen der Suspension wurde die Reaktionsmischung mit MTBE aufgenommen und abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedampft und säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, *c*-Hexan/EE 1:1 → *c*-Hexan/EE/MeOH 2:4:1). **90** wurde als weißer Feststoff 6.8 g (57 %) erhalten.

R<sub>f</sub> = 0.19 (SiO<sub>2</sub>, *c*-Hexan/EE/MeOH 2:4:1)

Smp.: 67 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.02 (s, 9H, H-9), 2.44 (s, 3H, H-1), 2.63 (m, 2H, H-7), 2.96 (m, 2H, H-6), 7.32 (m, 2H, H-4), 7.76 (m, 2H, H-3).

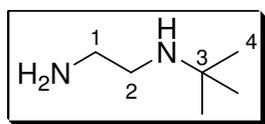
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 21.52 (C-1), 29.06 (C-9), 40.92 (C-6), 43.64 (C-7), 50.27 (C-8), 127.19 (C-4), 129.67 (C-3), 136.89 (C-5), 143.29 (C-2).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3558 (br), 3286 (br), 3064 (w), 2965 (m), 2867 (m), 1598 (m), 1446 (m), 1325 (s), 1230 (m), 1159 (s), 1092 (s), 814 (m), 660 (s).

**MS** (EI, 60 °C): m/z (%) = 271 [M+H]<sup>+</sup> (<1), 255 (25), 155 (7), 91 (24), 86 (100), 57 (15).

**HR-MS** (C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 271.1480; gef. 271.1452.

### *N*-tert-Butyl-ethan-1,2-diamin (**91**)



Ammoniak (200 mL) wurde bei -78 °C einkondensiert und mit Natrium (6 g, 273 mmol) versetzt. Nach 30 min wurde die Lösung mit **90** (18.2 g, 67.3 mmol) in THF (90 mL) versetzt und 1 h bei -78 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann mit NH<sub>4</sub>Cl (22 g, 411 mmol) versetzt und das Lösungsmittel abgedampft. Nach der Filtration der Suspension wurde das Filtrat eingengt und **91** unter reduziertem Druck abdestilliert (6 mbar, 38 °C). **91** wurde als klares Öl 3.0 g (38 %) erhalten.

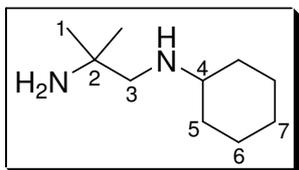
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.12 (s, 9H, H-4), 1.17 (br.s, 3H, NH), 2.63 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, H-1), 2.80 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, H-2).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 29.1 (C-4), 42.9 (C-1), 45.3 (C-2), 50.1 (C-3).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3336 (m), 3036 (w), 2964 (m), 2831 (m), 2384 (br), 1628 (s), 1565 (s), 1476 (s), 1375 (s), 1333 (s), 1206 (m), 1149 (m), 1105 (m), 832 (m), 757 (m), 718 (w).

**MS** (EI, 90 °C): m/z (%) = 112 (19), 70 (10), 58 (100).

### *N*-Cyclohexyl-2-methyl-propan-1,2-diamin (**92**)



2-Methyl-propan-1,2-diamin (2.0 g, 22.7 mmol) wurde in Methanol (40 mL) gelöst und tropfenweise mit Cyclohexanon (2.2 g, 22.7 mmol) in Methanol (20 mL) versetzt. Nach 0.5 h wurde die Reaktionsmischung auf -20 °C abgekühlt, mit NaBH<sub>4</sub> (1.0 g, 26.4 mmol) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Nach dem Einengen wurde der Rückstand mit EE (50 mL) und Wasser (100 mL) aufgenommen. Nach der Extraktion mit EE (3 x 50 mL) wurde die org. Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, eingengt und **92** als klares Öl 3.9 g quantitativ erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.01-1.31 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ , NH,  $\text{NH}_2$ ), 1.08 (s, 6H, H-1), 1.61 (m, 1H, H-7), 1.73 (m, 2H, H-6), 1.88 (m, 2H, H-5), 2.36 (m, 1H, H-4), 2.46 (s, 2H, H-3).

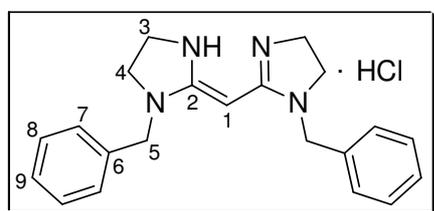
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 25.1 (C-6), 25.5 (C-7), 28.8 (C-1), 33.9 (C-5), 49.7 (C-2), 57.6 (C-4), 59.4 (C-3).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3281 (w), 2926 (s), 2853 (m), 1585 (w), 1450 (m), 1372 (m), 1125 (m), 890 (w).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 112 [ $\text{M-C}_3\text{H}_8\text{N}$ ] $^+$  (19), 70 (10), 58 (100).

**HR-MS** ( $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}$ , [ $\text{M-C}_3\text{H}_8\text{N}$ ] $^+$ ): ber. 112.1126; gef. 112.1131.

### Bis(1-benzyl-imidazolin-2-yl)methan hydrochlorid (**93**·HCl)



*N*-Benzyl-ethan-1,2-diamin (**86**) (4.0 g, 26.6 mmol) wurde in Ethanol (25 mL) gelöst, portionsweise mit **85** (2.8 g, 12.1 mmol) versetzt und über Nacht auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung

wurde die Suspension abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde mit Chloroform aufgenommen und die Suspension über Celite<sup>®</sup> abfiltriert. Nach dem Einengen des Filtrats wurde das Rohprodukt in Ethanol bei -20 °C umkristallisiert und **93**·HCl als weißer, kristalliner Feststoff 4.0 g (89 %) erhalten.

**Smp.:** 129 °C

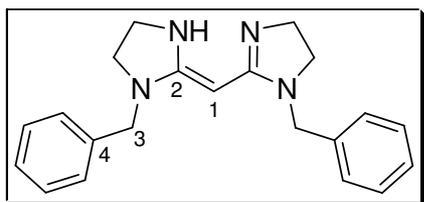
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.54 (m, 4H, H-3), 3.79 (m, 4H, H-4), 3.94 (s, 1H, H-1), 4.29 (s, 4H, H-5), 7.11 (m, 4H, H-7), 7.31 (m, 6H, H-8, H-9), 9.08 (br.s, 2H, NH, HCl).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 42.2 (C-4), 48.6 (C-3), 50.0 (C-5), 56.4 (C-1), 127.0 (C-7), 128.0 (C-9), 129.0 (C-8), 135.2 (C-6), 161.2 (C-2).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3285 (m), 3090 (w), 2936 (w), 2879 (w), 2168 (s), 1599 (s), 1497 (m), 1492 (m), 1253 (m), 1075 (w), 701 (m).

**MS** (EI, 80 °C):  $m/z$  (%) = 332 [ $\text{M-HCl}$ ] $^+$  (<1), 199 (38), 91 (100).

**HR-MS** ( $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_4$ , [ $\text{M-HCl}$ ] $^+$ ): ber. 332.2001; gef. 332.2376.

**Bis(1-benzyl-imidazolin-2-yl)methan (93)**

**93**·HCl (2.3 g, 6.2 mmol) wurde in Methanol (25 mL) gelöst, mit Molsieb (4Å) (14 g) und Amberlite® IRA-400(OH) (10 mL) versetzt. Nach 19 h wurde die Suspension abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde dann in Diethylether gelöst und das Rohprodukt bei 5 °C umkristallisiert. **93** wurde als weißer, kristalliner Feststoff 1.5 g (72 %) erhalten.

**Smp.:** 64-67 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 3.25 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.64 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.25 und 4.49 (s, 4H, H-3), 7.24-7.36 (m, 10H, CH<sub>Ar</sub>).

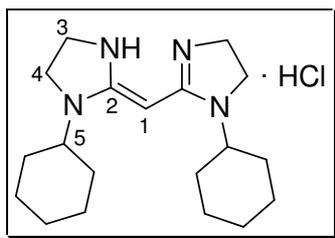
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 45.3 (CH<sub>2</sub>), 49.3 (CH<sub>2</sub>), 50.3 (CH<sub>2</sub>), 50.5 (C-3), 51.0 (C-3), 52.5 (CH<sub>2</sub>), 127.3 (CH<sub>Ar</sub>), 127.3 (CH<sub>Ar</sub>), 127.4 (CH<sub>Ar</sub>), 127.5 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 128.6 (CH<sub>Ar</sub>), 137.2 (C-4), 137.9 (C-4), 162.0 (C-2), 163.2 (C-2).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3237 (br), 3028 (m), 2932 (m), 2858 (m), 1670 (m), 1610 (s), 1543 (s), 1453 (s), 1277 (s), 1101 (m), 946 (w), 729 (m), 699 (s).

**MS** (EI, 50 °C): m/z (%) = 332 [M]<sup>+</sup> (20), 227 (10), 120 (22), 91 (100).

**HR-MS** (C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>, [M]<sup>+</sup>): ber. 332.2001; gef. 332.2004.

**CHN-Analyse** (C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>): ber. C 77.87, H 7.28, N 16.85; gef. C 77.28, H 7.19, N 16.74.

**Bis(1-cyclohexyl-imidazolin-2-yl)methan hydrochlorid (94·HCl)**

*N*-Cyclohexyl-ethan-1,2-diamin (**17**) (2.7 g, 19.0 mmol) wurde in Ethanol (16 mL) gelöst, portionsweise mit **85** (2.0 g, 8.7 mmol) versetzt und über Nacht auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Suspension abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde mit Chloroform

aufgenommen und die Suspension über Celite® abfiltriert. Nach dem Einengen des Filtrats wurde das Rohprodukt in Acetonitril bei -20 °C umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde anschließend eingengt und die Umkristallisation zweimal wiederholt. **94**·HCl wurde als bräunlicher, kristalliner Feststoff 2.7 g (88 %) erhalten.

**Smp.:** >230 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.18 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.73 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.87 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.31 (tt, *J* = 3.6 Hz, *J* = 11.3 Hz, 2H, H-5), 3.48 (m, 4H, H-3), 3.70 (m, 4H, H-4), 3.80 (s, 1H, H-1), 8.70 (br.s, 2H, NH, HCl).

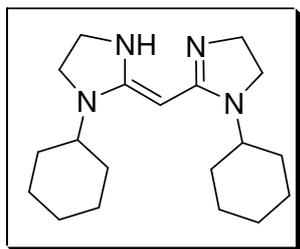
$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 25.4 ( $\text{CH}_2$ ), 25.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.9 ( $\text{CH}_2$ ), 42.0 (C-4), 43.3 (C-3), 54.5 (C-5), 56.6 (C-1), 160.7 (C-2).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3202 (w), 3136 (w), 2930 (m), 2856 (m), 1564 (s), 1286 (m), 1239 (m), 1107 (m).

**MS** (EI, 290 °C):  $m/z$  (%) = 316  $[\text{M-HCl}]^+$  (74), 287 (35), 273 (100), 233 (37), 192 (42), 110 (36), 84 (42), 55 (50).

**HR-MS** ( $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_4$ ,  $[\text{M-HCl}]^+$ ): ber. 316.2627; gef. 316.2626.

### Bis(1-cyclohexyl-imidazolin-2-yl)methan (**94**)



**94**·HCl (1.3 g, 3.7 mmol) wurde in Methanol (17 mL) gelöst, mit Molsieb ( $4\text{\AA}$ ) (9 g) und Amberlite<sup>®</sup> IRA-400(OH) (7 mL) versetzt. Nach 19 h wurde die Suspension abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde dann in Diethylether gelöst und das Rohprodukt bei 5 °C umkristallisiert. **94** wurde als weißer, kristalliner Feststoff 690 mg (59 %) erhalten.

**Smp.:** 115-120 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.99-1.39 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.59-1.85 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 2.37, 2.68, 2.75, 3.22 und 3.68 (m, 2H, CH), 3.33 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.59 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 25.1 ( $\text{CH}_2$ ), 25.5 ( $\text{CH}_2$ ), 25.6 ( $\text{CH}_2$ ), 25.7 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.9 ( $\text{CH}_2$ ), 31.2 ( $\text{CH}_2$ ), 33.6 ( $\text{CH}_2$ ), 42.1 ( $\text{CH}_2$ ), 43.4 ( $\text{CH}_2$ ), 43.6 ( $\text{CH}_2$ ), 44.2 ( $\text{CH}_2$ ), 47.4 ( $\text{CH}_2$ ), 52.1 ( $\text{CH}_2$ ), 53.6 (CH), 54.3 (CH), 56.5 (CH), 161.4 ( $\text{C}_q$ ), 164.1 ( $\text{C}_q$ ).

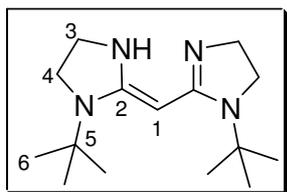
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3241 (br), 2928 (s), 2853 (s), 1607 (s), 1541 (s), 1450 (m), 1276 (s), 1086 (m), 892 (w), 726 (w).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 315  $[\text{M-H}]^+$  (8), 273 (16), 12 (100), 55 (22).

**HR-MS** ( $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_4$ ,  $[\text{M-H}]^+$ ): ber. 315.2549; gef. 315.2545.

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_4$ ): ber. C 72.11, H 10.19, N 17.70; gef. C 72.02, H 10.18, N 17.66.

### Bis(1-tert-butyl-imidazolin-2-yl)methan (**95**)



*N*-tert-Butyl-ethan-1,2-diamin (**91**) (2.8 g, 24.1 mmol) wurde in Ethanol (16 mL) gelöst, portionsweise mit **85** (2.8 g, 12.1 mmol) versetzt und 16 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Suspension abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde in Methanol (55 mL) gelöst und mit Molsieb ( $4\text{\AA}$ ) (11 g) und Amberlite<sup>®</sup> IRA-400(OH) (22 ml) versetzt. Nach 19 h wurde die Suspension abfiltriert

und das Filtrat eingengt. Das Rohprodukt wurde dann mit Diethylether aufgenommen und bei 5 °C umkristallisiert. **95** wurde als bräunlicher, kristalliner Feststoff 1.3 g (41 %) erhalten.

**Smp.:** 112 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.32 und 1.40 (s, 18H, H-6), 3.33-3.62 (m, 8H, H-3, H-4).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 28.89 und 29.17 (C-6), 52.75 (C-5), 45.36, 47.54, 48.81 und 51.27 (C-3, C-4), 162.84 (C-2).

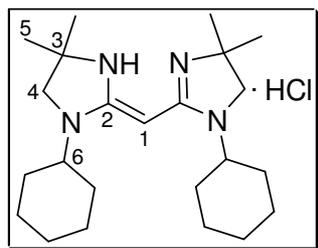
**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3227 (w), 2974 (m), 2841 (m), 1599 (s), 1530 (s), 1491 (m), 1394 (m), 1231 (m), 1088 (m), 1038 (m), 734 (m).

**MS** (EI, RT): m/z (%) = 264 [M]<sup>+</sup> (59), 208 (33), 151 (100), 84 (28).

**HR-MS** (C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>, [M]<sup>+</sup>): ber. 264.2314; gef. 264.2310.

**CHN-Analyse** (C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>): ber. C 68.14, H 10.67, N 21.19; gef. C 67.66, H 10.83, N 21.06.

### Bis(1-cyclohexyl-4,4-dimethyl-imidazolin-2-yl)methan hydrochlorid (**96**·HCl)



*N*-Cyclohexyl-2-methyl-propan-1,2-diamin (**92**) (2.4 g, 14.1 mmol) wurde in Ethanol (12 mL) gelöst, portionsweise mit **85** (1.6 g, 6.9 mmol) versetzt und 16 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Suspension abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde mit Toluol aufgenommen

und die Suspension abfiltriert. Der dabei erhaltene weißer Feststoff wurde in Acetonitril (10 mL) bei -20 °C umkristallisiert und **96**·HCl als weißer, kristalliner Feststoff 641 mg (23 %) erhalten.

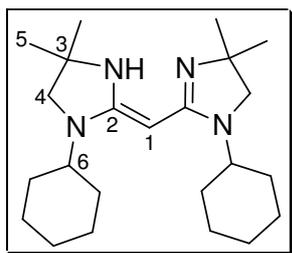
**Smp.:** >230 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.35 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.50 (s, 12H, H-5), 1.72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.88 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.17 (s, 4H, H-4), 3.29 (m, 2H, H-6), 3.67 (s, 1H, H-1), 8.93 (br.s, 2H, NH, HCl).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 25.4 (CH<sub>2</sub>), 25.7 (CH<sub>2</sub>), 27.4 (C-5), 30.0 (CH<sub>2</sub>), 54.3 (C-6), 55.1 (C-1), 56.2 (C-4), 57.9 (C-3), 158.0 (C-2).

**MS** (EI, RT): m/z (%) = 372 [M-HCl]<sup>+</sup> (15), 357 (100), 329 (9), 275 (16), 220 (11), 72 (9), 55 (12).

**HR-MS** (C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>, [M-HCl]<sup>+</sup>): ber. 372.3253; gef. 372.3251.

**Bis(1-cyclohexyl-4,4-dimethyl-imidazolin-2-yl)methan (96)**

**96**·HCl (1.1 g, 2.7 mmol) wurde in Chloroform (25 mL) gelöst und mit Ammoniak (33 %ig in Wasser, 70 mL) versetzt. Nach 5 h wurde das Zweiphasensystem getrennt und die wäßrige Phase mit DCM (2 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden dann über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, eingengt und an der HV getrocknet. Das Rohprodukt wurde dann mit Diethylether aufgenommen und die entstandene Suspension abfiltriert. Das Filtrat wurde anschließend eingengt und bei 5 °C umkristallisiert. **96** wurde als weißer, kristalliner Feststoff 895 mg (89 %) erhalten.

**Smp.:** 144 °C

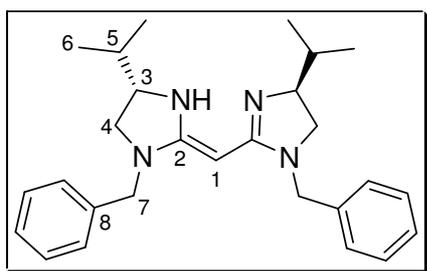
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.99 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.16 (s, 12H, H-5), 1.35 (m, 9H, CH<sub>2</sub>), 1.56-1.84 (m, 9H, CH<sub>2</sub>), 3.03 (s, 4H, H-4), 3.87 (m, 2H, H-6).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 25.2 (CH<sub>2</sub>), 25.4 (CH<sub>2</sub>), 25.5 (CH<sub>2</sub>), 25.7 (CH<sub>2</sub>), 27.6 (C-5), 29.1 (C-5), 30.0 (CH<sub>2</sub>), 31.2 (CH<sub>2</sub>), 52.6 (C-6), 54.0 (C-6), 56.2 (C-4), 56.7 (C-4), 57.9 (C-3), 62.6 (C-3), 158.2 (C-2).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3345 (br), 3210 (br), 2919 (m), 2846 (m), 1595 (s), 1428 (m), 1319 (m), 891 (w).

**MS** (EI, RT): m/z (%) = 372 [M]<sup>+</sup> (16), 357 (100), 329 (9), 275 (16), 220 (11), 83 (12), 55 (12).

**HR-MS** (C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>, [M]<sup>+</sup>): ber. 372.3253; gef. 372.3249.

**(-)-Bis(1-benzyl-(4S)-isopropyl-imidazolin-2-yl)methan (97)**

(*S*)-*N*-Benzyl-3-methyl-butane-1,2-diamine (**87**) (3.0 g, 15.6 mmol) wurde in Ethanol (16 mL) gelöst, portionsweise mit **85** (1.8 g, 7.8 mmol) versetzt und 16 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Suspension abfiltriert und

das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde in Methanol (55 mL) gelöst und mit Molsieb (4Å) (15 g) und Amberlite® IRA-400(OH) (22 ml) versetzt. Nach 19 h bei RT wurde die Suspension abfiltriert und mit Toluol aufgenommen. Nach erneuter Filtration wurde das Filtrat eingengt, in Diethylether gelöst und das Rohprodukt bei -35 °C umkristallisiert. Nach dem Einengen der Mutterlauge wurde der Vorgang nochmals wiederholt. **97** als weißer, kristalliner Feststoff 1.1 g (34 %) erhalten.

**Smp.:** 90 °C

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -32.3^{\circ}$  ( $c = 1.1$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.77-1.08 (m, 12H, H-6), 1.63 (m, 2H, H-5), 2.84 und 3.29 (m, 2H, H-4), 3.58 (m, 2H, H-3), 4.06-4.81 (m, 4H, H-7), 7.30 (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 18.1 (C-6), 19.2 (C-6), 19.3 (C-6), 19.7 (C-6), 19.9 (C-6), 34.0 (C-5), 50.7 (C-7), 50.8 (C-7), 51.2 (C-7), 52.7 (C-4), 54.1 (C-4), 65.3 (C-3), 65.4 (C-3), 70.0 (C-1), 127.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 138.3 (C-8), 163.6 (C-2).

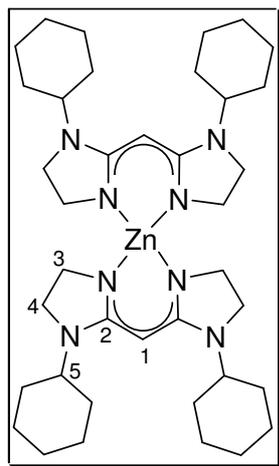
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3241 (br), 3028 (m), 2957 (s), 2870 (s), 1671 (s), 1613 (s), 1453 (s), 1260 (s), 955 (m), 733 (m), 701 (s).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 416  $[\text{M}]^+$  (5), 373 (11), 120 (21), 91 (100), 72 (100), 55 (10).

**HR-MS** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_4$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 416.2940; gef. 416.2934.

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_4$ ): ber. C 77.84, H 8.71, N 13.45; gef. C 77.35, H 9.37, N 13.36.

### [Bis{bis(1-cyclohexyl-imidazolinat-2-yl)methan}zink] (**99**)



Eine Lösung von **94** (178 mg, 0.56 mmol) wurde in Toluol (1 mL) tropfenweise mit  $\text{ZnEt}_2$  (1.0 M in Toluol, 0.29 mL, 0.29 mmol) versetzt. Nach 1 h wurde die gebildete Suspension in der Siedehitze gelöst und bei  $-20^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert und die gebildeten Kristalle abfiltriert. Nach dem Einengen der Mutterlauge wurde der Vorgang zweimal wiederholt. **99** wurde an der HV getrocknet und als weißer, kristalliner Feststoff 157 mg (80 %) erhalten.

**Schmp.:**  $>230^{\circ}\text{C}$

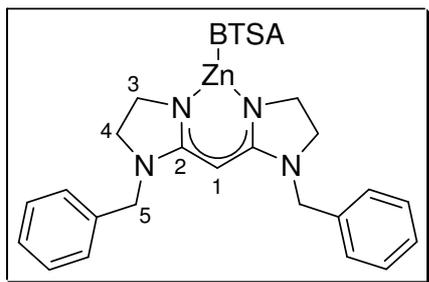
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.99 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.26 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 1.54 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.68 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.95 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.05 (t,  $J = 8.4$  Hz, 8H, H-3), 3.53 (m, 4H, H-5), 3.75 (t,  $J = 8.4$  Hz, 8H, H-4), 4.11 (s, 2H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 26.3 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 30.2 ( $\text{CH}_2$ ), 44.5 (C-3), 50.1 (C-4), 54.5 (C-5), 55.9 (C-1), 166.8 (C-2).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3338 (br), 2928 (s), 2851 (m), 1607 (w), 1555 (s), 1523 (s), 1448 (m), 1270 (m), 1094 (m), 891 (w), 730 (w).

**MS** (EI,  $290^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 693  $[\text{M-H}]^+$  (100), 611 (25).

**HR-MS** ( $\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{N}_8\text{Zn}$ ,  $[\text{M-H}]^+$ ): ber. 693.4310; gef. 693.4310.

**[Bis{(1-benzyl-imidazolinat-2-yl)methan}bis(trimethylsilyl)amidzink] (100)**

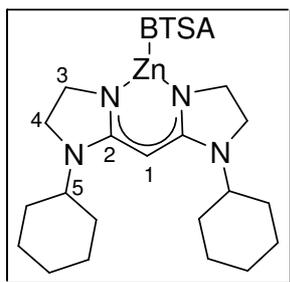
Eine Lösung von  $\text{Zn}(\text{BTSA})_2$  (210 mg, 0.54 mmol) wurde in Toluol (4 mL) tropfenweise mit einer Lösung von **93** (180 mg, 0.54 mmol) in Toluol (4 mL) versetzt. Nach 16 h wurde die Reaktionsmischung eingeeht und 2 h bei 60 °C an der HV getrocknet. **100** wurde als bräunliches Harz erhalten und enthielt **103** als Nebenprodukt im Verhältnis

von 51:1 das NMR-spektroskopisch bestimmt wurde.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.46 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 2.82 (t,  $J = 8.6$  Hz, 4H, H-3), 3.64 (t,  $J = 8.6$  Hz, 4H, H-4), 3.95 (s, 4H, H-5), 4.11 (s, 1H, H-1), 7.09 (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

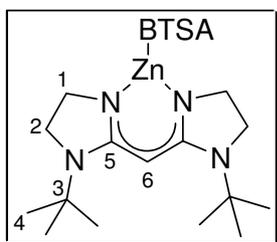
**MS** (EI, 290 °C):  $m/z$  (%) = 555 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (2), 146 (100), 130 (27).

**HR-MS** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{Si}_2\text{Zn}$ , [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>): ber. 555.2192; gef. 555.2193.

**[Bis{(1-cyclohexyl-imidazolinat-2-yl)methan}bis(trimethylsilyl)amidzink] (101)**

Eine Lösung von  $\text{Zn}(\text{BTSA})_2$  (128 mg, 0.33 mmol) wurde in Toluol (2 mL) tropfenweise mit einer Lösung von **94** (102 mg, 0.32 mmol) in Toluol (3 mL) versetzt. Nach 16 h wurde die Reaktionsmischung eingeeht und 2 h bei 60 °C an der HV getrocknet. **101** wurde als weißer Feststoff erhalten und enthielt **99** als Nebenprodukt im Verhältnis von 8:1 das NMR-spektroskopisch bestimmt wurde.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.47 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 0.94 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.15 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71 (m, 7H,  $\text{CH}_2$ ), 1.95 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.93 (t,  $J = 8.5$  Hz, 4H, H-3), 3.36 (m, 2H, H-5), 3.73 (t,  $J = 8.5$  Hz, 4H, H-4), 4.08 (s, 1H, H-1).

**[Bis{(1-tert-butyl-imidazolinat-2-yl)methan}bis(trimethylsilyl)amidzink] (102)**

Eine Lösung von  $\text{Zn}(\text{BTSA})_2$  (130 mg, 0.34 mmol) wurde in Toluol (2 mL) tropfenweise mit einer Lösung von **95** (84 mg, 0.32 mmol) in Toluol (3 mL) versetzt. Nach 16 h wurde die Reaktionsmischung eingeeht und 2 h bei 60 °C an der HV getrocknet. **102** wurde als weißer Feststoff erhalten und enthielt **104** als Nebenprodukt im

Verhältnis von 12:1 das NMR-spektroskopisch bestimmt wurde.

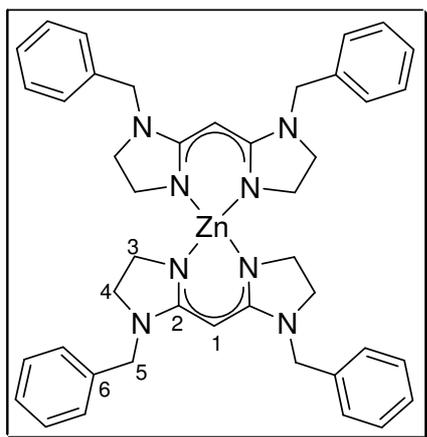
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.45 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (s, 18H, C-4), 2.96 (t,  $J = 8.3$  Hz, 4H, H-1), 3.61 (t,  $J = 8.3$  Hz, 4H, H-2), 4.55 (s, 1H, H-6).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3334 (br), 2975 (m), 2928 (w), 2832 (w), 1547 (s), 1508 (s), 1468 (m), 1439 (m), 1305 (m), 1223 (m), 1096 (w), 735 (w).

**MS** (EI, 80 °C):  $m/z$  (%) = 487 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (6), 430 (2), 270 (14), 146 (100), 130 (30).

**HR-MS** ( $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{Si}_2\text{Zn}$ , [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>): ber. 487.2505; gef. 487.2499.

### [Bis{bis(1-benzyl-imidazolinat-2-yl)methan}zink] (103)



Eine Lösung von **93** (107 mg, 0.32 mmol) wurde in Toluol (1 mL) tropfenweise mit  $\text{ZnEt}_2$  (1.0 M in Toluol, 0.16 mL, 0.16 mmol) versetzt. Nach 1 h wurde die Lösung eingeeengt und an der HV getrocknet. **103** wurde quantitativ als weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

**Schmp.:** >230 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.97 (t,  $J$  = 8.4 Hz, 8H, H-3), 3.72 (t,  $J$  = 8.4 Hz, 8H, H-4), 1.54 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),

4.13 (s, 8H, H-5), 4.18 (s, 2H, H-1), 7.09-7.24 (m, 20H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

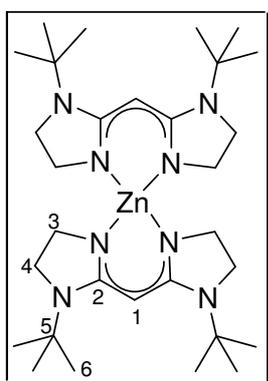
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 50.0 (C-3), 50.2 (C-4), 51.5 (C-5), 55.3 (C-1), 127.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 139.5 (C-6), 168.0 (C-2).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3292 (br), 3027 (w), 2922 (w), 2847 (w), 1671 (m), 1554 (s), 1526 (s), 1474 (m), 1451 (m), 1295 (m), 1268 (m), 1112 (w), 1042 (w), 949 (w), 729 (m), 700 (m).

**ESI-MS** (RT):  $m/z$  (%) = 729 (100).

**HR-ESI-MS** ( $\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{N}_8\text{Zn}$ , [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>): ber. 727.3210; gef. 727.3191.

### [Bis{bis(1-tert-butyl-imidazolinat-2-yl)methan}zink] (104)



Eine Lösung von **95** (147 mg, 0.56 mmol) wurde in Toluol (1 mL) tropfenweise mit  $\text{ZnEt}_2$  (1.0 M in Toluol, 0.28 mL, 0.28 mmol) versetzt. Nach 1 h wurde die Lösung eingeeengt und an der HV getrocknet. **104** wurde quantitativ als weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

**Schmp.:** >230 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.38 (s, 36H, H-6), 3.07 (t,  $J$  = 8.2 Hz, 8H, H-3), 3.58 (t,  $J$  = 8.2 Hz, 8H, H-4), 4.48 (s, 2H, H-1).

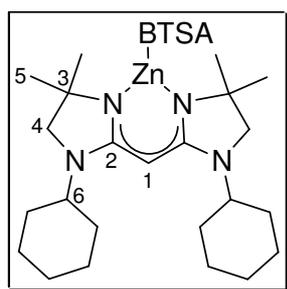
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 29.3 (C-6), 48.1 (C-1), 49.5 (C-3), 52.3 (C-4), 64.0 (C-5), 166.6 (C-2).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3272 (br), 2973 (m), 2930 (w), 2868 (w), 2832 (w), 1669 (w), 1604 (w), 1546 (s), 1507 (s), 1464 (s), 1433 (s), 1309 (m), 1301 (m), 1224 (w), 1097 (m), 1053 (w), 993 (w), 857 (w), 733 (m).

**ESI-MS** (RT):  $m/z$  (%) = 265 (100).

**HR-ESI-MS** ( $\text{C}_{30}\text{H}_{55}\text{N}_8\text{Zn}$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): ber. 591.3836; gef. 591.3830.

**[Bis{(1-cyclohexyl-4,4-dimethyl-imidazolinat-2-yl)methan}bis(trimethylsilyl)amidzink]**  
**(105)**



Eine Lösung von **96** (386 mg, 1.03 mmol) wurde in Toluol (3 mL) tropfenweise mit  $\text{Zn}(\text{BTSA})_2$  (408 mg, 1.06 mmol) versetzt. Nach 2 h bei 80 °C wurde die Reaktionsmischung eingeeht, in der Siedehitze gelöst und bei -20 °C umkristallisiert. Die gebildeten Kristalle wurden abfiltriert und an der HV getrocknet. **105** wurde als weißer, kristalliner Feststoff 361 mg (58 %) erhalten.

**Schmp.:** >230 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.51 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.15 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52 (s, 12H, C-5), 1.55 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.79 (m, 9H,  $\text{CH}_2$ ), 2.81 (s, 4H, H-4), 3.32 (m, 2H, H-6), 3.87 (m, 1H, H-1).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.9 ( $\text{CH}_3$ ), 26.1 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 30.2 ( $\text{CH}_2$ ), 30.3 (C-5), 54.0 (C-6), 56.1 (C-1), 56.8 (C-4), 60.6 (C-3), 164.5 (C-2).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3358 (br), 2929 (m), 2852 (m), 1606 (m), 1532 (s), 1450 (m), 1315 (m), 1167 (m), 1102 (m), 737 (w).

**MS** (EI, 120 °C):  $m/z$  (%) = 595  $[\text{M}]^+$  (40), 580 (49), 498 (100), 353 (12), 337 (30), 242 (20), 146 (70), 130 (42).

**HR-MS** ( $\text{C}_{29}\text{H}_{57}\text{N}_5\text{Si}_2\text{Zn}$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 595.3444; gef. 595.3425.

## 2.4. Versuchsvorschriften zu Kapitel IV

### Allgemeine Arbeitsvorschrift A für die intramolekulare Hydroaminierung der Olefine **106**, **146-153** (Tabelle 12 und 13):

In einer mit  $\text{N}_2$ -gefüllten Glovebox wurde das Substrat (430  $\mu\text{mol}$ ) mit dem entsprechenden Präkatalysator **139**, **140** oder **142** (2.5 mol%) und mit dem Cokatalysator  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (5.0 mol%) versetzt und in  $d_6$ -Benzol (0.5 mL) gelöst. Die Lösung wurde anschließend in ein NMR-Röhrchen überführt, aus der Glovebox ausgeschleust, auf

-196 °C abgekühlt und unter HV verschmolzen. Für Reaktion bei Raumtemperatur wurde das NMR-Röhrchen horizontal gelagert. Für Reaktionen bei 80 °C wurden die Röhrchen in einem Ölbad erhitzt. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde die Reaktionsmischung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht und der Umsatz über das Verhältnis der Produkt- und Eduktsignale berechnet.

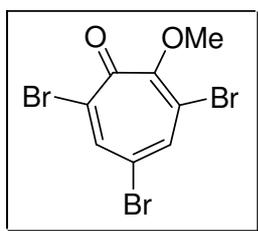
### Allgemeine Arbeitsvorschrift B für die intramolekulare Hydroaminierung der Olefine **107** und **108** (Tabelle 13):

In einer mit N<sub>2</sub>-gefüllten Glovebox wurde das Substrat (430 μmol) mit dem Zinkkatalysator **142** (5.0 mol%) versetzt und in d<sub>6</sub>-Benzol (0.5 mL) gelöst. Die Lösung wurde anschließend in ein NMR-Röhrchen überführt, aus der Glovebox ausgeschleust, auf -196 °C abgekühlt und unter HV verschmolzen. Die Lösung wurde in einem auf 120 °C geheizten Trockenschrank erhitzt. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde die Reaktionsmischung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht und der Umsatz über das Verhältnis der Produkt- und Eduktsignale berechnet.

Folgende Verbindungen wurden nach den in der Doktorarbeit von *M. Dochnahl* angegebenen Vorschriften dargestellt: **146-153**

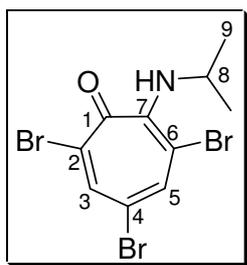
Die analytischen Daten der folgenden Verbindungen stimmten mit den in der Literatur berichteten Daten überein: **120**,<sup>88</sup> **162**,<sup>7m</sup> (**154-161**, **163**)<sup>36b</sup>

### 3,5,7-Tribrom-2-methoxy-cyclohepta-2,4,6-trienon (**120**)



Zu einer Lösung von **119** (12.0 g, 33.5 mmol), Triphenylphosphin (13.5 g, 51.5 mmol) und Methanol (2.1 mL, 51.8 mmol) in Diethylether (300 mL) wurden DIAD (10.3 mL, 52.0 mmol) bei -10 °C tropfenweise hinzugefügt und über Nacht bei RT gerührt. Nach dem Einengen der Reaktionsmischung wurde der Rückstand mit Cyclohexan aufgenommen und über Kieselgel abfiltriert, eingeeengt und an der HV getrocknet. **120** wurde als gelber Feststoff 11.3 g (90 %) erhalten.

R<sub>f</sub> = 0.35 (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 10:1)

**3,5,7-Tribrom-2-isopropylamino-cyclohepta-2,4,6-trienon (121)**

Zu einer Lösung von **120** (1,1 g, 2.9 mmol) in DCM (15 mL) wurden bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  Isopropylamin (0.55 mL, 6.4 mmol) hinzugefügt und die Lösung innerhalb von 3 h auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Nach dem Einengen der Reaktionsmischung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/MTBE 20:1) gereinigt und **121** als oranger Feststoff 1.1 g (93 %) erhalten.

$R_f = 0.23$

Schmp.:  $71\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.27 (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H, H-9), 4.68 (m, 1H, H-8), 7.22 (br.s, 1H, NH), 8.00 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H, H-5), 8.25 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H, H-3).

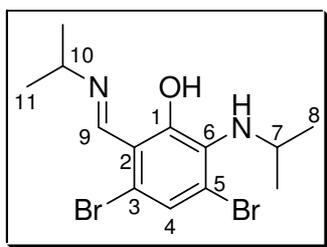
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.7 (C-9), 47.5 (C-8), 110.9 (C-6), 111.1 (C-4), 127.5 (C-2), 141.7 (C-5), 143.2 (C-3), 150.4 (C-7), 169.7 (C-1).

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3355 (w), 3231 (w), 3049 (w), 2974 (w), 2928 (w), 2869 (w), 1592 (m), 1544 (m), 1498 (s), 1325 (m), 1091 (m), 945 (m), 773 (w), 726 (w).

MS (EI,  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 399 (100), 397  $[\text{M}]^+$  (30), 320 (57), 238 (28), 58 (89).

HR-MS ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{NO}$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 396.8313; gef. 396.8320.

CHN-Analyse ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{NO}$ ): ber. C 30.03, H 2.52, N 3.50; gef. C 30.25, H 2.71, N 3.80.

**3,5-Dibrom-2-isopropylamino-6-(isopropylimino-methyl)-phenol (122)**

Eine Lösung von **120** (720 mg, 1.93 mmol) oder **121** (772 mg, 1.93 mmol) wurde in Hexan (20 mL) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Isopropylamin (5 mL) versetzt und 20 h bei RT gerührt. Nach dem Einengen wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/MTBE 10:1) gereinigt und **122** als rotes Öl 451 mg

(62 %) erhalten.

$R_f = 0.16$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.16 (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H, H-8), 1.43 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H, H-11), 3.80 (sept,  $J = 6.5$  Hz, 1H, H-10), 4.20 (sept,  $J = 6.4$  Hz, 1H, H-7), 4.29 (m, 1H, NH), 6.91 (s, 1H, H-4), 8.48 (m, 1H, H-9).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.4 (C-11), 23.7 (C-8), 46.6 (C-7), 54.7 (C-10), 110.8 ( $\text{C}_q$ ), 113.6 ( $\text{C}_q$ ), 115.3 ( $\text{C}_q$ ), 122.8 (C-4), 139.3 ( $\text{C}_q$ ), 161.9 (C-9), 167.9 ( $\text{C}_q$ ).

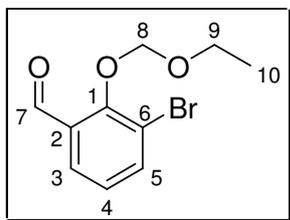
IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3309 (br), 2969 (m), 2927 (m), 2868 (w), 1628 (s), 1481 (s), 1229 (m), 1142 (m), 1051 (w), 911 (m).

**MS** (EI, 100 °C):  $m/z$  (%) = 378 (23), 337 (51), 335 (100), 177 (57).

**HR-MS** ( $C_{13}H_{18}Br_2N_2O$ ,  $[M]^+$ ): ber. 375.9786; gef. 375.9781.

**CHN-Analyse** ( $C_{13}H_{18}Br_2N_2O$ ): ber. C 41.30, H 4.80, N 7.41; gef. C 41.20, H 4.87, N 7.54.

### 3-Brom-2-ethoxymethoxy-benzaldehyd (**127**)



Zu einer Suspension von NaH (75 %ig in Mineralöl, 1.5 g, 46.3 mmol) in THF (70 mL) wurde **126** (6.2 g, 30.8 mmol) bei 0 °C portionsweise hinzugefügt und 3 h bei RT gerührt. Anschließend wurde Chlormethylethylether (3.9 g, 41.3 mmol) bei 0 °C tropfenweise hinzugefügt und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Nach dem Zusatz von NaOH (1.0 M, 100 mL) wurde das Rohprodukt mit Diethylether (2 x 200 mL) extrahiert und über  $MgSO_4$  getrocknet. Nach dem Einengen wurde **127** als gelbliches Öl 8.0 g quantitativ erhalten.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.25 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, H-10), 3.85 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H, H-9), 5.25 (s, 2H, H-8), 7.15 (dt,  $J = 0.8$  Hz,  $J = 7.8$  Hz, 1H, H-4), 7.81 (q,  $J = 1.8$  Hz, 1H, H-5), 7.83 (q,  $J = 1.8$  Hz, 1H, H-3), 10.34 (d,  $J = 0.8$  Hz, 1H, H-7).

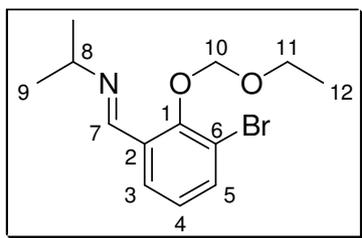
**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 15.0 (C-10), 66.6 (C-9), 99.4 (C-8), 118.2 (C-6), 126.0 (C-4), 127.6 (C-3), 131.9 (C-2), 139.2 (C-5), 157.3 (C-1), 189.9 (C-7).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3071 (w), 2978 (m), 2881 (m), 1706 (s), 1685 (s), 1587 (m), 1443 (s), 1380 (s), 1244 (s), 1113 (s), 1066 (s), 931 (s), 783 (m), 705 (m).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 258  $[M]^+$  (2), 201 (25), 199 (23), 59 (100).

**HR-MS** ( $C_{10}H_{11}BrO_3$ ,  $[M]^+$ ): ber. 257.9892; gef. 257.9893.

### (3-Brom-2-ethoxymethoxy-benzyliden)-isopropyl-amin (**128**)



**127** (781 mg, 3.01 mmol) wurde in DCM (6 mL) mit Isopropylamin (1 mL) und  $MgSO_4$  (1 g) versetzt und 1 h gerührt. Anschließend wurde die Suspension abfiltriert und eingengt. **128** wurde als gelbes Öl 879 mg (97 %) erhalten.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.25 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, H-12), 1.26 (d,  $J = 6.3$  Hz, 6H, H-9), 3.57 (dsept,  $J = 0.6$  Hz,  $J = 6.3$  Hz, 1H, H-8), 3.85 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H, H-11), 5.16 (s, 2H, H-10), 7.04 (dt,  $J = 0.6$  Hz,  $J = 7.8$  Hz, 1H, H-4), 7.60 (dd,  $J = 1.6$  Hz,  $J = 7.8$  Hz, 1H, H-5), 7.93 (dd,  $J = 1.6$  Hz,  $J = 7.8$  Hz, 1H, H-3), 8.65 (s, 1H, H-7).

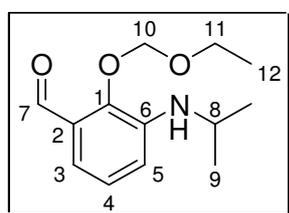
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 15.1 (C-12), 24.1 (C-9), 62.0 (C-8), 66.3 (C-11), 99.0 (C-10), 117.5 (C-6), 125.8 (C-4), 127.1 (C-3), 132.2 (C-2), 135.2 (C-5), 154.1 (C-1), 154.4 (C-7).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3067 (w), 2968 (s), 2928 (m), 1636 (s), 1440 (s), 1223 (s), 1112 (s), 1065 (s), 941 (s), 783 (s), 676 (m).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 299  $[\text{M}]^+$  (<1), 284 (4), 272 (20), 256 (61), 242 (41), 226 (20), 200 (57), 119 (20), 59 (100).

**HR-MS** ( $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{BrO}_2$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 299.0521; gef. 299.0521.

### 2-Ethoxymethoxy-3-isopropylamino-benzaldehyd (**129**)



**128** (102 mg, 0.34 mmol), Isopropylamin (0.6 mL, 7.0 mmol) und  $\text{NaOt-Bu}$  (50 mg, 0.52 mmol) wurden in Toluol (2 mL) 1h gerührt. Anschließend wurde BINAP (9 mg, 14.5  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (9 mg, 15.7  $\mu\text{mol}$ ) hinzugefügt und die Reaktionsmischung 2 d bei 40 °C

gerührt. Die Suspension wurde dann mit Wasser (20 mL) aufgenommen, mit DCM (2 x 30 mL) extrahiert und anschließend über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Einengen wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/MTBE 10:1) gereinigt und **129** als gelbes Öl 33 mg (38 %) erhalten.

$R_f = 0.12$

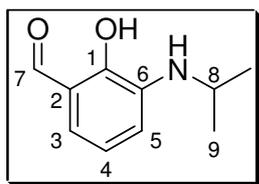
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.25 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, H-12), 1.27 (d,  $J = 6.3$  Hz, 6H, H-9), 3.57 (m, 1H, H-8), 3.82 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H, H-11), 4.46 (br.s, 1H, NH), 5.09 (s, 2H, H-10), 6.86 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.09 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 10.25 (s, 1H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 15.2 (C-12), 22.8 (C-9), 44.1 (C-8), 66.3 (C-11), 99.4 (C-10), 115.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 116.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.4 ( $\text{C}_q$ ), 141.5 ( $\text{C}_q$ ), 147.4 (C-1), 191.0 (C-7).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3384 (b), 2971 (m), 2930 (m), 2871 (m), 1684 (s), 1583 (s), 1502 (s), 1383 (m), 1338 (m), 1246 (s), 1110 (m), 1068 (s), 939 (s), 779 (m).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 237  $[\text{M}]^+$  (50), 192 (23), 178 (92), 164 (100), 149 (47), 136 (24), 108 (26), 59 (89).

**HR-MS** ( $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 237.1365; gef. 237.1365.

**2-Hydroxy-3-isopropylamino-benzaldehyd (130)****Methode 1:**

**127** (509 mg, 1.96 mmol), Isopropylamin (3 mL, 35 mmol) und Molsieb (4Å) (2 g) wurden in Toluol (7 mL) 1 h gerührt. KO<sup>t</sup>-Bu (882 mg, 7.86 mmol), BINAP (122 mg, 0.20 mmol) und Pd(OAc)<sub>2</sub> (22 mg, 0.10 mmol) wurden der Reaktionsmischung hinzugefügt und die Suspension über Nacht bei 50 °C gerührt. Nach Abbruch der Reaktion wurde Wasser (50 mL) hinzugefügt und die wässrige Phase mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Nach dem Einengen der org. Phase wurde HCl (6.0 M, 10 mL) hinzugefügt und die Reaktionsmischung 5 h gerührt. Das Rohprodukt wurde mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Einengen der org. Phase wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 10:1) gereinigt und **130** als gelbes Öl 70 mg (20 %) erhalten.

**Methode 2:**

**129** (403 mg, 1.56 mmol) wurde in HCl (6.0 M, 2 mL) und Methanol (6 mL) 5 h gerührt. Nach Abbruch der Reaktion wurde die Reaktionsmischung mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. neutralisiert und mit Diethylether (3 x 50 ml) extrahiert. Nach dem Trocknen der org. Phase über MgSO<sub>4</sub> wurde die Lösung eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 10:1) gereinigt. **130** wurde als gelbes Öl 243 mg (87 %) erhalten.

$R_f = 0.39$

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.25 (d,  $J = 6.3$  Hz, 6H, H-9), 3.65 (m, 1H, H-8), 4.15 (m, 1H, NH), 6.80 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.89 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 9.84 (s, 1H, H-7).

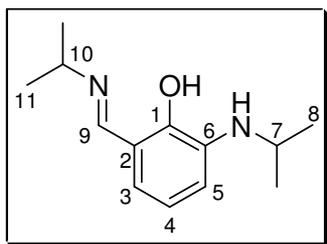
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 22.8 (C-9), 44.0 (C-8), 115.8 (CH<sub>Ar</sub>), 119.2 (C<sub>q</sub>), 119.5 (CH<sub>Ar</sub>), 120.2 (CH<sub>Ar</sub>), 136.9 (C<sub>q</sub>), 149.1 (C<sub>q</sub>), 197.3 (C-7).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3412 (br), 3063 (w), 2967 (m), 2870 (w), 1651 (s), 1587 (m), 1504 (s), 1389 (s), 1271 (s), 1212 (s), 1037 (m), 940 (m), 855 (m), 731 (s).

**MS** (EI, 50 °C):  $m/z$  (%) = 179 [M<sup>+</sup>] (39), 164 (100), 109 (8).

**HR-MS** (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>, [M]<sup>+</sup>): ber. 179.0946; gef. 179.0944.

**CHN-Analyse** (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>): ber. C 67.02, H 7.31, N 7.82; gef. C 66.76, H 7.55, N 7.72.

**2-Isopropylamino-6-(isopropylimino-methyl)-phenol (131)**

Eine Suspension von **130** (203 mg, 1.13 mmol) und Molsieb (4Å) (1 g) in DCM (2 mL) wurde mit Isopropylamin (0.2 mL, 2.33 mmol) versetzt und 0.5 h gerührt. Anschließend wurde die Suspension abfiltriert und das Filtrat eingengt. **131** wurde als rotes Öl 240 mg (96 %) erhalten.

$R_f = 0.16$  (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Diethylether 10:1)

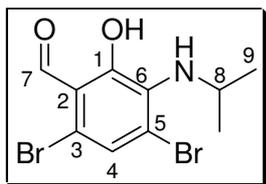
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.24 (d,  $J = 6.3$  Hz, 6H, H-8), 1.31 (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H, H-11), 3.59 (sept,  $J = 6.4$  Hz, 1H, H-10), 3.63 (sept,  $J = 6.3$  Hz, 1H, H-7), 6.55 (dd,  $J = 1.4$  Hz,  $J = 7.8$  Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.58 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.69 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.22 (s, 1H, H-9).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 22.9 (C-11), 24.1 (C-8), 43.9 (C-7), 58.2 (C-10), 111.3 (CH<sub>Ar</sub>), 115.6 (C<sub>q</sub>), 117.7 (CH<sub>Ar</sub>), 117.8 (CH<sub>Ar</sub>), 137.7 (C<sub>q</sub>), 153.2 (C<sub>q</sub>), 162.4 (C-9).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3415 (w), 3057 (w), 2966 (s), 2928 (m), 2870 (m), 1728 (w), 1627 (s), 1508 (s), 1275 (s), 1152 (m), 732 (m).

**MS** (EI, 50 °C):  $m/z$  (%) = 220 (36) [M]<sup>+</sup>, 205 (19), 177 (100), 163 (15).

**HR-MS** (C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O, [M]<sup>+</sup>): ber. 220.1576; gef. 220.1576.

**4,6-Dibrom-2-hydroxy-3-isopropylamino-benzaldehyd (132)**

**122** (500 mg, 1.32 mmol) wurde in Ethanol (10 mL) und HCl (2.0 M, 10 mL) 2.5 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit Wasser (50 mL) aufgenommen und mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen über der org. Phase über

MgSO<sub>4</sub> wurde das Rohprodukt eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, *c*-Hexan/MTBE 10:1). **132** wurde als rotes Öl 315 mg (71 %) erhalten.

$R_f = 0.43$

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.16 (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H, H-9), 4.10 (sept,  $J = 6.4$  Hz, 1H, H-8), 4.29 (m, 1H, NH), 7.33 (s, 1H, H-4), 10.23 (s, 1H, H-7).

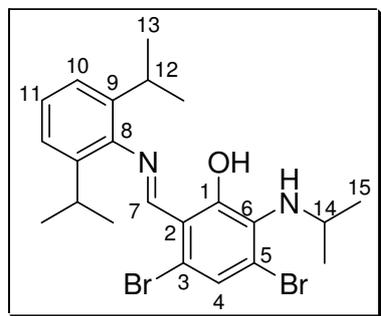
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 23.9 (C-9), 47.4 (C-8), 115.9 (C<sub>q</sub>), 116.1 (C<sub>q</sub>), 121.8 (C<sub>q</sub>), 127.6 (C-4), 136.3 (C<sub>q</sub>), 155.8 (C<sub>q</sub>), 198.0 (C-7).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3353 (w), 3086 (w), 2968 (m), 2890 (w), 1642 (s), 1590 (m), 1560 (m), 1486 (m), 1425 (s), 1389 (s), 1279 (s), 1239 (s), 1126 (m), 1043 (m), 922 (m), 842 (w), 763 (m).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 337 (27), 322 (100), 267 (9).

**HR-MS** ( $C_{10}H_{11}Br_2NO_2$ ,  $[M]^+$ ): ber. 334.9156; gef. 334.9150.

### 3,5-Dibrom-2-[(2,6-diisopropyl-phenylimino)-methyl]-6-isopropylamino-phenol (**133**)



Eine Lösung von **132** (288 mg, 0.85 mmol) und 2,6-Diisopropylanilin (275 mg, 2.34 mmol) wurde in Toluol (4 mL) in Gegenwart von Molsieb ( $4\text{\AA}$ ) (1 g) 7 h auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach der Filtration wurde das Filtrat eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $SiO_2$ , c-Hexan/MTBE 50:1). **133** wurde als roter Feststoff 423 mg

quantitativ erhalten.

$R_f = 0.42$  ( $SiO_2$ , c-Hexan/MTBE 1:30)

**Schmp.:**  $74\text{ }^\circ\text{C}$

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.21 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12H, H-13), 1.21 (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H, H-15), 2.98 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 2H, H-12), 4.18 (sept,  $J = 6.4$  Hz, 1H, H-14), 7.22 (m, 4H,  $CH_{Ar}$ ), 8.64 (br.s, 1H, H-7).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.5 (C-15), 23.8 (C-13), 28.3 (C-12), 47.9 (C-14), 113.9 ( $C_q$ ), 123.7 (C-10), 125.3 (C-11), 126.8 (C-4), 140.1 (C-9), 166.8 (C-7).

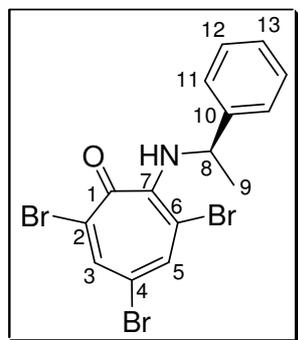
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3348 (w), 3064 (w), 2962 (s), 2926 (m), 2867 (m), 2602 (br), 1610 (s), 1580 (s), 1462 (m), 1427 (s), 1363 (m), 1237 (m), 1056 (m), 922 (m).

**MS** (EI,  $130\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 496 (52), 494  $[M]^+$  (26), 481 (12), 306 (20), 176 (100).

**HR-MS** ( $C_{22}H_{28}Br_2N_2O$ ,  $[M]^+$ ): ber. 494.0569; gef. 494.0565.

**CHN-Analyse** ( $C_{22}H_{28}Br_2N_2O$ ): ber. C 53.24, H 5.69, N 5.64; gef. C 53.40, H 5.76, N 5.95.

### (-)-3,5,7-Tribrom-2-[(*IR*)-phenyl-ethylamino]-cyclohepta-2,4,6-trienon (**134**)



Eine Lösung von **120** (2.1 g, 5.6 mmol) in DCM (25 mL) wurde mit (*IR*)-Phenyl-ethylamin (800 mg, 6.60 mmol) versetzt und 20 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend eingengt und nach säulenchromatographischer Reinigung ( $SiO_2$ , c-Hexan/MTBE 30:1) wurde **134** als rotes Öl 2.4 g (93 %) erhalten.

$R_f = 0.25$

$[\alpha]_D^{20} = -0.7^\circ$  ( $c = 0.435$ ,  $CHCl_3$ )

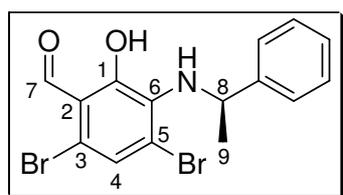
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.59 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, H-9), 5.60 (q,  $J = 6.5$  Hz, 1H, H-8), 7.25 (m, 5H,  $CH_{Ar}$ ), 7.88 (m, 1H, H-5), 8.15 (m, 1H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 24.5 (C-9), 55.0 (C-8), 111.8 (C-6), 112.6 (C-4), 126.0 (C-11), 127.6 (C-13), 128.4 (C-12), 128.9 (C-2), 141.4 (C-3), 142.3 (C-5), 143.2 (C-10), 149.6 (C-7), 170.5 (C-1).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3355 (w), 3238 (w), 3027 (w), 2974 (w), 2924 (w), 1733 (w), 1592 (m), 1541 (s), 1491 (s), 1330 (s), 1058 (m), 783 (s), 697 (s).

**MS** (EI, 220 °C):  $m/z$  (%) = 459  $[\text{M}]^+$  (4), 382 (30), 357 (12), 105 (100), 77 (11).

#### 4,6-Dibrom-2-hydroxy-3-[(*IR*)-phenyl-ethylamino]-benzaldehyd (**135**)



Eine Lösung von **134** (2.2 g, 4.8 mmol) in DCM (40 mL) wurde bei -78 °C mit Isopropylamin (7 mL) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung eingengt und in HCl (2.0 M, 10 mL) und Ethanol (50 mL) 3 h

bei 80 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde mit DCM (3 x 100 mL) extrahiert und die org. Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Einengen wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/MTBE 70:1) gereinigt und **135** als gelbes Öl 559 mg (29 %) erhalten.

$R_f = 0.23$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.52 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, H-9), 4.36 (m, 1H, NH), 5.21 (m, 1H, H-8), 7.19 (m, 1H, H-4), 7.26 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 10.16 (s, 1H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.9 (C-9), 55.0 (C-8), 115.9 ( $\text{C}_q$ ), 116.1 ( $\text{C}_q$ ), 121.2 ( $\text{C}_q$ ), 126.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.1 (C-4), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 135.7 ( $\text{C}_q$ ), 144.7 ( $\text{C}_q$ ), 155.5 ( $\text{C}_q$ ), 198.0 (C-7).

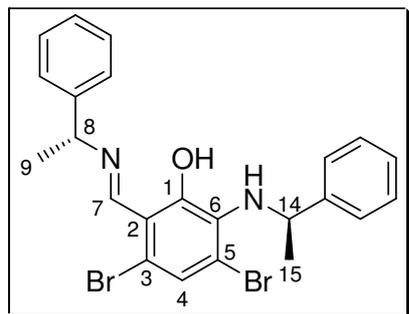
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3367 (w), 3026 (w), 2972 (s), 2890 (w), 1640 (s), 1589 (m), 1422 (s), 1388 (s), 1278 (s), 1236 (s), 921 (s), 755 (s), 698 (s).

**MS** (EI, 80 °C):  $m/z$  (%) = 399 (16), 397  $[\text{M}]^+$  (8), 384 (11), 352 (12), 321 (31) 295 (38), 278 (80), 105 (100), 77 (17).

**HR-MS** ( $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{NO}_2$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 396.9313; gef. 396.9316.

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{NO}_2$ ): ber. C 45.14, H 3.28, N 3.51; gef. C 44.69, H 3.30, N 3.70.

**(-)-3,5-Dibrom-2-[(*IR*)-phenyl-ethylamino]-6-[(*IR*)-phenyl-ethylimino]-methyl]phenol (136)**



**135** (150 mg, 0.37 mmol) wurde in DCM (5 mL) mit (*IR*)-Phenyl-ethylamin (46 mg, 0.38 mmol) versetzt und nach Zusatz von Molsieb (4Å) (250 mg) 1 h gerührt. Anschließend wurde die Suspension abfiltriert und das Filtrat eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 30:1) wurde **136** als rotes

Öl 180 mg (95 %) erhalten.

$R_f = 0.16$

$[\alpha]_D^{20} = -305.3^\circ$  (c = 0.15, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.50 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, H-15), 1.72 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, H-9), 4.74 (m, 2H, H-14, NH), 5.29 (m, 1H, H-8), 6.89 (s, 1H, H-4), 7.15-7.42 (m, 10H, CH<sub>Ar</sub>), 8.51 (m, 1H, H-7).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 23.8 (C-9), 23.9 (C-15), 54.4 (C-8), 64.1 (C-14), 112.1 (C<sub>q</sub>), 114.0 (C<sub>q</sub>), 115.5 (C<sub>q</sub>), 123.7 (C-4), 126.2 (CH<sub>Ar</sub>), 126.3 (CH<sub>Ar</sub>), 126.8 (CH<sub>Ar</sub>), 128.0 (CH<sub>Ar</sub>), 128.3 (CH<sub>Ar</sub>), 129.1 (CH<sub>Ar</sub>), 137.8 (C<sub>q</sub>), 141.7 (C<sub>q</sub>), 145.3 (C<sub>q</sub>), 163.1 (C-7), 164.2 (C<sub>q</sub>).

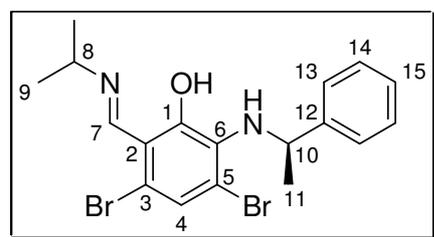
IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3313 (w), 3027 (w), 2970 (m), 2922 (m), 1622 (s), 1583 (m), 1525 (m), 1474 (s), 1229 (m), 1120 (m), 926 (m), 759 (m), 698 (s).

MS (EI, 130 °C):  $m/z$  (%) = 502 [M]<sup>+</sup> (7), 397 (100), 294 (14), 105 (94).

HR-MS (C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, [M]<sup>+</sup>): ber. 502.0078; gef. 502.0070.

CHN-Analyse (C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O): ber. C 55.00, H 4.42, N 5.58; gef. C 54.65, H 4.32, N 5.29.

**(-)-3,5-Dibrom-2-(isopropylimino-methyl)-6-[(*IR*)-phenyl-ethylamino]phenol (137)**



**Methode 1:**

Eine Lösung von **120** (3.2 g, 8.6 mmol) in Hexan (200 mL) wurde mit (*IR*)-Phenyl-ethylamin (1.1 g, 9.1 mmol) versetzt und 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei -78 °C mit Isopropylamin (10 mL) versetzt und 20 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Celite<sup>®</sup> abfiltriert, eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 10:1). **137** wurde als rotes Öl 1.9 g (50 %) erhalten.

**Methode 2:**

Eine Lösung von **134** (1.1 g, 2.4 mmol) in Hexan (25 mL) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Isopropylamin (5 mL) versetzt und 20 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Celite<sup>®</sup> abfiltriert, eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 10:1). **137** wurde als rotes Öl 649 mg (62 %) erhalten.

$$R_f = 0.12$$

$$[\alpha]_D^{20} = -68.7^{\circ} \text{ (c = 0.415, CHCl}_3\text{)}$$

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.41 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H, H-9), 1.50 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, H-11), 3.78 (sept,  $J = 6.5$  Hz, 1H, H-8), 4.92 (br.s, 1H, NH), 5.32 (q,  $J = 6.7$  Hz, 1H, H-10), 6.79 (s, 1H, H-4), 7.17 (m, 1H, H-15), 7.24-7.34 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 8.41 (s, 1H, H-7).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 23.4 (C-9), 24.1 (C-11), 54.3 (C-10), 54.5 (C-8), 110.6 (C<sub>q</sub>), 113.5 (C<sub>q</sub>), 114.8 (C<sub>q</sub>), 122.6 (C-4), 126.2 (C-13), 126.7 (C-15), 128.3 (C-14), 138.8 (C<sub>q</sub>), 145.5 (C<sub>q</sub>), 161.9 (C-7), 167.9 (C<sub>q</sub>).

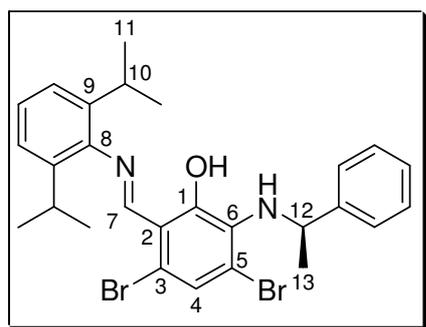
**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3311 (br), 3027 (w), 2971 (m), 2927 (w), 1630 (s), 1581 (m), 1525 (m), 1476 (s), 1226 (m), 1135 (m), 924 (w), 761 (w), 700 (m).

**MS** (EI, 130 °C):  $m/z$  (%) = 438 [M]<sup>+</sup> (25), 425 (25), 397 (100), 335 (30), 295 (16), 254 (17), 214 (17), 105 (57), 77 (19).

**HR-MS** (C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, [M]<sup>+</sup>): ber. 437.9943; gef. 437.9944.

**CHN-Analyse** (C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O): ber. C 49.12, H 4.58, N 6.36; gef. C 49.10, H 4.55, N 6.44.

**(-)-3,5-Dibrom-2-[(2,6-diisopropyl-phenylimino)-methyl]-6-[(*IR*)-phenyl-ethylamino]-phenol (**138**)**



Eine Lösung von **137** (271 mg, 0.62 mmol) und 2,6-Diisopropylanilin (125 mg, 1.07 mmol) in Toluol (5 mL) wurde mit kat. Mengen an PTSA·H<sub>2</sub>O über Nacht auf 100 °C erhitzt. Nach dem Einengen wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 40:1) und **138** als rotes Öl 234 mg (95 %) erhalten.

$$R_f = 0.23$$

$$[\alpha]_D^{20} = -17.7^{\circ} \text{ (c = 0.30, CHCl}_3\text{)}$$

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.21 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12H, H-11), 1.62 (d,  $J = 6.7$  Hz, 6H, H-13), 2.93 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 2H, H-10), 5.29 (q,  $J = 6.7$  Hz, 1H, H-12), 7.13 (m, 1H, H-4), 7.24 (m, 6H, CH<sub>Ar</sub>), 7.36 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 8.55 (s, 1H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.4 (C-13), 23.7 (C-11), 28.3 (C-10), 55.5 (C-12), 113.9 ( $\text{C}_q$ ), 123.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.1 (C-4), 126.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 140.0 ( $\text{C}_q$ ), 166.7 (C-7).

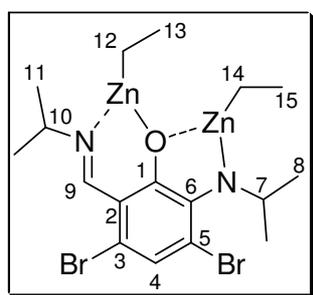
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3365 (w), 3063 (w), 3027 (w), 2961 (s), 2927 (m), 2869 (m), 2597 (br), 1727 (m), 1611 (s), 1581 (s), 1460 (s), 1429 (s), 1275 (s), 923 (m), 743 (m), 699 (m).

**MS** (EI, 220 °C):  $m/z$  (%) = 558 (22), 556  $[\text{M}]^+$  (14), 452 (10), 175 (20), 160 (19), 105 (100).

**HR-MS** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 556.0725; gef. 556.0722.

### [{3,5-Dibrom-2-isopropylamino-6-(isopropylimino-methyl)-phenolat}bis(ethylzink)]

(139)



#### Methode 1:

Zu einer Lösung von  $\text{ZnEt}_2$  (1.0 M in Hexan, 5 mL, 5 mmol) wurde **122** (326 mg, 0.86 mmol) in Hexan (5 mL) tropfenweise hinzugefügt. Nach der Reaktion über Nacht wurde die Suspension eingengt und in Toluol/Hexan (1:3) in der Siedehitze gelöst und bei RT umkristallisiert. Anschließend wurde die Mutterlauge eingengt und bei -20 °C umkristallisiert. **139** wurde an der HV getrocknet und als gelber, kristalliner Feststoff 480 mg (98 %) mit 11 w/w % Toluol Anteil erhalten.

#### Methode 2:

Gemäß Methode 1 wurde **122** zum  $\text{ZnEt}_2$  hinzugefügt. Die entstandene Suspension wurde anschließend abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen an der HV wurde **139** als gelber Feststoff (64 %) erhalten.

**Schmp.:** >230 °C Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.89-1.17 (m, 13H, H-8, H-11, H-12, H-14), 1.58 (t,  $J = 8.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.80 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.00 (t,  $J = 8.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.14 (sept,  $J = 6.5$  Hz, 1H, H-10), 4.23 (sept,  $J = 6.1$  Hz, 1H, H-7), 6.84 (s, 1H, H-4), 8.54 (s, 1H, H-9).

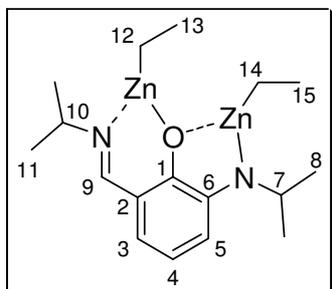
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $d_3$ -THF):  $\delta$  (ppm) = 0.34 (q,  $J = 8.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.41 (q,  $J = 8.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.84-1.18 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24-1.35 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.43 (d,  $J = 6.2$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.73 (m, 1H, CH), 4.33 (br.s, 1H, CH), 6.84 (s, 1H, H-4), 8.73 (s, 1H, H-9).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.7 ( $\text{CH}_2$ ), 4.7 ( $\text{CH}_2$ ), 12.7 ( $\text{CH}_3$ ), 14.4 ( $\text{CH}_3$ ), 23.4 ( $\text{CH}_3$ ), 25.6 ( $\text{CH}_3$ ), 51.2 (C-10), 63.3 (C-7), 113.5 ( $\text{C}_q$ ), 118.2 ( $\text{C}_q$ ), 125.6 ( $\text{C}_q$ ), 126.4 (C-4), 129.3 ( $\text{C}_q$ ), 149.2 ( $\text{C}_q$ ), 167.2 (C-9).

**MS** (EI, 260 °C):  $m/z$  (%) = 820 (31), 768 (25), 335 (89), 283 (46), 69 (67), 57 (100).

**CHN-Analyse** ( $C_{17}H_{26}Br_2N_2OZn_2$ ): ber. C 36.14, H 4.64, N 4.96; gef. C 36.35, H 4.71, N 4.64.

**[[2-Isopropylamino-6-(isopropylimino-methyl)-phenolat}bis(ethylzink)] (140)**



Darstellung von **140** erfolgte Analog der Synthese von **139** nach Methode 1. **140** wurde als roter, kristalliner Feststoff (84 %) erhalten.

**Schmp.:** 132 °C

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $d_8$ -THF):  $\delta$  (ppm) = 0.19-0.37 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.17 (m, 6H,  $CH_3$ ), 1.26 (m, 6H, H-13, H-15), 1.35 (m, 6H,  $CH_3$ ),

3.59 (sept,  $J = 6.2$  Hz, 1H, H-10), 3.67 (sept,  $J = 6.4$  Hz, 1H, H-7), 6.07 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H,  $CH_{Ar}$ ), 6.32-6.53 (m, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 8.23 (m, 1H, H-9).

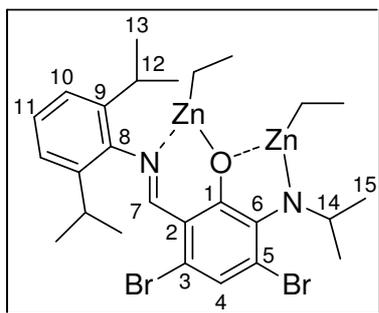
**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $d_8$ -THF):  $\delta$  (ppm) = -1.8 ( $CH_2$ ), -1.7 ( $CH_2$ ), 12.2 ( $CH_3$ ), 23.4 ( $CH_3$ ), 24.7 ( $CH_3$ ), 45.8 (C-7), 62.9 (C-10), 109.2 ( $CH_{Ar}$ ), 114.2 ( $C_q$ ), 114.3 ( $CH_{Ar}$ ), 117.8 ( $CH_{Ar}$ ), 148.6 ( $C_q$ ), 155.6 ( $C_q$ ), 169.0 (C-9).

**MS** (EI, 300 °C):  $m/z$  (%) = 788 (8), 773 (13), 502 (100), 487 (66), 459 (31), 177 (32), 161,(30).

**HR-MS** ( $C_{15}H_{12}Br_3NO$ ,  $[M]^+$ ): ber. 458.8469; gef. 458.8449.

**CHN-Analyse** ( $C_{15}H_{12}Br_3NO$ ): ber. C 39.00, H 2.62, N 3.03; gef. C 39.33, H 2.95, N 3.36.

**[[3,5-Dibrom-2-[(2,6-diisopropyl-phenylimino)-methyl]-6-isopropylamino-phenolat}-bis(ethylzink)] (141)**



Zu einer Lösung von  $ZnEt_2$  (1.0 M in Hexan, 2.4 mL, 2.4 mmol) wurde **133** (298 mg, 0.60 mmol) in Hexan (3 mL) tropfenweise hinzugefügt. Nach der Reaktion über Nacht wurde die Suspension eingengt und in Toluol/Hexan (1:3) in der Siedehitze gelöst und bei RT umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde anschließend eingengt und bei -20 °C

umkristallisiert. **141** wurde als gelber, kristalliner Feststoff 275 mg (67 %) erhalten.

**Schmp.:** >210 °C Zersetzung

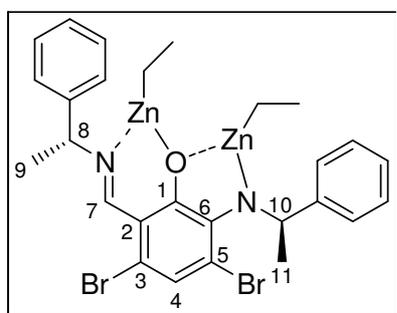
**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $d_8$ -THF):  $\delta$  (ppm) = 0.16 (q,  $J = 8.1$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 0.26 (q,  $J = 8.1$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 0.83 (t,  $J = 8.1$  Hz, 3H,  $CH_3$ ), 1.12 (d,  $J = 6.8$  Hz, 6H, H-13), 1.17 (d,  $J = 6.1$  Hz, 6H, H-15), 1.23 (t, 3H,  $J = 8.1$  Hz,  $CH_3$ ), 1.25 (d,  $J = 6.8$  Hz, 6H, H-13), 3.01 (sept,

$J = 6.7$  Hz, 2H, H-12), 5.00 (sept,  $J = 6.1$  Hz, 1H, H-14), 6.99 (s, 1H, H-4), 7.23 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 8.58 (s, 1H, H-7).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, d<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  (ppm) = -3.9 (CH<sub>2</sub>), -3.3 (CH<sub>2</sub>), 11.6 (CH<sub>3</sub>), 12.2 (CH<sub>3</sub>), 22.1 (C-13), 24.4 (C-13), 26.5 (C-15), 28.0 (C-12), 45.6 (C-14), 102.8 (C<sub>q</sub>), 103.7 (C<sub>q</sub>), 111.0 (C<sub>q</sub>), 123.5 (C-10), 126.8 (C-11), 128.6 (C-4), 140.2 (C<sub>q</sub>), 146.1 (C<sub>q</sub>), 146.5 (C<sub>q</sub>), 161.5 (C<sub>q</sub>), 171.9 (C-7).

MS (EI, 220 °C):  $m/z$  (%) = 683 (<1), 640 (10), 574 (32), 510 (40), 363 (37), 176 (52), 162 (100), 146 (48).

**[[3,5-Dibrom-2-[(*IR*)-phenyl-ethylamino]-6-[(*IR*)-phenyl-ethylimino]-methyl]-phenolat}bis(ethylzink)] (142)**



**Methode 1:**

Zu einer Lösung von ZnEt<sub>2</sub> (1.0 M in Hexan, 3 mL, 3 mmol) wurde **136** (179 mg, 0.36 mmol) in Hexan (5 mL) tropfenweise hinzugefügt. Nach der Reaktion über Nacht wurde die Suspension eingengt und in Toluol/Hexan (1:3) in der Siedehitze gelöst und bei RT umkristallisiert. Die

Mutterlauge wurde anschließend eingengt und bei -20 °C wiederholt umkristallisiert. **142** wurde an der HV getrocknet und als gelber, kristalliner Feststoff 132 mg (54 %) erhalten.

**Methode 2:**

Gemäß Methode 1 wurde **136** zum ZnEt<sub>2</sub> hinzugefügt. Die entstandene Suspension wurde anschließend abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen an der HV wurde **142** als gelber Feststoff (69 %) erhalten.

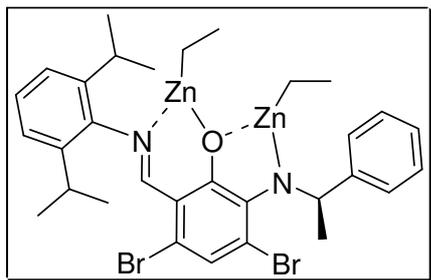
**Smp.:** 186 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, d<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  (ppm) = 0.18 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.08 (t,  $J = 8.1$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.09 (t,  $J = 8.1$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.50 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, H-11), 1.78 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, H-9), 4.83 (q,  $J = 6.7$  Hz, 1H, H-8), 6.02 (q,  $J = 6.6$  Hz, 1H, H-10), 6.86 (s, 1H, H-4), 7.02 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.13 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.27 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.36 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 8.95 (s, 1H, H-7).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, d<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  (ppm) = -1.5 (CH<sub>2</sub>), -1.6 (CH<sub>2</sub>), 11.9 (CH<sub>3</sub>), 12.1 (CH<sub>3</sub>), 20.4 (C-9), 26.8 (C-11), 54.0 (C-8), 69.5 (C-10), 98.2 (C<sub>q</sub>), 104.7 (C<sub>q</sub>), 110.9 (C<sub>q</sub>), 125.3 (C-4), 126.3 (CH<sub>Ar</sub>), 127.0 (CH<sub>Ar</sub>), 127.2 (CH<sub>Ar</sub>), 127.5 (CH<sub>Ar</sub>), 127.7 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 141.6 (C<sub>q</sub>), 146.3 (C<sub>q</sub>), 149.6 (C<sub>q</sub>), 161.3 (C<sub>q</sub>), 168.5 (C-7).

MS (EI, 260 °C):  $m/z$  (%) = 646 (<1), 399 (17), 345 (9), 320 (13), 304 (17), 104 (100), 78 (37).

**[[3,5-Dibrom-2-[(2,6-diisopropyl-phenylimino)-methyl]-6-[(*IR*)-phenyl-ethylamino]-phenolat}bis(ethylzink)] (143)**



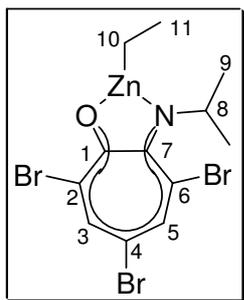
Zu einer Lösung von  $\text{ZnEt}_2$  (1.0 M in Hexan, 1.5 mL, 1.5 mmol) wurde **138** (159 mg, 0.28 mmol) in Hexan (3 mL) tropfenweise hinzugefügt. Nach der Reaktion über Nacht wurde die Lösung eingengt und an der HV getrocknet. **143** wurde quantitativ als rotes Harz erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.91 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.94 (d,  $J = 5.3$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.21 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 (t,  $J = 8.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.10 (t,  $J = 8.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.19 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.46 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 1H, CH), 3.30 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 1H, CH), 5.25 (q,  $J = 6.3$  Hz, 1H, CH), 6.91 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.01 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.12 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.42 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.46 (s, 1H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.7 ( $\text{CH}_2$ ), 4.9 ( $\text{CH}_2$ ), 12.2 ( $\text{CH}_3$ ), 14.5 ( $\text{CH}_3$ ), 22.7 ( $\text{CH}_3$ ), 23.6 ( $\text{CH}_3$ ), 24.6 ( $\text{CH}_3$ ), 24.8 ( $\text{CH}_3$ ), 25.7 ( $\text{CH}_3$ ), 28.6 (CH), 28.9 (CH), 59.7 (CH), 113.7 ( $\text{C}_q$ ), 119.7 ( $\text{C}_q$ ), 124.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 140.3 ( $\text{C}_q$ ), 140.7 ( $\text{C}_q$ ), 145.4 ( $\text{C}_q$ ), 146.8 ( $\text{C}_q$ ), 148.5 ( $\text{C}_q$ ), 167.0 ( $\text{C}_q$ ), 171.7 (CH).

**MS** (EI, 360 °C):  $m/z$  (%) = 713 (<1), 572 (<1), 226 (9), 177 (20), 162 (100), 91 (17).

**[[3,5,7-Tribrom-2-isopropylamino-cyclohepta-2,4,6-trienon}ethylzink] (144)**



Zu einer Lösung von  $\text{ZnEt}_2$  (1.0 M in Hexan, 5 mL, 5 mmol) wurde **121** (323 mg, 0.81 mmol) in Toluol (1 mL) hinzugefügt und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Nach dem Einengen der entstandenen Suspension wurde das Rohprodukt in Toluol (1.5 mL) in der Siedehitze gelöst und bei RT und anschließend bei  $-20$  °C umkristallisiert. **144** wurde als roter Feststoff 335 mg (84 %) erhalten.

**Schmp.:**  $>193$  °C Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.61 (q,  $J = 8.1$  Hz, 2H, H-10), 1.01 and 1.17 (d,  $J = 5.7$  Hz,  $J = 6.0$  Hz, 6H, H-9), 1.47 (t,  $J = 8.1$  Hz, 3H, H-11), 4.35 (m, 1H, H-8), 7.34 und 7.54 (s, 1H, CH), 7.44 und 7.77 (s, 1H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -0.2 (C-10), 12.5 (C-11), 23.4 (C-9), 23.8 (C-9), 53.0 (C-8), 53.3 (C-8), 138.4 und 139.5 (CH), 141.6 und 142.2 (CH).

**MS** (EI, 160 °C):  $m/z$  (%) = 399 (<1), 303 (6), 122 (52), 93 (100), 64 (27).

## 2.5. Versuchsvorschriften zu Kapitel V

### Allgemeine Arbeitsvorschrift A für die intramolekulare Hydroaminierung der Olefine 107, 108 und 198-200 (Tabelle 14, 15, 16, 17 und 19):

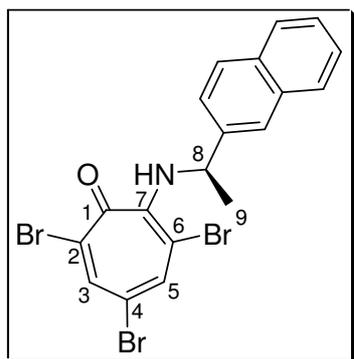
In einer mit N<sub>2</sub>-gefüllten Glovebox wurde das Substrat (430 µmol) mit dem entsprechenden Salen-Zinkkomplex als Präkatalysator und mit Aluminiumorganylen versetzt und in d<sub>6</sub>-Benzol (0.5 mL) gelöst. Die Lösung wurde anschließend in ein NMR-Röhrchen überführt, aus der Glovebox ausgeschleust, auf -196 °C abgekühlt und unter HV verschmolzen. Für Reaktionen bei 80 °C wurde das Röhrchen in einem Ölbad und bei 120 °C in einem Trockenschrank erhitzt. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde die Reaktionsmischung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht und der Umsatz über das Verhältnis der Produkt- und Eduksignale berechnet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in DCM (3 mL) gelöst und mit 1-Naphthoylchlorid (645 µmol) und TEA (645 µmol) versetzt. Nach 2 h wurde die Lösung eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 3:1). Der Enantiomerenüberschuss der cyclischen Produkte mit der chiralen HPLC bestimmt.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift B für die intramolekulare Hydroaminierung der Olefine 147 und 153 (Tabelle 20):

In einer mit N<sub>2</sub>-gefüllten Glovebox wurde das Substrat (430 µmol) mit dem Präkatalysator **180** (2.7 mol%), mit AlMe<sub>3</sub> (5.0 mol%) und mit dem Cokatalysator [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (5.0 mol%) versetzt und in d<sub>6</sub>-Benzol (0.5 mL) gelöst. Die Lösung wurde anschließend in ein NMR-Röhrchen überführt, aus der Glovebox ausgeschleust, auf -196 °C abgekühlt und unter HV verschmolzen. Für Reaktion bei Raumtemperatur wurde das NMR-Röhrchen horizontal gelagert. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde die Reaktionsmischung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht und der Umsatz über das Verhältnis der Produkt- und Eduksignale berechnet.

Folgende Verbindungen wurden nach den in der Doktorarbeit von *M. Dochnahl* angegebenen Vorschriften dargestellt: **198, 199, (rac)-200**

Die analytischen Daten der folgenden Verbindungen stimmten mit den in der Literatur berichteten Daten überein: **162**,<sup>7m</sup> **113**,<sup>20</sup> **154**,<sup>36b</sup> **197**<sup>97</sup>

**(-)-3,5,7-Tribrom-2-[(*IR*)-(naphthalen-2-yl)-ethylamino]-cyclohepta-2,4,6-trienon (164)**

Eine Lösung von **120** (4.0 g, 10.7 mmol) in DCM (300 mL) wurde mit (*IR*)-(Naphthalen-2-yl)-ethylamin (2.0 g, 11.7 mmol) versetzt und 24 h gerührt. Das Rohprodukt wurde eingeeignet und nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 30:1) **164** als rotes Harz 5.0 g (91 %) erhalten.

$R_f = 0.14$

$[\alpha]_D^{20} = -114.6^\circ$  ( $c = 0.355$ , CHCl<sub>3</sub>)

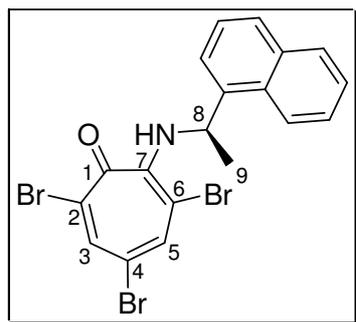
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.68 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, H-9), 5.76 (q,  $J = 6.6$  Hz, 1H, H-8), 7.30 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.46 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.64 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.78 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.86 (dd,  $J = 0.7$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1H, H-5), 8.11 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H, H-3).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 24.4 (C-9), 55.1 (C-8), 112.0 (C-6), 112.8 (C-4), 123.8 (CH<sub>Ar</sub>), 125.1 (CH<sub>Ar</sub>), 126.1 (CH<sub>Ar</sub>), 126.4 (CH<sub>Ar</sub>), 127.7 (CH<sub>Ar</sub>), 127.9 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (C-2), 128.9 (CH<sub>Ar</sub>), 132.8 (C<sub>q</sub>), 133.3 (C<sub>q</sub>), 140.5 (C<sub>q</sub>), 141.5 (C-3), 142.3 (C-5), 149.6 (C-7), 170.6 (C-1).

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3353 (w), 3238 (w), 3050 (w), 2971 (w), 2925 (w), 1722 (w), 1591 (m), 1542 (m), 1491 (s), 1334 (m), 1058 (m), 857 (m), 817 (m), 782 (m), 747 (m).

MS (EI, 120 °C):  $m/z$  (%) = 508 [M]<sup>+</sup> (2), 431 (7), 155 (100).

HR-MS (C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>3</sub>NO, [M]<sup>+</sup>): ber. 508.8626; gef. 508.8619.

**(-)-3,5,7-Tribrom-2-[(*IR*)-(naphthalen-1-yl)-ethylamino]-cyclohepta-2,4,6-trienon (165)**

**120** (4.0 g, 10.7 mmol) wurde in DCM (300 mL) mit (*IR*)-(Naphthalen-1-yl)-ethylamin (2.0 g, 11.7 mmol) versetzt und 24 h gerührt. Nach dem Einengen der Reaktionsmischung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 10:1). **165** wurde als rotes Harz 5.1 g (93 %) erhalten.

$R_f = 0.39$

$[\alpha]_D^{20} = -296.6^\circ$  ( $c = 0.325$ , CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.70 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, H-9), 6.48 (dq,  $J = 6.8$  Hz,  $J = 7.0$  Hz, 1H, H-8), 7.29 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.40 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.53 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>, NH), 7.77 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.87 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.89 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H, H-5), 8.13 (m, 1H, H-18), 8.17 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.4 (C-9), 51.2 (C-8), 111.6 (C-6), 112.2 (C-4), 122.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{C}_q$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.3 (C-2), 134.1 ( $\text{C}_q$ ), 138.7 ( $\text{C}_q$ ), 141.5 (C-3), 142.6 (C-5), 149.4 (C-7), 170.3 (C-1).

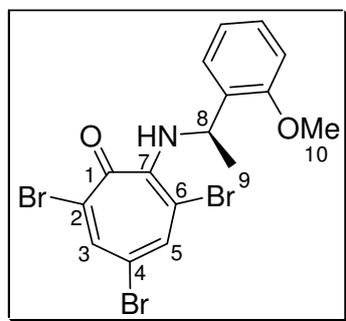
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3352 (w), 3228 (w), 3047 (w), 2973 (w), 2924 (w), 1706 (w), 1593 (m), 1540 (m), 1497 (s), 1331 (m), 1057 (m), 798 (m), 776 (s).

**MS** (EI, 150 °C):  $m/z$  (%) = 508 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (2), 431 (7), 155 (100).

**HR-MS** ( $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Br}_3\text{NO}$ , [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>): ber. 508.8626; gef. 508.8619.

### (+)-3,5,7-Tribrom-2-[(*IR*)-(2-methoxy-phenyl)-ethylamino]-cyclohepta-2,4,6-trienon

(166)



Eine Lösung von **120** (3.6 g, 9.7 mmol) in DCM (80 mL) wurde mit (*IR*)-(2-Methoxy-phenyl)-ethylamin (1.5 g, 9.9 mmol) versetzt und 1 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend eingengt und nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/MTBE 30:1) **166** als rotes Öl 4.4 g (93 %) erhalten.

$R_f = 0.37$

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +94.2^\circ$  (c = 0.345,  $\text{CHCl}_3$ )

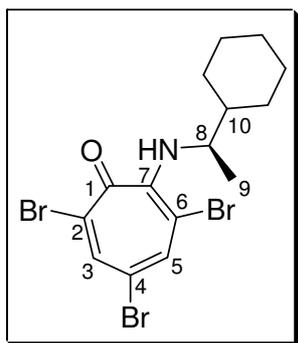
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.60 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, H-9), 3.85 (s, 3H, H-10), 5.78 (dq,  $J = 6.7$  Hz,  $J = 8.5$  Hz, 1H, H-8), 6.87 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.10 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.22 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.75 br.s, 1H, NH), 7.89 (dd,  $J = 0.6$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1H, H-5), 8.12 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 22.3 (C-9), 52.8 (C-8), 55.0 (C-10), 110.6 ( $\text{C}_q$ ), 111.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 111.6 ( $\text{C}_q$ ), 120.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{C}_q$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.6 ( $\text{C}_q$ ), 141.1 (C-3), 142.3 (C-5), 150.3 ( $\text{C}_q$ ), 156.7 ( $\text{C}_q$ ), 170.1 (C-1).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3322 (w), 3245 (w), 3047 (w), 2966 (w), 2933 (w), 2834 (w), 1597 (s), 1542 (s), 1491 (s), 1330 (m), 1242 (s), 1047 (m), 1027 (m), 930 (w), 753 (s).

**MS** (EI, 100 °C):  $m/z$  (%) = 491 (6), 489 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (2), 135 (100), 105 (16), 77 (8).

**HR-MS** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Br}_3\text{NO}_2$ , [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>): ber. 488.8575; gef. 488.8574.

**(-)-3,5,7-Tribrom-2-[(*IR*)-cyclohexyl-ethylamino]-cyclohepta-2,4,6-trienon (167)**

**120** (4.0 g, 10.7 mmol) wurde in DCM (300 mL) mit (*IR*)-Cyclohexyl-ethylamin (1.4 g, 11.0 mmol) versetzt und 24 h gerührt. Nach dem Einengen der Reaktionsmischung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 30:1). **167** wurde als rotes Öl 4.9 g (98 %) erhalten.

$R_f = 0.21$

$[\alpha]_D^{20} = -170.8^\circ$  ( $c = 0.305$ , CHCl<sub>3</sub>)

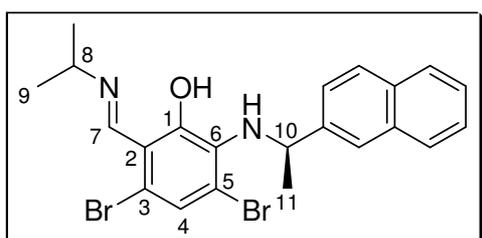
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.00 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.19 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, H-9), 1.43 (m, 1H, H-10), 1.69 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 4.43 (dq,  $J = 6.2$  Hz,  $J = 6.4$  Hz, 1H, H-8), 7.97 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H, H-5), 8.22 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H, H-3).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 18.3 (C-9), 26.1 (CH<sub>2</sub>), 26.2 (CH<sub>2</sub>), 26.3 (CH<sub>2</sub>), 28.7 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>2</sub>), 44.3 (C-10), 56.1 (C-8), 110.4 (C-6), 111.0 (C-4), 127.0 (C-2), 141.6 (C-3), 143.2 (C-5), 151.0 (C-7), 169.5 (C-1).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3355 (w), 3223 (w), 2921 (s), 2849 (m), 1725 (w), 1590 (m), 1491 (s), 1447 (s), 1325 (s), 1057 (m), 778 (m).

**MS** (EI, 70 °C):  $m/z$  (%) = 469 [M]<sup>+</sup> (31), 467 (32), 386 (89), 359 (21), 293 (19), 167 (38), 149 (98), 84 (89), 56 (100).

**HR-MS** (C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>3</sub>NO, [M]<sup>+</sup>): ber. 468.8898; gef. 468.8895.

**(-)-3,5-Dibrom-2-(isopropylimino-methyl)-6-[(*IR*)-(naphthalen-2-yl)-ethylamino]phenol (168)**

Eine Lösung von **164** (4.9 g, 9.6 mmol) wurde in Hexan (200 mL) bei -78 °C mit Isopropylamin (15 mL) versetzt und 48 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Celite<sup>®</sup> abfiltriert und eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 10:1) gereinigt und **168** als rotes Harz 2.8 g (60 %) erhalten.

$R_f = 0.14$

$[\alpha]_D^{20} = -135.8^\circ$  ( $c = 0.31$ , CHCl<sub>3</sub>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.41 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H, H-9), 1.59 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, H-11), 3.77 (sept,  $J = 6.5$  Hz, 1H, H-8), 5.49 (q,  $J = 6.7$  Hz, 1H, H-10), 6.78 (s, 1H, H-4), 7.41 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.76 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 8.39 (s, 1H, H-7).

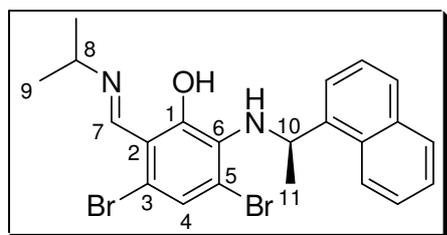
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.4 (C-9), 24.1 (C-11), 54.4 (C-10), 54.5 (C-8), 110.7 ( $\text{C}_q$ ), 113.7 ( $\text{C}_q$ ), 114.9 ( $\text{C}_q$ ), 122.6 (C-4), 124.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 138.9 ( $\text{C}_q$ ), 143.0 ( $\text{C}_q$ ), 161.9 (C-7), 167.9 ( $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3305 (br), 3053 (w), 2970 (m), 2927 (w), 2868 (w), 1701 (w), 1630 (s), 1581 (m), 1523 (s), 1476 (s), 1369 (m), 1225 (m), 1129 (m), 1019 (w), 857 (m), 817 (m), 748 (m).

**MS** (EI, 90 °C):  $m/z$  (%) = 490 (4), 447 (3), 335 (11), 293 (8), 170 (43), 155 (100), 127 (70), 56 (17).

**HR-MS** ( $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 488.0099; gef. 488.0076.

**(-)-3,5-Dibrom-2-(isopropylimino-methyl)-6-[(1*R*)-naphthalen-1-yl-ethylamino]-phenol (169)**



Eine Lösung von **165** (1.2 g, 2.3 mmol) in Hexan (30 mL) wurde bei -78 °C mit Isopropylamin (5 mL) versetzt und 20 h bei RT gerührt. Nach dem Einengen der Reaktionsmischung wurde das Rohprodukt säulen-chromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/MTBE

10:1). **169** wurde als rotes Harz 766 mg (67 %) erhalten.

$R_f = 0.15$

$[\alpha]_D^{20} = -259.4^\circ$  ( $c = 0.35$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.41 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H, H-9), 1.50 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, H-11), 3.78 (sept,  $J = 6.5$  Hz, 1H, H-8), 5.32 (q,  $J = 6.7$  Hz, 1H, H-10), 6.79 (s, 1H, H-4), 7.39-7.54 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.79-7.94 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.41 (s, 1H, H-7).

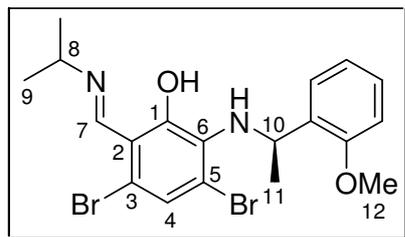
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.4 (C-9), 24.1 (C-11), 54.3 (C-10), 54.5 (C-8), 110.6 ( $\text{C}_q$ ), 113.5 ( $\text{C}_q$ ), 114.8 ( $\text{C}_q$ ), 121.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.7 (C-4), 122.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 138.8 ( $\text{C}_q$ ), 145.5 ( $\text{C}_q$ ), 161.9 (C-7), 167.9 ( $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3310 (br), 3050 (w), 2971 (m), 2928 (w), 2870 (w), 1702 (w), 1631 (s), 1580 (m), 1524 (s), 1475 (s), 1237 (m), 1128 (m), 923 (w), 798 (m), 777 (s).

**MS** (EI, 110 °C):  $m/z$  (%) = 490 (17), 488  $[\text{M}]^+$  (8), 447 (8), 336 (19), 155 (100).

**HR-MS** ( $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 488.0099; gef. 488.0089.

**(-)-3,5-Dibrom-2-(isopropylimino-methyl)-6-[(1*R*)-(2-methoxy-phenyl)-ethylamino]-phenol (170)**



Eine Lösung von **166** (4.2 g, 8.5 mmol) wurde in Hexan (150 mL) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Isopropylamin (20 mL) versetzt und 20 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Celite<sup>®</sup> abfiltriert und eingengt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/MTBE 10:1) gereinigt und **170** als rotes Öl 649 mg (62 %) erhalten.

$R_f = 0.06$

$[\alpha]_D^{20} = -107.9^{\circ}$  ( $c = 0.215$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.41 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H, H-9), 1.50 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, H-11), 3.78 (sept,  $J = 6.5$  Hz, 1H, H-8), 3.85 (s, 3H, H-12), 5.55 (q,  $J = 6.7$  Hz, 1H, H-10), 6.83 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.20 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.43 (s, 1H, H-7).

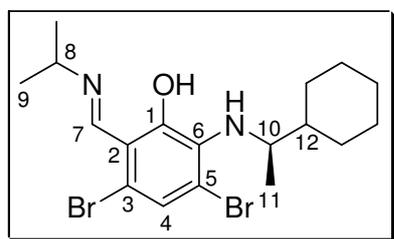
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 22.4 (C-11), 23.4 (C-9), 51.3 (C-10), 54.8 (C-8), 55.3 (C-12), 110.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 110.9 ( $\text{C}_q$ ), 114.5 ( $\text{C}_q$ ), 119.2 ( $\text{C}_q$ ), 129.8 ( $\text{C}_q$ ), 120.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.9 (C-4), 127.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.1 ( $\text{C}_q$ ), 143.0 ( $\text{C}_q$ ), 157.0 ( $\text{C}_q$ ), 161.9 (C-7).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3315 (br), 3068 (w), 2969 (m), 2932 (m), 2834 (w), 1629 (s), 1583 (s), 1525 (s), 1490 (s), 1240 (s), 1029 (m), 923 (m), 754 (s).

**MS** (EI,  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 470 (20), 468  $[\text{M}]^+$  (10), 455 (17), 427 (23), 336 (25), 135 (100), 105 (25).

**HR-MS** ( $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 468.0048; gef. 468.0045.

**(-)-3,5-Dibrom-2-[(1*R*)-cyclohexyl-ethylamino]-6-(isopropylimino-methyl)-phenol (171)**



Eine Lösung von **167** (4.7 g, 10.0 mmol) in Hexan (200 mL) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Isopropylamin (5 mL) versetzt und 48 h bei RT gerührt. Nach dem Einengen der Reaktionsmischung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/MTBE 10:1) gereinigt. **171** wurde als rotes Öl 2.3 g

(51 %) erhalten.

$R_f = 0.28$

$[\alpha]_D^{20} = -11.6^{\circ}$  ( $c = 0.31$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.03 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, H-11), 1.13 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H, H-9), 1.44 (m, 1H, H-12), 1.74 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3.79 (sept,  $J = 6.5$  Hz, 1H, H-8), 4.00 (m, 1H, H-10), 6.87 (s, 1H, H-4), 8.45 (m, 1H, H-7).

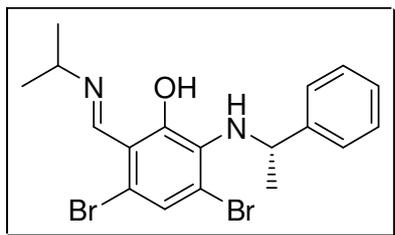
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 17.5 (C-11), 23.4 (C-9), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.6 ( $\text{CH}_2$ ), 26.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 43.5 (C-12), 54.6 (C-8), 59.2 (C-10), 110.6 ( $\text{C}_q$ ), 113.8 ( $\text{C}_q$ ), 122.9 (C-4), 129.3 ( $\text{C}_q$ ), 143.0 ( $\text{C}_q$ ), 161.9 (C-7), 167.8 ( $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3316 (w), 2969 (m), 2924 (s), 2850 (m), 1625 (s), 1581 (m), 1478 (s), 1447 (s), 1231 (m), 1143 (m), 919 (m).

**MS** (EI, 70 °C):  $m/z$  (%) = 446 [ $\text{M}$ ] $^+$  (15), 403 (14), 363 (100), 318 (45), 304 (25), 83 (21).

**HR-MS** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$ , [ $\text{M}$ ] $^+$ ): ber. 446.0391; gef. 446.0385.

**(-)-3,5-Dibrom-2-(isopropylimino-methyl)-6-[(1*S*)-phenyl-ethylamino]-phenol (172)**

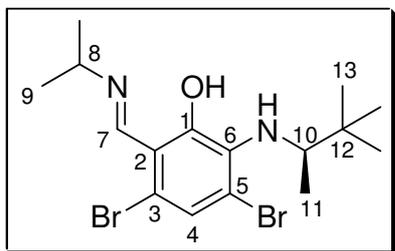


Darstellung erfolgte Analog zum (*R*)-konfiguriertem Material

**137.**

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -70.8^\circ$  ( $c = 0.435$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

**(+)-3,5-Dibrom-2-(isopropylimino-methyl)-6-[(1*R*),2,2-trimethyl-propylamino]-phenol (173)**



Eine Lösung von **120** (4.2 g, 11.3 mmol) in Hexan (200 mL) wurde mit (*1*R**),2,2-Trimethyl-propylamin (1.2 g, 11.9 mmol) versetzt und 72 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei  $-78^\circ\text{C}$  mit Isopropylamin (20 mL) versetzt und weitere 72 h bei RT gerührt. Nach der Filtration

der entstandenen Suspension wurde das Filtrat eingengt und säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ ,  $c$ -Hexan/MTBE 30:1). **173** wurde als rotes Öl 1.5 g (32 %) erhalten.

$R_f = 0.12$

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +17.6^\circ$  ( $c = 0.335$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.01 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, H-11), 1.02 (s, 9H, H-13), 1.41 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H, H-9), 3.78 (sept,  $J = 6.6$  Hz, 1H, H-8), 3.97 (q,  $J = 6.6$  Hz, 1H, H-10), 6.88 (s, 1H, H-4), 8.45 (m, 1H, H-7).

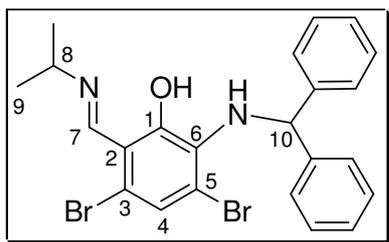
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 16.3 (C-11), 23.3 und 23.4 (C-9), 26.5 (C-13), 35.1 (C-12), 54.7 (C-8), 58.5 (C-10), 110.8 ( $\text{C}_q$ ), 123.0 (C-4), 161.9 (C-7), 167.5 ( $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3327 (w), 2968 (s), 2869 (m), 1735 (w), 1625 (s), 1485 (s), 1371 (s), 1124 (m), 924 (m), 700 (w).

**MS** (EI, 50 °C):  $m/z$  (%) = 420 [ $\text{M}$ ] $^+$  (8), 363 (100), 322 (39), 147 (18), 85 (32).

**HR-MS** ( $C_{16}H_{24}Br_2N_2O$ ,  $[M]^+$ ): ber. 420.0235; gef. 420.0225.

### 2-(Benzhydryl-amino)-3,5-dibrom-6-(isopropylimino-methyl)-phenol (**174**)



Eine Lösung von **120** (2.0 g, 5.4 mmol) in Hexan (100 mL) wurde mit  $\alpha$ -Aminodiphenylmethan (1.1 g, 6.0 mmol) versetzt und 24 h bei RT und 3 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit Isopropylamin (15 mL) versetzt und über Nacht bei RT

gerührt. Nach der Filtration der entstandenen Suspension wurde das Filtrat eingengt und säulenchromatographisch gereinigt ( $SiO_2$ , c-Hexan/MTBE 10:1). **174** wurde als rotes Harz 1.2 g (45 %) erhalten.

$R_f = 0.16$

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.40 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H, H-9), 3.77 (sept,  $J = 6.5$  Hz, 1H, H-8), 6.57 (s, 1H, H-10), 6.79 (s, 1H, H-4), 7.20 (m, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.31 (m, 8H,  $CH_{Ar}$ ), 8.40 (s, 1H, H-7).

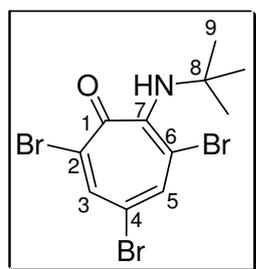
$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.3 (C-9), 54.7 (C-8), 62.1 (C-10), 110.6 ( $C_q$ ), 113.3 ( $C_q$ ), 114.0 ( $C_q$ ), 122.6 (C-4), 126.9 ( $CH_{Ar}$ ), 127.7 ( $CH_{Ar}$ ), 128.3 ( $CH_{Ar}$ ), 138.5 ( $C_q$ ), 143.5 ( $C_q$ ), 161.8 (C-7) 167.8 ( $C_q$ ).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3312 (w), 3026 (w), 2972 (m), 2929 (w), 1629 (s), 1580 (m), 1523 (s), 1466 (s), 1351 (m), 1225 (m), 1010 (m), 918 (m), 744 (m), 699 (s).

**MS** (EI, 110 °C):  $m/z$  (%) = 502 (21), 459 (21), 335 (37), 293 (19), 167 (100), 105 (35), 84 (60), 56 (69).

**HR-MS** ( $C_{23}H_{22}Br_2N_2O$ ,  $[M]^+$ ): ber. 500.0099; gef. 500.0087.

### 3,5,7-Tribrom-2-tert-butylamino-cyclohepta-2,4,6-trienon (**175**)



**120** (2.5 g, 6.7 mmol) wurde in Hexan (170 mL) mit *tert*-Butylamin (5 mL) versetzt und 48 h gerührt. Nach dem Einengen der Reaktionsmischung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $SiO_2$ , c-Hexan/MTBE 30:1). **175** wurde als rotes Öl 1.0 g (36 %) erhalten.

$R_f = 0.37$

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.46 (s, 9H, H-9), 5.81 (br.s, 1H, NH), 7.81 (dd,  $J = 0.7$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1H, H-5), 7.97 (dd,  $J = 0.7$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1H, H-3).

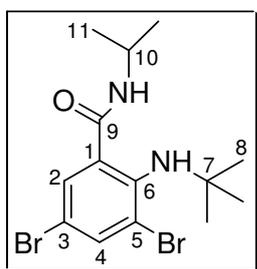
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 30.6 (C-9), 57.5 (C-8), 110.5 (C-6), 114.2 (C-4), 126.9 (C-2), 139.7 (C-3), 140.0 (C-5), 149.3 (C-7), 173.5 (C-1).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3363 (m), 2963 (m), 2918 (w), 1742 (m), 1678 (m), 1612 (m), 1549 (s), 1412 (m), 1365 (s), 1324 (m), 1271 (m), 1233 (m), 1188 (s), 1097 (m), 870 (w), 823 (m), 715 (m).

**MS** (EI, 80 °C):  $m/z$  (%) = 412  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (6), 372 (26), 341 (100), 324 (20), 278 (97), 250 (12), 155 (12), 74 (31).

**HR-MS** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Br}_3\text{NO}$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): ber. 411.8391; gef. 411.8375.

### 3,5-Dibrom-2-*tert*-butylamino-*N*-isopropyl-benzamid (176)



Eine Lösung von **175** (1.0 g, 2.4 mmol) wurde in Hexan (100 mL) bei -78 °C mit Isopropylamin (10 mL) versetzt und 5 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mit Wasser (100 mL) versetzt und mit MTBE (2 x 100 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der org. Phase über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Rohprodukt eingeeengt und säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/MTBE 10:1) gereinigt. **176** wurde als weißer Feststoff 737 mg (78 %) erhalten.

$R_f = 0.18$

**Smp.:** 91 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.19 (s, 9H, H-8), 1.23 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, H-11), 3.62 (br.s, 1H, NH), 4.16 (dsept,  $J = 6.6$  Hz,  $J = 6.6$  Hz, 1H, H-10), 7.77 (m, 1H, H-4), 8.13 (m, 1H, H-2), 8.75 (m, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 22.5 (C-11), 29.7 (C-8), 41.6 (C-10), 58.1 (C-7), 117.9 ( $\text{C}_q$ ), 124.2 ( $\text{C}_q$ ), 133.3 (C-2), 134.7 ( $\text{C}_q$ ), 136.7 (C-4), 140.1 ( $\text{C}_q$ ), 164.8 (C-9).

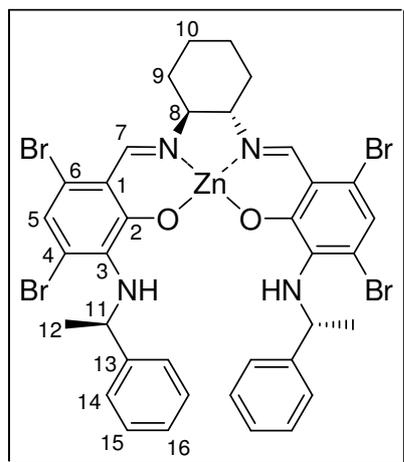
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3294 (br), 3072 (w), 2969 (s), 2873 (w), 1646 (s), 1530 (s), 1421 (s), 1365 (s), 1191 (s), 867 (m), 783 (m).

**MS** (EI, RT):  $m/z$  (%) = 392 (20), 390  $[\text{M}]^+$  (10), 377 (53), 336 (100), 318 (43), 278 (72), 170 (12), 58 (94).

**HR-MS** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 389.9943; gef. 389.9936.

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$ ): ber. C 42.88, H 5.14, N 7.14; gef. C 42.81, H 5.23, N 7.26.

**(1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-{(1*R*)-phenyl-ethylamino}-4,6-dibrom-salicyliden]zink (179)**



**137** (277 mg, 0.63 mmol), (*S,S*)-Cyclohex-1,2-ylendiamin (37 mg, 0.32 mmol) und  $\text{ZnBr}_2$  (75 mg, 0.33 mmol) wurden in Ethanol (20 mL) und Wasser (2 mL) gelöst und 4 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde die gebildete Suspension mit Wasser (100 mL) versetzt und abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mit Wasser gewaschen und anschließend an der HV getrocknet. **179** wurde als gelber Feststoff 260 mg (88 %) erhalten.

**Smp.:** >230 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 1.29 (d,  $J = 6.6$  Hz, 6H, H-12), 1.42 (m, 4H, H-10), 1.91 (m, 2H, H-9), 2.36 (m, 2H, H-9), 3.34 (m, 2H, H-8), 5.31 (m, 2H, H-11), 5.59 (m, 2H, NH), 6.75 (s, 2H, H-5), 7.10 (m, 2H, H-16), 7.17 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H, H-15), 7.29 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H, H-14), 8.71 (s, 2H, H-7).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 23.8 (C-10), 25.1 (C-12), 27.9 (C-9), 53.8 (C-11), 65.2 (C-8), 112.0 (C<sub>q</sub>), 112.8 (C<sub>q</sub>), 116.4 (C<sub>q</sub>), 120.7 (C-5), 125.8 (C-14), 126.6 (C-16), 128.3 (C-15), 140.0 (C<sub>q</sub>), 145.8 (C<sub>q</sub>), 163.1 (C<sub>q</sub>), 164.2 (C-7).

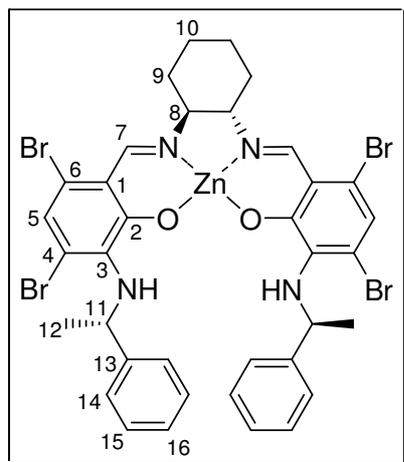
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3305 (br), 3026 (w), 2969 (w), 2930 (w), 2859 (w), 1701 (w), 1624 (s), 1568 (m), 1518 (m), 1436 (s), 1401 (s), 1223 (m), 930 (m), 758 (m), 699 (s).

**MS** (EI, 270 °C):  $m/z$  (%) = 940 [ $\text{M}]^+$  (<1), 495 (9), 397 (12), 381 (7), 104 (100).

**HR-MS** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ , [ $\text{M}]^+$ ): ber. 939.8645; gef. 939.8648.

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ ): ber. C 46.01, H 3.65, N 5.96; gef. C 45.80, H 3.84, N 5.98.

**(1*S*,2*S*)-(+)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-{(1*S*)-phenyl-ethylamino}-4,6-dibromsalicyliden]zink (180)**



**172** (799 mg, 1.81 mmol), (*S,S*)-Cyclohex-1,2-ylendiamin (110 mg, 0.96 mmol) und  $\text{ZnBr}_2$  (75 mg, 0.92 mmol) wurden in Ethanol (30 mL) und Wasser (3 mL) gelöst und 20 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde die gebildete Suspension eingengt, mit Wasser (100 mL) aufgenommen und mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingengt. Die konz. Lösung wurde dann mit Pentan (250 mL) versetzt und die entstandene Suspension abfiltriert. Nach dem Trocknen an

der HV wurde **180** als gelber Feststoff 360 mg (42 %) erhalten.

**Smp.:** >230 °C

$[\alpha]_D^{20} = +634.7^\circ$  ( $c = 0.17$ , DMSO)

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 1.31 (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H, H-12), 1.42 (m, 4H, H-10), 1.91 (m, 2H, H-9), 2.36 (m, 2H, H-9), 3.35 (m, 2H, H-8), 5.33 (m, 2H, H-11), 5.40 (m, 2H, NH), 6.76 (s, 2H, H-5), 7.10 (m, 2H, H-16), 7.17 (m, 4H, H-15), 7.29 (m, 4H, H-14), 8.71 (s, 2H, H-7).

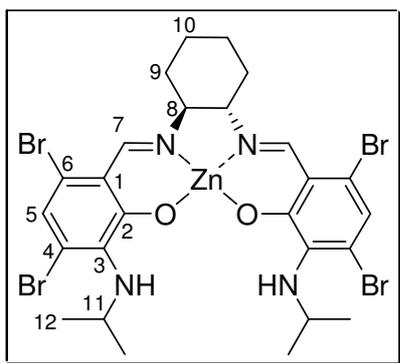
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 23.8 (C-10), 24.7 (C-12), 27.9 (C-9), 53.7 (C-11), 65.2 (C-8), 112.4 ( $\text{C}_q$ ), 113.0 ( $\text{C}_q$ ), 116.4 ( $\text{C}_q$ ), 120.5 (C-5), 125.9 (C-14), 126.6 (C-16), 128.2 (C-15), 139.8 ( $\text{C}_q$ ), 145.7 ( $\text{C}_q$ ), 163.3 ( $\text{C}_q$ ), 164.3 (C-7).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3305 (br), 3026 (w), 2969 (w), 2932 (m), 2859 (w), 1700 (w), 1624 (s), 1569 (m), 1518 (m), 1436 (s), 1401 (s), 1222 (m), 930 (m), 758 (m), 700 (m).

**MS** (EI, 270 °C):  $m/z$  (%) = 876(<1), 598 (3), 495 (57), 392 (19), 105 (100).

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ ): ber. C 46.01, H 3.65, N 5.96; gef. C 45.91, H 3.79, N 6.76.

**(1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis(3-(isopropylamino)-4,6-dibromsalicyliden)zink**  
**(181)**



**122** (862 mg, 2.28 mmol), (*S,S*)-Cyclohex-1,2-ylendiamin (134 mg, 1.17 mmol) und  $\text{ZnBr}_2$  (75 mg, 1.17 mmol) wurden in Ethanol (80 mL) und Wasser (5 mL) gelöst und 2 h bei 80 °C gerührt. Die gebildete Suspension wurde mit Wasser (100 mL) versetzt und abfiltriert. Das Produkt wurde mit Wasser und Pentan gewaschen und anschließend an der HV getrocknet. **181** wurde als gelber Feststoff 447 mg (48 %) erhalten.

erhalten.

**Smp.:** >230 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 1.06 (d,  $J = 6.3$  Hz, 6H, H-12), 1.09 (d,  $J = 6.3$  Hz, 6H, H-12), 1.41 (m, 4H, H-10), 1.91 (m, 2H, H-9), 2.39 (m, 2H, H-9), 3.35 (m, 2H, H-8), 4.10 (m, 2H, H-11), 4.73 (m, 2H, NH), 6.86 (s, 2H, H-5), 8.72 (s, 2H, H-7).

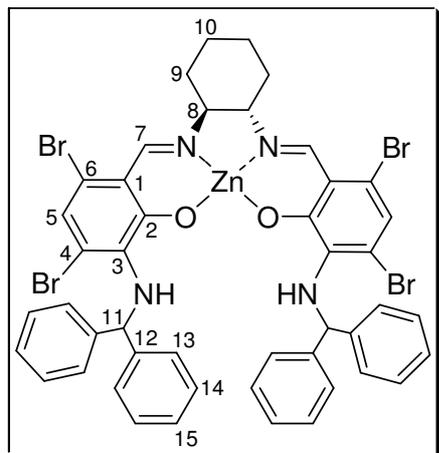
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 23.7 (C-12), 23.8 (C-10), 23.8 (C-12), 27.8 (C-9), 45.8 (C-11), 65.1 (C-8), 112.7 (C<sub>q</sub>), 112.9 (C<sub>q</sub>), 116.4 (C<sub>q</sub>), 120.4 (C-5), 140.3 (C<sub>q</sub>), 163.3 (C<sub>q</sub>), 164.1 (C-7).

**IR** (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3322 (m), 2963 (m), 2938 (m), 2865 (m), 1624 (s), 1564 (s), 1517 (s), 1437 (s), 1404 (s), 1219 (m), 1126 (m), 931 (m), 820 (m), 701 (m), 562 (m).

**MS** (EI, 270 °C):  $m/z$  (%) = 814 (<1), 635 (3), 433 (15), 359 (36), 344 (100), 335 (36), 319 (17), 128 (13).

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ ): ber. C 38.29, H 3.71, N 6.87; gef. C 37.50, H 4.07, N 6.91.

**(1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis(3-(benzhydryl-amino)-4,6-dibromsalicyliden)zink**  
**(182)**



**174** (350 mg, 0.70 mmol), (*S,S*)-Cyclohex-1,2-ylendiamin (43 mg, 0.38 mmol) und  $\text{ZnBr}_2$  (94 mg, 0.42 mmol) wurden in Ethanol (30 mL) und Wasser (3 mL) gelöst und 20 h bei 80 °C gerührt. Die gebildete Suspension wurde mit Wasser (100 mL) versetzt und abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und anschließend mit Diethylether gewaschen und an der HV getrocknet. **182** wurde als gelber Feststoff 241 mg (65 %) erhalten.

**Smp.:** >230 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 1.41 (m, 4H, H-10), 1.90 (m, 2H, H-9), 2.32 (m, 2H, H-9), 3.32 (m, 2H, H-8), 5.98 (m, 2H, NH), 6.34 (m, 2H, H-11), 6.81 (s, 2H, H-5), 7.02 (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.22 (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.69 (s, 2H, H-7).

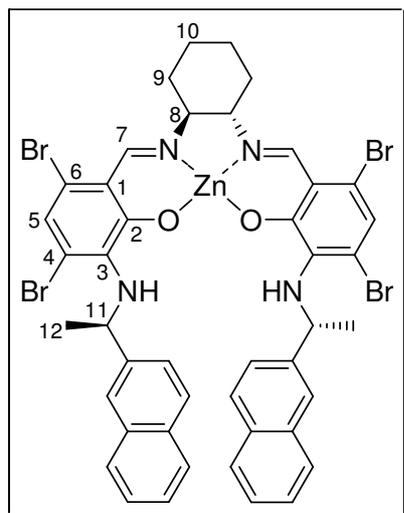
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 23.8 (C-10), 28.1 (C-9), 62.4 (C-11), 65.3 (C-8), 112.2 ( $\text{C}_q$ ), 112.9 ( $\text{C}_q$ ), 116.7 ( $\text{C}_q$ ), 120.8 (C-5), 126.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 139.8 ( $\text{C}_q$ ), 143.6 ( $\text{C}_q$ ), 143.7 ( $\text{C}_q$ ), 163.1 (C-7).

**IR** (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3314 (m), 3059 (m), 3026 (m), 2934 (s), 2859 (m), 1947 (w), 1626 (s), 1566 (s), 1518 (s), 1437 (s), 1323 (s), 1218 (s), 1014 (s), 912 (s), 756 (s), 700 (s), 562 (m).

**MS** (EI, 250 °C):  $m/z$  (%) = 1029 (<1), 942 (<1), 262 (9), 167 (100).

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ ): ber. C 51.93, H 3.60, N 5.27; gef. C 51.68, H 4.04, N 5.01.

**(1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-{(1*R*)-(naphthalen-2-yl)-ethylamino}-4,6-dibromsalicyliden]zink (183)**



**168** (332 mg, 0.68 mmol), (*S,S*)-Cyclohex-1,2-ylendiamin (43 mg, 0.38 mmol) und  $\text{ZnBr}_2$  (80 mg, 0.36 mmol) wurden in Ethanol (20 mL) und Wasser (2 mL) gelöst und 20 h bei 80 °C gerührt. Die gebildete Suspension wurde mit Wasser (100 mL) versetzt und abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und anschließend mit Pentan gewaschen und an der HV getrocknet. **183** wurde als gelber Feststoff 318 mg (90 %) erhalten.

**Smp.:** >230 °C

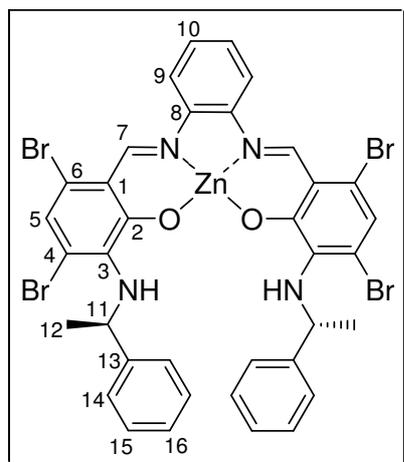
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 1.30 (d,  $J = 6.6$  Hz, 6H, H-12), 1.42 (m, 4H, H-10), 1.91 (m, 2H, H-9), 2.36 (m, 2H, H-9), 3.37 (m, 2H, H-8), 5.44 (m, 2H, H-11), 5.71 (m, 2H, NH), 6.74 (s, 2H, H-5), 7.38 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.51 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.66-7.78 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.72 (s, 2H, H-7).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 23.8 (C-10), 24.7 (C-12), 27.9 (C-9), 54.0 (C-11), 65.2 (C-8), 112.3 ( $\text{C}_q$ ), 112.9 ( $\text{C}_q$ ), 116.5 ( $\text{C}_q$ ), 120.7 (C-5), 124.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 132.1 ( $\text{C}_q$ ), 132.9 ( $\text{C}_q$ ), 140.0 ( $\text{C}_q$ ), 143.3 ( $\text{C}_q$ ), 163.2 ( $\text{C}_q$ ), 164.3 (C-7).

**IR** (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3292 (m), 3051 (m), 2972 (m), 2931 (m), 2869 (w), 1620 (s), 1563 (s), 1512 (s), 1451 (s), 1400 (s), 1211 (s), 1096 (m), 930 (s), 818 (s), 744 (s), 476 (s).

**MS** (EI, 210 °C):  $m/z$  (%) = 490 (<1), 154 (100), 76 (12).

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ ): ber. C 50.82, H 3.68, N 5.39; gef. C 49.93, H 4.03, N 5.71.

**1,2-Benzoldiamino-*N,N'*-bis[3-{(1*R*)-phenyl-ethylamino}-4,6-dibromsalicyliden]zink****(184)**

**137** (372 mg, 0.85 mmol), *o*-Phenylendiamin (55 mg, 0.51 mmol) und  $\text{ZnBr}_2$  (101 mg, 0.45 mmol) wurden in Ethanol (20 mL) und Wasser (2 mL) gelöst und 20 h bei 80 °C gerührt. Die gebildete Suspension wurde mit Wasser (100 mL) versetzt und abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und anschließend mit Pentan gewaschen und an der HV getrocknet. **184** wurde als gelber Feststoff 347 mg (88 %) erhalten.

**Smp.:** >230 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 1.35 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 6H, H-12), 5.35 (m, 2H, H-11), 5.54 (m, 2H, NH), 6.85 (s, 2H, H-5), 7.10 (m, 2H, H-16), 7.18 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 4H, H-15), 7.32 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, H-14), 7.47 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.72 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 9.21 (s, 2H, H-7).

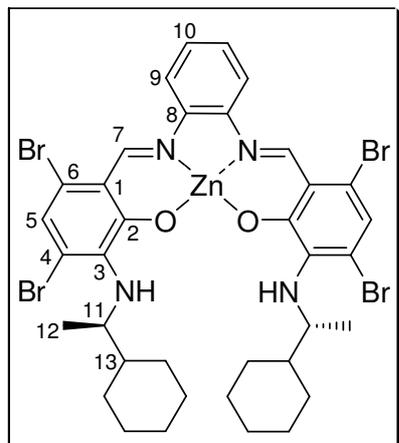
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 25.0 (C-12), 53.9 (C-11), 113.3 ( $\text{C}_q$ ), 116.3 ( $\text{C}_q$ ), 116.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.7 (C-5), 125.9 (C-14), 126.7 (C-16), 128.3 (C-15), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 139.7 ( $\text{C}_q$ ), 140.1 ( $\text{C}_q$ ), 145.6 ( $\text{C}_q$ ), 162.1 (C-7), 164.5 ( $\text{C}_q$ ).

**IR** (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3318 (m), 3026 (m), 2970 (m), 1609 (s), 1580 (s), 1513 (s), 1447 (s), 1210 (s), 1051 (m), 930 (s), 819 (m), 761 (s), 698 (s).

**MS** (EI, 210 °C):  $m/z$  (%) = 490 (5), 432 (8), 336 (6), 155 (100).

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ ): ber. C 46.31, H 3.02, N 6.00; gef. C 45.31, H 3.29, N 6.33.

**1,2-Benzoldiamino-*N,N'*-bis[3-{(1*R*)-cyclohexyl-ethylamino}-4,6-dibromsalicyliden]zink (185)**



**171** (489 mg, 1.10 mmol), *o*-Phenylendiamin (65 mg, 0.60 mmol) und  $\text{ZnBr}_2$  (130 mg, 0.58 mmol) wurden in Ethanol (20 mL) und Wasser (2 mL) gelöst und 20 h bei 80 °C gerührt. Die gebildete Suspension wurde mit Wasser (100 mL) versetzt und abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und anschließend mit Pentan gewaschen und an der HV getrocknet. **185** wurde als gelber Feststoff 435 mg (84 %) erhalten.

**Smp.:** >230 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 1.05 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H, H-12), 1.09 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.36 (m, 2H, H-13), 1.70 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 3.93 (m, 2H, H-11), 4.99 (m, 2H, NH), 6.93 (s, 2H, H-5), 7.46 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.72 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 9.24 (s, 2H, H-7).

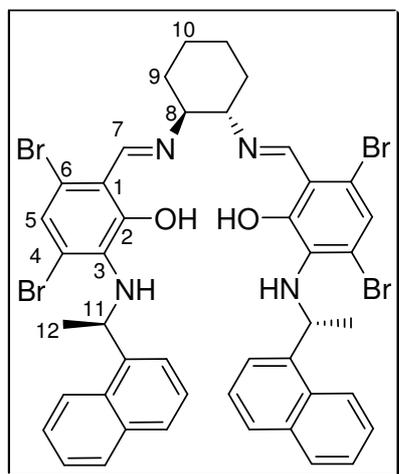
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 18.1 (C-12), 26.0 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 26.3 ( $\text{CH}_2$ ), 27.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 43.4 (C-13), 54.2 (C-11), 112.2 ( $\text{C}_q$ ), 113.0 ( $\text{C}_q$ ), 115.4 ( $\text{C}_q$ ), 116.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.9 (C-5), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 139.6 ( $\text{C}_q$ ), 140.8 ( $\text{C}_q$ ), 161.9 (C-7), 164.6 ( $\text{C}_q$ ).

**IR** (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3314 (m), 3087 (m), 2923 (s), 2851 (s), 1610 (s), 1581 (s), 1514 (s), 1449 (s), 1211 (s), 1051 (m), 930 (s), 819 (m), 768 (s), 548 (m).

**MS** (EI, 270 °C):  $m/z$  (%) = 944 (<1), 402 (12), 110 (100), 81 (31).

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ ): ber. C 45.72, H 4.26, N 5.92; gef. C 45.86, H 4.40, N 6.32.

**(1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-{(1*R*)-(naphthalen-1-yl)-ethylamino}-4,6-dibromsalicyliden] (186)**



**169** (595 mg, 1.21 mmol), (*S,S*)-Cyclohex-1,2-ylendiamin (72 mg, 0.63 mmol) und  $\text{MgBr}_2$  (129 mg, 0.70 mmol) wurden in Ethanol (30 mL) und Wasser (3 mL) gelöst und 24 h bei 85 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung eingeeengt, mit Wasser (100 mL) aufgenommen und mit DCM (2 x 100 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nach dem Einengen das Rohprodukt säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , *c*-Hexan/MTBE 5:1) gereinigt. Anschließend wurde **186** in

Cyclohexan bei 5 °C umkristallisiert und die Kristalle an der HV getrocknet. **186** wurde als roter, kristalliner Feststoff 280 mg (37 %) mit 22 w/w % Cyclohexan und 1 w/w % MTBE erhalten.

$R_f = 0.21$

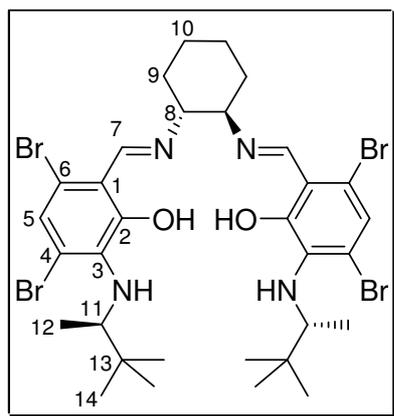
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.56 (d,  $J = 6.6$  Hz, 6H, H-12), 1.73 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.93 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.11 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.47 (m, 2H, H-8), 6.21 (q,  $J = 6.6$  Hz, 2H, H-11), 6.91 (s, 2H, H-5), 7.29 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.48 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.65 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.81 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.33 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.49 (s, 2H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.2 (C-12), 24.0 ( $\text{CH}_2$ ), 32.5 ( $\text{CH}_2$ ), 50.0 (C-11), 69.3 (C-8), 112.5 ( $\text{C}_q$ ), 113.6 ( $\text{C}_q$ ), 115.5 ( $\text{C}_q$ ), 122.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.7 (C-5), 125.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.1 ( $\text{C}_q$ ), 133.9 ( $\text{C}_q$ ), 136.8 ( $\text{C}_q$ ), 141.0 ( $\text{C}_q$ ), 161.5 ( $\text{C}_q$ ), 165.1 (C-7).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3355 (w), 3045 (w), 2931 (w), 2859 (w), 1711 (m), 1619 (s), 1428 (s), 1219 (m), 922 (m), 798 (m), 778 (s).

**MS** (EI, 260 °C):  $m/z$  (%) = 976 (<1), 822 (5), 668 (42), 600 (10), 545 (23), 391 (100), 294 (70).

**(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-{(1*R*),2,2-trimethyl-propylamino}-4,6-dibromsalicyliden] (187)**



**173** (889 mg, 2.11 mmol) und (*R,R*)-Cyclohex-1,2-ylendiamin (125 mg, 1.09 mmol) wurden in Ethanol (20 mL) 2 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , *c*-Hexan/MTBE 30:1) gereinigt. **187** wurde als rotes Öl 410 mg (46 %) erhalten.

$R_f = 0.07$

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -736.5^\circ$  ( $c = 0.115$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.96 (d,  $J = 6.6$  Hz, 6H, H-12), 1.00 (s, 18H, H-14), 1.49 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.74 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.94 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.13 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.45 (m, 2H, H-11), 3.86 (m, 2H, NH), 7.00 (s, 2H, H-5), 8.51 (s, 2H, H-7).

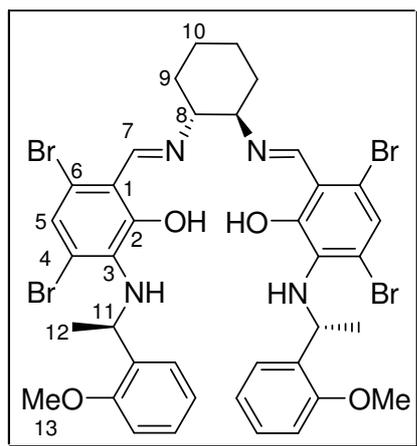
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 16.3 (C-12), 24.1 ( $\text{CH}_2$ ), 26.5 (C-14), 32.4 ( $\text{CH}_2$ ), 35.1 (C-13), 59.0 (C-11), 69.4 (C-8), 112.7 ( $\text{C}_q$ ), 124.7 (C-5), 165.1 (C-7).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3353 (w), 2959 (s), 2865 (m), 1706 (w), 1619 (s), 1429 (s), 1233 (m), 1118 (m), 921 (m), 707 (w).

**MS** (EI, 180 °C):  $m/z$  (%) = 836 [M]<sup>+</sup> (6), 779 (13), 697 (10), 420 (9), 363 (100), 322 (24).

**HR-MS** (C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, [M]<sup>+</sup>): ber. 836.0157; gef. 836.0130.

**(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-{(1*R*)-(2-methoxyphenyl)-ethylamino}-4,6-dibromsalicyliden] (188)**



**170** (444 mg, 0.94 mmol), (*R,R*)-Cyclohex-1,2-ylendiamin (55 mg, 0.48 mmol) und ZnBr<sub>2</sub> (110 mg, 0.49 mmol) wurden in Ethanol (30 mL) und Wasser (3 mL) gelöst und 24 h bei 85 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung eingengt, mit Wasser (100 mL) aufgenommen und mit DCM (2 x 100 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach dem Einengen das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 5:1) gereinigt. **188** wurde als rotes

Harz 172 mg (37 %) erhalten.

$R_f = 0.12$

$[\alpha]_D^{20} = +536.6^\circ$  (c = 0.205, CHCl<sub>3</sub>)

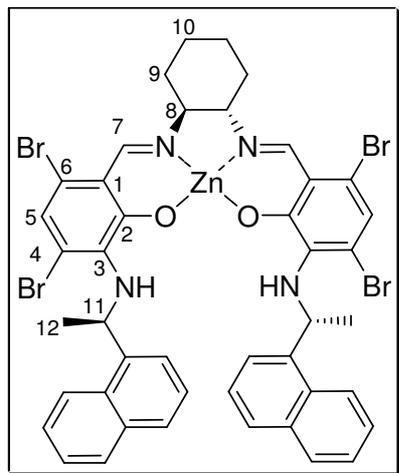
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.47 (d,  $J = 6.7$  Hz, 6H, H-12), 1.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.94 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.13 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.43 (m, 2H, H-8), 3.81 (s, 6H, H-13), 5.43 (q,  $J = 6.8$  Hz, 2H, H-11), 6.79 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 6.94 (s, 2H, H-5), 7.15 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 8.46 (s, 2H, H-7).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 22.4 (C-12), 24.0 (CH<sub>2</sub>), 32.5 (CH<sub>2</sub>), 51.7 (C-11), 55.2 (C-13), 69.5 (C-8), 110.7 (CH<sub>Ar</sub>), 112.7 (C<sub>q</sub>), 120.5 (CH<sub>Ar</sub>), 124.8 (C-5), 125.7 (C<sub>q</sub>), 126.2 (C<sub>q</sub>), 126,8 (C<sub>q</sub>), 127.4 (CH<sub>Ar</sub>), 127.8 (CH<sub>Ar</sub>), 133.2 (C<sub>q</sub>), 157.0 (C<sub>q</sub>), 160.8 (C<sub>q</sub>), 165.2 (C-7).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3347 (w), 3071 (w), 2933 (m), 2859 (w), 2834 (w), 1703 (w), 1620 (s), 1490 (s), 1239 (s), 1029 (m), 922 (w), 754 (m).

**MS** (EI, 240 °C):  $m/z$  (%) = 936 (<1), 668 (<1), 558 (5), 366 (11), 310 (18), 91 (100).

**(1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-{(1*R*)-(naphthalen-1-yl)-ethylamino}-4,6-dibromsalicyliden]zink (189)**



Zu einer Lösung von **186** (224 mg, 0.23 mmol) in Hexan (5 mL) wurde  $\text{ZnEt}_2$  (1.0 M in Hexan, 0.21 mL, 0.21 mmol) hinzugefügt. Nach der Reaktion über Nacht wurde die Suspension abfiltriert und der Rückstand mit Hexan gewaschen. **189** wurde an der HV getrocknet und als gelber Feststoff 201 mg (92 %) erhalten.

**Smp.:** >230 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.23 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H, H-12), 1.43 (m, 4H, H-10), 1.92 (m, 2H, H-9), 2.38 (m, 2H, H-9), 3.38 (m, 2H, H-8), 5.44 (m, 2H, NH), 6.23 (m, 2H, H-11), 6.74 (s, 2H, H-5), 7.22 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.45 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.64 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.83 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.24 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.75 (s, 2H, H-7).

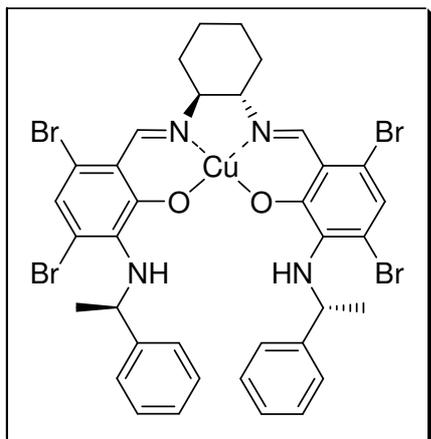
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.8 (C-10), 24.2 (C-12), 28.0 (C-9), 49.5 (C-11), 65.2 (C-8), 111.6 ( $\text{C}_{\text{q}}$ ), 112.9 ( $\text{C}_{\text{q}}$ ), 115.9 ( $\text{C}_{\text{q}}$ ), 120.9 (C-5), 121.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.4 ( $\text{C}_{\text{q}}$ ), 133.5 ( $\text{C}_{\text{q}}$ ), 139.8 ( $\text{C}_{\text{q}}$ ), 141.5 ( $\text{C}_{\text{q}}$ ), 162.9 ( $\text{C}_{\text{q}}$ ), 164.4 (C-7).

**IR** (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3597 (m), 3338 (s), 3047 (s), 2933 (s), 2859 (s), 1942 (w), 1616 (s), 1569 (s), 1514 (s), 1431 (s), 1321 (s), 1259 (s), 1089 (s), 929 (s), 797 (s), 699 (s), 572 (s).

**MS** (CI, 260 °C):  $m/z$  (%) = 545 (7), 389 (41), 155 (100).

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ ): ber. C 50.82, H 3.68, N 5.39; gef. C 51.06, H 3.78, N 5.42.

**(1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-{(1*R*)-phenyl-ethylamino}-4,6-dibrom-salicyliden]kupfer(II) (190)**



**137** (253 mg, 0.57 mmol), (*S,S*)-Cyclohex-1,2-ylendiamin (33 mg, 0.29 mmol) und  $\text{CuBr}_2$  (65 mg, 0.29 mmol) wurden in Ethanol (20 mL) und Wasser (2 mL) gelöst und 4 h bei 80 °C gerührt. Die gebildete Suspension wurde mit Wasser (100 mL) versetzt und abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und Diethylether gewaschen und anschließend an der HV getrocknet. **190** wurde als grüner Feststoff 234 mg (87 %) erhalten.

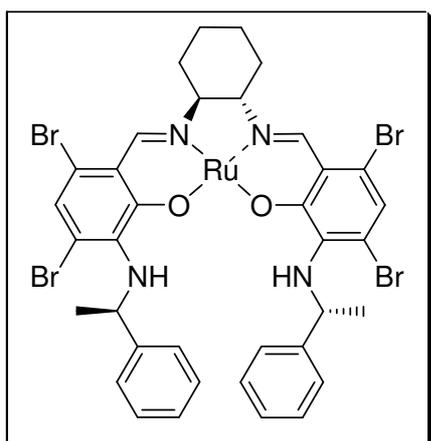
**Smp.:** >230 °C

**IR** (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3311 (s), 3236 (m), 3057 (m), 2935 (s), 2863 (m), 1884 (w), 1620 (s), 1566 (s), 1520 (s), 1436 (s), 1401 (s), 1230 (s), 1032 (s), 933 (s), 823 (s), 754 (s), 699 (s), 570 (s).

**MS** (EI, 190 °C):  $m/z$  (%) = 495 (<1), 391 (4), 294 (3), 104 (100), 78 (35).

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{Br}_4\text{CuN}_4\text{O}_2$ ): ber. C 46.10, H 3.65, N 5.97; gef. C 45.62, H 3.74, N 6.48.

**(1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-{(1*R*)-phenyl-ethylamino}-4,6-dibrom-salicyliden]ruthenium(II) (191)**



**137** (367 mg, 0.83 mmol), (*S,S*)-Cyclohex-1,2-ylendiamin (50 mg, 0.44 mmol) und Bis(Benzolruthenium(II)chlorid) (110 mg, 0.22 mmol) wurden in Ethanol (20 mL) und Wasser (2 mL) gelöst und 20 h bei 80 °C gerührt. Die gebildete Suspension wurde mit Wasser (100 mL) versetzt und abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mit Wasser gewaschen und anschließend an der HV getrocknet. **191** wurde als schwarzer Feststoff 151 mg (37 %) erhalten.

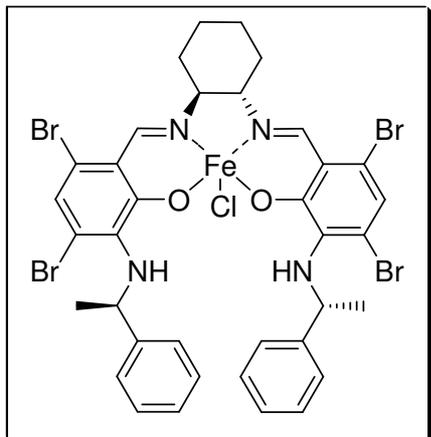
**Smp.:** >230 °C

**IR** (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3300 (s), 3026 (s), 2968 (s), 2932 (s), 2861 (s), 1639 (s), 1565 (s), 1514 (s), 1444 (s), 1384 (s), 1315 (s), 1227 (s), 1119 (s), 1030 (s), 935 (s), 822 (m), 759 (s), 699 (s).

**MS** (EI, 150 °C):  $m/z$  (%) = 440 (26), 425 (79), 336 (21), 228 (13), 105 (100), 77 (61).

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{Br}_4\text{ClN}_4\text{O}_2\text{Ru}$ ): ber. C 44.33, H 3.51, N 5.74; gef. C 44.03, H 3.83, N 6.06.

**(1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-{(1*R*)-phenyl-ethylamino}-4,6-dibromsalicyliden]eisen(III)chlorid (**192**)**



**137** (411 mg, 0.93 mmol), (*S,S*)-Cyclohex-1,2-ylendiamin (54 mg, 0.47 mmol) und  $\text{FeCl}_3$  (84 mg, 0.51 mmol) wurden in Ethanol (40 mL) und Wasser (4 mL) gelöst und 4 h bei 80 °C gerührt. Die gebildete Suspension wurde mit Wasser (100 mL) versetzt und abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und Diethylether gewaschen und anschließend an der HV getrocknet. **192** wurde als schwarzer Feststoff 282 mg (63 %) erhalten.

**Smp.:** >230 °C

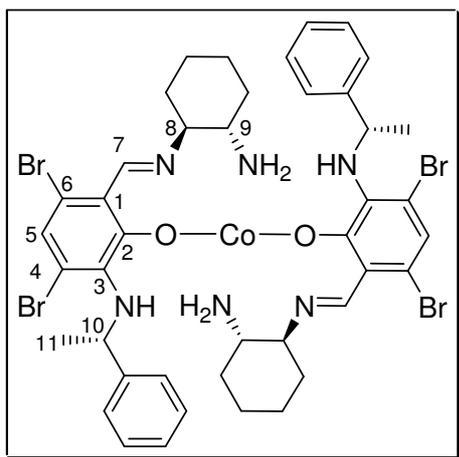
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3338 (br), 3965 (w), 2926 (w), 2859 (w), 2870 (w), 1607 (s), 1567 (s), 1434 (s), 1389 (s), 1313 (s), 1227 (s), 937 (m), 761 (m), 700 (s).

**MS** (EI, 370 °C):  $m/z$  (%) = 930 (9), 825 (100), 745 (41), 722 (21), 667 (18), 105 (47).

**HR-MS** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{Br}_4\text{FeN}_4\text{O}_2$ ,  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ): ber. 925.8765; gef. 925.8770.

**CHN-Analyse** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{Br}_4\text{ClFeN}_4\text{O}_2$ ): ber. C 44.78, H 3.55, N 5.80; gef. C 44.07, H 3.67, N 5.90.

**(+)-Bis[(2*S*)-[[(2*S*)-Amino-cyclohexylimino]-methyl]-3,5-dibrom-6-{(1*S*)-phenyl-ethyl-amino}phenolat]cobalt(II) (**193**)**



**172** (505 mg, 1.15 mmol), (*S,S*)-Cyclohex-1,2-ylendiamin (135 mg, 1.18 mmol) und  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (109 mg, 0.74 mmol) wurden in Ethanol (50 mL) und Wasser (5 mL) gelöst und 20 h bei 85 °C gerührt. Anschließend wurde die gebildete Suspension eingengt, mit Wasser (100 mL) aufgenommen und mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingengt. Die konz. Lösung wurde dann mit Pentan (250 mL) versetzt und die

entstandene Suspension abfiltriert. Nach dem Trocknen an der HV wurde **193** als gelber Feststoff 233 mg (39 %) erhalten.

**Smp.:** >200 °C Zersetzung

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +1485.7^\circ$  ( $c = 0.07$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 0.95 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 6H, H-11), 1.10 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.28 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 2.40 (m, 2H, H-9), 2.71 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.67 (m, 2H, H-8), 4.36 (m, 2H, NH), 4.59 (m, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 4.93 (m, 2H, H-10), 5.69 (m, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.89 (s, 2H, H-5), 7.06 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.17 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.46 (s, 2H, H-7).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  (ppm) = 23.2 (C-11), 23.6 ( $\text{CH}_2$ ), 24.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 31.0 ( $\text{CH}_2$ ), 52.6 (C-10), 57.9 (C-9), 71.3 (C-8), 114.0 ( $\text{C}_q$ ), 114.1 ( $\text{C}_q$ ), 115.1 ( $\text{C}_q$ ), 121.7 (C-5), 125.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 139.1 ( $\text{C}_q$ ), 145.1 ( $\text{C}_q$ ), 157.4 ( $\text{C}_q$ ), 161.4 (C-7).

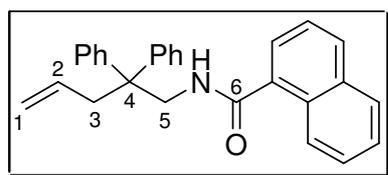
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3340 (w), 3167 (w), 3058 (m), 2936 (m), 2860 (w), 1700 (w), 1636 (s), 1563 (s), 1440 (s), 1329 (m), 1226 (m), 940 (m), 756 (w), 700 (m).

**MS** (EI, 270 °C):  $m/z$  (%) = 933 (<1), 495 (14), 397 (20), 341 (12), 104 (100), 78 (31).

**ESI-MS** (RT):  $m/z$  (%) = 1047  $[\text{M}]^+$  (100).

**HR-ESI-MS** ( $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{Br}_4\text{CoN}_6\text{O}_2$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 1046.9858; gef. 1046.9845.

### Naphthalen-1-carbonsäure-(2,2-diphenyl-pent-4-enyl)-amid (**201**)



**107** (1.3 g, 4.2 mmol) wurde in DCM (30 mL) mit TEA (0.6 mL, 4.4 mmol) und 1-Naphthoylchlorid (841 mg, 4.4 mmol) versetzt und 6 h gerührt. Nach dem Einengen der Lösung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch

gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/MTBE 3:1) und **201** als weißes Harz 2.1 g quantitativ erhalten.

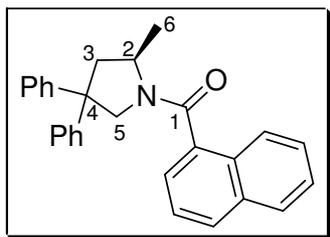
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.98 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, H-3), 4.29 (d,  $J$  = 5.8 Hz, 2H, H-5), 5.06 (m, 2H, H-1), 5.52 (m, 1H, H-2), 5.62 (m, 1H, NH), 7.23-7.39 (m, 12H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.48 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.84 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.08 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 42.6 (C-3), 46.4 (C-5), 50.4 (C-4), 118.9 (C-1), 124.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.1 ( $\text{C}_q$ ), 130.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 133.6 ( $\text{C}_q$ ), 133.7 (C-2), 134.6 ( $\text{C}_q$ ), 145.2 ( $\text{C}_q$ ), 169.3 (C-6).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3425 (w), 3304 (br), 3057 (w), 2975 (w), 2931 (w), 1644 (s), 1515 (s), 1495 (s), 1444 (m), 1294 (m), 1254 (m), 1205 (w), 917 (m), 781 (s), 757 (m), 699 (s).

**MS** (EI, 100 °C):  $m/z$  (%) = 391  $[\text{M}]^+$  (2), 200 (36), 155 (100), 127 (73), 56 (43).

**HR-MS** ( $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}$ ,  $[\text{M}]^+$ ): ber. 391.1936; gef. 391.1932.

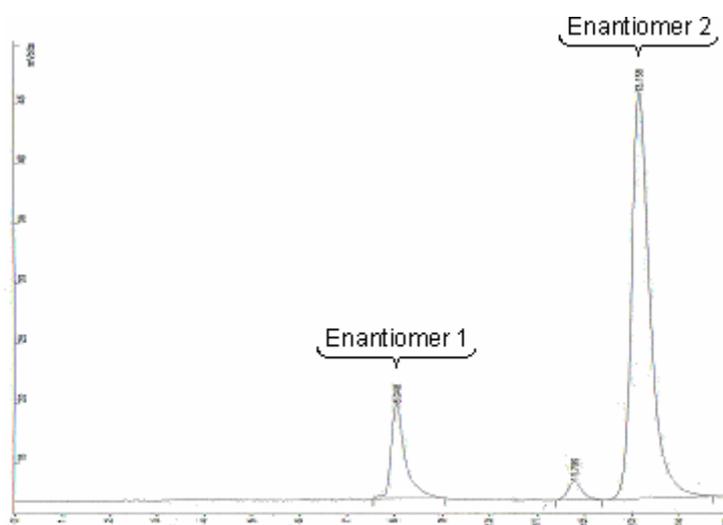
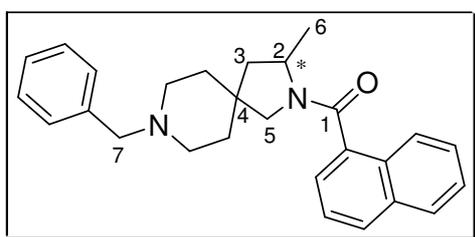
[(2*R*)-Methyl-4,4-diphenyl-pyrrolidin-1-yl]-naphthalen-1-yl-methanon (**162**)

**162** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, c-Hexan/MTBE 3:1) als weißes Harz erhalten.

$R_f = 0.09$

ee: 70 % ((*R,R*) Beta-Gem 1, Hexan/*i*-PrOH 75:25, 1.0 mL/min, 254 nm):

Zeit [min]	Fläche	Fläche [%]
8.05	162774	14.53
13.16	924732	82.57

(8-Benzyl-3-methyl-2,8-diaza-spiro[4.5]dec-2-yl)-naphthalen-1-yl-methanon (**202**)

**202** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, EE) als weißes Harz erhalten (Tabelle 19). Die Konfiguration von **202** wurde nicht bestimmt.

$R_f = 0.19$

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Rotamere):  $\delta$  (ppm) = 1.53 (d,  $J = 6.1$  Hz, 3H, H-6), 1.33-1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.00-2.63 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.98 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.37 und 3.55 (s, 2H, H-7), 4.43 (m, 1H, H-2), 7.20-7.53 (m, 9H, CH<sub>Ar</sub>), 7.87 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 21.1 (C-6), 33.3 (CH<sub>2</sub>), 35.0 (CH<sub>2</sub>), 40.1 (C-4), 50.2 und 50.5 (CH<sub>2</sub>), 50.9 und 51.2 (CH<sub>2</sub>), 51.8 (C-2), 63.0 und 63.3 (C-7), 123.8 (CH<sub>Ar</sub>), 124.8

(CH<sub>Ar</sub>), 125.2 (CH<sub>Ar</sub>), 126.3 und 126.5 (CH<sub>Ar</sub>), 126.9, 127.0 und 127.1 (CH<sub>Ar</sub>), 128.2, 128.3 und 128.4 (CH<sub>Ar</sub>), 129.0, 129.1, 129.2 und 129.3 (CH<sub>Ar</sub>), 129.3 (C<sub>q</sub>), 133.6 (C<sub>q</sub>), 135.9 (C<sub>q</sub>), 138.2 (C<sub>q</sub>), 169.5 und 169.6 (C-1).

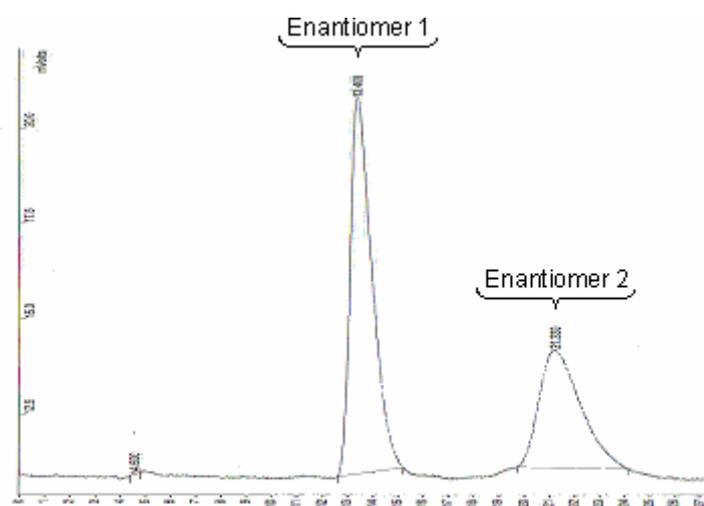
**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3415 (br), 3059 (w), 2920 (m), 2863 (w), 2804 (w), 2764 (w), 1701 (w), 1631 (s), 1508 (m), 1425 (s), 1385 (s), 1187 (m), 978 (w), 791 (s), 781 (s), 739 (s), 699 (s).

**ESI-MS** (RT):  $m/z$  (%) = 399 [M+H]<sup>+</sup> (3).

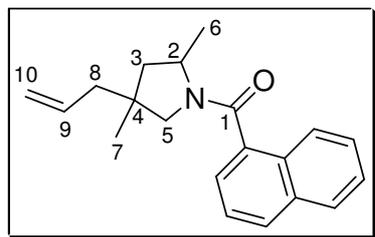
**HR-ESI-MS** (C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 399.2431; gef. 399.2423.

**ee**: 23 % (Chiralcel OD-H, Hexan/*i*-PrOH 80:20, 0.8 mL/min, 254 nm):

Zeit [min]	Fläche	Fläche [%]
13.41	593414	62.57
21.23	353412	37.26



#### (4-Allyl-2,4-dimethyl-pyrrolidin-1-yl)-naphthalen-1-yl-methanon (**203**)



**203** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, *c*-Hexan/MTBE 3:1) als weißes Harz erhalten (Tabelle 19). Der Diastereomenüberschuss und die Konfiguration von **203** wurden nicht bestimmt.

**R<sub>f</sub>** = 0.14

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.91 und 0.92 (s, 3H, H-7), 1.37-1.51 (m, 2H, H-3), 1.54 (m, 3H, H-6), 1.99 (m, 2H, H-8), 2.17 (m, 2H, H-5), 4.46 (m, 1H, H-2), 4.95 und 5.13 (m, 2H, H-10), 5.61 und 5.85 (m, 1H, H-9), 7.49 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.89 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>).

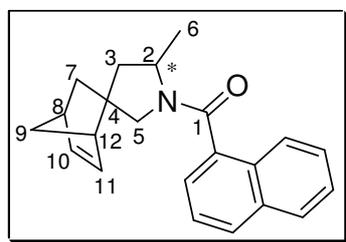
$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 20.5 (C-6), 23.0 und 23.2 (C-7), 26.9 (C-4), 42.2 ( $\text{CH}_2$ ), 43.9 ( $\text{CH}_2$ ), 45.6 und 45.8 ( $\text{CH}_2$ ), 52.3 (C-2), 117.7 und 118.3 (C-10), 124.0 und 124.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 134.2 (C-9), 129.3 ( $\text{C}_q$ ), 133.6 ( $\text{C}_q$ ), 135.9 ( $\text{C}_q$ ), 142.1 ( $\text{C}_q$ ), 169.6 (C-1).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3298 (br), 3060 (w), 2961 (m), 2928 (w), 2867 (w), 1701 (w), 1631 (s), 1508 (m), 1424 (s), 1384 (s), 1195 (w), 996 (w), 915 (m), 790 (s), 782 (s), 733 (w).

**ESI-MS** (RT):  $m/z$  (%) = 294  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100).

**HR-ESI-MS** ( $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NO}$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): ber. 294.1852; gef. 294.1848.

### (3-Methyl-2-aza-spiro[4.6]bicyclo[2.2.1]undecan-2-yl)-naphthalen-1-yl-methanon (**204**)



**204** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , c-Hexan/MTBE 3:1) als weißes Harz erhalten (Tabelle 19). Die Konfiguration von **204** wurde nicht bestimmt.

$R_f = 0.09$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Diastereomergemisch):  $\delta$  (ppm) = 0.89 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38-1.65 (m, 7H, H-6,  $\text{CH}_2$ ), 1.77 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.23 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.44-2.98 (m, 3H, H-8, H-12,  $\text{CH}_2$ ), 4.46 (m, 1H, H-2), 5.73, 5.88, 6.09 und 6.23 (m, 2H, H-10, H-11), 7.37-7.55 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.82-7.94 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 20.4 (C-6), 38.0 ( $\text{CH}_2$ ), 41.1 ( $\text{CH}_2$ ), 42.3 (CH), 43.2 (CH), 46.9 ( $\text{CH}_2$ ), 47.8 ( $\text{CH}_2$ ), 48.2 ( $\text{CH}_2$ ), 48.4 ( $\text{CH}_2$ ), 48.5 (C-4), 48.8 (C-4), 52.5 (C-2), 53.7 (C-2), 57.5 ( $\text{CH}_2$ ), 59.3 ( $\text{C}_q$ ), 123.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 134.0 (CH), 134.4 (CH), 137.7 (CH), 138.0 (CH), 129.3 ( $\text{C}_q$ ), 133.6 ( $\text{C}_q$ ), 135.8 ( $\text{C}_q$ ), 136.0 ( $\text{C}_q$ ), 169.1 und 169.3 (C-1).

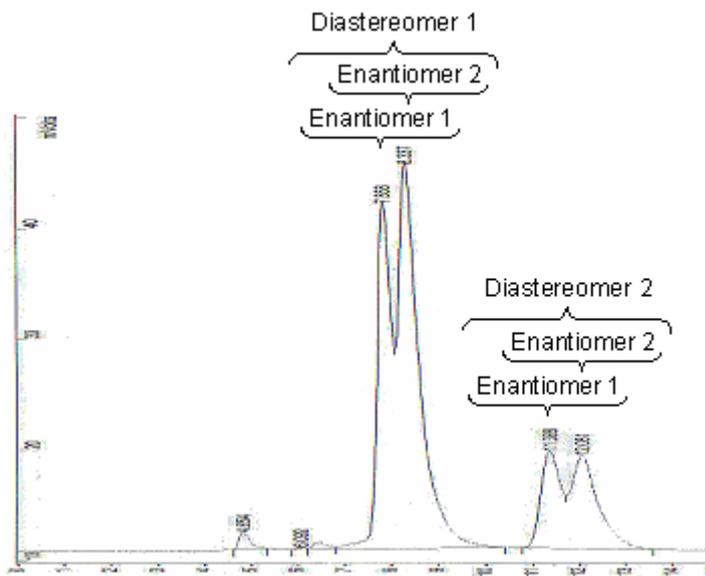
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3413 (br), 3056 (w), 2962 (m), 2864 (m), 1701 (w), 1630 (s), 1508 (m), 1424 (s), 1384 (s), 1200 (m), 781 (s), 715 (m).

**ESI-MS** (RT):  $m/z$  (%) = 318  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100).

**HR-ESI-MS** ( $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{NO}$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): ber. 318.1852; gef. 318.1843.

**d.r.:** 74:26 ((*R,R*) Beta-Gem 1, Hexan/*i*-PrOH 80:20, 0.8 mL/min, 254 nm):

Zeit [min]	Fläche	Fläche [%]
7.86	656658	27.36
8.34	1101874	45.90
11.39	259313	10.80
12.08	340825	14.20



### III. Anhang

#### 1. Kristallographische Daten

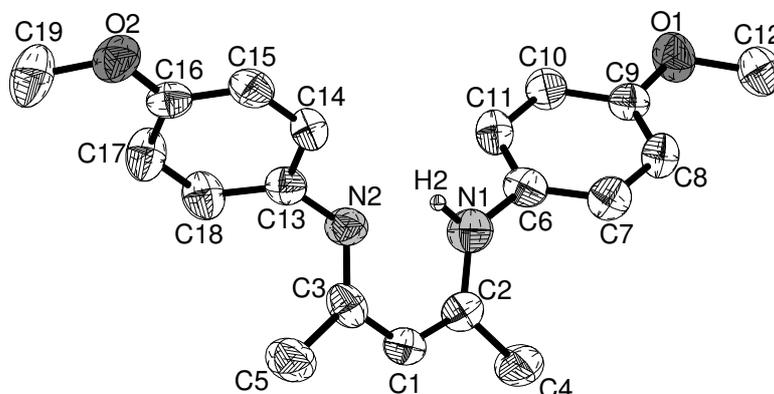
Die Messungen der Verbindungen **10**, **24**, **27**, **28**, **99**, **100**, **139**, **140**, **141**, **144**, **176**, **179**, **180** und **186** wurden am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin mit einem Siemens SMART CCD Diffractometer (Strahlungsart: Mo- $K\alpha$ , Wellenlänge:  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Die Messungen der Verbindungen **22**, **26** und **29** wurden im Arbeitskreis Prof. *Roesky* am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin auf einem *BRUKER* SMART 1000 CCD Diffraktometer (Strahlungsart: Mo- $K\alpha$ , Wellenlänge:  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) und die Verbindungen **181** und **184** am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe gemessen. Die Kristalle wurden vor der Messung mit Mineralöl ummantelt und mit einer Glaskapillare auf dem Goniometerkopf montiert. Die Strukturlösung erfolgte in den Fällen durch die direkte Methode (SHELXL-97)<sup>a</sup>, die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf  $F^2$  (SHELXS-97)<sup>b</sup>. Im Folgenden sind die Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen wiedergegeben. Die Molekülbilder wurden mit dem Zeichenprogramm Diamond erstellt.

<sup>a</sup>G. M. Sheldrick *SHELXL-97*, Programm for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.

<sup>b</sup>G. M. Sheldrick *SHELXS-97*, Programm for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**.

## 1.1. Strukturdaten der Verbindungen aus Kapitel I

## 1.1.1. 2-(4-Methoxyphenyl)amino-4-(4-methoxyphenyl)-imino-2-penten (10)

**Table 1.** Crystal data and structure refinement for mb4a.

Identification code	mb4a	
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Formula weight	310.39	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/C	
Unit cell dimensions	a = 11.2291(9) Å	α = 90°
	b = 13.7312(10) Å	β = 114.186(3)°
	c = 12.0492(9) Å	γ = 90°
Volume	1694.8(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.216 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.079 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	664	
Crystal size	0.45 x 0.28 x 0.15 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.99 to 30.60 °	
Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 8, -18 ≤ k ≤ 19, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected / unique	15940 / 5190 [R(int) = 0.3523]	
Completeness to theta = 30.60°	99.5 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5190 / 0 / 212	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.803	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0743, wR2 = 0.1240	
R indices (all data)	R1 = 0.3967, wR2 = 0.2120	
Largest diff. peak and hole	0.203 and -0.263 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mb4a. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	8410(5)	-3978(3)	-147(4)	50(1)
C(2)	8418(5)	-2993(3)	72(4)	49(1)
C(3)	7963(5)	-4731(3)	401(4)	52(1)
C(4)	8945(6)	-2306(3)	-597(4)	65(2)
C(5)	8088(5)	-5762(3)	-9(4)	71(2)
C(6)	7905(6)	-1641(3)	1174(4)	47(1)
C(7)	8990(5)	-1030(3)	1591(4)	52(1)
C(8)	8852(5)	-64(3)	1836(4)	50(1)
C(9)	7666(5)	297(3)	1686(4)	42(1)
C(10)	6592(5)	-308(3)	1303(4)	54(1)
C(11)	6705(5)	-1268(3)	1030(4)	55(1)
C(12)	8476(5)	1916(3)	2214(4)	64(2)
C(13)	7025(5)	-5277(3)	1744(4)	44(1)
C(14)	7501(5)	-5385(3)	2995(4)	53(1)
C(15)	7002(5)	-6090(3)	3495(4)	56(2)
C(16)	6000(5)	-6693(3)	2782(4)	48(1)
C(17)	5491(5)	-6562(3)	1533(4)	60(2)
C(18)	5996(5)	-5867(3)	1039(4)	56(1)
C(19)	4651(6)	-8078(4)	2629(5)	85(2)
N(1)	7987(4)	-2641(2)	885(3)	55(1)
N(2)	7545(4)	-4539(2)	1249(3)	49(1)
O(1)	7415(3)	1247(2)	1881(3)	61(1)
O(2)	5605(3)	-7401(2)	3362(3)	65(1)

**Table 3.** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for mb4a.

Atoms	Bond Length
C(1)-C(2)	1.377(5)
C(1)-C(3)	1.425(6)
C(2)-N(1)	1.347(5)
C(2)-C(4)	1.511(6)
C(3)-N(2)	1.314(5)
C(3)-C(5)	1.524(5)
C(6)-C(11)	1.385(6)
C(6)-C(7)	1.393(6)
C(6)-N(1)	1.428(5)
C(7)-C(8)	1.380(5)
C(8)-C(9)	1.361(6)
C(9)-O(1)	1.376(5)
C(9)-C(10)	1.379(6)
C(10)-C(11)	1.376(5)
C(12)-O(1)	1.426(5)
C(13)-C(18)	1.381(6)
C(13)-C(14)	1.386(5)
C(13)-N(2)	1.417(5)
C(14)-C(15)	1.376(6)
C(15)-C(16)	1.377(6)

C(16)-O(2)	1.373(5)
C(16)-C(17)	1.385(6)
C(17)-C(18)	1.366(6)
C(19)-O(2)	1.420(5)
C(2)-C(1)-C(3)	126.9(5)
N(1)-C(2)-C(1)	121.1(4)
N(1)-C(2)-C(4)	120.0(4)
C(1)-C(2)-C(4)	118.9(4)
N(2)-C(3)-C(1)	121.4(4)
N(2)-C(3)-C(5)	123.2(4)
C(1)-C(3)-C(5)	115.3(4)
C(11)-C(6)-C(7)	119.0(4)
C(11)-C(6)-N(1)	118.8(5)
C(7)-C(6)-N(1)	122.2(5)
C(8)-C(7)-C(6)	119.9(5)
C(9)-C(8)-C(7)	120.7(5)
C(8)-C(9)-O(1)	125.5(5)
C(8)-C(9)-C(10)	119.9(4)
O(1)-C(9)-C(10)	114.6(5)
C(11)-C(10)-C(9)	120.2(5)
C(10)-C(11)-C(6)	120.3(5)
C(18)-C(13)-C(14)	117.3(5)
C(18)-C(13)-N(2)	123.1(4)
C(14)-C(13)-N(2)	119.5(4)
C(15)-C(14)-C(13)	120.4(4)
C(14)-C(15)-C(16)	121.7(4)
O(2)-C(16)-C(15)	117.4(4)
O(2)-C(16)-C(17)	124.7(5)
C(15)-C(16)-C(17)	117.9(5)
C(18)-C(17)-C(16)	120.3(5)
C(17)-C(18)-C(13)	122.3(4)
C(2)-N(1)-C(6)	126.9(4)
C(3)-N(2)-C(13)	121.6(4)
C(9)-O(1)-C(12)	116.9(4)
C(16)-O(2)-C(19)	117.8(4)

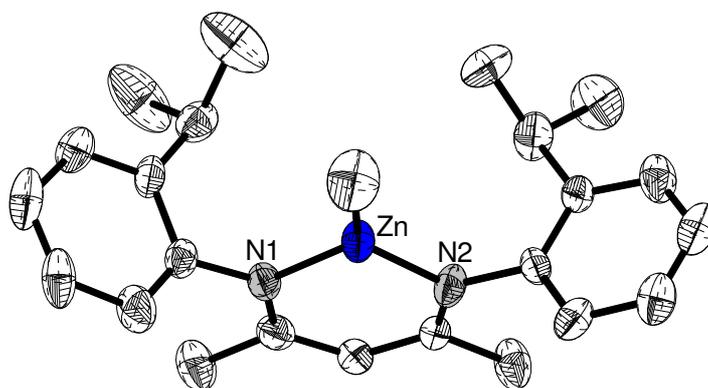
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mb4a. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

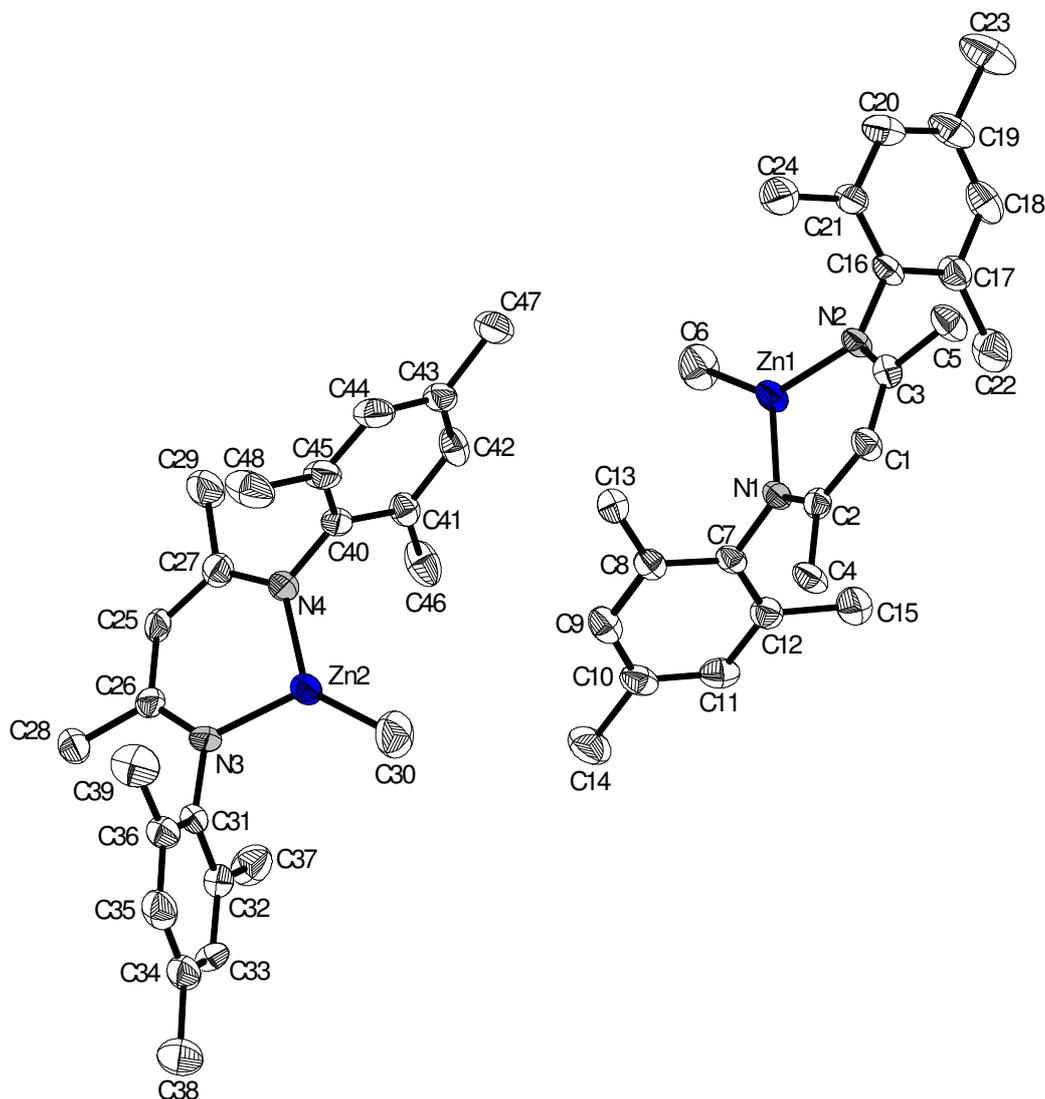
Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	56(4)	51(3)	49(3)	-6(2)	27(3)	-1(3)
C(2)	48(4)	51(3)	49(3)	3(3)	23(3)	0(3)
C(3)	58(4)	37(3)	56(3)	-8(2)	19(3)	2(3)
C(4)	89(5)	63(3)	59(3)	3(3)	46(3)	-11(3)
C(5)	100(5)	49(3)	78(4)	-10(3)	52(4)	-4(3)
C(6)	67(4)	36(3)	42(3)	8(2)	26(3)	4(3)
C(7)	48(4)	47(3)	60(3)	5(3)	22(3)	6(3)
C(8)	45(4)	44(3)	56(3)	1(2)	18(3)	-5(3)
C(9)	39(3)	47(3)	39(3)	2(2)	15(3)	6(3)
C(10)	42(4)	53(3)	69(3)	-14(3)	25(3)	1(3)

C(11)	53(4)	48(3)	60(3)	-8(2)	22(3)	-11(3)
C(12)	74(4)	44(3)	76(4)	-6(3)	32(3)	-5(3)
C(13)	50(4)	36(3)	47(3)	3(2)	22(3)	6(3)
C(14)	53(4)	51(3)	55(3)	-14(3)	22(3)	-11(3)
C(15)	61(4)	70(4)	35(3)	-6(3)	19(3)	-4(3)
C(16)	52(4)	47(3)	50(3)	5(3)	28(3)	10(3)
C(17)	52(4)	63(3)	50(3)	13(3)	7(3)	-11(3)
C(18)	58(4)	54(3)	43(3)	5(3)	9(3)	-2(3)
C(19)	80(5)	75(4)	97(4)	18(3)	33(4)	-25(4)
N(1)	70(3)	40(3)	62(3)	8(2)	34(2)	2(2)
N(2)	60(3)	41(2)	54(3)	-1(2)	32(2)	1(2)
O(1)	63(3)	40(2)	80(2)	-7(2)	27(2)	1(2)
O(2)	73(3)	65(2)	64(2)	13(2)	35(2)	-7(2)

### 1.1.2. [*N,N'*-Bis(2-isopropylphenyl)- $\beta$ -diketiminat}methylzink] (**22**)



Der Datensatz von **22** war aufgrund von Zwillingsproblemen unvollständig und konnte nicht zu einer vollständigen Verfeinerung der Struktur genutzt werden.

1.1.3.  $[[N,N'$ -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)- $\beta$ -diketiminat}methylzink] (24)**Table 1.** Crystal data and structure refinement for mb3a.

Identification code	f:a	
Empirical formula	$C_{24}H_{32}N_2Zn$	
Formula weight	413.91	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 8.8435(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 32.1619(9)$ Å	$\beta = 104.9290(10)^\circ$
	$c = 16.7764(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$4610.5(2)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.193 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.075 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1760	

Crystal size	0.450 x 0.280 x 0.150 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.27 to 23.50°.
Index ranges	-7<=h<=7, -36<=k<=29, -18<=l<=18
Reflections collected	21524
Independent reflections	5808 [R(int) = 0.1133]
Completeness to theta = 23.50°	85.2 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5808 / 0 / 505
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.022
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0464, wR2 = 0.0896
R indices (all data)	R1 = 0.0702, wR2 = 0.0977
Largest diff. peak and hole	0.347 and -0.681 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mb3a.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	3035(5)	2496(1)	1410(2)	31(1)
C(2)	3827(5)	2193(1)	1964(2)	27(1)
C(3)	1612(5)	2466(1)	808(2)	29(1)
C(4)	5405(5)	2307(1)	2511(2)	34(1)
C(5)	1134(5)	2835(1)	242(2)	40(1)
C(6)	-107(6)	1178(1)	1641(3)	52(1)
C(7)	4153(5)	1519(1)	2579(2)	26(1)
C(8)	3976(5)	1492(1)	3384(2)	29(1)
C(9)	4806(5)	1183(1)	3897(2)	36(1)
C(10)	5800(5)	909(1)	3634(2)	35(1)
C(11)	5939(5)	947(1)	2833(2)	35(1)
C(12)	5122(5)	1247(1)	2295(2)	31(1)
C(13)	2907(5)	1787(1)	3674(2)	37(1)
C(14)	6687(6)	574(1)	4197(3)	53(1)
C(15)	5278(6)	1278(1)	1420(2)	45(1)
C(16)	-697(5)	2128(1)	18(2)	29(1)
C(17)	-553(5)	1969(1)	-746(2)	37(1)
C(18)	-1883(6)	1970(1)	-1403(2)	44(1)
C(19)	-3315(6)	2110(1)	-1336(3)	46(1)
C(20)	-3431(6)	2243(1)	-567(3)	42(1)
C(21)	-2135(6)	2254(1)	112(2)	32(1)
C(22)	994(6)	1812(2)	-838(3)	53(1)
C(23)	-4723(7)	2124(2)	-2074(3)	74(2)
C(24)	-2300(6)	2411(2)	930(3)	51(1)
C(25)	2605(5)	184(1)	7535(2)	34(1)
C(26)	4141(5)	195(1)	8016(2)	29(1)
C(27)	1867(5)	419(1)	6841(2)	36(1)
C(28)	4557(5)	-77(1)	8780(2)	40(1)
C(29)	132(6)	350(2)	6487(3)	61(2)
C(30)	6325(6)	1158(2)	6524(3)	59(2)
C(31)	6806(5)	429(1)	8364(2)	30(1)
C(32)	7901(5)	147(1)	8221(2)	32(1)

C(33)	9431(6)	174(1)	8701(3)	39(1)
C(34)	9905(6)	478(2)	9294(2)	42(1)
C(35)	8784(6)	754(1)	9423(2)	43(1)
C(36)	7228(5)	734(1)	8975(2)	35(1)
C(37)	7422(6)	-180(1)	7562(3)	50(1)
C(38)	11609(6)	502(2)	9782(3)	63(2)
C(39)	6042(6)	1033(1)	9141(3)	54(1)
C(40)	1690(5)	950(1)	5833(2)	28(1)
C(41)	1560(5)	838(1)	5013(2)	30(1)
C(42)	642(5)	1081(1)	4392(2)	34(1)
C(43)	-98(5)	1437(1)	4552(2)	32(1)
C(44)	100(5)	1549(1)	5373(2)	40(1)
C(45)	986(5)	1313(1)	6014(2)	37(1)
C(46)	2399(6)	457(1)	4817(2)	47(1)
C(47)	-1125(5)	1697(1)	3866(3)	44(1)
C(48)	1157(6)	1443(2)	6905(3)	59(2)
N(1)	3233(4)	1818(1)	2027(2)	27(1)
N(2)	675(4)	2136(1)	707(2)	28(1)
N(3)	5235(4)	429(1)	7841(2)	30(1)
N(4)	2622(4)	699(1)	6497(2)	29(1)
Zn(1)	1095(1)	1655(1)	1443(1)	30(1)
Zn(2)	4852(1)	804(1)	6883(1)	32(1)

**Table 3.** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for mb3a.

Atoms	Bond Length
C(1)-C(3)	1.399(5)
C(1)-C(2)	1.401(5)
C(2)-N(1)	1.333(5)
C(2)-C(4)	1.505(5)
C(3)-N(2)	1.331(5)
C(3)-C(5)	1.511(5)
C(6)-Zn(1)	1.943(4)
C(7)-C(12)	1.392(5)
C(7)-C(8)	1.402(5)
C(7)-N(1)	1.432(5)
C(8)-C(9)	1.394(5)
C(8)-C(13)	1.505(5)
C(9)-C(10)	1.394(6)
C(10)-C(11)	1.386(5)
C(10)-C(14)	1.511(5)
C(11)-C(12)	1.392(5)
C(12)-C(15)	1.511(5)
C(16)-C(21)	1.382(6)
C(16)-C(17)	1.414(5)
C(16)-N(2)	1.445(5)
C(17)-C(18)	1.390(6)
C(17)-C(22)	1.505(6)
C(18)-C(19)	1.375(6)
C(19)-C(20)	1.387(6)
C(19)-C(23)	1.513(6)
C(20)-C(21)	1.393(6)

C(21)-C(24)	1.505(5)
C(25)-C(26)	1.390(6)
C(25)-C(27)	1.400(6)
C(26)-N(3)	1.317(5)
C(26)-C(28)	1.517(5)
C(27)-N(4)	1.338(5)
C(27)-C(29)	1.512(6)
C(30)-Zn(2)	1.940(4)
C(31)-C(32)	1.392(5)
C(31)-C(36)	1.399(5)
C(31)-N(3)	1.439(5)
C(32)-C(33)	1.387(6)
C(32)-C(37)	1.505(6)
C(33)-C(34)	1.382(6)
C(34)-C(35)	1.388(6)
C(34)-C(38)	1.520(6)
C(35)-C(36)	1.389(6)
C(36)-C(39)	1.499(6)
C(40)-C(45)	1.393(5)
C(40)-C(41)	1.397(5)
C(40)-N(4)	1.448(5)
C(41)-C(42)	1.386(5)
C(41)-C(46)	1.511(5)
C(42)-C(43)	1.378(6)
C(43)-C(44)	1.390(5)
C(43)-C(47)	1.520(5)
C(44)-C(45)	1.382(6)
C(45)-C(48)	1.521(5)
N(1)-Zn(1)	1.963(3)
N(2)-Zn(1)	1.954(3)
N(3)-Zn(2)	1.967(3)
N(4)-Zn(2)	1.940(3)
C(3)-C(1)-C(2)	129.4(4)
N(1)-C(2)-C(1)	122.8(4)
N(1)-C(2)-C(4)	119.6(3)
C(1)-C(2)-C(4)	117.6(3)
N(2)-C(3)-C(1)	124.1(3)
N(2)-C(3)-C(5)	118.8(4)
C(1)-C(3)-C(5)	117.0(3)
C(12)-C(7)-C(8)	121.5(3)
C(12)-C(7)-N(1)	119.8(3)
C(8)-C(7)-N(1)	118.6(3)
C(9)-C(8)-C(7)	117.9(4)
C(9)-C(8)-C(13)	121.6(3)
C(7)-C(8)-C(13)	120.5(3)
C(10)-C(9)-C(8)	122.1(4)
C(11)-C(10)-C(9)	118.1(4)
C(11)-C(10)-C(14)	120.5(4)
C(9)-C(10)-C(14)	121.4(4)
C(10)-C(11)-C(12)	122.0(4)
C(7)-C(12)-C(11)	118.5(3)

---

C(7)-C(12)-C(15)	120.6(3)
C(11)-C(12)-C(15)	120.9(4)
C(21)-C(16)-C(17)	120.6(4)
C(21)-C(16)-N(2)	120.7(3)
C(17)-C(16)-N(2)	118.6(4)
C(18)-C(17)-C(16)	117.6(4)
C(18)-C(17)-C(22)	121.7(4)
C(16)-C(17)-C(22)	120.7(4)
C(19)-C(18)-C(17)	123.0(4)
C(18)-C(19)-C(20)	117.8(4)
C(18)-C(19)-C(23)	121.6(4)
C(20)-C(19)-C(23)	120.6(5)
C(19)-C(20)-C(21)	121.7(5)
C(16)-C(21)-C(20)	119.1(4)
C(16)-C(21)-C(24)	120.7(4)
C(20)-C(21)-C(24)	120.1(4)
C(26)-C(25)-C(27)	130.2(4)
N(3)-C(26)-C(25)	123.3(4)
N(3)-C(26)-C(28)	119.0(4)
C(25)-C(26)-C(28)	117.6(4)
N(4)-C(27)-C(25)	123.0(4)
N(4)-C(27)-C(29)	119.9(4)
C(25)-C(27)-C(29)	117.1(4)
C(32)-C(31)-C(36)	121.2(4)
C(32)-C(31)-N(3)	120.0(3)
C(36)-C(31)-N(3)	118.6(4)
C(31)-C(32)-C(33)	118.5(4)
C(31)-C(32)-C(37)	120.3(4)
C(33)-C(32)-C(37)	121.2(4)
C(34)-C(33)-C(32)	122.2(4)
C(35)-C(34)-C(33)	117.9(4)
C(35)-C(34)-C(38)	122.3(4)
C(33)-C(34)-C(38)	119.8(5)
C(34)-C(35)-C(36)	122.4(4)
C(35)-C(36)-C(31)	117.9(4)
C(35)-C(36)-C(39)	120.9(4)
C(31)-C(36)-C(39)	121.2(4)
C(45)-C(40)-C(41)	120.1(4)
C(45)-C(40)-N(4)	119.7(3)
C(41)-C(40)-N(4)	120.0(3)
C(42)-C(41)-C(40)	118.6(4)
C(42)-C(41)-C(46)	121.2(3)
C(40)-C(41)-C(46)	120.1(3)
C(43)-C(42)-C(41)	122.4(3)
C(42)-C(43)-C(44)	117.6(4)
C(42)-C(43)-C(47)	122.0(4)
C(44)-C(43)-C(47)	120.4(4)
C(45)-C(44)-C(43)	122.0(4)
C(44)-C(45)-C(40)	119.0(4)
C(44)-C(45)-C(48)	120.4(4)
C(40)-C(45)-C(48)	120.5(4)

C(2)-N(1)-C(7)	119.2(3)
C(2)-N(1)-Zn(1)	123.4(3)
C(7)-N(1)-Zn(1)	117.2(2)
C(3)-N(2)-C(16)	118.9(3)
C(3)-N(2)-Zn(1)	122.7(3)
C(16)-N(2)-Zn(1)	118.4(2)
C(26)-N(3)-C(31)	120.9(3)
C(26)-N(3)-Zn(2)	123.4(3)
C(31)-N(3)-Zn(2)	115.7(2)
C(27)-N(4)-C(40)	117.3(3)
C(27)-N(4)-Zn(2)	123.4(3)
C(40)-N(4)-Zn(2)	119.2(3)
C(6)-Zn(1)-N(2)	135.20(18)
C(6)-Zn(1)-N(1)	128.63(17)
N(2)-Zn(1)-N(1)	96.09(13)
N(4)-Zn(2)-C(30)	134.80(18)
N(4)-Zn(2)-N(3)	96.49(14)
C(30)-Zn(2)-N(3)	128.69(19)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

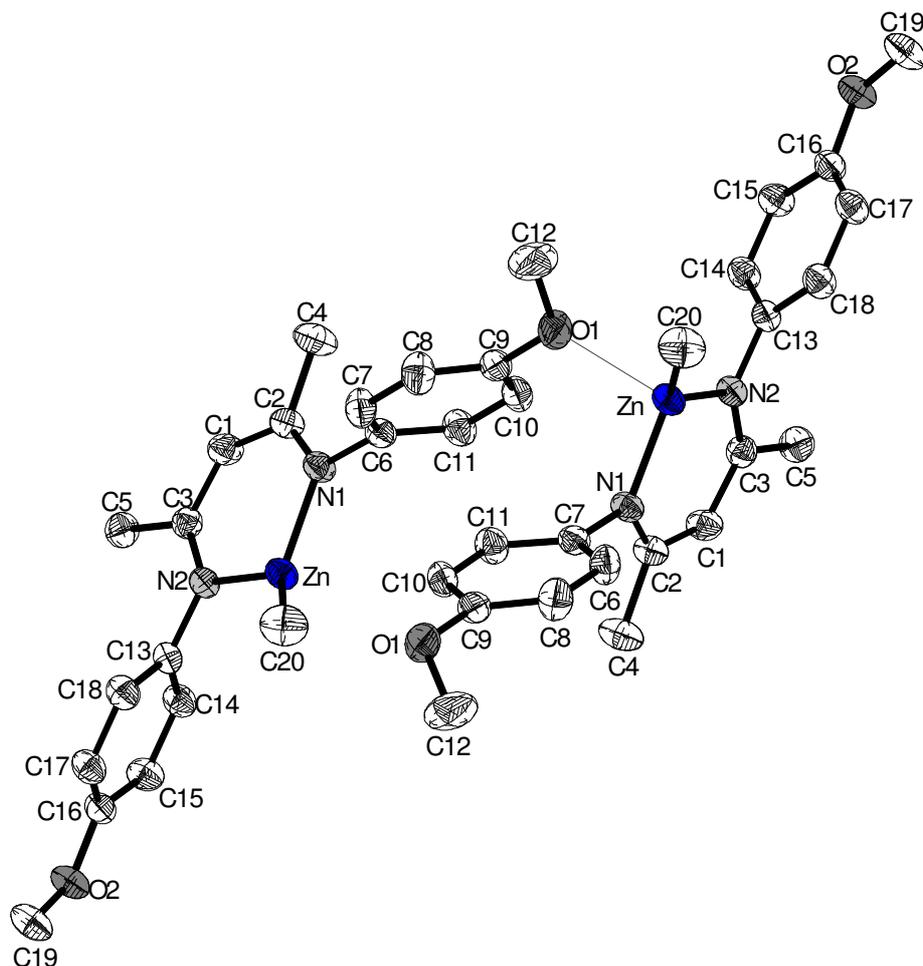
**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mb3a. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	32(3)	30(2)	28(2)	7(2)	2(2)	-9(2)
C(2)	27(3)	30(2)	25(2)	2(2)	8(2)	-4(2)
C(3)	34(3)	28(2)	25(2)	2(2)	8(2)	0(2)
C(4)	30(3)	34(2)	31(2)	9(2)	-6(2)	-8(2)
C(5)	46(3)	33(2)	35(2)	11(2)	0(2)	-2(2)
C(6)	59(4)	46(3)	50(3)	4(2)	10(3)	-17(2)
C(7)	23(3)	27(2)	23(2)	1(2)	-2(2)	-6(2)
C(8)	28(3)	27(2)	28(2)	2(2)	1(2)	-7(2)
C(9)	40(3)	32(2)	30(2)	4(2)	1(2)	-10(2)
C(10)	29(3)	30(2)	40(2)	6(2)	-2(2)	-4(2)
C(11)	28(3)	28(2)	46(3)	-1(2)	5(2)	2(2)
C(12)	30(3)	32(2)	31(2)	1(2)	6(2)	-1(2)
C(13)	36(3)	45(3)	28(2)	4(2)	8(2)	1(2)
C(14)	53(4)	47(3)	54(3)	20(2)	4(3)	10(2)
C(15)	46(4)	53(3)	36(2)	2(2)	11(2)	5(2)
C(16)	31(4)	29(2)	22(2)	4(2)	-3(2)	-3(2)
C(17)	40(4)	40(2)	28(2)	0(2)	6(2)	3(2)
C(18)	60(4)	40(3)	25(2)	-3(2)	-1(2)	-4(2)
C(19)	44(4)	41(3)	39(3)	-1(2)	-15(2)	-6(2)
C(20)	31(3)	40(2)	47(3)	3(2)	-3(2)	2(2)
C(21)	29(4)	35(2)	31(2)	5(2)	3(2)	2(2)
C(22)	63(4)	62(3)	33(2)	-8(2)	12(3)	13(3)
C(23)	62(4)	79(4)	57(3)	3(3)	-25(3)	0(3)
C(24)	45(4)	72(3)	36(2)	-4(2)	8(2)	6(3)
C(25)	27(3)	48(3)	27(2)	7(2)	9(2)	-13(2)
C(26)	26(3)	39(2)	24(2)	-3(2)	8(2)	0(2)

---

C(27)	31(4)	49(3)	25(2)	-4(2)	6(2)	-8(2)
C(28)	37(3)	50(3)	30(2)	7(2)	6(2)	-4(2)
C(29)	37(4)	93(4)	45(3)	23(3)	-2(3)	-15(3)
C(30)	61(4)	62(3)	56(3)	14(3)	18(3)	-15(3)
C(31)	26(3)	40(2)	22(2)	6(2)	4(2)	0(2)
C(32)	32(4)	35(2)	30(2)	4(2)	11(2)	0(2)
C(33)	23(3)	52(3)	44(3)	9(2)	14(2)	5(2)
C(34)	33(4)	59(3)	30(2)	5(2)	2(2)	-9(2)
C(35)	45(4)	52(3)	28(2)	-4(2)	3(2)	-10(3)
C(36)	32(4)	40(2)	30(2)	2(2)	4(2)	-1(2)
C(37)	45(4)	57(3)	50(3)	-12(2)	18(3)	-4(2)
C(38)	37(4)	96(4)	50(3)	4(3)	-4(3)	-9(3)
C(39)	60(4)	44(3)	54(3)	-16(2)	7(3)	5(3)
C(40)	22(3)	35(2)	26(2)	-1(2)	3(2)	-3(2)
C(41)	34(3)	26(2)	28(2)	3(2)	7(2)	-4(2)
C(42)	45(3)	32(2)	22(2)	0(2)	4(2)	-10(2)
C(43)	23(3)	37(2)	33(2)	4(2)	2(2)	-4(2)
C(44)	29(3)	46(3)	41(3)	-7(2)	4(2)	9(2)
C(45)	28(3)	50(3)	30(2)	-8(2)	2(2)	7(2)
C(46)	75(4)	36(2)	29(2)	-3(2)	11(2)	7(2)
C(47)	34(3)	48(3)	45(3)	13(2)	1(2)	1(2)
C(48)	60(4)	72(3)	37(3)	-17(2)	-3(3)	28(3)
N(1)	26(2)	31(2)	22(2)	5(1)	2(2)	0(2)
N(2)	28(2)	34(2)	19(2)	2(1)	-2(2)	1(2)
N(3)	20(3)	40(2)	26(2)	1(1)	0(2)	0(2)
N(4)	27(2)	36(2)	23(2)	-1(1)	4(2)	-1(2)
Zn(1)	31(1)	30(1)	25(1)	3(1)	-1(1)	-4(1)
Zn(2)	29(1)	37(1)	27(1)	4(1)	3(1)	-3(1)

---

1.1.4.  $[[N,N'$ -Bis(4-methoxyphenyl)- $\beta$ -diketiminat]methylzink] (26)**Table 1.** Crystal data and structure refinement for nils42.

Identification code	f:	
Empirical formula	$C_{20}H_{24}N_2O_2Zn$	
Formula weight	389.78	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2(1)/n$	
Unit cell dimensions	$a = 14.4626(12)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.1213(4)$ Å	$\beta = 113.536(6)^\circ$
	$c = 17.7717(13)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1913.7(2)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	$1.353$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	$1.298$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	816	
Crystal size	$0.650 \times 0.417 \times 0.300$ mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	$2.94$ to $29.22^\circ$ .	
Index ranges	$-19 \leq h \leq 19$ , $-10 \leq k \leq 11$ , $-24 \leq l \leq 24$	

Reflections collected	13200
Independent reflections	5101 [R(int) = 0.0256]
Completeness to theta = 29.22°	98.2 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.7029 and 0.6292
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5101 / 0 / 229
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.031
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0952
R indices (all data)	R1 = 0.0447, wR2 = 0.0996
Largest diff. peak and hole	0.525 and -0.528 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for nils42. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	9547(2)	-68(3)	6584(1)	33(1)
C(2)	9411(2)	1066(3)	7126(1)	31(1)
C(3)	9038(1)	-202(2)	5728(1)	29(1)
C(4)	10089(2)	866(3)	8024(1)	45(1)
C(5)	9388(2)	-1598(3)	5338(1)	36(1)
C(6)	8698(1)	3405(3)	7499(1)	29(1)
C(7)	9139(2)	4939(3)	7581(1)	38(1)
C(8)	9122(2)	6035(3)	8177(2)	43(1)
C(9)	8642(2)	5588(3)	8680(1)	34(1)
C(10)	8152(2)	4108(3)	8575(1)	36(1)
C(11)	8178(2)	3009(3)	7986(1)	37(1)
C(12)	9520(2)	7452(5)	9763(2)	78(1)
C(13)	7768(1)	503(2)	4414(1)	28(1)
C(14)	7197(2)	-926(3)	4131(1)	32(1)
C(15)	6657(2)	-1177(3)	3300(1)	34(1)
C(16)	6653(1)	3(3)	2733(1)	30(1)
C(17)	7203(2)	1442(3)	3005(1)	34(1)
C(18)	7750(2)	1677(3)	3842(1)	33(1)
C(19)	5958(2)	880(3)	1333(1)	47(1)
C(20)	7392(2)	4930(3)	5241(2)	49(1)
N(1)	8751(1)	2291(2)	6891(1)	30(1)
N(2)	8309(1)	815(2)	5271(1)	29(1)
O(1)	8619(1)	6625(2)	9296(1)	47(1)
O(2)	6077(1)	-366(2)	1925(1)	39(1)
Zn	7898(1)	2772(1)	5728(1)	29(1)

**Table 3.** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for nils42.

Atoms	Bond Length
C(1)-C(2)	1.403(3)
C(1)-C(3)	1.404(3)
C(2)-N(1)	1.326(3)
C(2)-C(4)	1.512(3)
C(3)-N(2)	1.330(2)
C(3)-C(5)	1.518(3)

C(6)-C(7)	1.381(3)
C(6)-C(11)	1.391(3)
C(6)-N(1)	1.435(2)
C(7)-C(8)	1.392(3)
C(8)-C(9)	1.382(3)
C(9)-C(10)	1.370(3)
C(9)-O(1)	1.392(2)
C(10)-C(11)	1.388(3)
C(12)-O(1)	1.405(3)
C(13)-C(18)	1.386(3)
C(13)-C(14)	1.395(3)
C(13)-N(2)	1.431(2)
C(14)-C(15)	1.383(3)
C(15)-C(16)	1.389(3)
C(16)-O(2)	1.375(2)
C(16)-C(17)	1.387(3)
C(17)-C(18)	1.392(3)
C(19)-O(2)	1.420(3)
C(20)-Zn	1.962(2)
N(1)-Zn	1.9776(17)
N(2)-Zn	1.9803(16)
O(1)-Zn#1	2.3679(16)
Zn-O(1)#2	2.3679(16)
C(2)-C(1)-C(3)	129.65(18)
N(1)-C(2)-C(1)	123.83(18)
N(1)-C(2)-C(4)	119.72(18)
C(1)-C(2)-C(4)	116.44(18)
N(2)-C(3)-C(1)	123.94(17)
N(2)-C(3)-C(5)	120.85(17)
C(1)-C(3)-C(5)	115.20(17)
C(7)-C(6)-C(11)	119.02(18)
C(7)-C(6)-N(1)	119.10(17)
C(11)-C(6)-N(1)	121.82(19)
C(6)-C(7)-C(8)	120.63(19)
C(9)-C(8)-C(7)	119.4(2)
C(10)-C(9)-C(8)	120.56(19)
C(10)-C(9)-O(1)	117.71(18)
C(8)-C(9)-O(1)	121.7(2)
C(9)-C(10)-C(11)	119.93(18)
C(10)-C(11)-C(6)	120.3(2)
C(18)-C(13)-C(14)	118.24(18)
C(18)-C(13)-N(2)	120.05(17)
C(14)-C(13)-N(2)	121.59(16)
C(15)-C(14)-C(13)	120.50(18)
C(14)-C(15)-C(16)	120.68(19)
O(2)-C(16)-C(17)	124.86(18)
O(2)-C(16)-C(15)	115.60(18)
C(17)-C(16)-C(15)	119.54(18)
C(16)-C(17)-C(18)	119.32(18)
C(13)-C(18)-C(17)	121.69(19)
C(2)-N(1)-C(6)	118.90(17)

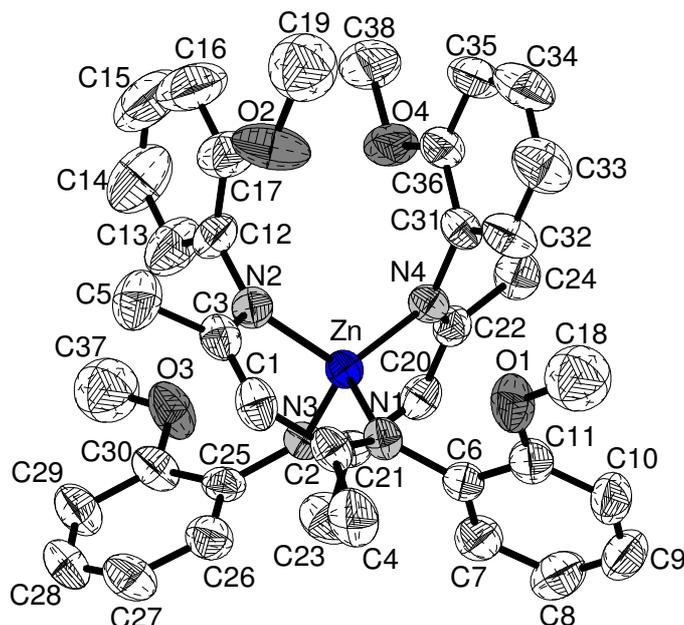
C(2)-N(1)-Zn	123.24(13)
C(6)-N(1)-Zn	117.69(13)
C(3)-N(2)-C(13)	120.24(16)
C(3)-N(2)-Zn	122.84(13)
C(13)-N(2)-Zn	116.90(12)
C(9)-O(1)-C(12)	116.53(18)
C(9)-O(1)-Zn#1	122.49(13)
C(12)-O(1)-Zn#1	117.12(16)
C(16)-O(2)-C(19)	117.48(18)
C(20)-Zn-N(1)	127.17(10)
C(20)-Zn-N(2)	131.04(9)
N(1)-Zn-N(2)	96.07(7)
C(20)-Zn-O(1)#2	99.43(9)
N(1)-Zn-O(1)#2	97.31(6)
N(2)-Zn-O(1)#2	96.00(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+3/2,y+1/2,-z+3/2 #2 -x+3/2,y-1/2,-z+3/2

**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for nils42. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	33(1)	32(1)	31(1)	-1(1)	9(1)	7(1)
C(2)	33(1)	32(1)	26(1)	-1(1)	8(1)	1(1)
C(3)	30(1)	28(1)	30(1)	-3(1)	14(1)	0(1)
C(4)	52(1)	44(1)	28(1)	-2(1)	5(1)	10(1)
C(5)	36(1)	34(1)	38(1)	-7(1)	16(1)	3(1)
C(6)	29(1)	33(1)	25(1)	-3(1)	9(1)	2(1)
C(7)	42(1)	39(1)	42(1)	-10(1)	26(1)	-8(1)
C(8)	49(1)	38(1)	51(1)	-14(1)	29(1)	-12(1)
C(9)	31(1)	41(1)	30(1)	-9(1)	12(1)	1(1)
C(10)	39(1)	44(1)	31(1)	-4(1)	19(1)	-3(1)
C(11)	43(1)	36(1)	34(1)	-6(1)	19(1)	-7(1)
C(12)	43(1)	111(3)	65(2)	-56(2)	6(1)	-4(2)
C(13)	31(1)	30(1)	25(1)	-1(1)	13(1)	0(1)
C(14)	38(1)	31(1)	28(1)	3(1)	14(1)	-3(1)
C(15)	38(1)	30(1)	31(1)	-1(1)	11(1)	-6(1)
C(16)	33(1)	33(1)	25(1)	-1(1)	12(1)	1(1)
C(17)	43(1)	34(1)	29(1)	5(1)	16(1)	-2(1)
C(18)	39(1)	30(1)	31(1)	-1(1)	16(1)	-7(1)
C(19)	62(2)	52(1)	26(1)	5(1)	14(1)	-1(1)
C(20)	59(1)	31(1)	52(1)	11(1)	16(1)	1(1)
N(1)	34(1)	31(1)	24(1)	-4(1)	11(1)	2(1)
N(2)	32(1)	31(1)	24(1)	0(1)	12(1)	1(1)
O(1)	41(1)	58(1)	46(1)	-27(1)	22(1)	-10(1)
O(2)	48(1)	42(1)	24(1)	0(1)	11(1)	-3(1)
Zn	36(1)	26(1)	25(1)	2(1)	12(1)	3(1)

1.1.5. [Bis{*N,N'*-Bis(2-methoxyphenyl)- $\beta$ -diketiminat}zink] (27)**Table 1.** Crystal data and structure refinement for mb6-m.

Identification code	f:\blechert\mus6-\mb6-m	
Empirical formula	$C_{38}H_{42}N_4O_4Zn$	
Formula weight	684.13	
Temperature	293 (2)	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	$a = 10.9379(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.4183(6)$ Å	$\beta = 90.87(0)^\circ$
	$c = 18.8648(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3585.93(19)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.267 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.729 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1440	
Crystal size	0.45 x 0.25 x 0.16 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.59 to 25.00°	
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected / unique	22420 / 6309 [R(int) = 0.1223]	
Completeness to theta = 29.22°	100.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6309 / 0 / 417	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.912	
Final R indices	[I > 2σ(I)] R1 = 0.0538, wR2 = 0.1183	
R indices (all data)	R1 = 0.1072, wR2 = 0.1321	
Largest diff. peak and hole	0.473 and -0.450 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mb6-m.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	11513(4)	2933(3)	9521(2)	54(1)
C(2)	11276(3)	3460(2)	8976(2)	46(1)
C(3)	10770(4)	2367(2)	9794(2)	49(1)
C(4)	12297(4)	4023(3)	8833(3)	75(2)
C(5)	11312(5)	1901(3)	10418(2)	77(2)
C(6)	10011(3)	4076(2)	8055(2)	43(1)
C(7)	9867(4)	3906(3)	7341(2)	56(1)
C(8)	9542(4)	4462(3)	6840(3)	71(1)
C(9)	9336(4)	5203(3)	7060(3)	73(1)
C(10)	9463(4)	5383(3)	7766(3)	65(1)
C(11)	9793(4)	4826(2)	8268(2)	53(1)
C(12)	8918(4)	1635(3)	9850(2)	55(1)
C(13)	8674(5)	946(3)	9515(3)	85(2)
C(14)	7914(7)	404(4)	9791(4)	113(2)
C(15)	7416(7)	553(5)	10408(5)	126(3)
C(16)	7593(6)	1233(5)	10740(3)	107(2)
C(17)	8345(5)	1787(3)	10465(3)	74(1)
C(18)	9703(6)	5693(4)	9243(3)	113(2)
C(19)	7807(6)	2752(4)	11268(4)	121(2)
C(20)	7185(4)	2235(2)	7274(2)	46(1)
C(21)	8331(4)	1873(2)	7250(2)	44(1)
C(22)	6654(3)	2603(2)	7829(2)	42(1)
C(23)	8573(5)	1460(3)	6564(2)	77(2)
C(24)	5300(3)	2767(2)	7714(2)	57(1)
C(25)	10224(3)	1398(2)	7776(2)	42(1)
C(26)	11399(4)	1703(3)	7838(2)	56(1)
C(27)	12419(4)	1221(3)	7865(3)	68(1)
C(28)	12268(4)	452(3)	7825(3)	68(1)
C(29)	11115(4)	132(3)	7785(2)	67(1)
C(30)	10100(4)	602(3)	7776(2)	54(1)
C(31)	6683(3)	3175(2)	8986(2)	44(1)
C(32)	7021(4)	3908(3)	9181(2)	64(1)
C(33)	6490(5)	4284(3)	9727(3)	82(2)
C(34)	5627(5)	3906(4)	10089(3)	83(2)
C(35)	5287(4)	3167(3)	9918(2)	69(1)
C(36)	5813(4)	2791(3)	9372(2)	52(1)
C(37)	8730(6)	-451(4)	7783(3)	108(2)
C(38)	4691(5)	1641(3)	9545(3)	90(2)
N(1)	10244(3)	3477(2)	8565(2)	41(1)
N(2)	9657(3)	2194(2)	9523(2)	45(1)
N(3)	9185(3)	1891(2)	7782(2)	39(1)
N(4)	7280(3)	2816(2)	8426(2)	39(1)
O(1)	9920(3)	4954(2)	8984(2)	70(1)
O(2)	8575(4)	2487(3)	10761(2)	106(1)
O(3)	8927(3)	338(2)	7771(2)	70(1)
O(4)	5566(3)	2054(2)	9175(2)	68(1)
Zn	9050(1)	2613(1)	8590(1)	37(1)

**Table 3.** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for mb6-m.

<b>Atoms</b>	<b>Bond Length</b>
C(1)-C(2)	1.390(6)
C(1)-C(3)	1.399(6)
C(2)-N(1)	1.326(4)
C(2)-C(4)	1.524(6)
C(3)-N(2)	1.323(5)
C(3)-C(5)	1.516(6)
C(6)-C(7)	1.378(6)
C(6)-C(11)	1.392(6)
C(6)-N(1)	1.430(5)
C(7)-C(8)	1.383(6)
C(8)-C(9)	1.378(7)
C(9)-C(10)	1.367(7)
C(10)-C(11)	1.385(6)
C(11)-O(1)	1.366(5)
C(12)-C(13)	1.373(6)
C(12)-C(17)	1.382(6)
C(12)-N(2)	1.430(5)
C(13)-C(14)	1.383(8)
C(14)-C(15)	1.343(9)
C(15)-C(16)	1.348(9)
C(16)-C(17)	1.391(8)
C(17)-O(2)	1.357(6)
C(18)-O(1)	1.403(7)
C(19)-O(2)	1.392(7)
C(20)-C(22)	1.388(5)
C(20)-C(21)	1.407(5)
C(21)-N(3)	1.324(5)
C(21)-C(23)	1.518(5)
C(22)-N(4)	1.331(4)
C(22)-C(24)	1.509(5)
C(25)-C(26)	1.388(5)
C(25)-C(30)	1.393(6)
C(25)-N(3)	1.425(5)
C(26)-C(27)	1.395(6)
C(27)-C(28)	1.351(6)
C(28)-C(29)	1.377(6)
C(29)-C(30)	1.379(6)
C(30)-O(3)	1.363(5)
C(31)-C(32)	1.372(6)
C(31)-C(36)	1.404(5)
C(31)-N(4)	1.424(5)
C(32)-C(33)	1.381(6)
C(33)-C(34)	1.371(7)
C(34)-C(35)	1.372(7)
C(35)-C(36)	1.381(6)
C(36)-O(4)	1.359(5)
C(37)-O(3)	1.392(6)
C(38)-O(4)	1.418(5)
N(1)-Zn	1.995(3)

N(2)-Zn	1.978(3)
N(3)-Zn	1.991(3)
N(4)-Zn	1.972(3)
C(2)-C(1)-C(3)	130.9(4)
N(1)-C(2)-C(1)	123.8(4)
N(1)-C(2)-C(4)	119.2(4)
C(1)-C(2)-C(4)	117.0(4)
N(2)-C(3)-C(1)	124.1(4)
N(2)-C(3)-C(5)	118.6(4)
C(1)-C(3)-C(5)	117.2(4)
C(7)-C(6)-C(11)	118.3(4)
C(7)-C(6)-N(1)	120.2(4)
C(11)-C(6)-N(1)	121.1(4)
C(6)-C(7)-C(8)	121.6(5)
C(9)-C(8)-C(7)	119.4(5)
C(10)-C(9)-C(8)	120.0(5)
C(9)-C(10)-C(11)	120.6(5)
O(1)-C(11)-C(10)	124.4(4)
O(1)-C(11)-C(6)	115.5(4)
C(10)-C(11)-C(6)	120.1(4)
C(13)-C(12)-C(17)	117.9(5)
C(13)-C(12)-N(2)	119.6(4)
C(17)-C(12)-N(2)	122.2(4)
C(12)-C(13)-C(14)	121.8(6)
C(15)-C(14)-C(13)	119.0(7)
C(14)-C(15)-C(16)	121.2(7)
C(15)-C(16)-C(17)	120.5(7)
O(2)-C(17)-C(12)	115.9(5)
O(2)-C(17)-C(16)	124.6(5)
C(12)-C(17)-C(16)	119.6(6)
C(22)-C(20)-C(21)	130.6(3)
N(3)-C(21)-C(20)	123.3(3)
N(3)-C(21)-C(23)	120.1(4)
C(20)-C(21)-C(23)	116.5(4)
N(4)-C(22)-C(20)	123.3(3)
N(4)-C(22)-C(24)	120.8(3)
C(20)-C(22)-C(24)	115.8(3)
C(26)-C(25)-C(30)	118.1(4)
C(26)-C(25)-N(3)	120.2(4)
C(30)-C(25)-N(3)	121.5(3)
C(25)-C(26)-C(27)	120.4(4)
C(28)-C(27)-C(26)	120.0(4)
C(27)-C(28)-C(29)	120.9(4)
C(28)-C(29)-C(30)	119.6(4)
O(3)-C(30)-C(29)	123.8(4)
O(3)-C(30)-C(25)	115.3(4)
C(29)-C(30)-C(25)	120.9(4)
C(32)-C(31)-C(36)	118.9(4)
C(32)-C(31)-N(4)	118.6(4)
C(36)-C(31)-N(4)	122.4(4)
C(31)-C(32)-C(33)	121.5(4)

C(34)-C(33)-C(32)	118.8(5)
C(33)-C(34)-C(35)	121.2(5)
C(34)-C(35)-C(36)	120.0(5)
O(4)-C(36)-C(35)	124.5(4)
O(4)-C(36)-C(31)	116.0(4)
C(35)-C(36)-C(31)	119.5(4)
C(2)-N(1)-C(6)	121.0(3)
C(2)-N(1)-Zn	120.1(3)
C(6)-N(1)-Zn	118.7(2)
C(3)-N(2)-C(12)	121.4(3)
C(3)-N(2)-Zn	120.3(3)
C(12)-N(2)-Zn	117.9(2)
C(21)-N(3)-C(25)	120.1(3)
C(21)-N(3)-Zn	120.7(2)
C(25)-N(3)-Zn	119.2(2)
C(22)-N(4)-C(31)	121.0(3)
C(22)-N(4)-Zn	121.8(2)
C(31)-N(4)-Zn	117.2(2)
C(11)-O(1)-C(18)	119.1(4)
C(17)-O(2)-C(19)	118.5(5)
C(30)-O(3)-C(37)	118.6(4)
C(36)-O(4)-C(38)	118.3(4)
N(4)-Zn-N(2)	118.23(13)
N(4)-Zn-N(3)	96.65(12)
N(2)-Zn-N(3)	114.26(13)
N(4)-Zn-N(1)	119.89(12)
N(2)-Zn-N(1)	96.84(13)
N(3)-Zn-N(1)	112.03(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mb6-m. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	46(2)	56(3)	58(3)	-7(2)	-15(2)	9(2)
C(2)	35(2)	44(3)	58(3)	-9(2)	-1(2)	0(2)
C(3)	55(3)	50(3)	40(2)	-11(2)	-4(2)	12(2)
C(4)	39(3)	69(4)	115(4)	6(3)	-6(3)	-9(2)
C(5)	89(4)	79(4)	60(3)	9(3)	-17(3)	9(3)
C(6)	27(2)	46(3)	55(3)	6(2)	3(2)	-5(2)
C(7)	46(2)	64(3)	59(3)	4(2)	2(2)	-2(2)
C(8)	61(3)	88(4)	64(3)	20(3)	0(2)	-13(3)
C(9)	60(3)	74(4)	84(4)	36(3)	5(3)	-1(3)
C(10)	57(3)	47(3)	94(4)	20(3)	8(3)	3(2)
C(11)	42(2)	48(3)	67(3)	4(2)	4(2)	-4(2)
C(12)	63(3)	57(3)	46(3)	15(2)	1(2)	-2(2)
C(13)	125(5)	55(4)	76(4)	9(3)	10(3)	-13(3)
C(14)	143(6)	75(5)	121(6)	23(4)	6(5)	-31(4)
C(15)	141(7)	119(7)	119(6)	59(5)	22(5)	-24(5)
C(16)	104(5)	154(7)	67(4)	33(4)	21(3)	-10(5)
C(17)	78(3)	93(4)	49(3)	5(3)	8(3)	-3(3)

C(20)	51(2)	50(3)	36(2)	5(2)	-9(2)	-2(2)
C(21)	48(2)	48(3)	36(2)	-1(2)	8(2)	-3(2)
C(22)	39(2)	38(2)	50(2)	8(2)	2(2)	-3(2)
C(23)	78(3)	101(4)	51(3)	-19(3)	2(2)	11(3)
C(24)	41(2)	58(3)	70(3)	7(2)	-6(2)	-7(2)
C(25)	47(2)	45(3)	36(2)	-5(2)	13(2)	1(2)
C(26)	52(3)	54(3)	64(3)	-1(2)	11(2)	-1(2)
C(27)	39(2)	82(4)	84(4)	-3(3)	11(2)	0(3)
C(28)	48(3)	73(4)	84(4)	0(3)	11(2)	20(3)
C(29)	55(3)	54(3)	92(4)	-11(2)	13(3)	10(2)
C(30)	44(2)	52(3)	68(3)	-13(2)	10(2)	2(2)
C(31)	34(2)	49(3)	49(2)	-5(2)	1(2)	5(2)
C(32)	47(3)	71(3)	74(3)	-16(3)	16(2)	-2(2)
C(33)	88(4)	70(4)	88(4)	-28(3)	15(3)	2(3)
C(34)	72(4)	105(5)	76(4)	-24(3)	25(3)	16(3)
C(35)	53(3)	91(4)	66(3)	0(3)	21(2)	12(3)
C(36)	40(2)	61(3)	55(3)	3(2)	7(2)	5(2)
C(38)	79(4)	82(4)	114(5)	15(3)	35(3)	-16(3)
N(1)	35(2)	36(2)	52(2)	-1(1)	0(2)	-1(1)
N(2)	50(2)	46(2)	38(2)	-1(1)	2(2)	5(2)
N(3)	37(2)	41(2)	40(2)	-2(1)	4(1)	1(1)
N(4)	34(2)	40(2)	42(2)	-3(1)	3(1)	-3(1)
O(1)	89(2)	40(2)	80(2)	-8(2)	1(2)	13(2)
O(2)	107(3)	139(4)	77(3)	-39(2)	44(2)	-6(3)
O(3)	50(2)	38(2)	124(3)	-12(2)	12(2)	0(1)
O(4)	67(2)	60(2)	78(2)	6(2)	27(2)	-11(2)
Zn	34(1)	38(1)	39(1)	-1(1)	1(1)	0(1)

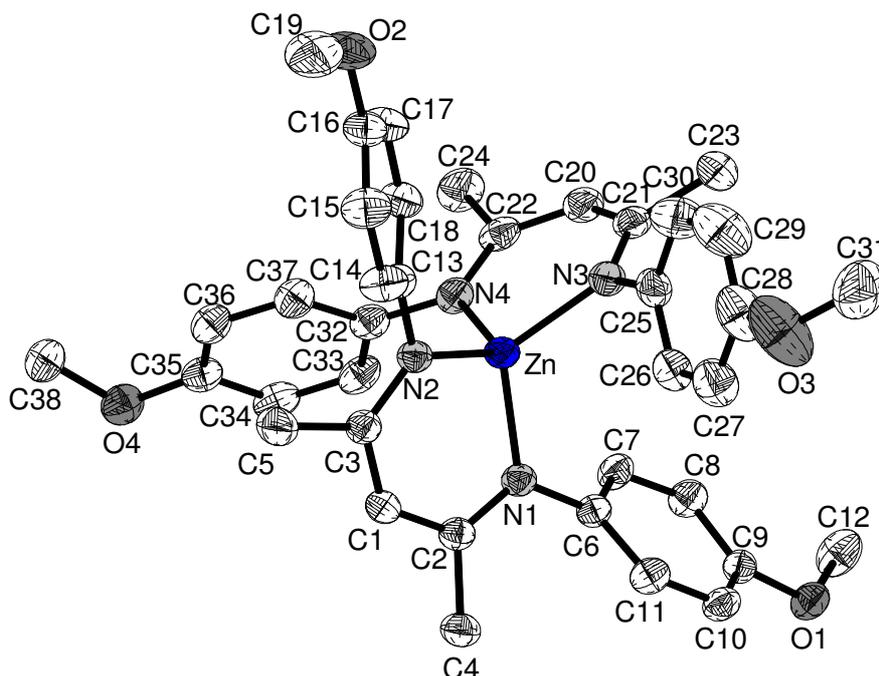
**Table 5.** Torsion angles [°] for mb6-m.

Atoms	Torsion Angle
C(3)-C(1)-C(2)-N(1)	-4.8(7)
C(3)-C(1)-C(2)-C(4)	177.9(4)
C(2)-C(1)-C(3)-N(2)	5.1(7)
C(2)-C(1)-C(3)-C(5)	-178.0(4)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	1.5(6)
N(1)-C(6)-C(7)-C(8)	174.6(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.2(7)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.5(7)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.3(7)
C(9)-C(10)-C(11)-O(1)	-178.9(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(6)	0.6(6)
C(7)-C(6)-C(11)-O(1)	178.4(3)
N(1)-C(6)-C(11)-O(1)	5.3(5)
C(7)-C(6)-C(11)-C(10)	-1.2(6)
N(1)-C(6)-C(11)-C(10)	-174.3(3)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	-2.2(8)
N(2)-C(12)-C(13)-C(14)	-176.6(5)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.0(10)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	3.5(12)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-2.9(12)
C(13)-C(12)-C(17)-O(2)	-177.4(5)

N(2)-C(12)-C(17)-O(2)	-3.1(7)
C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	2.8(7)
N(2)-C(12)-C(17)-C(16)	177.1(5)
C(15)-C(16)-C(17)-O(2)	179.9(6)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	-0.3(10)
C(22)-C(20)-C(21)-N(3)	-6.7(7)
C(22)-C(20)-C(21)-C(23)	174.5(4)
C(21)-C(20)-C(22)-N(4)	14.6(7)
C(21)-C(20)-C(22)-C(24)	-166.5(4)
C(30)-C(25)-C(26)-C(27)	3.1(6)
N(3)-C(25)-C(26)-C(27)	177.1(4)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	0.5(7)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-2.5(8)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	0.9(7)
C(28)-C(29)-C(30)-O(3)	-176.8(4)
C(28)-C(29)-C(30)-C(25)	2.8(7)
C(26)-C(25)-C(30)-O(3)	175.0(4)
N(3)-C(25)-C(30)-O(3)	1.0(6)
C(26)-C(25)-C(30)-C(29)	-4.7(6)
N(3)-C(25)-C(30)-C(29)	-178.7(4)
C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	-2.7(7)
N(4)-C(31)-C(32)-C(33)	-179.1(4)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	1.6(8)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	0.0(8)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-0.2(8)
C(34)-C(35)-C(36)-O(4)	178.0(4)
C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	-1.0(7)
C(32)-C(31)-C(36)-O(4)	-176.6(4)
N(4)-C(31)-C(36)-O(4)	-0.4(5)
C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	2.4(6)
N(4)-C(31)-C(36)-C(35)	178.7(4)
C(1)-C(2)-N(1)-C(6)	174.3(4)
C(4)-C(2)-N(1)-C(6)	-8.4(5)
C(1)-C(2)-N(1)-Zn	-11.0(5)
C(4)-C(2)-N(1)-Zn	166.3(3)
C(7)-C(6)-N(1)-C(2)	117.7(4)
C(11)-C(6)-N(1)-C(2)	-69.3(5)
C(7)-C(6)-N(1)-Zn	-57.1(4)
C(11)-C(6)-N(1)-Zn	115.9(3)
C(1)-C(3)-N(2)-C(12)	-176.7(4)
C(5)-C(3)-N(2)-C(12)	6.4(6)
C(1)-C(3)-N(2)-Zn	10.6(5)
C(5)-C(3)-N(2)-Zn	-166.3(3)
C(13)-C(12)-N(2)-C(3)	-110.9(5)
C(17)-C(12)-N(2)-C(3)	74.9(5)
C(13)-C(12)-N(2)-Zn	62.0(5)
C(17)-C(12)-N(2)-Zn	-112.2(4)
C(20)-C(21)-N(3)-C(25)	168.2(4)
C(23)-C(21)-N(3)-C(25)	-13.0(5)
C(20)-C(21)-N(3)-Zn	-12.6(5)
C(23)-C(21)-N(3)-Zn	166.2(3)

C(26)-C(25)-N(3)-C(21)	124.4(4)
C(30)-C(25)-N(3)-C(21)	-61.8(5)
C(26)-C(25)-N(3)-Zn	-54.8(4)
C(30)-C(25)-N(3)-Zn	119.0(3)
C(20)-C(22)-N(4)-C(31)	-178.4(4)
C(24)-C(22)-N(4)-C(31)	2.7(5)
C(20)-C(22)-N(4)-Zn	-0.9(5)
C(24)-C(22)-N(4)-Zn	-179.8(3)
C(32)-C(31)-N(4)-C(22)	-118.0(4)
C(36)-C(31)-N(4)-C(22)	65.7(5)
C(32)-C(31)-N(4)-Zn	64.3(4)
C(36)-C(31)-N(4)-Zn	-111.9(3)
C(10)-C(11)-O(1)-C(18)	0.2(6)
C(6)-C(11)-O(1)-C(18)	-179.3(4)
C(12)-C(17)-O(2)-C(19)	164.1(5)
C(16)-C(17)-O(2)-C(19)	-16.1(8)
C(29)-C(30)-O(3)-C(37)	0.8(7)
C(25)-C(30)-O(3)-C(37)	-178.9(4)
C(35)-C(36)-O(4)-C(38)	1.3(6)
C(31)-C(36)-O(4)-C(38)	-179.7(4)
C(22)-N(4)-Zn-N(2)	-134.4(3)
C(31)-N(4)-Zn-N(2)	43.3(3)
C(22)-N(4)-Zn-N(3)	-12.2(3)
C(31)-N(4)-Zn-N(3)	165.4(3)
C(22)-N(4)-Zn-N(1)	107.9(3)
C(31)-N(4)-Zn-N(1)	-74.4(3)
C(3)-N(2)-Zn-N(4)	-148.6(3)
C(12)-N(2)-Zn-N(4)	38.5(3)
C(3)-N(2)-Zn-N(3)	98.7(3)
C(12)-N(2)-Zn-N(3)	-74.2(3)
C(3)-N(2)-Zn-N(1)	-19.3(3)
C(12)-N(2)-Zn-N(1)	167.8(3)
C(21)-N(3)-Zn-N(4)	18.7(3)
C(25)-N(3)-Zn-N(4)	-162.1(3)
C(21)-N(3)-Zn-N(2)	143.8(3)
C(25)-N(3)-Zn-N(2)	-37.0(3)
C(21)-N(3)-Zn-N(1)	-107.3(3)
C(25)-N(3)-Zn-N(1)	71.8(3)
C(2)-N(1)-Zn-N(4)	147.7(3)
C(6)-N(1)-Zn-N(4)	-37.5(3)
C(2)-N(1)-Zn-N(2)	19.5(3)
C(6)-N(1)-Zn-N(2)	-165.7(3)
C(2)-N(1)-Zn-N(3)	-100.2(3)
C(6)-N(1)-Zn-N(3)	74.7(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1.1.6. [Bis{*N,N'*-bis(4-methoxyphenyl)- $\beta$ -diketiminat}zink] (28)**Table 1.** Crystal data and structure refinement for mb1a.

Identification code	f:\blechert\mb1\mb1a	
Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Zn	
Formula weight	684.13	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/C	
Unit cell dimensions	a = 20.813(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 9.0175(18) Å	$\beta = 90.21(3)^\circ$
	c = 18.049(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3387.4(12) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.341 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.771 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1440	
Crystal size	0.524 x 0.369 x 0.290 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.71 to 29.22°	
Limiting indices	-28 ≤ h ≤ 28, -10 ≤ k ≤ 12, -24 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected / unique	18953 / 8907 [R(int) = 0.0646]	
Completeness to theta = 29.22°	96.7 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8907 / 0 / 432	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.926	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0442, wR2 = 0.0965	
R indices (all data)	R1 = 0.0816, wR2 = 0.1082	
Largest diff. peak and hole	0.508 and -0.559 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mb1a.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	3363(1)	5386(3)	4141(1)	31(1)
C(2)	3676(1)	6758(3)	4114(1)	28(1)
C(3)	2728(1)	4985(3)	3965(1)	30(1)
C(4)	4336(1)	6797(3)	4462(2)	37(1)
C(5)	2575(1)	3372(3)	4109(2)	49(1)
C(6)	3757(1)	9334(2)	3797(1)	27(1)
C(7)	3839(1)	10074(3)	3134(1)	32(1)
C(8)	4157(1)	11429(3)	3092(1)	34(1)
C(9)	4401(1)	12058(2)	3737(1)	29(1)
C(10)	4298(1)	11368(3)	4412(1)	33(1)
C(11)	3973(1)	10029(3)	4442(1)	33(1)
C(12)	4760(1)	14206(3)	3088(2)	48(1)
C(13)	1635(1)	5518(3)	3606(1)	31(1)
C(14)	1282(1)	4891(3)	4173(2)	42(1)
C(15)	641(1)	4484(3)	4075(2)	46(1)
C(16)	341(1)	4736(3)	3406(2)	44(1)
C(17)	674(1)	5446(3)	2848(2)	47(1)
C(18)	1313(1)	5835(3)	2950(2)	39(1)
C(19)	-610(1)	3441(4)	3765(2)	69(1)
C(20)	2188(1)	9784(3)	1850(2)	39(1)
C(21)	1938(1)	10226(3)	2534(2)	36(1)
C(22)	2536(1)	8514(3)	1645(1)	36(1)
C(23)	1536(1)	11625(3)	2508(2)	49(1)
C(24)	2634(1)	8276(4)	826(2)	49(1)
C(25)	1713(1)	9876(3)	3834(2)	36(1)
C(26)	2067(1)	9952(3)	4480(2)	42(1)
C(27)	1778(1)	10286(3)	5152(2)	53(1)
C(28)	1129(2)	10552(4)	5181(2)	60(1)
C(29)	767(1)	10469(4)	4548(2)	70(1)
C(30)	1051(1)	10108(4)	3882(2)	56(1)
C(31)	482(2)	12068(5)	5965(2)	81(1)
C(32)	3110(1)	6258(3)	1880(1)	33(1)
C(33)	3747(1)	6354(3)	1642(1)	37(1)
C(34)	4075(1)	5100(3)	1423(1)	39(1)
C(35)	3779(1)	3726(3)	1434(1)	34(1)
C(36)	3153(1)	3608(3)	1688(1)	38(1)
C(37)	2829(1)	4868(3)	1907(1)	37(1)
C(38)	3814(1)	1211(3)	1027(2)	46(1)
N(1)	3427(1)	7952(2)	3794(1)	28(1)
N(2)	2295(1)	5922(2)	3680(1)	29(1)
N(3)	2034(1)	9487(2)	3161(1)	33(1)
N(4)	2763(1)	7535(2)	2124(1)	33(1)
O(1)	4751(1)	13353(2)	3755(1)	36(1)
O(2)	-284(1)	4358(3)	3242(1)	62(1)
O(3)	866(1)	10830(3)	5884(2)	94(1)
O(4)	4147(1)	2539(2)	1215(1)	41(1)
Zn	2616(1)	7760(1)	3213(1)	29(1)

**Table 3.** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for mb1a.

<b>Atoms</b>	<b>Bond Length</b>
C(1)-C(2)	1.398(3)
C(1)-C(3)	1.406(3)
C(2)-N(1)	1.326(3)
C(2)-C(4)	1.510(3)
C(3)-N(2)	1.337(3)
C(3)-C(5)	1.512(3)
C(6)-C(7)	1.382(3)
C(6)-C(11)	1.396(3)
C(6)-N(1)	1.423(3)
C(7)-C(8)	1.392(3)
C(8)-C(9)	1.389(3)
C(9)-C(10)	1.386(3)
C(9)-O(1)	1.377(3)
C(10)-C(11)	1.385(3)
C(12)-O(1)	1.428(3)
C(13)-C(18)	1.388(3)
C(13)-C(14)	1.382(3)
C(13)-N(2)	1.429(3)
C(14)-C(15)	1.395(3)
C(15)-C(16)	1.375(4)
C(16)-O(2)	1.376(3)
C(16)-C(17)	1.383(4)
C(17)-C(18)	1.385(3)
C(19)-O(2)	1.428(4)
C(20)-C(22)	1.406(4)
C(20)-C(21)	1.399(4)
C(21)-N(3)	1.329(3)
C(21)-C(23)	1.514(3)
C(22)-N(4)	1.322(3)
C(22)-C(24)	1.508(4)
C(25)-C(26)	1.378(4)
C(25)-C(30)	1.397(3)
C(25)-N(3)	1.432(3)
C(26)-C(27)	1.388(4)
C(27)-C(28)	1.373(4)
C(28)-C(29)	1.368(5)
C(28)-O(3)	1.407(4)
C(29)-C(30)	1.380(5)
C(31)-O(3)	1.381(4)
C(32)-C(37)	1.384(3)
C(32)-C(33)	1.398(3)
C(32)-N(4)	1.429(3)
C(33)-C(34)	1.380(4)
C(34)-C(35)	1.384(3)
C(35)-O(4)	1.375(3)
C(35)-C(36)	1.386(3)
C(36)-C(37)	1.380(4)

C(38)-O(4)	1.424(3)
N(1)-Zn	1.9902(17)
N(2)-Zn	1.9769(19)
N(3)-Zn	1.9752(19)
N(4)-Zn	2.001(2)
C(2)-C(1)-C(3)	131.1(2)
N(1)-C(2)-C(1)	123.51(19)
N(1)-C(2)-C(4)	121.06(19)
C(1)-C(2)-C(4)	115.42(19)
N(2)-C(3)-C(1)	123.8(2)
N(2)-C(3)-C(5)	122.09(19)
C(1)-C(3)-C(5)	114.12(19)
C(7)-C(6)-C(11)	117.7(2)
C(7)-C(6)-N(1)	118.79(19)
C(11)-C(6)-N(1)	123.4(2)
C(6)-C(7)-C(8)	122.1(2)
C(7)-C(8)-C(9)	119.1(2)
C(10)-C(9)-O(1)	116.35(19)
C(10)-C(9)-C(8)	119.7(2)
O(1)-C(9)-C(8)	123.9(2)
C(9)-C(10)-C(11)	120.2(2)
C(10)-C(11)-C(6)	121.0(2)
C(18)-C(13)-C(14)	117.4(2)
C(18)-C(13)-N(2)	119.2(2)
C(14)-C(13)-N(2)	123.3(2)
C(15)-C(14)-C(13)	121.6(2)
C(16)-C(15)-C(14)	119.9(2)
C(15)-C(16)-O(2)	125.0(3)
C(15)-C(16)-C(17)	119.3(2)
O(2)-C(16)-C(17)	115.7(2)
C(16)-C(17)-C(18)	120.2(2)
C(13)-C(18)-C(17)	121.4(2)
C(22)-C(20)-C(21)	131.1(2)
N(3)-C(21)-C(20)	123.6(2)
N(3)-C(21)-C(23)	121.7(2)
C(20)-C(21)-C(23)	114.6(2)
N(4)-C(22)-C(20)	123.8(2)
N(4)-C(22)-C(24)	119.8(2)
C(20)-C(22)-C(24)	116.4(2)
C(26)-C(25)-C(30)	117.7(3)
C(26)-C(25)-N(3)	118.7(2)
C(30)-C(25)-N(3)	123.5(2)
C(25)-C(26)-C(27)	121.2(2)
C(28)-C(27)-C(26)	120.0(3)
C(29)-C(28)-C(27)	119.8(3)
C(29)-C(28)-O(3)	123.3(3)
C(27)-C(28)-O(3)	116.8(3)
C(28)-C(29)-C(30)	120.2(3)
C(29)-C(30)-C(25)	120.9(3)
C(37)-C(32)-C(33)	117.9(2)
C(37)-C(32)-N(4)	120.36(19)

C(33)-C(32)-N(4)	121.6(2)
C(34)-C(33)-C(32)	120.5(2)
C(33)-C(34)-C(35)	120.6(2)
O(4)-C(35)-C(34)	116.38(19)
O(4)-C(35)-C(36)	124.1(2)
C(34)-C(35)-C(36)	119.5(2)
C(35)-C(36)-C(37)	119.5(2)
C(32)-C(37)-C(36)	121.9(2)
C(2)-N(1)-C(6)	121.47(17)
C(2)-N(1)-Zn	119.20(14)
C(6)-N(1)-Zn	119.05(13)
C(3)-N(2)-C(13)	121.46(19)
C(3)-N(2)-Zn	117.73(14)
C(13)-N(2)-Zn	120.07(14)
C(21)-N(3)-C(25)	122.1(2)
C(21)-N(3)-Zn	121.77(18)
C(25)-N(3)-Zn	116.14(15)
C(22)-N(4)-C(32)	121.1(2)
C(22)-N(4)-Zn	121.29(17)
C(32)-N(4)-Zn	117.61(14)
C(9)-O(1)-C(12)	116.43(18)
C(16)-O(2)-C(19)	116.9(2)
C(31)-O(3)-C(28)	117.8(3)
C(35)-O(4)-C(38)	116.91(18)
N(3)-Zn-N(2)	118.21(8)
N(3)-Zn-N(1)	118.40(8)
N(2)-Zn-N(1)	97.78(7)
N(3)-Zn-N(4)	97.42(8)
N(2)-Zn-N(4)	112.75(8)
N(1)-Zn-N(4)	113.21(8)

**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mb1a. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

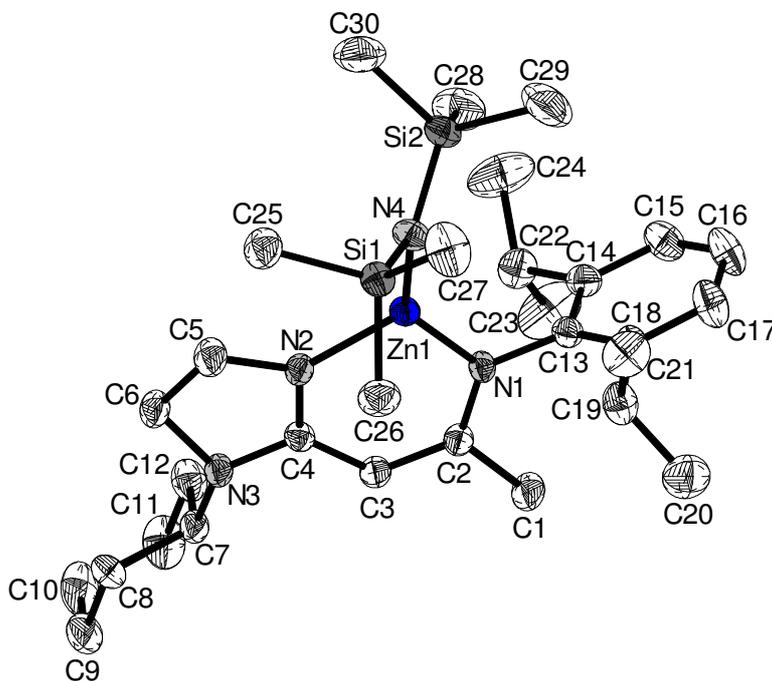
Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	33(1)	29(1)	31(1)	3(1)	-4(1)	3(1)
C(2)	28(1)	33(1)	24(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(3)	32(1)	29(1)	28(1)	2(1)	-2(1)	-1(1)
C(4)	30(1)	36(1)	46(2)	4(1)	-7(1)	0(1)
C(5)	43(1)	32(1)	71(2)	11(1)	-16(1)	-6(1)
C(6)	27(1)	29(1)	25(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
C(7)	40(1)	31(1)	26(1)	-2(1)	-4(1)	-5(1)
C(8)	41(1)	35(1)	26(1)	3(1)	-1(1)	-4(1)
C(9)	26(1)	28(1)	32(1)	-3(1)	0(1)	0(1)
C(10)	34(1)	38(1)	26(1)	-5(1)	-4(1)	-1(1)
C(11)	36(1)	39(1)	24(1)	1(1)	2(1)	-3(1)
C(12)	59(2)	45(2)	40(2)	3(1)	2(1)	-20(1)
C(13)	30(1)	30(1)	34(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
C(14)	36(1)	54(2)	37(1)	6(1)	-4(1)	-7(1)
C(15)	32(1)	59(2)	48(2)	5(1)	4(1)	-8(1)
C(16)	28(1)	47(2)	57(2)	-2(1)	-6(1)	2(1)
C(17)	37(1)	55(2)	47(2)	6(1)	-12(1)	5(1)

---

C(18)	35(1)	42(2)	41(2)	6(1)	-4(1)	2(1)
C(19)	34(1)	78(2)	96(3)	4(2)	-3(1)	-13(1)
C(20)	47(1)	34(1)	36(1)	9(1)	-14(1)	-6(1)
C(21)	34(1)	31(1)	42(1)	5(1)	-12(1)	-7(1)
C(22)	42(1)	38(1)	28(1)	7(1)	-9(1)	-13(1)
C(23)	55(1)	38(1)	53(2)	5(1)	-16(1)	5(1)
C(24)	68(2)	51(2)	29(1)	5(1)	-8(1)	-4(1)
C(25)	39(1)	27(1)	43(2)	6(1)	-2(1)	0(1)
C(26)	43(1)	38(1)	44(2)	1(1)	1(1)	6(1)
C(27)	65(2)	52(2)	42(2)	2(1)	2(1)	11(1)
C(28)	67(2)	59(2)	56(2)	8(2)	20(2)	15(2)
C(29)	46(2)	82(3)	82(3)	18(2)	20(2)	14(2)
C(30)	38(1)	71(2)	60(2)	9(2)	-2(1)	-1(1)
C(31)	82(2)	87(3)	74(3)	-33(2)	6(2)	7(2)
C(32)	38(1)	37(1)	24(1)	4(1)	-3(1)	-4(1)
C(33)	40(1)	40(1)	31(1)	1(1)	-1(1)	-15(1)
C(34)	33(1)	53(2)	30(1)	0(1)	1(1)	-11(1)
C(35)	33(1)	42(1)	26(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
C(36)	36(1)	37(1)	40(1)	0(1)	2(1)	-10(1)
C(37)	34(1)	39(1)	38(1)	-1(1)	4(1)	-6(1)
C(38)	53(1)	43(2)	41(2)	-10(1)	-3(1)	1(1)
N(1)	29(1)	28(1)	27(1)	2(1)	-3(1)	-2(1)
N(2)	29(1)	29(1)	29(1)	2(1)	-3(1)	-1(1)
N(3)	32(1)	30(1)	38(1)	4(1)	-5(1)	-3(1)
N(4)	40(1)	31(1)	27(1)	4(1)	-4(1)	-5(1)
O(1)	39(1)	34(1)	35(1)	0(1)	-3(1)	-8(1)
O(2)	29(1)	75(2)	82(2)	9(1)	-12(1)	-6(1)
O(3)	110(2)	106(2)	68(2)	19(2)	41(2)	52(2)
O(4)	39(1)	47(1)	36(1)	-5(1)	3(1)	-1(1)
Zn	32(1)	29(1)	27(1)	4(1)	-5(1)	-2(1)

---

1.1.7. [{2-(1-Cyclohexyl-imidazolidin-2-ylidin)-1-methyl-ethyliden-(2,6-diisopropyl-phenyl)-aminato}bis(trimethylsilyl)amidzink] (29)



**Table 1.** Crystal data and structure refinement for k143.

Identification code	k143	
Empirical formula	$C_{30}H_{54}N_4Si_2Zn$	
Formula weight	592.32	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	$a = 11.3829(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.3885(6)$ Å	$\beta = 101.408(5)^\circ$
	$c = 28.8317(19)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3342.0(4)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	$1.177$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	$0.830$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1280	
Crystal size	$0.328 \times 0.230 \times 0.067$ mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.68 to 29.22°	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 15, -14 \leq k \leq 13, -34 \leq l \leq 39$	
Reflections collected	17286	
Independent reflections	8587 [R(int) = 0.0634]	
Completeness to theta = 29.22°	94.6 %	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.8690 and 0.5306	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8587 / 0 / 345	

Goodness-of-fit on $F^2$	1.004
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0443, wR2 = 0.0787
R indices (all data)	R1 = 0.0812, wR2 = 0.0843
Largest diff. peak and hole	0.464 and -0.495 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for kl43.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	10166(2)	5288(2)	5708(1)	38(1)
C(2)	9299(2)	6404(2)	5676(1)	24(1)
C(3)	8199(2)	6252(2)	5373(1)	28(1)
C(4)	7237(2)	7139(2)	5284(1)	23(1)
C(5)	6023(2)	8817(2)	5358(1)	35(1)
C(6)	5526(2)	8140(2)	4894(1)	32(1)
C(7)	6123(2)	6051(2)	4552(1)	29(1)
C(8)	4807(2)	5778(2)	4337(1)	36(1)
C(9)	4697(3)	4810(3)	3933(1)	52(1)
C(10)	5348(3)	5271(3)	3555(1)	55(1)
C(11)	6653(3)	5566(3)	3763(1)	53(1)
C(12)	6778(2)	6534(2)	4171(1)	38(1)
C(13)	10871(2)	7600(2)	6182(1)	26(1)
C(14)	11720(2)	8109(2)	5935(1)	29(1)
C(15)	12869(2)	8358(2)	6190(1)	40(1)
C(16)	13186(2)	8114(3)	6663(1)	50(1)
C(17)	12357(2)	7586(3)	6898(1)	45(1)
C(18)	11198(2)	7317(2)	6664(1)	31(1)
C(19)	10348(2)	6704(2)	6946(1)	37(1)
C(20)	10820(3)	5394(3)	7148(1)	53(1)
C(21)	10119(3)	7586(3)	7340(1)	48(1)
C(22)	11427(2)	8369(2)	5404(1)	37(1)
C(23)	12119(4)	7440(3)	5146(1)	78(1)
C(24)	11749(4)	9730(3)	5281(1)	72(1)
C(25)	5770(2)	10709(2)	6512(1)	40(1)
C(26)	6730(2)	8020(2)	6707(1)	40(1)
C(27)	7550(3)	10139(3)	7413(1)	53(1)
C(28)	10192(3)	11358(3)	6108(1)	58(1)
C(29)	10225(3)	11484(3)	7134(1)	77(1)
C(30)	8307(3)	12901(3)	6462(2)	61(1)
N(1)	9646(2)	7457(2)	5941(1)	22(1)
N(2)	7199(2)	8227(2)	5525(1)	25(1)
N(3)	6215(2)	6935(2)	4953(1)	26(1)
N(4)	8311(2)	10043(2)	6483(1)	29(1)
Si(1)	7157(1)	9760(1)	6768(1)	29(1)
Si(2)	9207(1)	11376(1)	6549(1)	33(1)
Zn(1)	8482(1)	8747(1)	6037(1)	23(1)

**Table 3.** Bond lengths [Å] and angles [°] for kl43.

<b>Atoms</b>	<b>Bond Length</b>
C(1)-C(2)	1.514(3)
C(2)-N(1)	1.347(3)
C(2)-C(3)	1.387(3)
C(3)-C(4)	1.415(3)
C(4)-N(2)	1.332(3)
C(4)-N(3)	1.367(3)
C(5)-N(2)	1.464(3)
C(5)-C(6)	1.520(3)
C(6)-N(3)	1.469(3)
C(7)-N(3)	1.465(3)
C(7)-C(12)	1.528(3)
C(7)-C(8)	1.530(3)
C(8)-C(9)	1.524(4)
C(9)-C(10)	1.511(4)
C(10)-C(11)	1.519(4)
C(11)-C(12)	1.533(4)
C(13)-C(18)	1.397(4)
C(13)-C(14)	1.413(3)
C(13)-N(1)	1.438(3)
C(14)-C(15)	1.392(4)
C(14)-C(22)	1.523(4)
C(15)-C(16)	1.364(4)
C(16)-C(17)	1.380(4)
C(17)-C(18)	1.387(3)
C(18)-C(19)	1.521(3)
C(19)-C(21)	1.522(4)
C(19)-C(20)	1.535(4)
C(22)-C(24)	1.520(4)
C(22)-C(23)	1.529(4)
C(25)-Si(1)	1.884(3)
C(26)-Si(1)	1.871(2)
C(27)-Si(1)	1.866(3)
C(28)-Si(2)	1.853(3)
C(29)-Si(2)	1.853(4)
C(30)-Si(2)	1.877(3)
N(1)-Zn(1)	1.9436(16)
N(2)-Zn(1)	1.938(2)
N(4)-Si(1)	1.7077(19)
N(4)-Si(2)	1.7082(19)
N(4)-Zn(1)	1.8968(19)
N(1)-C(2)-C(3)	125.23(19)
N(1)-C(2)-C(1)	118.2(2)
C(3)-C(2)-C(1)	116.6(2)
C(2)-C(3)-C(4)	127.6(2)
N(2)-C(4)-N(3)	112.60(18)
N(2)-C(4)-C(3)	124.2(2)
N(3)-C(4)-C(3)	123.16(19)
N(2)-C(5)-C(6)	104.62(18)
N(3)-C(6)-C(5)	101.2(2)

N(3)-C(7)-C(12)	113.13(18)
N(3)-C(7)-C(8)	110.35(18)
C(12)-C(7)-C(8)	110.4(2)
C(9)-C(8)-C(7)	110.9(2)
C(10)-C(9)-C(8)	111.3(2)
C(9)-C(10)-C(11)	111.1(3)
C(10)-C(11)-C(12)	111.8(2)
C(7)-C(12)-C(11)	110.6(2)
C(18)-C(13)-C(14)	120.5(2)
C(18)-C(13)-N(1)	120.13(19)
C(14)-C(13)-N(1)	119.3(2)
C(15)-C(14)-C(13)	117.9(2)
C(15)-C(14)-C(22)	119.6(2)
C(13)-C(14)-C(22)	122.5(2)
C(16)-C(15)-C(14)	121.9(2)
C(15)-C(16)-C(17)	119.7(2)
C(16)-C(17)-C(18)	121.1(3)
C(17)-C(18)-C(13)	118.9(2)
C(17)-C(18)-C(19)	118.0(2)
C(13)-C(18)-C(19)	123.2(2)
C(18)-C(19)-C(21)	111.6(2)
C(18)-C(19)-C(20)	111.2(2)
C(21)-C(19)-C(20)	110.5(3)
C(24)-C(22)-C(14)	112.6(2)
C(24)-C(22)-C(23)	107.6(2)
C(14)-C(22)-C(23)	110.2(2)
C(2)-N(1)-C(13)	120.42(17)
C(2)-N(1)-Zn(1)	120.57(14)
C(13)-N(1)-Zn(1)	118.88(13)
C(4)-N(2)-C(5)	107.81(19)
C(4)-N(2)-Zn(1)	122.49(15)
C(5)-N(2)-Zn(1)	129.46(15)
C(4)-N(3)-C(7)	124.50(17)
C(4)-N(3)-C(6)	108.11(18)
C(7)-N(3)-C(6)	119.2(2)
Si(1)-N(4)-Si(2)	125.87(11)
Si(1)-N(4)-Zn(1)	113.27(10)
Si(2)-N(4)-Zn(1)	120.77(10)
N(4)-Si(1)-C(27)	112.82(12)
N(4)-Si(1)-C(26)	109.39(10)
C(27)-Si(1)-C(26)	107.67(15)
N(4)-Si(1)-C(25)	112.69(11)
C(27)-Si(1)-C(25)	107.29(13)
C(26)-Si(1)-C(25)	106.69(12)
N(4)-Si(2)-C(28)	110.16(12)
N(4)-Si(2)-C(29)	113.72(14)
C(28)-Si(2)-C(29)	105.74(17)
N(4)-Si(2)-C(30)	111.76(12)
C(28)-Si(2)-C(30)	107.85(16)
C(29)-Si(2)-C(30)	107.28(18)
N(4)-Zn(1)-N(2)	123.48(8)

N(4)-Zn(1)-N(1)	138.65(8)
N(2)-Zn(1)-N(1)	97.52(7)

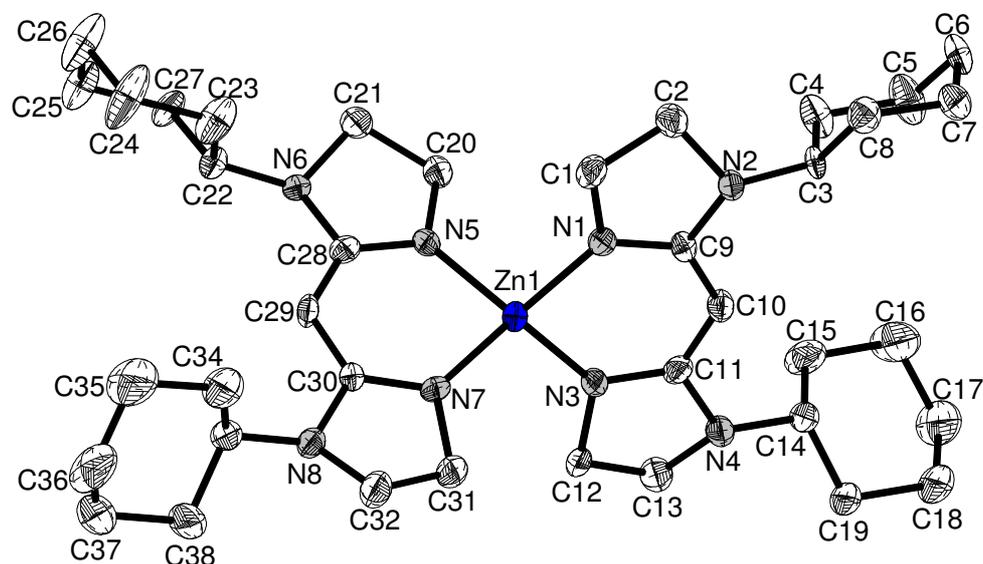
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for kl43. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	37(1)	30(1)	43(2)	-11(1)	-5(1)	12(1)
C(2)	25(1)	25(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	3(1)
C(3)	28(1)	22(1)	31(1)	-7(1)	1(1)	5(1)
C(4)	24(1)	24(1)	19(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
C(5)	30(1)	34(1)	37(2)	-8(1)	2(1)	9(1)
C(6)	30(1)	31(1)	32(1)	-5(1)	-2(1)	10(1)
C(7)	30(1)	26(1)	27(1)	-5(1)	-5(1)	4(1)
C(8)	33(1)	32(1)	38(2)	-5(1)	-4(1)	-5(1)
C(9)	50(2)	39(2)	54(2)	-15(1)	-18(2)	3(1)
C(10)	60(2)	63(2)	34(2)	-24(2)	-13(2)	20(2)
C(11)	54(2)	67(2)	37(2)	-19(2)	4(2)	15(2)
C(12)	34(1)	46(2)	31(2)	-8(1)	2(1)	3(1)
C(13)	21(1)	25(1)	31(1)	-2(1)	5(1)	1(1)
C(14)	26(1)	27(1)	36(2)	-1(1)	9(1)	0(1)
C(15)	27(1)	47(2)	47(2)	-2(1)	12(1)	-8(1)
C(16)	23(1)	68(2)	54(2)	-6(2)	0(1)	-9(1)
C(17)	33(1)	66(2)	32(2)	-2(1)	-1(1)	-5(1)
C(18)	26(1)	40(1)	27(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
C(19)	31(1)	51(1)	29(2)	5(1)	6(1)	-2(1)
C(20)	56(2)	51(2)	54(2)	8(2)	15(2)	-3(1)
C(21)	54(2)	54(2)	41(2)	4(1)	22(2)	3(1)
C(22)	36(1)	42(1)	36(2)	7(1)	12(1)	0(1)
C(23)	131(3)	67(2)	40(2)	-3(2)	28(2)	24(2)
C(24)	122(3)	47(2)	58(2)	16(2)	44(3)	0(2)
C(25)	37(1)	40(1)	43(2)	-4(1)	7(1)	7(1)
C(26)	39(1)	37(1)	47(2)	6(1)	14(1)	-3(1)
C(27)	51(2)	78(2)	33(2)	-15(2)	13(1)	3(2)
C(28)	53(2)	53(2)	72(2)	-3(2)	23(2)	-11(2)
C(29)	83(2)	69(2)	63(3)	2(2)	-23(2)	-36(2)
C(30)	56(2)	32(1)	95(3)	-7(2)	14(2)	-3(1)
N(1)	21(1)	25(1)	19(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
N(2)	24(1)	24(1)	26(1)	-2(1)	1(1)	5(1)
N(3)	26(1)	26(1)	25(1)	-5(1)	-2(1)	5(1)
N(4)	30(1)	27(1)	30(1)	-8(1)	8(1)	-3(1)
Si(1)	29(1)	31(1)	27(1)	-5(1)	6(1)	1(1)
Si(2)	34(1)	29(1)	36(1)	-7(1)	3(1)	-6(1)
Zn(1)	24(1)	23(1)	23(1)	-4(1)	4(1)	1(1)

## 1.2. Strukturdaten der Verbindungen aus Kapitel III

## 1.2.1. [Bis{bis(1-cyclohexyl-imidazolinat-2-yl)methan}zink] (99)

**Table 1.** Crystal data and structure refinement for biyika13.

Identification code	biyika13 / mb456	
Empirical formula	$C_{38}H_{62}N_8Zn$	
Formula weight	696.33	
Temperature	396(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 11.6960(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.2709(6)$ Å	$\beta = 100.909(3)^\circ$
	$c = 17.6109(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3897.6(2)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	$1.187$ mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	$0.666$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1504	
Crystal size	$0.30 \times 0.21 \times 0.16$ mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.87 to 25.00°.	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13, -22 \leq k \leq 22, -20 \leq l \leq 18$	
Reflections collected	21664	
Independent reflections	6818 [R(int) = 0.0629]	
Completeness to theta = 25.00°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.909 and 0.855	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	6818 / 0 / 424	
Goodness-of-fit on $F^2$	0.898	

Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0405, wR2 = 0.0704
R indices (all data)	R1 = 0.0882, wR2 = 0.0808
Largest diff. peak and hole	0.316 and -0.333 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for biyika13.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	7434(1)	866(1)	4872(1)	25(1)
N(1)	6975(2)	1570(1)	5572(1)	24(1)
N(2)	6911(2)	2140(1)	6684(1)	23(1)
N(3)	8463(2)	360(1)	5700(1)	25(1)
N(4)	9275(2)	38(1)	6915(1)	28(1)
N(5)	7904(2)	1406(1)	4034(1)	23(1)
N(6)	8030(2)	1758(1)	2825(1)	22(1)
N(7)	6461(2)	221(1)	4160(1)	25(1)
N(8)	5665(2)	-306(1)	3043(1)	28(1)
C(1)	6182(2)	2158(1)	5374(2)	30(1)
C(2)	6479(2)	2641(1)	6070(2)	31(1)
C(3)	7447(2)	2385(1)	7453(1)	21(1)
C(4)	8613(2)	2747(2)	7487(2)	37(1)
C(5)	9151(2)	2945(2)	8321(2)	49(1)
C(6)	8315(2)	3378(2)	8698(2)	42(1)
C(7)	7163(2)	3003(2)	8642(2)	36(1)
C(8)	6628(2)	2832(2)	7809(2)	32(1)
C(9)	7368(2)	1583(1)	6331(2)	20(1)
C(10)	8133(2)	1103(1)	6754(2)	25(1)
C(11)	8599(2)	527(1)	6447(2)	25(1)
C(12)	9005(2)	-325(1)	5654(2)	30(1)
C(13)	9863(2)	-386(2)	6409(2)	34(1)
C(14)	9890(2)	207(1)	7696(2)	30(1)
C(15)	10929(3)	683(2)	7713(2)	48(1)
C(16)	11485(3)	871(2)	8539(2)	72(1)
C(17)	11852(3)	222(2)	9019(2)	65(1)
C(18)	10814(3)	-266(2)	8989(2)	52(1)
C(19)	10259(2)	-448(1)	8158(2)	34(1)
C(20)	8722(2)	1986(1)	4119(2)	29(1)
C(21)	8495(2)	2336(1)	3335(2)	29(1)
C(22)	7487(2)	1911(1)	2024(2)	26(1)
C(23)	6324(2)	2288(2)	1949(2)	44(1)
C(24)	5786(2)	2425(2)	1103(2)	64(1)
C(25)	7776(2)	2444(2)	777(2)	45(1)
C(26)	6625(3)	2828(2)	704(2)	61(1)
C(27)	8309(2)	2310(2)	1618(2)	30(1)
C(28)	7536(2)	1293(1)	3285(2)	22(1)
C(29)	6772(2)	766(1)	2962(2)	24(1)
C(30)	6323(2)	261(1)	3390(2)	22(1)
C(31)	5975(2)	-442(1)	4351(2)	31(1)
C(32)	5114(2)	-632(2)	3636(2)	36(1)
C(33)	5068(2)	-298(1)	2240(2)	31(1)
C(34)	3938(3)	116(2)	2109(2)	51(1)

C(35)	3354(3)	105(2)	1257(2)	74(1)
C(36)	3151(3)	-637(2)	964(2)	78(1)
C(37)	4277(3)	-1042(2)	1094(2)	70(1)
C(38)	4845(3)	-1037(1)	1948(2)	47(1)

**Table 3.** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for biyika13.

Atoms	Bond Length
Zn(1)-N(3)	1.965(2)
Zn(1)-N(5)	1.967(2)
Zn(1)-N(7)	1.967(2)
Zn(1)-N(1)	1.975(2)
N(1)-C(9)	1.330(3)
N(1)-C(1)	1.464(3)
N(2)-C(9)	1.397(3)
N(2)-C(3)	1.459(3)
N(2)-C(2)	1.465(3)
N(3)-C(11)	1.336(3)
N(3)-C(12)	1.473(3)
N(4)-C(11)	1.396(3)
N(4)-C(14)	1.463(3)
N(4)-C(13)	1.472(3)
N(5)-C(28)	1.327(3)
N(5)-C(20)	1.461(3)
N(6)-C(28)	1.403(3)
N(6)-C(22)	1.464(3)
N(6)-C(21)	1.468(3)
N(7)-C(30)	1.336(3)
N(7)-C(31)	1.464(3)
N(8)-C(30)	1.408(3)
N(8)-C(33)	1.454(3)
N(8)-C(32)	1.466(3)
C(1)-C(2)	1.526(3)
C(3)-C(8)	1.511(3)
C(3)-C(4)	1.522(3)
C(4)-C(5)	1.532(4)
C(5)-C(6)	1.529(4)
C(6)-C(7)	1.516(4)
C(7)-C(8)	1.518(3)
C(9)-C(10)	1.399(3)
C(10)-C(11)	1.389(3)
C(12)-C(13)	1.510(3)
C(14)-C(19)	1.518(3)
C(14)-C(15)	1.519(4)
C(15)-C(16)	1.522(4)
C(16)-C(17)	1.524(4)
C(17)-C(18)	1.529(4)
C(18)-C(19)	1.526(4)
C(20)-C(21)	1.515(3)
C(22)-C(27)	1.513(3)
C(22)-C(23)	1.526(3)
C(23)-C(24)	1.527(4)

C(24)-C(26)	1.523(4)
C(25)-C(27)	1.515(3)
C(25)-C(26)	1.520(4)
C(28)-C(29)	1.400(3)
C(29)-C(30)	1.395(3)
C(31)-C(32)	1.502(3)
C(33)-C(38)	1.520(4)
C(33)-C(34)	1.522(4)
C(34)-C(35)	1.526(4)
C(35)-C(36)	1.523(4)
C(36)-C(37)	1.510(5)
C(37)-C(38)	1.524(4)
N(3)-Zn(1)-N(5)	126.90(9)
N(3)-Zn(1)-N(7)	111.02(9)
N(5)-Zn(1)-N(7)	93.80(9)
N(3)-Zn(1)-N(1)	94.49(8)
N(5)-Zn(1)-N(1)	104.61(8)
N(7)-Zn(1)-N(1)	129.72(8)
C(9)-N(1)-C(1)	107.9(2)
C(9)-N(1)-Zn(1)	123.87(17)
C(1)-N(1)-Zn(1)	128.19(17)
C(9)-N(2)-C(3)	121.8(2)
C(9)-N(2)-C(2)	106.6(2)
C(3)-N(2)-C(2)	120.0(2)
C(11)-N(3)-C(12)	107.3(2)
C(11)-N(3)-Zn(1)	123.63(18)
C(12)-N(3)-Zn(1)	127.88(16)
C(11)-N(4)-C(14)	121.8(2)
C(11)-N(4)-C(13)	107.1(2)
C(14)-N(4)-C(13)	119.3(2)
C(28)-N(5)-C(20)	108.1(2)
C(28)-N(5)-Zn(1)	125.10(17)
C(20)-N(5)-Zn(1)	126.78(17)
C(28)-N(6)-C(22)	122.2(2)
C(28)-N(6)-C(21)	106.1(2)
C(22)-N(6)-C(21)	118.7(2)
C(30)-N(7)-C(31)	107.8(2)
C(30)-N(7)-Zn(1)	123.71(18)
C(31)-N(7)-Zn(1)	127.39(16)
C(30)-N(8)-C(33)	122.4(2)
C(30)-N(8)-C(32)	107.5(2)
C(33)-N(8)-C(32)	120.2(2)
N(1)-C(1)-C(2)	104.11(19)
N(2)-C(2)-C(1)	100.7(2)
N(2)-C(3)-C(8)	111.99(19)
N(2)-C(3)-C(4)	114.2(2)
C(8)-C(3)-C(4)	110.8(2)
C(3)-C(4)-C(5)	110.8(2)
C(6)-C(5)-C(4)	111.8(2)
C(7)-C(6)-C(5)	110.2(2)
C(6)-C(7)-C(8)	111.4(2)

---

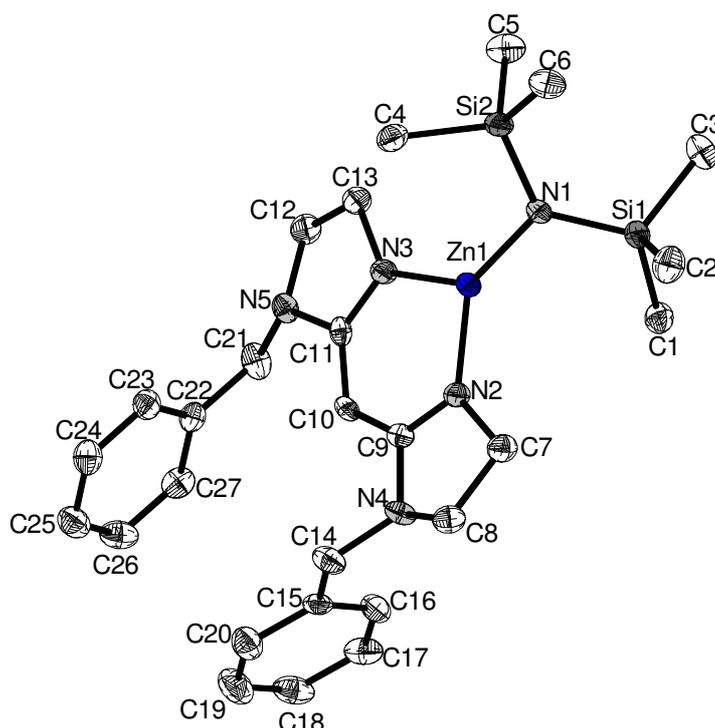
C(3)-C(8)-C(7)	110.3(2)
N(1)-C(9)-N(2)	111.8(2)
N(1)-C(9)-C(10)	126.0(3)
N(2)-C(9)-C(10)	122.1(2)
C(11)-C(10)-C(9)	125.4(2)
N(3)-C(11)-C(10)	126.4(2)
N(3)-C(11)-N(4)	111.6(2)
C(10)-C(11)-N(4)	122.0(2)
N(3)-C(12)-C(13)	104.1(2)
N(4)-C(13)-C(12)	100.44(19)
N(4)-C(14)-C(19)	111.0(2)
N(4)-C(14)-C(15)	113.7(2)
C(19)-C(14)-C(15)	110.3(2)
C(14)-C(15)-C(16)	110.9(3)
C(15)-C(16)-C(17)	111.1(3)
C(16)-C(17)-C(18)	110.3(2)
C(19)-C(18)-C(17)	111.4(3)
C(14)-C(19)-C(18)	110.4(2)
N(5)-C(20)-C(21)	104.4(2)
N(6)-C(21)-C(20)	101.6(2)
N(6)-C(22)-C(27)	111.08(19)
N(6)-C(22)-C(23)	113.3(2)
C(27)-C(22)-C(23)	110.7(2)
C(22)-C(23)-C(24)	111.3(2)
C(26)-C(24)-C(23)	110.8(2)
C(27)-C(25)-C(26)	111.1(3)
C(25)-C(26)-C(24)	110.5(3)
C(22)-C(27)-C(25)	111.6(2)
N(5)-C(28)-C(29)	125.8(3)
N(5)-C(28)-N(6)	112.1(2)
C(29)-C(28)-N(6)	122.0(2)
C(30)-C(29)-C(28)	124.3(2)
N(7)-C(30)-C(29)	127.1(2)
N(7)-C(30)-N(8)	110.3(2)
C(29)-C(30)-N(8)	122.6(2)
N(7)-C(31)-C(32)	104.3(2)
N(8)-C(32)-C(31)	100.2(2)
N(8)-C(33)-C(38)	109.8(2)
N(8)-C(33)-C(34)	113.4(2)
C(38)-C(33)-C(34)	110.5(2)
C(33)-C(34)-C(35)	110.9(3)
C(36)-C(35)-C(34)	111.0(3)
C(37)-C(36)-C(35)	110.9(3)
C(36)-C(37)-C(38)	110.6(3)
C(33)-C(38)-C(37)	110.8(2)

---

**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for biyika13. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	32(1)	25(1)	17(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
N(1)	27(1)	22(1)	20(1)	1(1)	0(1)	3(1)
N(2)	27(1)	25(1)	18(1)	-2(1)	3(1)	3(1)
N(3)	34(1)	21(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	7(1)
N(4)	35(1)	25(1)	21(1)	-2(1)	1(1)	6(1)
N(5)	28(1)	20(1)	20(1)	-3(1)	2(1)	-7(1)
N(6)	25(1)	18(1)	21(1)	2(1)	4(1)	-2(1)
N(7)	34(1)	19(1)	23(1)	4(1)	6(1)	-6(1)
N(8)	35(1)	26(1)	20(1)	2(1)	2(1)	-8(1)
C(1)	34(2)	31(2)	23(2)	5(2)	2(1)	7(1)
C(2)	35(2)	30(2)	28(2)	-3(2)	4(1)	8(1)
C(3)	24(2)	28(2)	13(2)	-6(1)	5(1)	2(1)
C(4)	32(2)	49(2)	33(2)	-16(2)	10(1)	-10(2)
C(5)	40(2)	67(2)	38(2)	-21(2)	4(2)	-14(2)
C(6)	60(2)	42(2)	23(2)	-14(2)	7(2)	-5(2)
C(7)	46(2)	34(2)	31(2)	-6(2)	14(2)	6(2)
C(8)	32(2)	36(2)	31(2)	1(2)	12(1)	1(1)
C(9)	17(2)	25(2)	19(2)	-3(1)	8(1)	-4(1)
C(10)	28(2)	28(2)	18(2)	-1(1)	2(1)	7(1)
C(11)	29(2)	23(2)	21(2)	5(2)	-2(1)	-3(1)
C(12)	49(2)	24(2)	18(2)	4(1)	11(1)	5(1)
C(13)	41(2)	31(2)	28(2)	0(2)	3(2)	9(1)
C(14)	39(2)	24(2)	21(2)	1(2)	-6(1)	3(1)
C(15)	57(2)	36(2)	40(2)	11(2)	-15(2)	-12(2)
C(16)	92(3)	45(2)	58(2)	5(2)	-39(2)	-21(2)
C(17)	77(3)	56(2)	46(2)	6(2)	-32(2)	-10(2)
C(18)	74(2)	42(2)	30(2)	10(2)	-13(2)	2(2)
C(19)	45(2)	30(2)	23(2)	3(2)	-6(1)	-1(1)
C(20)	37(2)	28(2)	23(2)	-3(2)	6(1)	-6(1)
C(21)	35(2)	27(2)	28(2)	-2(2)	11(1)	-5(1)
C(22)	27(2)	29(2)	20(2)	5(1)	4(1)	2(1)
C(23)	31(2)	64(2)	41(2)	21(2)	12(2)	16(2)
C(24)	30(2)	120(3)	43(2)	45(2)	10(2)	21(2)
C(25)	37(2)	68(2)	32(2)	19(2)	7(2)	-2(2)
C(26)	47(2)	96(3)	43(2)	40(2)	18(2)	21(2)
C(27)	27(2)	38(2)	27(2)	13(2)	9(1)	-4(1)
C(28)	20(2)	21(2)	24(2)	4(2)	2(1)	6(1)
C(29)	29(2)	31(2)	12(1)	1(2)	2(1)	-4(1)
C(30)	27(2)	21(2)	16(2)	-1(1)	2(1)	-2(1)
C(31)	40(2)	30(2)	26(2)	3(2)	11(1)	-10(1)
C(32)	42(2)	39(2)	26(2)	4(2)	4(2)	-12(2)
C(33)	40(2)	26(2)	24(2)	1(2)	-4(1)	-7(1)
C(34)	61(2)	45(2)	41(2)	7(2)	-8(2)	8(2)
C(35)	81(3)	63(3)	62(3)	15(2)	-28(2)	7(2)
C(36)	96(3)	71(3)	47(2)	22(2)	-38(2)	-30(2)
C(37)	117(3)	44(2)	38(2)	-9(2)	-16(2)	-23(2)
C(38)	63(2)	33(2)	36(2)	-5(2)	-12(2)	-5(2)

## 1.2.2. [Bis{(1-cyclohexyl-imidazolinat-2-yl)methan}bis(trimethylsilyl)amidzink] (100)

**Table 1.** Crystal data and structure refinement for biyikal4.

Identification code	biyikal4 / mb439	
Empirical formula	$C_{27}H_{41}N_5Si_2Zn$	
Formula weight	557.20	
Temperature	396(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 8.856(3)$ Å	$\alpha = 85.736(11)^\circ$
	$b = 11.4039(13)$ Å	$\beta = 81.773(19)^\circ$
	$c = 14.565(2)$ Å	$\gamma = 84.020(17)^\circ$
Volume	$1445.3(5)$ Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	$1.280$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	$0.957$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	592	
Crystal size	$0.38 \times 0.31 \times 0.25$ mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.08 to 25.00°	
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 13, -17 \leq l \leq 17$	
Reflections collected	12205	
Independent reflections	5079 [R(int) = 0.0248]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.856 and 0.780	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5079 / 0 / 322	

Goodness-of-fit on $F^2$	1.022
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0616
R indices (all data)	R1 = 0.0394, wR2 = 0.0639
Largest diff. peak and hole	0.283 and -0.253 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for biyika14.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	3147(1)	2547(1)	1762(1)	20(1)
Si(1)	-59(1)	2674(1)	2934(1)	22(1)
Si(2)	2807(1)	2515(1)	3886(1)	23(1)
N(1)	1885(2)	2597(1)	2918(1)	22(1)
N(2)	3034(2)	3455(1)	596(1)	21(1)
N(3)	4997(2)	1553(1)	1373(1)	21(1)
N(4)	3831(2)	4085(1)	-882(1)	24(1)
N(5)	6984(2)	780(1)	383(1)	22(1)
C(1)	-523(2)	2244(2)	1799(1)	28(1)
C(2)	-997(3)	4196(2)	3111(2)	36(1)
C(3)	-976(2)	1628(2)	3854(1)	34(1)
C(4)	4742(2)	3064(2)	3574(1)	28(1)
C(5)	3081(3)	960(2)	4394(2)	37(1)
C(6)	1760(3)	3437(2)	4831(1)	35(1)
C(7)	1899(2)	4419(2)	342(1)	25(1)
C(8)	2703(2)	5026(2)	-533(1)	26(1)
C(9)	4098(2)	3283(2)	-143(1)	20(1)
C(10)	5335(2)	2417(2)	-222(1)	20(1)
C(11)	5725(2)	1613(2)	504(1)	20(1)
C(12)	6871(2)	-87(2)	1184(1)	28(1)
C(13)	5803(2)	600(2)	1910(1)	27(1)
C(14)	5084(2)	4397(2)	-1599(1)	29(1)
C(15)	5377(2)	3643(2)	-2425(1)	23(1)
C(16)	4408(2)	2819(2)	-2567(1)	28(1)
C(17)	4702(3)	2161(2)	-3348(1)	34(1)
C(18)	5964(3)	2332(2)	-3998(1)	35(1)
C(19)	6928(3)	3154(2)	-3864(2)	42(1)
C(20)	6648(3)	3799(2)	-3083(2)	32(1)
C(21)	7555(2)	323(2)	-523(1)	30(1)
C(22)	8550(2)	1104(2)	-1185(1)	22(1)
C(23)	9286(2)	1986(2)	-886(1)	26(1)
C(24)	10217(2)	2661(2)	-1524(1)	29(1)
C(25)	10427(3)	2459(2)	-2455(2)	32(1)
C(26)	9705(3)	1579(2)	-2754(2)	34(1)
C(27)	8765(2)	907(2)	-2126(1)	28(1)

**Table 3.** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for biyika14.

<b>Atoms</b>	<b>Bond Length</b>
Zn(1)-N(1)	1.8843(16)
Zn(1)-N(2)	1.9315(15)
Zn(1)-N(3)	1.9324(16)
Si(1)-N(1)	1.7114(17)
Si(1)-C(2)	1.864(2)
Si(1)-C(1)	1.871(2)
Si(1)-C(3)	1.880(2)
Si(2)-N(1)	1.7190(16)
Si(2)-C(4)	1.870(2)
Si(2)-C(6)	1.873(2)
Si(2)-C(5)	1.876(2)
N(2)-C(9)	1.336(2)
N(2)-C(7)	1.474(2)
N(3)-C(11)	1.337(2)
N(3)-C(13)	1.474(2)
N(4)-C(9)	1.391(2)
N(4)-C(8)	1.456(3)
N(4)-C(14)	1.464(2)
N(5)-C(11)	1.388(2)
N(5)-C(21)	1.456(2)
N(5)-C(12)	1.471(2)
C(7)-C(8)	1.523(3)
C(9)-C(10)	1.394(3)
C(10)-C(11)	1.403(3)
C(12)-C(13)	1.520(3)
C(14)-C(15)	1.508(3)
C(15)-C(16)	1.382(3)
C(15)-C(20)	1.388(3)
C(16)-C(17)	1.387(3)
C(17)-C(18)	1.378(3)
C(18)-C(19)	1.375(3)
C(19)-C(20)	1.379(3)
C(21)-C(22)	1.515(3)
C(22)-C(23)	1.381(3)
C(22)-C(27)	1.389(3)
C(23)-C(24)	1.394(3)
C(24)-C(25)	1.375(3)
C(25)-C(26)	1.373(3)
C(26)-C(27)	1.388(3)
N(1)-Zn(1)-N(2)	132.12(7)
N(1)-Zn(1)-N(3)	130.51(7)
N(2)-Zn(1)-N(3)	97.37(7)
N(1)-Si(1)-C(2)	112.27(10)
N(1)-Si(1)-C(1)	110.18(9)
C(2)-Si(1)-C(1)	106.86(10)
N(1)-Si(1)-C(3)	111.99(9)
C(2)-Si(1)-C(3)	108.86(10)
C(1)-Si(1)-C(3)	106.38(10)
N(1)-Si(2)-C(4)	109.95(8)

---

N(1)-Si(2)-C(6)	113.00(9)
C(4)-Si(2)-C(6)	106.61(10)
N(1)-Si(2)-C(5)	111.85(9)
C(4)-Si(2)-C(5)	107.79(10)
C(6)-Si(2)-C(5)	107.37(10)
Si(1)-N(1)-Si(2)	125.09(10)
Si(1)-N(1)-Zn(1)	118.51(9)
Si(2)-N(1)-Zn(1)	116.37(9)
C(9)-N(2)-C(7)	108.19(14)
C(9)-N(2)-Zn(1)	121.81(13)
C(7)-N(2)-Zn(1)	129.98(12)
C(11)-N(3)-C(13)	108.49(16)
C(11)-N(3)-Zn(1)	122.41(13)
C(13)-N(3)-Zn(1)	129.04(12)
C(9)-N(4)-C(8)	108.23(15)
C(9)-N(4)-C(14)	120.97(17)
C(8)-N(4)-C(14)	118.32(16)
C(11)-N(5)-C(21)	121.52(16)
C(11)-N(5)-C(12)	108.16(15)
C(21)-N(5)-C(12)	116.81(16)
N(2)-C(7)-C(8)	104.11(15)
N(4)-C(8)-C(7)	101.74(15)
N(2)-C(9)-N(4)	111.58(17)
N(2)-C(9)-C(10)	127.23(17)
N(4)-C(9)-C(10)	121.17(17)
C(9)-C(10)-C(11)	124.62(18)
N(3)-C(11)-N(5)	111.85(16)
N(3)-C(11)-C(10)	126.33(18)
N(5)-C(11)-C(10)	121.82(17)
N(5)-C(12)-C(13)	101.94(15)
N(3)-C(13)-C(12)	104.75(15)
N(4)-C(14)-C(15)	115.56(18)
C(16)-C(15)-C(20)	118.5(2)
C(16)-C(15)-C(14)	122.63(18)
C(20)-C(15)-C(14)	118.9(2)
C(15)-C(16)-C(17)	120.8(2)
C(18)-C(17)-C(16)	120.1(2)
C(19)-C(18)-C(17)	119.4(2)
C(18)-C(19)-C(20)	120.6(2)
C(19)-C(20)-C(15)	120.7(2)
N(5)-C(21)-C(22)	115.96(17)
C(23)-C(22)-C(27)	118.66(19)
C(23)-C(22)-C(21)	122.54(18)
C(27)-C(22)-C(21)	118.78(19)
C(22)-C(23)-C(24)	120.11(19)
C(25)-C(24)-C(23)	120.9(2)
C(26)-C(25)-C(24)	119.2(2)
C(25)-C(26)-C(27)	120.4(2)
C(26)-C(27)-C(22)	120.7(2)

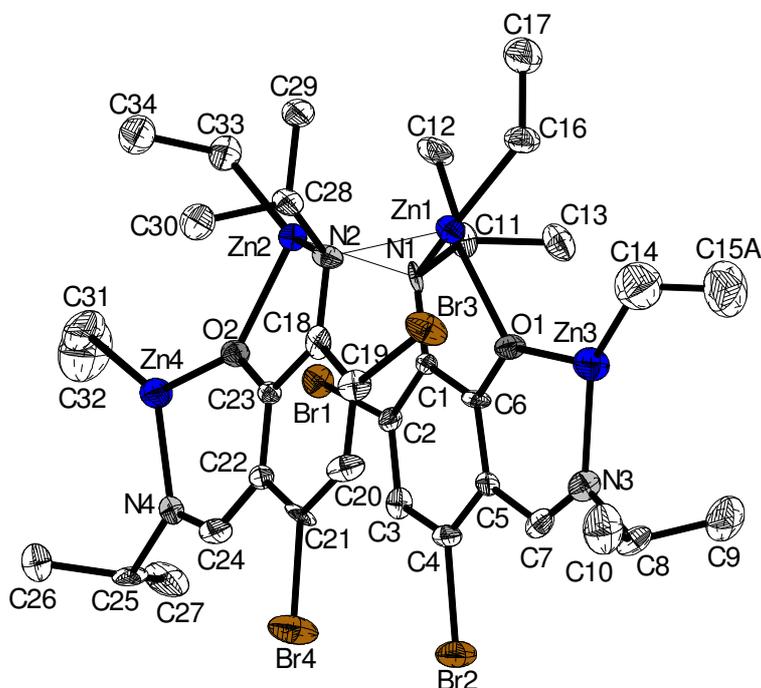
---

**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for biyika14. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	19(1)	25(1)	16(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
Si(1)	19(1)	25(1)	21(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
Si(2)	25(1)	27(1)	17(1)	0(1)	-2(1)	-1(1)
N(1)	20(1)	29(1)	15(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
N(2)	19(1)	24(1)	19(1)	0(1)	-1(1)	3(1)
N(3)	21(1)	22(1)	19(1)	1(1)	-1(1)	2(1)
N(4)	31(1)	23(1)	16(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
N(5)	21(1)	18(1)	26(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(1)	25(1)	28(1)	32(1)	1(1)	-5(1)	-7(1)
C(2)	30(1)	33(1)	43(1)	-6(1)	-6(1)	0(1)
C(3)	30(1)	38(1)	32(1)	-1(1)	5(1)	-7(1)
C(4)	29(1)	33(1)	24(1)	-2(1)	-8(1)	0(1)
C(5)	46(2)	36(1)	30(1)	3(1)	-10(1)	-3(1)
C(6)	41(1)	44(2)	21(1)	-4(1)	-3(1)	-4(1)
C(7)	25(1)	25(1)	24(1)	-2(1)	-3(1)	4(1)
C(8)	31(1)	20(1)	26(1)	0(1)	-6(1)	1(1)
C(9)	25(1)	17(1)	17(1)	-1(1)	-4(1)	-5(1)
C(10)	20(1)	25(1)	15(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
C(11)	16(1)	20(1)	23(1)	-6(1)	0(1)	-5(1)
C(12)	27(1)	24(1)	32(1)	2(1)	-4(1)	0(1)
C(13)	23(1)	27(1)	27(1)	5(1)	-3(1)	3(1)
C(14)	37(1)	28(1)	22(1)	2(1)	-1(1)	-11(1)
C(15)	27(1)	23(1)	17(1)	6(1)	-4(1)	0(1)
C(16)	29(1)	31(1)	22(1)	1(1)	0(1)	-8(1)
C(17)	47(2)	33(1)	24(1)	1(1)	-10(1)	-6(1)
C(18)	51(2)	31(1)	21(1)	-2(1)	0(1)	6(1)
C(19)	37(1)	48(2)	34(1)	0(1)	12(1)	3(1)
C(20)	30(1)	28(1)	35(1)	2(1)	1(1)	-4(1)
C(21)	28(1)	23(1)	36(1)	-9(1)	5(1)	-2(1)
C(22)	18(1)	19(1)	28(1)	-4(1)	-3(1)	4(1)
C(23)	22(1)	32(1)	24(1)	-7(1)	-1(1)	0(1)
C(24)	25(1)	28(1)	35(1)	-7(1)	-2(1)	-3(1)
C(25)	33(1)	29(1)	32(1)	4(1)	2(1)	-2(1)
C(26)	45(2)	36(1)	22(1)	-2(1)	-4(1)	-1(1)
C(27)	31(1)	26(1)	29(1)	-7(1)	-8(1)	1(1)

## 1.3. Strukturdaten der Verbindungen aus Kapitel IV

## 1.3.1. [{3,5-Dibrom-2-isopropylamino-6-(isopropylimino-methyl)phenolat}-bis(ethylzink)] (139)

**Table 1.** Crystal data and structure refinement for biyik11.

Identification code	biyik11	
Empirical formula	$C_{34}H_{52}Br_4N_4O_2Zn_4$	
Formula weight	1129.92	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	I2/a	
Unit cell dimensions	$a = 23.6822(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.1407(6)$ Å	$\beta = 102.250(3)^\circ$
	$c = 22.2250(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$8816.4(5)$ Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	$1.703$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	$5.808$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4480	
Crystal size	$0.36 \times 0.35 \times 0.21$ mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.96 to 25.00°.	
Index ranges	$-28 \leq h \leq 27, -20 \leq k \leq 20, -26 \leq l \leq 26$	
Reflections collected	28156	
Independent reflections	7747 [R(int) = 0.0608]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	

Max. and min. transmission	0.3751 and 0.2289
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	7747 / 64 / 455
Goodness-of-fit on $F^2$	0.850
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0632
R indices (all data)	R1 = 0.0774, wR2 = 0.0701
Largest diff. peak and hole	0.487 and -0.530 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for biyik11.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br(1)	6026(1)	4003(1)	3356(1)	26(1)
Br(2)	4219(1)	4709(1)	4503(1)	34(1)
Br(3)	3046(1)	2862(1)	1669(1)	34(1)
Br(4)	3555(1)	2489(1)	4198(1)	43(1)
Zn(1)	4334(1)	3831(1)	1441(1)	22(1)
Zn(2)	5299(1)	2910(1)	2026(1)	22(1)
Zn(3)	3115(1)	4691(1)	1814(1)	33(1)
Zn(4)	5855(1)	2234(1)	3515(1)	31(1)
O(1)	3933(1)	4407(2)	2089(2)	22(1)
O(2)	5173(1)	2473(2)	2878(2)	21(1)
N(1)	5061(2)	4097(2)	2115(2)	18(1)
N(2)	4420(2)	2678(2)	1783(2)	20(1)
N(3)	3038(2)	4823(3)	2680(2)	24(1)
N(4)	5404(2)	2316(2)	4176(2)	23(1)
C(1)	4871(2)	4257(3)	2666(2)	12(1)
C(2)	5222(2)	4253(3)	3248(2)	15(1)
C(3)	5030(2)	4384(3)	3776(3)	20(1)
C(4)	4458(2)	4538(3)	3742(3)	20(1)
C(5)	4060(2)	4557(3)	3164(2)	16(1)
C(6)	4273(2)	4414(3)	2640(2)	15(1)
C(7)	3448(2)	4739(3)	3159(3)	25(2)
C(8)	2464(2)	5038(3)	2807(3)	32(2)
C(9)	2291(2)	5806(3)	2495(3)	49(2)
C(10)	2039(2)	4387(3)	2574(3)	51(2)
C(11)	5405(2)	4762(3)	1942(3)	24(2)
C(12)	5720(2)	4509(3)	1444(3)	32(2)
C(13)	5031(2)	5480(3)	1724(3)	32(2)
C(14)	2619(7)	4654(11)	996(6)	62(3)
C(15)	2213(6)	4421(9)	805(8)	75(3)
C(14A)	2646(6)	5038(10)	1022(6)	64(3)
C(15A)	2220(6)	5270(9)	781(7)	74(3)
C(16)	3992(2)	4133(3)	583(2)	29(2)
C(17)	4379(2)	4241(3)	123(3)	41(2)
C(18)	4210(2)	2612(3)	2335(3)	23(2)
C(19)	3636(2)	2665(3)	2389(3)	22(1)
C(20)	3452(2)	2615(3)	2926(3)	26(2)
C(21)	3850(2)	2535(3)	3467(2)	23(1)
C(22)	4450(2)	2485(3)	3470(2)	16(1)
C(23)	4623(2)	2514(3)	2916(2)	14(1)

C(24)	4852(2)	2418(3)	4068(3)	27(2)
C(25)	5716(2)	2254(3)	4823(2)	26(2)
C(26)	6019(3)	1480(3)	4927(3)	45(2)
C(27)	6136(2)	2938(3)	4985(3)	42(2)
C(28)	4237(2)	2018(3)	1344(2)	22(1)
C(29)	4508(2)	2131(3)	792(3)	35(2)
C(30)	4391(2)	1239(3)	1630(3)	38(2)
C(31)	6625(2)	1907(4)	3431(3)	59(2)
C(32)	7143(3)	2337(4)	3779(4)	86(3)
C(33)	5987(2)	2529(3)	1748(3)	34(2)
C(34)	6061(2)	1636(3)	1720(3)	42(2)

**Table 3.** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for biyik11.

Atoms	Bond Length
Br(1)-C(2)	1.916(5)
Br(2)-C(4)	1.917(5)
Br(3)-C(19)	1.918(5)
Br(4)-C(21)	1.900(5)
Zn(1)-C(16)	1.977(5)
Zn(1)-N(1)	2.079(4)
Zn(1)-N(2)	2.112(4)
Zn(1)-O(1)	2.128(3)
Zn(1)-Zn(2)	2.8528(9)
Zn(2)-C(33)	1.973(5)
Zn(2)-N(2)	2.074(4)
Zn(2)-O(2)	2.116(3)
Zn(2)-N(1)	2.130(4)
Zn(3)-C(14)	1.946(12)
Zn(3)-C(14A)	1.963(11)
Zn(3)-O(1)	1.966(3)
Zn(3)-N(3)	1.985(5)
Zn(4)-O(2)	1.952(3)
Zn(4)-C(31)	1.953(5)
Zn(4)-N(4)	1.997(4)
O(1)-C(6)	1.316(6)
O(2)-C(23)	1.324(5)
N(1)-C(1)	1.419(6)
N(1)-C(11)	1.499(6)
N(2)-C(18)	1.423(6)
N(2)-C(28)	1.497(6)
N(3)-C(7)	1.287(6)
N(3)-C(8)	1.492(6)
N(4)-C(24)	1.289(6)
N(4)-C(25)	1.474(6)
C(1)-C(2)	1.380(6)
C(1)-C(6)	1.431(6)
C(2)-C(3)	1.366(6)
C(3)-C(4)	1.366(6)
C(4)-C(5)	1.423(7)
C(5)-C(6)	1.386(7)
C(5)-C(7)	1.480(7)

C(8)-C(9)	1.504(7)
C(8)-C(10)	1.518(7)
C(11)-C(12)	1.523(7)
C(11)-C(13)	1.533(7)
C(14)-C(15)	1.045(13)
C(14A)-C(15A)	1.112(12)
C(16)-C(17)	1.520(7)
C(18)-C(19)	1.393(6)
C(18)-C(23)	1.454(7)
C(19)-C(20)	1.357(7)
C(20)-C(21)	1.369(7)
C(21)-C(22)	1.423(6)
C(22)-C(23)	1.378(7)
C(22)-C(24)	1.466(7)
C(25)-C(26)	1.504(7)
C(25)-C(27)	1.530(7)
C(28)-C(30)	1.491(7)
C(28)-C(29)	1.512(7)
C(31)-C(32)	1.499(8)
C(33)-C(34)	1.543(7)
C(16)-Zn(1)-N(1)	138.15(19)
C(16)-Zn(1)-N(2)	125.6(2)
N(1)-Zn(1)-N(2)	86.75(15)
C(16)-Zn(1)-O(1)	112.39(18)
N(1)-Zn(1)-O(1)	80.26(14)
N(2)-Zn(1)-O(1)	102.32(15)
C(16)-Zn(1)-Zn(2)	135.17(16)
N(1)-Zn(1)-Zn(2)	48.09(11)
N(2)-Zn(1)-Zn(2)	46.48(11)
O(1)-Zn(1)-Zn(2)	112.17(10)
C(33)-Zn(2)-N(2)	134.8(2)
C(33)-Zn(2)-O(2)	116.4(2)
N(2)-Zn(2)-O(2)	80.82(15)
C(33)-Zn(2)-N(1)	126.7(2)
N(2)-Zn(2)-N(1)	86.40(15)
O(2)-Zn(2)-N(1)	99.52(15)
C(33)-Zn(2)-Zn(1)	132.49(18)
N(2)-Zn(2)-Zn(1)	47.60(11)
O(2)-Zn(2)-Zn(1)	110.66(9)
N(1)-Zn(2)-Zn(1)	46.57(11)
C(14)-Zn(3)-C(14A)	19.5(7)
C(14)-Zn(3)-O(1)	129.9(5)
C(14A)-Zn(3)-O(1)	133.3(5)
C(14)-Zn(3)-N(3)	138.5(6)
C(14A)-Zn(3)-N(3)	133.2(5)
O(1)-Zn(3)-N(3)	90.84(16)
O(2)-Zn(4)-C(31)	129.5(2)
O(2)-Zn(4)-N(4)	91.65(16)
C(31)-Zn(4)-N(4)	138.3(2)
C(6)-O(1)-Zn(3)	130.9(3)
C(6)-O(1)-Zn(1)	111.2(3)

Zn(3)-O(1)-Zn(1)	117.20(17)
C(23)-O(2)-Zn(4)	129.7(3)
C(23)-O(2)-Zn(2)	111.4(3)
Zn(4)-O(2)-Zn(2)	118.08(15)
C(1)-N(1)-C(11)	111.3(4)
C(1)-N(1)-Zn(1)	107.4(3)
C(11)-N(1)-Zn(1)	113.2(3)
C(1)-N(1)-Zn(2)	113.8(3)
C(11)-N(1)-Zn(2)	122.3(3)
Zn(1)-N(1)-Zn(2)	85.34(15)
C(18)-N(2)-C(28)	113.3(4)
C(18)-N(2)-Zn(2)	107.8(3)
C(28)-N(2)-Zn(2)	116.8(3)
C(18)-N(2)-Zn(1)	111.1(3)
C(28)-N(2)-Zn(1)	118.7(3)
Zn(2)-N(2)-Zn(1)	85.92(15)
C(7)-N(3)-C(8)	115.5(5)
C(7)-N(3)-Zn(3)	125.5(4)
C(8)-N(3)-Zn(3)	119.0(4)
C(24)-N(4)-C(25)	118.1(5)
C(24)-N(4)-Zn(4)	123.5(4)
C(25)-N(4)-Zn(4)	118.4(3)
C(2)-C(1)-N(1)	124.7(4)
C(2)-C(1)-C(6)	115.7(5)
N(1)-C(1)-C(6)	119.6(5)
C(3)-C(2)-C(1)	124.1(5)
C(3)-C(2)-Br(1)	115.6(4)
C(1)-C(2)-Br(1)	120.2(4)
C(2)-C(3)-C(4)	119.4(5)
C(3)-C(4)-C(5)	120.9(5)
C(3)-C(4)-Br(2)	117.1(4)
C(5)-C(4)-Br(2)	122.0(4)
C(6)-C(5)-C(4)	117.7(5)
C(6)-C(5)-C(7)	124.1(5)
C(4)-C(5)-C(7)	118.1(5)
O(1)-C(6)-C(5)	121.7(5)
O(1)-C(6)-C(1)	116.1(5)
C(5)-C(6)-C(1)	122.2(5)
N(3)-C(7)-C(5)	126.6(5)
N(3)-C(8)-C(9)	107.4(4)
N(3)-C(8)-C(10)	108.6(4)
C(9)-C(8)-C(10)	113.0(5)
N(1)-C(11)-C(12)	110.2(4)
N(1)-C(11)-C(13)	112.5(4)
C(12)-C(11)-C(13)	109.8(5)
C(15)-C(14)-Zn(3)	135.4(18)
C(15A)-C(14A)-Zn(3)	145.6(16)
C(17)-C(16)-Zn(1)	119.9(4)
C(19)-C(18)-N(2)	126.5(5)
C(19)-C(18)-C(23)	114.6(5)
N(2)-C(18)-C(23)	118.8(4)

C(20)-C(19)-C(18)	124.9(5)
C(20)-C(19)-Br(3)	115.6(4)
C(18)-C(19)-Br(3)	119.4(4)
C(19)-C(20)-C(21)	119.3(5)
C(20)-C(21)-C(22)	120.7(5)
C(20)-C(21)-Br(4)	116.5(4)
C(22)-C(21)-Br(4)	122.8(4)
C(23)-C(22)-C(21)	118.7(5)
C(23)-C(22)-C(24)	123.6(4)
C(21)-C(22)-C(24)	117.7(5)
O(2)-C(23)-C(22)	122.5(5)
O(2)-C(23)-C(18)	115.8(5)
C(22)-C(23)-C(18)	121.7(5)
N(4)-C(24)-C(22)	128.1(5)
N(4)-C(25)-C(26)	109.7(5)
N(4)-C(25)-C(27)	110.0(5)
C(26)-C(25)-C(27)	112.1(5)
C(30)-C(28)-N(2)	112.8(5)
C(30)-C(28)-C(29)	110.8(5)
N(2)-C(28)-C(29)	108.6(4)
C(32)-C(31)-Zn(4)	119.2(5)
C(34)-C(33)-Zn(2)	116.7(4)

**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for biyik11. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	18(1)	31(1)	28(1)	2(1)	2(1)	1(1)
Br(2)	35(1)	49(1)	20(1)	-4(1)	8(1)	2(1)
Br(3)	23(1)	52(1)	25(1)	6(1)	-1(1)	-6(1)
Br(4)	32(1)	76(1)	25(1)	4(1)	11(1)	-4(1)
Zn(1)	24(1)	23(1)	19(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
Zn(2)	25(1)	22(1)	20(1)	0(1)	5(1)	2(1)
Zn(3)	22(1)	48(1)	27(1)	4(1)	2(1)	8(1)
Zn(4)	30(1)	39(1)	22(1)	2(1)	4(1)	10(1)
O(1)	18(2)	28(2)	18(2)	-2(2)	5(2)	1(2)
O(2)	24(2)	20(2)	18(2)	-1(2)	3(2)	-1(2)
N(1)	20(2)	9(3)	22(3)	9(2)	0(2)	3(2)
N(2)	31(3)	16(3)	14(3)	-3(2)	6(2)	-9(2)
N(3)	18(3)	29(3)	26(3)	-3(3)	3(2)	0(2)
N(4)	27(3)	19(3)	22(3)	5(2)	7(2)	4(2)
C(1)	13(2)	11(2)	12(2)	0(1)	2(1)	-1(1)
C(2)	12(3)	19(3)	15(4)	-1(3)	1(3)	4(2)
C(3)	14(3)	19(3)	27(4)	1(3)	3(3)	-1(3)
C(4)	32(3)	12(3)	19(4)	-2(3)	14(3)	-8(3)
C(5)	22(3)	15(3)	8(3)	-3(3)	-4(3)	1(3)
C(6)	22(3)	17(3)	7(3)	-4(3)	3(3)	-7(3)
C(7)	32(4)	12(3)	37(4)	-1(3)	22(3)	-3(3)
C(8)	23(4)	41(4)	38(4)	-1(4)	20(3)	11(3)
C(9)	33(4)	47(5)	73(6)	6(4)	27(4)	9(3)
C(10)	30(4)	49(5)	73(6)	11(4)	10(4)	2(3)

C(11)	23(3)	15(3)	32(4)	2(3)	3(3)	-7(3)
C(12)	35(4)	38(4)	28(4)	13(3)	18(3)	-1(3)
C(13)	42(4)	24(4)	28(4)	5(3)	-1(3)	-5(3)
C(14)	61(3)	62(3)	61(3)	0(1)	12(1)	1(1)
C(15)	78(5)	71(6)	67(6)	2(6)	-3(5)	-12(5)
C(14A)	59(4)	64(5)	62(5)	1(4)	-4(4)	6(4)
C(15A)	77(5)	71(6)	64(6)	5(6)	-11(5)	22(5)
C(16)	39(4)	31(4)	18(4)	-3(3)	7(3)	-2(3)
C(17)	55(4)	37(4)	32(4)	0(4)	8(4)	1(3)
C(18)	27(3)	8(3)	35(4)	2(3)	10(3)	-7(3)
C(19)	21(3)	20(4)	24(4)	-8(3)	0(3)	-10(3)
C(20)	30(4)	24(4)	29(4)	-9(3)	16(3)	-13(3)
C(21)	37(4)	27(4)	4(3)	4(3)	-1(3)	-1(3)
C(22)	16(2)	16(2)	15(2)	-1(1)	3(1)	0(1)
C(23)	15(2)	14(2)	13(2)	0(1)	3(1)	-1(1)
C(24)	42(4)	14(3)	31(4)	0(3)	26(3)	-10(3)
C(25)	26(3)	43(4)	7(3)	-8(3)	0(3)	8(3)
C(26)	60(5)	39(4)	37(5)	10(4)	10(4)	21(4)
C(27)	58(4)	46(4)	14(4)	-6(4)	-9(3)	-11(4)
C(28)	32(3)	18(3)	12(3)	-5(3)	-2(3)	-7(3)
C(29)	68(4)	18(3)	19(4)	-6(3)	11(3)	1(3)
C(30)	60(4)	20(4)	34(4)	-6(4)	10(4)	-4(3)
C(31)	41(4)	84(6)	54(6)	3(5)	16(4)	37(4)
C(32)	40(5)	92(7)	129(9)	5(6)	24(5)	9(5)
C(33)	36(4)	29(4)	36(4)	1(4)	10(3)	4(3)
C(34)	47(4)	38(4)	40(5)	-2(4)	7(4)	7(3)

## Comments:

PLAT220\_ALERT\_2\_A Large Non-Solvent C Ueq(max)/Ueq(min) ... 7.17 Ratio

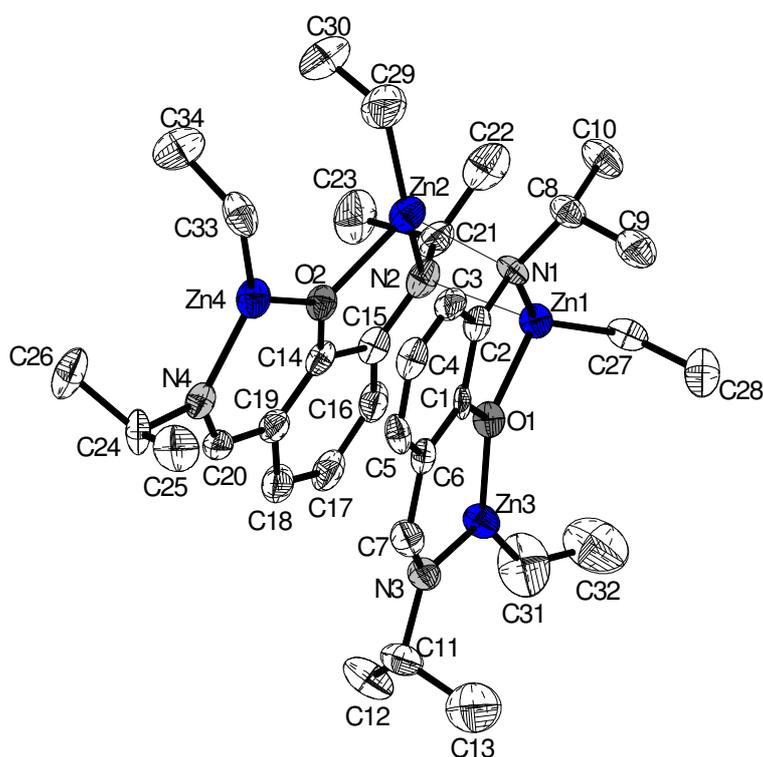
PLAT222\_ALERT\_3\_A Large Non-Solvent H Ueq(max)/Ueq(min) ... 5.38 Ratio

Comment: Terminal ethyl-groups are solvent like, therefore show large temperature factors compared to the atoms of the remaining molecule.

PLAT601\_ALERT\_2\_A Structure Contains Solvent Accessible VOIDS of 218.00 A\*\*3

Comment: The program SQUEEZE (incorporated in program PLATON) was used to remove unidentified solvent molecule from calculation.

## 1.3.2. [{2-Isopropylamino-6-(isopropylimino-methyl)phenolat}bis(ethylzink)] (140)

**Table 1.** Crystal data and structure refinement for biyikal7.

Identification code	biyikal7 / mb665	
Empirical formula	$C_{34}H_{56}N_4O_2Zn_4$	
Formula weight	814.31	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Hexagonal	
Space group	P61	
Unit cell dimensions	$a = 11.21070(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.21070(10)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 50.8375(12)$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Volume	$5533.25(15)$ Å <sup>3</sup>	
Z	6	
Density (calculated)	1.466 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.603 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2544	
Crystal size	0.28 x 0.19 x 0.15 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.19 to 25.05°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -59 ≤ l ≤ 60	
Reflections collected	41505	
Independent reflections	6515 [R(int) = 0.0898]	
Completeness to theta = 25.05°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.728 and 0.605	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	

Data / restraints / parameters	6515 / 7 / 410
Goodness-of-fit on $F^2$	1.038
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0607, wR2 = 0.0748
R indices (all data)	R1 = 0.0901, wR2 = 0.0793
Absolute structure parameter	0.022(15)
Largest diff. peak and hole	0.865 and -0.455 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for biyikal7.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	7979(1)	4457(1)	626(1)	31(1)
Zn(2)	9203(1)	6631(1)	234(1)	36(1)
Zn(3)	4422(1)	3099(1)	706(1)	36(1)
Zn(4)	7349(1)	8307(1)	84(1)	38(1)
O(1)	6266(4)	4692(4)	696(1)	29(1)
O(2)	7375(4)	6602(4)	131(1)	32(1)
N(1)	8968(5)	6521(5)	668(1)	29(1)
N(2)	7972(6)	4582(5)	196(1)	34(1)
N(3)	3501(6)	4217(6)	744(1)	35(1)
N(4)	5334(6)	7366(6)	20(1)	33(1)
C(1)	6615(7)	6025(7)	716(1)	26(2)
C(2)	8051(7)	7011(7)	711(1)	26(2)
C(3)	8434(7)	8407(7)	734(1)	34(2)
C(4)	7472(8)	8831(7)	764(1)	33(2)
C(5)	6094(7)	7889(7)	769(1)	32(2)
C(6)	5659(7)	6478(7)	746(1)	28(2)
C(7)	4174(7)	5552(8)	760(1)	37(2)
C(8)	10304(6)	7273(7)	807(1)	33(2)
C(9)	10158(7)	7332(7)	1103(1)	46(2)
C(10)	11170(7)	6607(7)	742(2)	45(2)
C(11)	1975(7)	3559(8)	773(1)	50(2)
C(12)	1285(7)	2373(8)	578(2)	60(2)
C(13)	1591(9)	3078(10)	1046(2)	90(3)
C(14)	6310(8)	5330(7)	105(1)	31(2)
C(15)	6614(8)	4228(7)	135(1)	32(2)
C(16)	5526(8)	2886(7)	105(1)	40(2)
C(17)	4187(8)	2597(7)	65(1)	44(2)
C(18)	3886(8)	3643(8)	39(1)	44(2)
C(19)	4965(7)	5013(7)	58(1)	35(2)
C(20)	4545(7)	6049(8)	25(1)	35(2)
C(21)	8469(8)	3703(7)	67(1)	41(2)
C(22)	9945(8)	4221(8)	140(1)	56(2)
C(23)	8335(9)	3715(9)	-233(1)	67(3)
C(24)	4657(8)	8195(7)	-30(1)	40(2)
C(25)	4787(8)	9048(7)	213(1)	51(2)
C(26)	5287(8)	9066(7)	-273(1)	58(2)
C(27)	8026(7)	2873(7)	778(1)	37(2)
C(28)	7866(8)	2750(8)	1079(1)	54(2)
C(29)	10955(8)	8215(8)	112(2)	64(2)
C(30)	11334(9)	8229(10)	-170(2)	90(3)

C(31)	3660(10)	1121(8)	720(2)	86(3)
C(32)	4242(10)	422(10)	838(2)	101(4)
C(33)	8859(7)	10187(6)	74(1)	45(2)
C(34)	9585(8)	10747(7)	-193(1)	56(2)

**Table 3.** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for biyikal7.

Atoms	Bond Length
Zn(1)-C(27)	1.960(6)
Zn(1)-N(1)	2.016(5)
Zn(1)-O(1)	2.096(4)
Zn(1)-N(2)	2.191(5)
Zn(1)-Zn(2)	2.9085(10)
Zn(2)-C(29)	1.976(8)
Zn(2)-N(2)	2.012(5)
Zn(2)-O(2)	2.099(4)
Zn(2)-N(1)	2.221(5)
Zn(3)-C(31)	1.938(8)
Zn(3)-O(1)	1.942(4)
Zn(3)-N(3)	1.992(6)
Zn(4)-C(33)	1.935(6)
Zn(4)-O(2)	1.940(4)
Zn(4)-N(4)	1.985(6)
O(1)-C(1)	1.346(7)
O(2)-C(14)	1.332(7)
N(1)-C(2)	1.404(7)
N(1)-C(8)	1.479(7)
N(2)-C(15)	1.402(8)
N(2)-C(21)	1.505(8)
N(3)-C(7)	1.299(8)
N(3)-C(11)	1.493(8)
N(4)-C(20)	1.287(7)
N(4)-C(24)	1.486(8)
C(1)-C(6)	1.405(8)
C(1)-C(2)	1.426(8)
C(2)-C(3)	1.405(8)
C(3)-C(4)	1.387(8)
C(4)-C(5)	1.367(9)
C(5)-C(6)	1.408(8)
C(6)-C(7)	1.458(9)
C(8)-C(9)	1.518(8)
C(8)-C(10)	1.527(9)
C(11)-C(13)	1.474(11)
C(11)-C(12)	1.521(9)
C(14)-C(19)	1.386(9)
C(14)-C(15)	1.444(9)
C(15)-C(16)	1.393(9)
C(16)-C(17)	1.384(9)
C(17)-C(18)	1.378(9)
C(18)-C(19)	1.405(9)
C(19)-C(20)	1.465(9)
C(21)-C(22)	1.501(10)

C(21)-C(23)	1.531(9)
C(24)-C(26)	1.511(9)
C(24)-C(25)	1.524(8)
C(27)-C(28)	1.539(9)
C(29)-C(30)	1.497(10)
C(31)-C(32)	1.384(11)
C(33)-C(34)	1.543(9)
C(27)-Zn(1)-N(1)	138.5(2)
C(27)-Zn(1)-O(1)	119.2(2)
N(1)-Zn(1)-O(1)	81.39(18)
C(27)-Zn(1)-N(2)	116.9(2)
N(1)-Zn(1)-N(2)	92.9(2)
O(1)-Zn(1)-N(2)	97.40(18)
C(27)-Zn(1)-Zn(2)	144.45(19)
N(1)-Zn(1)-Zn(2)	49.65(15)
O(1)-Zn(1)-Zn(2)	95.14(11)
N(2)-Zn(1)-Zn(2)	43.72(14)
C(29)-Zn(2)-N(2)	143.4(3)
C(29)-Zn(2)-O(2)	117.4(3)
N(2)-Zn(2)-O(2)	81.4(2)
C(29)-Zn(2)-N(1)	113.4(3)
N(2)-Zn(2)-N(1)	92.09(19)
O(2)-Zn(2)-N(1)	99.07(17)
C(29)-Zn(2)-Zn(1)	143.9(2)
N(2)-Zn(2)-Zn(1)	48.82(14)
O(2)-Zn(2)-Zn(1)	96.24(11)
N(1)-Zn(2)-Zn(1)	43.78(13)
C(31)-Zn(3)-O(1)	135.3(3)
C(31)-Zn(3)-N(3)	130.2(4)
O(1)-Zn(3)-N(3)	94.1(2)
C(33)-Zn(4)-O(2)	129.9(3)
C(33)-Zn(4)-N(4)	135.8(3)
O(2)-Zn(4)-N(4)	94.1(2)
C(1)-O(1)-Zn(3)	127.1(4)
C(1)-O(1)-Zn(1)	112.1(4)
Zn(3)-O(1)-Zn(1)	120.6(2)
C(14)-O(2)-Zn(4)	126.5(4)
C(14)-O(2)-Zn(2)	112.8(4)
Zn(4)-O(2)-Zn(2)	120.7(2)
C(2)-N(1)-C(8)	115.7(5)
C(2)-N(1)-Zn(1)	112.1(4)
C(8)-N(1)-Zn(1)	121.6(4)
C(2)-N(1)-Zn(2)	102.9(4)
C(8)-N(1)-Zn(2)	112.6(4)
Zn(1)-N(1)-Zn(2)	86.57(19)
C(15)-N(2)-C(21)	115.0(5)
C(15)-N(2)-Zn(2)	111.9(4)
C(21)-N(2)-Zn(2)	121.5(4)
C(15)-N(2)-Zn(1)	104.0(4)
C(21)-N(2)-Zn(1)	112.3(4)
Zn(2)-N(2)-Zn(1)	87.47(19)

---

C(7)-N(3)-C(11)	115.2(6)
C(7)-N(3)-Zn(3)	123.1(5)
C(11)-N(3)-Zn(3)	121.6(5)
C(20)-N(4)-C(24)	116.6(6)
C(20)-N(4)-Zn(4)	123.5(5)
C(24)-N(4)-Zn(4)	119.9(4)
O(1)-C(1)-C(6)	123.9(6)
O(1)-C(1)-C(2)	116.6(6)
C(6)-C(1)-C(2)	119.5(6)
N(1)-C(2)-C(3)	125.0(6)
N(1)-C(2)-C(1)	117.6(6)
C(3)-C(2)-C(1)	117.3(6)
C(4)-C(3)-C(2)	122.3(6)
C(5)-C(4)-C(3)	120.6(6)
C(4)-C(5)-C(6)	119.3(6)
C(1)-C(6)-C(5)	121.1(7)
C(1)-C(6)-C(7)	123.7(6)
C(5)-C(6)-C(7)	115.3(6)
N(3)-C(7)-C(6)	128.0(6)
N(1)-C(8)-C(9)	113.3(5)
N(1)-C(8)-C(10)	109.2(5)
C(9)-C(8)-C(10)	110.0(5)
C(13)-C(11)-N(3)	108.9(6)
C(13)-C(11)-C(12)	111.4(7)
N(3)-C(11)-C(12)	109.0(6)
O(2)-C(14)-C(19)	124.7(6)
O(2)-C(14)-C(15)	115.9(6)
C(19)-C(14)-C(15)	119.4(6)
C(16)-C(15)-N(2)	124.7(6)
C(16)-C(15)-C(14)	117.3(7)
N(2)-C(15)-C(14)	117.9(6)
C(17)-C(16)-C(15)	122.0(7)
C(18)-C(17)-C(16)	120.9(7)
C(17)-C(18)-C(19)	118.8(7)
C(14)-C(19)-C(18)	121.5(7)
C(14)-C(19)-C(20)	123.8(6)
C(18)-C(19)-C(20)	114.7(7)
N(4)-C(20)-C(19)	127.1(6)
C(22)-C(21)-N(2)	109.6(6)
C(22)-C(21)-C(23)	109.7(6)
N(2)-C(21)-C(23)	111.0(6)
N(4)-C(24)-C(26)	108.9(6)
N(4)-C(24)-C(25)	109.5(5)
C(26)-C(24)-C(25)	112.9(6)
C(28)-C(27)-Zn(1)	114.7(4)
C(30)-C(29)-Zn(2)	117.3(6)
C(32)-C(31)-Zn(3)	127.0(7)
C(34)-C(33)-Zn(4)	117.6(5)

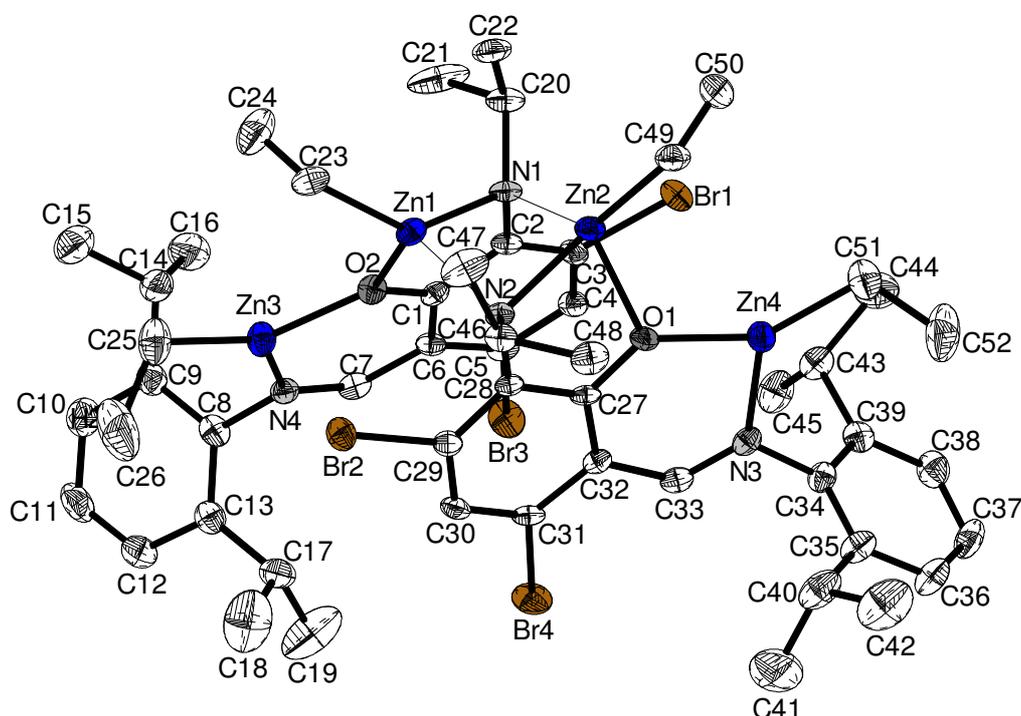
---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for biyikal7. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	35(1)	27(1)	34(1)	-1(1)	-1(1)	18(1)
Zn(2)	43(1)	30(1)	38(1)	3(1)	6(1)	20(1)
Zn(3)	32(1)	30(1)	46(1)	-1(1)	-3(1)	16(1)
Zn(4)	46(1)	27(1)	39(1)	1(1)	-4(1)	18(1)
O(1)	37(3)	22(3)	32(3)	-3(2)	-3(2)	18(2)
O(2)	37(3)	24(3)	29(3)	1(2)	-4(2)	12(3)
N(1)	20(3)	32(3)	37(3)	-2(3)	-5(3)	15(3)
N(2)	52(4)	33(4)	26(3)	2(3)	7(3)	27(3)
N(3)	30(4)	44(4)	30(3)	-1(3)	-2(3)	18(3)
N(4)	41(4)	28(4)	27(3)	4(3)	0(3)	16(3)
C(1)	36(5)	42(5)	10(3)	2(3)	-5(3)	26(4)
C(2)	38(5)	32(4)	11(3)	-8(3)	-4(3)	18(4)
C(3)	31(4)	22(4)	35(4)	9(3)	-1(3)	3(4)
C(4)	59(6)	26(4)	27(4)	-1(3)	2(4)	30(5)
C(5)	43(5)	40(5)	27(4)	-5(3)	-9(3)	32(4)
C(6)	41(5)	33(4)	19(3)	3(3)	0(3)	26(4)
C(7)	39(5)	47(5)	32(4)	-5(4)	-3(3)	27(4)
C(8)	26(4)	26(4)	45(5)	-2(3)	-6(3)	11(4)
C(9)	35(5)	44(5)	52(5)	-8(4)	-12(4)	14(4)
C(10)	37(5)	40(5)	64(5)	-6(4)	-10(4)	25(4)
C(11)	29(5)	63(6)	55(6)	1(4)	2(4)	21(4)
C(12)	37(5)	59(6)	83(6)	-18(5)	-17(4)	24(4)
C(13)	75(4)	105(5)	81(4)	3(3)	4(3)	39(3)
C(14)	41(5)	28(4)	18(4)	2(3)	2(3)	14(4)
C(15)	45(5)	28(5)	26(4)	0(3)	1(3)	20(4)
C(16)	49(5)	35(5)	32(4)	9(4)	-5(4)	18(4)
C(17)	50(6)	30(5)	34(4)	10(4)	-4(4)	7(4)
C(18)	40(5)	39(5)	35(4)	8(4)	-9(4)	6(4)
C(19)	32(5)	30(5)	30(4)	8(3)	-2(3)	6(4)
C(20)	26(4)	44(5)	25(4)	6(3)	-1(3)	10(4)
C(21)	49(5)	46(5)	32(4)	9(4)	14(4)	27(5)
C(22)	84(7)	59(6)	44(5)	0(4)	21(5)	50(5)
C(23)	99(7)	97(7)	32(4)	-9(4)	5(4)	71(6)
C(24)	61(5)	55(5)	23(4)	1(4)	-8(4)	43(5)
C(25)	65(6)	37(5)	71(6)	-3(4)	3(4)	40(4)
C(26)	96(7)	63(6)	36(5)	19(4)	15(4)	56(6)
C(27)	27(4)	35(4)	49(5)	-7(3)	-2(3)	15(4)
C(28)	67(6)	50(5)	45(5)	2(4)	-13(4)	30(5)
C(29)	66(6)	60(6)	76(6)	25(5)	16(5)	39(5)
C(30)	74(7)	102(8)	79(7)	47(6)	30(5)	33(6)
C(31)	105(8)	46(6)	100(8)	-13(5)	-31(6)	33(6)
C(32)	77(8)	63(7)	159(11)	-1(7)	-11(7)	31(7)
C(33)	47(5)	31(4)	59(5)	-4(4)	-21(4)	21(4)
C(34)	62(6)	30(5)	60(5)	-3(4)	12(4)	11(4)

1.3.3. [{3,5-Dibrom-2-[(2,6-diisopropyl-phenylimino)-methyl]-6-isopropylamino-phenolat}bis(ethylzink)] (141)



**Table 1.** Crystal data and structure refinement for biyikal8.

Identification code	biyikal8 / mb680	
Empirical formula	$C_{52}H_{72}Br_4N_4O_2Zn_4$	
Formula weight	1366.26	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	$a = 27.7019(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.59120(10)$ Å	$\beta = 97.9011(13)^\circ$
	$c = 17.6274(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$5606.40(11)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.619 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.582 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2752	
Crystal size	0.22 x 0.21 x 0.13 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.92 to 25.00°.	
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 32, -13 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	46259	
Independent reflections	9845 [R(int) = 0.0477]	
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.596 and 0.431	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	

Data / restraints / parameters	9845 / 0 / 611
Goodness-of-fit on $F^2$	0.903
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0440
R indices (all data)	R1 = 0.0521, wR2 = 0.0485
Largest diff. peak and hole	0.392 and -0.315 e. $\text{\AA}^{-3}$

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for biyikal8.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br(1)	3105(1)	816(1)	4743(1)	28(1)
Br(2)	2043(1)	-226(1)	681(1)	27(1)
Br(3)	1821(1)	4235(1)	3502(1)	34(1)
Br(4)	2518(1)	4278(1)	1558(1)	33(1)
Zn(1)	2210(1)	-1548(1)	2480(1)	22(1)
Zn(2)	3177(1)	-1069(1)	3208(1)	21(1)
Zn(3)	1199(1)	-1(1)	1665(1)	26(1)
Zn(4)	3914(1)	1354(1)	3633(1)	25(1)
O(1)	3387(1)	651(2)	2965(1)	21(1)
O(2)	1749(1)	-66(2)	2472(1)	21(1)
N(1)	2477(1)	-828(2)	3534(1)	20(1)
N(2)	2841(1)	-914(2)	2084(1)	18(1)
N(3)	3724(1)	2926(2)	3200(1)	21(1)
N(4)	1060(1)	1648(2)	1960(1)	20(1)
C(1)	1937(1)	721(3)	2976(2)	17(1)
C(2)	2330(1)	340(3)	3534(2)	18(1)
C(3)	2545(1)	1184(3)	4027(2)	22(1)
C(4)	2392(1)	2331(3)	4017(2)	21(1)
C(5)	2007(1)	2653(2)	3496(2)	20(1)
C(6)	1761(1)	1863(3)	2967(2)	18(1)
C(7)	1319(1)	2238(3)	2486(2)	20(1)
C(8)	611(1)	2162(3)	1592(2)	23(1)
C(9)	176(1)	1754(3)	1809(2)	27(1)
C(10)	-256(1)	2229(3)	1445(2)	38(1)
C(11)	-253(1)	3054(3)	881(2)	40(1)
C(12)	179(1)	3423(3)	668(2)	35(1)
C(13)	626(1)	2994(3)	1018(2)	26(1)
C(14)	162(1)	848(3)	2428(2)	33(1)
C(15)	-225(1)	-77(3)	2220(2)	43(1)
C(16)	102(1)	1430(3)	3184(2)	50(1)
C(17)	1096(1)	3427(3)	774(2)	33(1)
C(18)	1158(2)	3058(4)	-23(2)	74(2)
C(19)	1141(2)	4726(4)	840(3)	78(2)
C(20)	2375(1)	-1497(3)	4230(2)	30(1)
C(21)	1854(1)	-1339(3)	4376(2)	54(1)
C(22)	2479(1)	-2758(3)	4119(2)	33(1)
C(23)	1798(1)	-2910(3)	2117(2)	27(1)
C(24)	1345(1)	-3041(3)	2468(2)	50(1)
C(25)	799(1)	-929(3)	901(2)	44(1)
C(26)	664(2)	-266(4)	146(2)	81(2)
C(27)	3080(1)	1092(3)	2393(2)	17(1)

C(28)	2795(1)	282(3)	1911(2)	16(1)
C(29)	2466(1)	752(3)	1331(2)	20(1)
C(30)	2395(1)	1935(3)	1214(2)	21(1)
C(31)	2670(1)	2684(2)	1689(2)	19(1)
C(32)	3033(1)	2295(2)	2279(2)	18(1)
C(33)	3356(1)	3132(3)	2689(2)	21(1)
C(34)	4040(1)	3887(3)	3464(2)	22(1)
C(35)	4361(1)	4317(3)	2986(2)	30(1)
C(36)	4672(1)	5202(3)	3276(2)	36(1)
C(37)	4672(1)	5618(3)	4004(2)	36(1)
C(38)	4360(1)	5161(3)	4469(2)	31(1)
C(39)	4036(1)	4288(3)	4211(2)	23(1)
C(40)	4378(1)	3863(3)	2178(2)	41(1)
C(41)	4130(2)	4701(4)	1577(2)	67(1)
C(42)	4899(2)	3587(4)	2036(2)	66(1)
C(43)	3673(1)	3831(3)	4709(2)	28(1)
C(44)	3911(1)	3489(3)	5513(2)	44(1)
C(45)	3270(1)	4720(3)	4727(2)	39(1)
C(46)	3092(1)	-1557(3)	1510(2)	23(1)
C(47)	2997(1)	-2840(3)	1565(2)	39(1)
C(48)	3637(1)	-1314(3)	1624(2)	31(1)
C(49)	3719(1)	-1995(3)	3754(2)	28(1)
C(50)	3779(1)	-1962(3)	4629(2)	36(1)
C(51)	4498(1)	906(3)	4313(2)	36(1)
C(52)	4921(1)	1730(3)	4321(3)	66(1)

**Table 3.** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for biyikal8.

Atoms	Bond Length
Br(1)-C(3)	1.908(3)
Br(2)-C(29)	1.898(3)
Br(3)-C(5)	1.905(3)
Br(4)-C(31)	1.901(3)
Zn(1)-C(23)	2.001(3)
Zn(1)-N(1)	2.078(2)
Zn(1)-N(2)	2.103(2)
Zn(1)-O(2)	2.1402(19)
Zn(1)-Zn(2)	2.8612(5)
Zn(2)-C(49)	1.983(3)
Zn(2)-N(2)	2.078(2)
Zn(2)-N(1)	2.116(2)
Zn(2)-O(1)	2.1368(19)
Zn(3)-O(2)	1.9374(19)
Zn(3)-C(25)	1.946(3)
Zn(3)-N(4)	2.032(2)
Zn(4)-O(1)	1.9263(19)
Zn(4)-C(51)	1.946(3)
Zn(4)-N(3)	2.017(2)
O(1)-C(27)	1.329(3)
O(2)-C(1)	1.329(3)
N(1)-C(2)	1.414(4)
N(1)-C(20)	1.510(4)

---

N(2)-C(28)	1.422(3)
N(2)-C(46)	1.501(4)
N(3)-C(33)	1.288(3)
N(3)-C(34)	1.454(4)
N(4)-C(7)	1.289(3)
N(4)-C(8)	1.449(4)
C(1)-C(6)	1.410(4)
C(1)-C(2)	1.433(4)
C(2)-C(3)	1.387(4)
C(3)-C(4)	1.395(4)
C(4)-C(5)	1.361(4)
C(5)-C(6)	1.414(4)
C(6)-C(7)	1.456(4)
C(8)-C(9)	1.397(4)
C(8)-C(13)	1.402(4)
C(9)-C(10)	1.390(4)
C(9)-C(14)	1.519(4)
C(10)-C(11)	1.381(5)
C(11)-C(12)	1.369(5)
C(12)-C(13)	1.398(4)
C(13)-C(17)	1.512(4)
C(14)-C(16)	1.523(4)
C(14)-C(15)	1.524(4)
C(17)-C(18)	1.502(4)
C(17)-C(19)	1.514(5)
C(20)-C(22)	1.508(4)
C(20)-C(21)	1.512(5)
C(23)-C(24)	1.481(5)
C(25)-C(26)	1.538(5)
C(27)-C(32)	1.412(4)
C(27)-C(28)	1.430(4)
C(28)-C(29)	1.383(4)
C(29)-C(30)	1.397(4)
C(30)-C(31)	1.364(4)
C(31)-C(32)	1.416(4)
C(32)-C(33)	1.444(4)
C(34)-C(35)	1.397(4)
C(34)-C(39)	1.398(4)
C(35)-C(36)	1.390(4)
C(35)-C(40)	1.525(4)
C(36)-C(37)	1.371(4)
C(37)-C(38)	1.377(4)
C(38)-C(39)	1.387(4)
C(39)-C(43)	1.518(4)
C(40)-C(41)	1.530(5)
C(40)-C(42)	1.533(5)
C(43)-C(45)	1.524(4)
C(43)-C(44)	1.530(4)
C(46)-C(47)	1.516(4)
C(46)-C(48)	1.524(4)
C(49)-C(50)	1.529(4)

C(51)-C(52)	1.512(5)
C(23)-Zn(1)-N(1)	136.07(11)
C(23)-Zn(1)-N(2)	129.32(11)
N(1)-Zn(1)-N(2)	86.93(9)
C(23)-Zn(1)-O(2)	108.49(11)
N(1)-Zn(1)-O(2)	79.78(8)
N(2)-Zn(1)-O(2)	103.89(8)
C(23)-Zn(1)-Zn(2)	138.98(9)
N(1)-Zn(1)-Zn(2)	47.53(7)
N(2)-Zn(1)-Zn(2)	46.45(6)
O(2)-Zn(1)-Zn(2)	111.64(5)
C(49)-Zn(2)-N(2)	135.97(11)
C(49)-Zn(2)-N(1)	126.94(11)
N(2)-Zn(2)-N(1)	86.59(9)
C(49)-Zn(2)-O(1)	113.16(11)
N(2)-Zn(2)-O(1)	80.01(8)
N(1)-Zn(2)-O(1)	102.50(9)
C(49)-Zn(2)-Zn(1)	135.40(10)
N(2)-Zn(2)-Zn(1)	47.18(7)
N(1)-Zn(2)-Zn(1)	46.43(6)
O(1)-Zn(2)-Zn(1)	110.80(5)
O(2)-Zn(3)-C(25)	143.32(12)
O(2)-Zn(3)-N(4)	90.35(9)
C(25)-Zn(3)-N(4)	125.94(13)
O(1)-Zn(4)-C(51)	139.42(12)
O(1)-Zn(4)-N(3)	90.82(9)
C(51)-Zn(4)-N(3)	128.74(13)
C(27)-O(1)-Zn(4)	130.78(18)
C(27)-O(1)-Zn(2)	110.35(17)
Zn(4)-O(1)-Zn(2)	118.48(9)
C(1)-O(2)-Zn(3)	131.38(18)
C(1)-O(2)-Zn(1)	111.55(17)
Zn(3)-O(2)-Zn(1)	116.40(9)
C(2)-N(1)-C(20)	114.0(2)
C(2)-N(1)-Zn(1)	108.49(17)
C(20)-N(1)-Zn(1)	115.85(19)
C(2)-N(1)-Zn(2)	113.61(18)
C(20)-N(1)-Zn(2)	115.72(18)
Zn(1)-N(1)-Zn(2)	86.04(8)
C(28)-N(2)-C(46)	112.1(2)
C(28)-N(2)-Zn(2)	107.77(17)
C(46)-N(2)-Zn(2)	114.37(18)
C(28)-N(2)-Zn(1)	110.91(18)
C(46)-N(2)-Zn(1)	122.17(18)
Zn(2)-N(2)-Zn(1)	86.38(8)
C(33)-N(3)-C(34)	117.8(3)
C(33)-N(3)-Zn(4)	124.9(2)
C(34)-N(3)-Zn(4)	117.16(19)
C(7)-N(4)-C(8)	117.6(2)
C(7)-N(4)-Zn(3)	125.2(2)
C(8)-N(4)-Zn(3)	116.96(18)

O(2)-C(1)-C(6)	122.2(3)
O(2)-C(1)-C(2)	116.0(3)
C(6)-C(1)-C(2)	121.7(3)
C(3)-C(2)-N(1)	125.2(3)
C(3)-C(2)-C(1)	115.7(3)
N(1)-C(2)-C(1)	119.1(3)
C(2)-C(3)-C(4)	124.1(3)
C(2)-C(3)-Br(1)	119.8(2)
C(4)-C(3)-Br(1)	116.1(2)
C(5)-C(4)-C(3)	118.6(3)
C(4)-C(5)-C(6)	121.9(3)
C(4)-C(5)-Br(3)	116.6(2)
C(6)-C(5)-Br(3)	121.5(2)
C(1)-C(6)-C(5)	117.8(3)
C(1)-C(6)-C(7)	123.3(3)
C(5)-C(6)-C(7)	118.7(3)
N(4)-C(7)-C(6)	127.0(3)
C(9)-C(8)-C(13)	122.8(3)
C(9)-C(8)-N(4)	117.3(3)
C(13)-C(8)-N(4)	119.8(3)
C(10)-C(9)-C(8)	117.4(3)
C(10)-C(9)-C(14)	120.0(3)
C(8)-C(9)-C(14)	122.7(3)
C(11)-C(10)-C(9)	121.1(3)
C(12)-C(11)-C(10)	120.3(3)
C(11)-C(12)-C(13)	121.5(3)
C(12)-C(13)-C(8)	116.8(3)
C(12)-C(13)-C(17)	120.1(3)
C(8)-C(13)-C(17)	123.0(3)
C(9)-C(14)-C(16)	109.8(3)
C(9)-C(14)-C(15)	113.6(3)
C(16)-C(14)-C(15)	111.4(3)
C(18)-C(17)-C(13)	112.7(3)
C(18)-C(17)-C(19)	109.6(3)
C(13)-C(17)-C(19)	111.9(3)
C(22)-C(20)-N(1)	109.4(2)
C(22)-C(20)-C(21)	110.1(3)
N(1)-C(20)-C(21)	111.5(3)
C(24)-C(23)-Zn(1)	115.3(2)
C(26)-C(25)-Zn(3)	111.7(3)
O(1)-C(27)-C(32)	121.7(3)
O(1)-C(27)-C(28)	116.2(2)
C(32)-C(27)-C(28)	122.0(3)
C(29)-C(28)-N(2)	125.1(3)
C(29)-C(28)-C(27)	115.7(3)
N(2)-C(28)-C(27)	119.1(2)
C(28)-C(29)-C(30)	124.2(3)
C(28)-C(29)-Br(2)	120.0(2)
C(30)-C(29)-Br(2)	115.7(2)
C(31)-C(30)-C(29)	118.6(3)
C(30)-C(31)-C(32)	121.9(3)

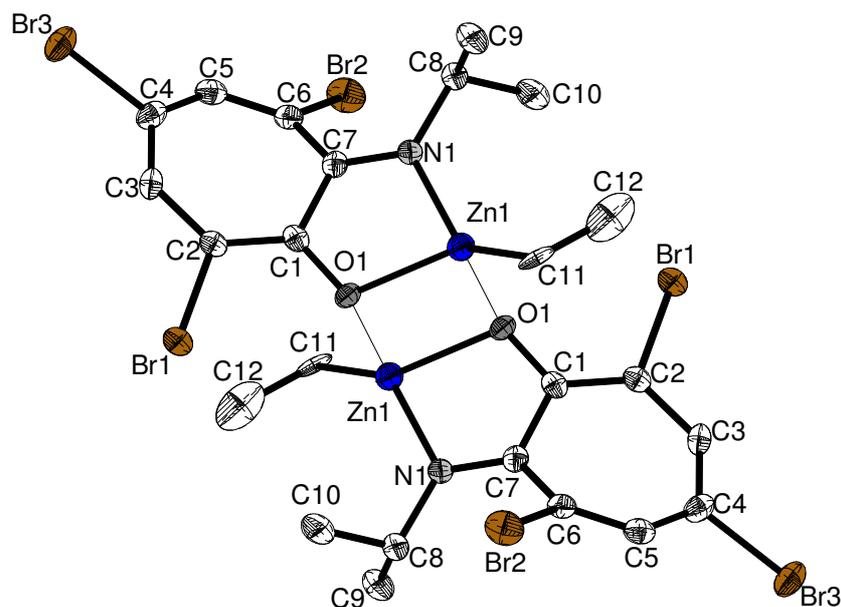
C(30)-C(31)-Br(4)	116.6(2)
C(32)-C(31)-Br(4)	121.4(2)
C(27)-C(32)-C(31)	117.5(3)
C(27)-C(32)-C(33)	123.5(3)
C(31)-C(32)-C(33)	118.8(3)
N(3)-C(33)-C(32)	127.1(3)
C(35)-C(34)-C(39)	122.5(3)
C(35)-C(34)-N(3)	119.1(3)
C(39)-C(34)-N(3)	118.3(3)
C(36)-C(35)-C(34)	117.1(3)
C(36)-C(35)-C(40)	120.0(3)
C(34)-C(35)-C(40)	122.9(3)
C(37)-C(36)-C(35)	121.6(3)
C(36)-C(37)-C(38)	120.1(3)
C(37)-C(38)-C(39)	121.1(3)
C(38)-C(39)-C(34)	117.6(3)
C(38)-C(39)-C(43)	121.0(3)
C(34)-C(39)-C(43)	121.4(3)
C(35)-C(40)-C(41)	111.1(3)
C(35)-C(40)-C(42)	112.1(3)
C(41)-C(40)-C(42)	111.3(3)
C(39)-C(43)-C(45)	108.8(3)
C(39)-C(43)-C(44)	113.0(3)
C(45)-C(43)-C(44)	112.3(3)
N(2)-C(46)-C(47)	110.1(2)
N(2)-C(46)-C(48)	111.2(2)
C(47)-C(46)-C(48)	110.5(3)
C(50)-C(49)-Zn(2)	116.5(2)
C(52)-C(51)-Zn(4)	114.5(2)

**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for biyikal8. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	30(1)	32(1)	21(1)	2(1)	-1(1)	3(1)
Br(2)	29(1)	28(1)	22(1)	-5(1)	-1(1)	-2(1)
Br(3)	44(1)	18(1)	38(1)	-7(1)	-4(1)	5(1)
Br(4)	46(1)	17(1)	37(1)	4(1)	2(1)	7(1)
Zn(1)	24(1)	15(1)	27(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
Zn(2)	24(1)	18(1)	23(1)	5(1)	4(1)	2(1)
Zn(3)	25(1)	21(1)	31(1)	-6(1)	-1(1)	0(1)
Zn(4)	24(1)	23(1)	26(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
O(1)	24(1)	17(1)	21(1)	5(1)	0(1)	1(1)
O(2)	24(1)	16(1)	23(1)	-4(1)	4(1)	0(1)
N(1)	24(2)	18(2)	20(1)	6(1)	10(1)	3(1)
N(2)	23(2)	11(1)	19(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
N(3)	21(2)	20(2)	22(1)	-4(1)	8(1)	-3(1)
N(4)	20(2)	18(2)	22(1)	2(1)	4(1)	0(1)
C(1)	19(2)	18(2)	17(2)	-2(1)	9(1)	-3(2)
C(2)	23(2)	20(2)	13(2)	2(1)	11(1)	2(2)
C(3)	21(2)	31(2)	14(2)	4(2)	4(1)	-1(2)

C(4)	29(2)	18(2)	15(2)	-2(1)	3(1)	-3(2)
C(5)	27(2)	14(2)	19(2)	-1(1)	9(1)	1(2)
C(6)	24(2)	17(2)	13(2)	1(1)	6(1)	1(2)
C(7)	25(2)	15(2)	22(2)	-1(1)	10(2)	2(2)
C(8)	28(2)	15(2)	25(2)	-4(2)	-1(2)	6(2)
C(9)	23(2)	27(2)	29(2)	1(2)	1(2)	3(2)
C(10)	28(2)	39(2)	45(2)	2(2)	3(2)	1(2)
C(11)	31(2)	43(2)	42(2)	7(2)	-11(2)	10(2)
C(12)	35(2)	32(2)	36(2)	8(2)	-1(2)	4(2)
C(13)	27(2)	26(2)	25(2)	-3(2)	1(2)	2(2)
C(14)	26(2)	35(2)	38(2)	7(2)	4(2)	-1(2)
C(15)	39(2)	34(2)	57(2)	4(2)	10(2)	-3(2)
C(16)	58(3)	51(3)	38(2)	5(2)	2(2)	-11(2)
C(17)	33(2)	35(2)	30(2)	9(2)	4(2)	2(2)
C(18)	58(3)	105(4)	64(3)	-33(3)	27(2)	-11(3)
C(19)	82(4)	51(3)	111(4)	-9(3)	48(3)	-20(3)
C(20)	39(2)	28(2)	24(2)	8(2)	11(2)	1(2)
C(21)	77(3)	32(2)	64(3)	17(2)	50(2)	8(2)
C(22)	35(2)	26(2)	39(2)	17(2)	11(2)	1(2)
C(23)	36(2)	12(2)	34(2)	0(2)	10(2)	1(2)
C(24)	37(2)	34(2)	79(3)	-4(2)	8(2)	-10(2)
C(25)	36(2)	40(2)	52(2)	-16(2)	-5(2)	-5(2)
C(26)	82(4)	86(4)	63(3)	-22(3)	-31(3)	-3(3)
C(27)	22(2)	17(2)	14(2)	4(1)	10(1)	1(1)
C(28)	19(2)	18(2)	14(2)	1(1)	9(1)	1(1)
C(29)	21(2)	21(2)	17(2)	1(1)	5(1)	0(2)
C(30)	23(2)	23(2)	15(2)	6(1)	3(1)	2(2)
C(31)	25(2)	15(2)	17(2)	5(1)	10(1)	3(2)
C(32)	21(2)	16(2)	16(2)	-2(1)	7(1)	-2(2)
C(33)	25(2)	17(2)	23(2)	1(1)	10(2)	2(2)
C(34)	22(2)	17(2)	28(2)	-3(1)	3(2)	-1(2)
C(35)	33(2)	25(2)	34(2)	-2(2)	11(2)	-6(2)
C(36)	30(2)	35(2)	45(2)	-2(2)	12(2)	-11(2)
C(37)	30(2)	27(2)	49(2)	-6(2)	2(2)	-12(2)
C(38)	36(2)	26(2)	30(2)	-8(2)	-1(2)	-2(2)
C(39)	24(2)	18(2)	28(2)	-1(2)	2(2)	7(2)
C(40)	50(3)	39(2)	39(2)	-12(2)	23(2)	-16(2)
C(41)	88(4)	82(4)	31(2)	1(2)	14(2)	-11(3)
C(42)	77(3)	64(3)	65(3)	-17(2)	36(3)	-11(3)
C(43)	32(2)	28(2)	25(2)	-7(2)	11(2)	-4(2)
C(44)	52(3)	46(2)	36(2)	3(2)	13(2)	0(2)
C(45)	33(2)	40(2)	45(2)	-10(2)	11(2)	-4(2)
C(46)	30(2)	19(2)	20(2)	-2(1)	6(1)	2(2)
C(47)	54(3)	17(2)	51(2)	-9(2)	24(2)	2(2)
C(48)	31(2)	35(2)	31(2)	-1(2)	15(2)	3(2)
C(49)	29(2)	24(2)	30(2)	8(2)	7(2)	2(2)
C(50)	31(2)	36(2)	40(2)	9(2)	-4(2)	3(2)
C(51)	32(2)	37(2)	38(2)	-4(2)	-2(2)	3(2)
C(52)	32(3)	48(3)	111(4)	-4(3)	-18(2)	3(2)

## 1.3.4. [{3,5,7-Tribrom-2-isopropylamino-cyclohepta-2,4,6-trienon}ethylzink] (144)

**Table 1.** Crystal data and structure refinement for biyikal5.

Identification code	biyikal5 / mb545	
Empirical formula	$C_{24}H_{28}Br_6N_2O_2Zn_2$	
Formula weight	986.68	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	$a = 8.8837(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.6024(5)$ Å	$\beta = 98.359(3)^\circ$
	$c = 10.9969(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1508.05(8)$ Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	$2.173$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	$9.564$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	944	
Crystal size	$0.37 \times 0.20 \times 0.15$ mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.18 to 25.00°	
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10, -18 \leq k \leq 18, -13 \leq l \leq 13$	
Reflections collected	7333	
Independent reflections	2641 [R(int) = 0.0373]	
Completeness to theta = 25.00°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.296 and 0.118	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2641 / 0 / 166	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.921	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0290, wR2 = 0.0512	
R indices (all data)	R1 = 0.0530, wR2 = 0.0555	

Largest diff. peak and hole 0.641 and -0.441 e.Å<sup>-3</sup>

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for biyikal5. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	5582(1)	889(1)	5570(1)	23(1)
Br(1)	9005(1)	-1494(1)	5015(1)	28(1)
Br(2)	5496(1)	1100(1)	942(1)	34(1)
Br(3)	11613(1)	301(1)	1588(1)	37(1)
O(1)	6516(3)	-225(2)	4965(2)	19(1)
N(1)	6224(4)	1312(2)	3957(3)	21(1)
C(1)	7369(5)	-54(3)	4111(4)	18(1)
C(2)	8620(5)	-532(3)	3954(4)	18(1)
C(3)	9816(5)	-359(3)	3254(4)	22(1)
C(4)	9776(5)	160(3)	2272(4)	24(1)
C(5)	8471(5)	578(3)	1635(4)	23(1)
C(6)	7216(5)	783(3)	2103(4)	21(1)
C(7)	6943(5)	745(3)	3403(4)	18(1)
C(8)	5917(5)	2196(3)	3496(4)	26(1)
C(9)	6822(6)	2790(3)	4434(4)	38(1)
C(10)	4236(6)	2381(3)	3356(5)	42(1)
C(11)	5519(5)	1401(3)	7246(3)	19(1)
C(12)	4726(7)	2157(4)	7283(4)	55(2)

**Table 3.** Bond lengths [ $\text{Å}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for biyikal5.

Atoms	Bond Length
Zn(1)-C(11)	2.017(4)
Zn(1)-N(1)	2.051(3)
Zn(1)-O(1)	2.077(3)
Zn(1)-O(1)#1	2.138(3)
Zn(1)-Zn(1)#1	3.1551(10)
Br(1)-C(2)	1.901(4)
Br(2)-C(6)	1.909(4)
Br(3)-C(4)	1.906(4)
O(1)-C(1)	1.316(5)
O(1)-Zn(1)#1	2.138(3)
N(1)-C(7)	1.293(5)
N(1)-C(8)	1.482(5)
C(1)-C(2)	1.371(6)
C(1)-C(7)	1.490(6)
C(2)-C(3)	1.426(6)
C(3)-C(4)	1.346(6)
C(4)-C(5)	1.423(6)
C(5)-C(6)	1.334(6)
C(6)-C(7)	1.485(5)
C(8)-C(10)	1.507(6)
C(8)-C(9)	1.525(6)
C(11)-C(12)	1.378(6)
C(11)-Zn(1)-N(1)	135.31(16)

C(11)-Zn(1)-O(1)	133.66(15)
N(1)-Zn(1)-O(1)	79.49(12)
C(11)-Zn(1)-O(1)#1	107.73(14)
N(1)-Zn(1)-O(1)#1	105.00(12)
O(1)-Zn(1)-O(1)#1	83.10(11)
C(11)-Zn(1)-Zn(1)#1	131.36(12)
N(1)-Zn(1)-Zn(1)#1	93.17(10)
O(1)-Zn(1)-Zn(1)#1	42.29(8)
O(1)#1-Zn(1)-Zn(1)#1	40.81(7)
C(1)-O(1)-Zn(1)	110.9(2)
C(1)-O(1)-Zn(1)#1	118.1(2)
Zn(1)-O(1)-Zn(1)#1	96.90(11)
C(7)-N(1)-C(8)	123.7(4)
C(7)-N(1)-Zn(1)	113.9(3)
C(8)-N(1)-Zn(1)	122.4(3)
O(1)-C(1)-C(2)	122.7(4)
O(1)-C(1)-C(7)	114.5(4)
C(2)-C(1)-C(7)	122.6(4)
C(1)-C(2)-C(3)	130.3(4)
C(1)-C(2)-Br(1)	115.4(3)
C(3)-C(2)-Br(1)	113.6(3)
C(4)-C(3)-C(2)	127.8(4)
C(3)-C(4)-C(5)	126.5(4)
C(3)-C(4)-Br(3)	117.5(4)
C(5)-C(4)-Br(3)	115.8(3)
C(6)-C(5)-C(4)	126.0(4)
C(5)-C(6)-C(7)	128.7(4)
C(5)-C(6)-Br(2)	115.9(3)
C(7)-C(6)-Br(2)	115.3(3)
N(1)-C(7)-C(6)	125.9(4)
N(1)-C(7)-C(1)	115.5(4)
C(6)-C(7)-C(1)	118.2(4)
N(1)-C(8)-C(10)	110.1(4)
N(1)-C(8)-C(9)	106.3(4)
C(10)-C(8)-C(9)	111.7(4)
C(12)-C(11)-Zn(1)	116.7(3)

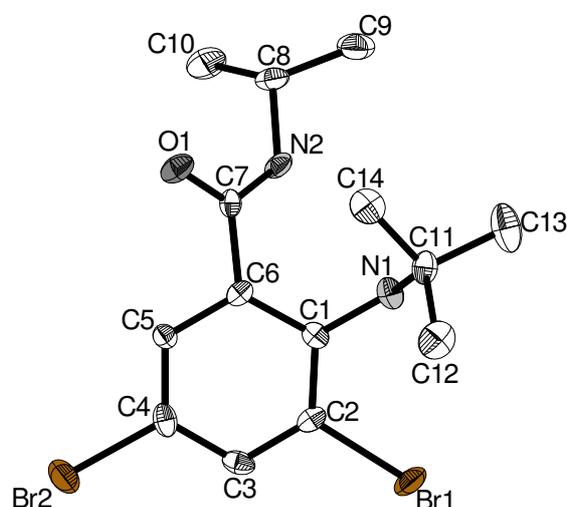
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y,-z+1

**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for biyikal5. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	26(1)	21(1)	25(1)	-4(1)	8(1)	-2(1)
Br(1)	29(1)	22(1)	34(1)	5(1)	6(1)	4(1)
Br(2)	36(1)	37(1)	28(1)	6(1)	-5(1)	2(1)
Br(3)	32(1)	45(1)	38(1)	3(1)	19(1)	1(1)
O(1)	18(2)	21(2)	20(2)	0(1)	6(1)	-2(2)
N(1)	18(2)	16(2)	28(2)	0(2)	6(2)	-1(2)
C(1)	18(3)	15(2)	19(2)	-5(2)	-2(2)	-1(2)
C(2)	23(3)	15(2)	16(2)	-4(2)	0(2)	-2(2)

C(3)	19(3)	25(3)	23(2)	-5(2)	5(2)	3(2)
C(4)	29(3)	26(3)	19(2)	-8(2)	10(2)	-9(2)
C(5)	33(3)	18(3)	17(2)	-2(2)	5(2)	-4(2)
C(6)	21(3)	18(3)	22(2)	2(2)	2(2)	-2(2)
C(7)	14(3)	19(3)	21(2)	-4(2)	0(2)	-3(2)
C(8)	31(3)	20(3)	31(3)	2(2)	14(2)	3(2)
C(9)	51(4)	19(3)	49(3)	-3(3)	22(3)	3(3)
C(10)	39(4)	27(3)	63(3)	18(3)	15(3)	11(3)
C(11)	13(3)	35(3)	8(2)	1(2)	-2(2)	-18(2)
C(12)	52(4)	83(5)	30(3)	-27(3)	11(3)	-28(4)

### 1.3.5. 3,5-Dibrom-2-*tert*-butylamino-*N*-isopropyl-benzamid (176)



**Table 1.** Crystal data and structure refinement for biyik13.

Identification code	biyik13 / mb1101	
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	
Formula weight	392.14	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Cc	
Unit cell dimensions	a = 12.0691(7) Å	α = 90°
	b = 16.2430(5) Å	β = 122.289(7)°
	c = 9.8171(5) Å	γ = 90°
Volume	1626.93(14) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.601 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.978 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	784	
Crystal size	0.19 x 0.09 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.51 to 25.00°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 16, -11 ≤ l ≤ 9	

Reflections collected	3986
Independent reflections	2242 [R(int) = 0.0280]
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7544 and 0.4514
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2242 / 2 / 177
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.935
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0481
R indices (all data)	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0493
Absolute structure parameter	0.023(11)
Largest diff. peak and hole	0.461 and -0.391 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for biyik13. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br(1)	0(1)	4342(1)	0(1)	29(1)
Br(2)	686(1)	7530(1)	2507(1)	32(1)
O(1)	4838(3)	5627(2)	6832(3)	26(1)
N(1)	2740(4)	4031(2)	3154(4)	20(1)
N(2)	5198(4)	4980(2)	5083(5)	21(1)
C(1)	2259(4)	4830(3)	3024(5)	16(1)
C(2)	1051(4)	5084(3)	1714(5)	18(1)
C(3)	559(4)	5872(3)	1533(5)	21(1)
C(4)	1306(5)	6442(3)	2724(5)	21(1)
C(5)	2525(4)	6232(3)	4036(5)	17(1)
C(6)	3024(5)	5435(3)	4171(5)	15(1)
C(7)	4427(4)	5337(3)	5490(5)	17(1)
C(8)	6607(4)	4899(3)	6186(5)	24(1)
C(9)	7093(5)	4139(3)	5748(6)	33(1)
C(10)	7292(6)	5674(3)	6145(7)	40(2)
C(11)	2642(5)	3404(3)	4211(6)	22(1)
C(12)	1232(5)	3276(3)	3720(6)	35(1)
C(13)	3202(6)	2623(3)	3988(7)	42(2)
C(14)	3460(5)	3669(3)	5973(5)	30(1)

**Table 3.** Bond lengths [ $\text{Å}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for biyik13.

Atoms	Bond Length
Br(1)-C(2)	1.901(4)
Br(2)-C(4)	1.886(4)
O(1)-C(7)	1.227(5)
N(1)-C(1)	1.399(5)
N(1)-C(11)	1.504(5)
N(2)-C(7)	1.326(6)
N(2)-C(8)	1.454(6)
C(1)-C(2)	1.394(6)
C(1)-C(6)	1.405(6)
C(2)-C(3)	1.382(6)
C(3)-C(4)	1.382(6)

C(4)-C(5)	1.384(6)
C(5)-C(6)	1.404(6)
C(6)-C(7)	1.492(6)
C(8)-C(10)	1.519(7)
C(8)-C(9)	1.524(6)
C(11)-C(13)	1.508(7)
C(11)-C(12)	1.514(6)
C(11)-C(14)	1.526(6)
C(1)-N(1)-C(11)	120.7(3)
C(7)-N(2)-C(8)	123.0(4)
C(2)-C(1)-N(1)	122.5(4)
C(2)-C(1)-C(6)	116.6(4)
N(1)-C(1)-C(6)	120.8(4)
C(3)-C(2)-C(1)	123.9(4)
C(3)-C(2)-Br(1)	115.8(3)
C(1)-C(2)-Br(1)	120.2(3)
C(2)-C(3)-C(4)	118.1(4)
C(3)-C(4)-C(5)	120.7(4)
C(3)-C(4)-Br(2)	119.5(3)
C(5)-C(4)-Br(2)	119.8(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.3(4)
C(5)-C(6)-C(1)	120.2(4)
C(5)-C(6)-C(7)	114.3(4)
C(1)-C(6)-C(7)	125.2(4)
O(1)-C(7)-N(2)	123.0(4)
O(1)-C(7)-C(6)	120.8(4)
N(2)-C(7)-C(6)	116.0(4)
N(2)-C(8)-C(10)	110.0(4)
N(2)-C(8)-C(9)	109.7(4)
C(10)-C(8)-C(9)	111.5(4)
N(1)-C(11)-C(13)	105.3(4)
N(1)-C(11)-C(12)	111.2(4)
C(13)-C(11)-C(12)	110.7(4)
N(1)-C(11)-C(14)	110.4(4)
C(13)-C(11)-C(14)	109.5(4)
C(12)-C(11)-C(14)	109.6(4)

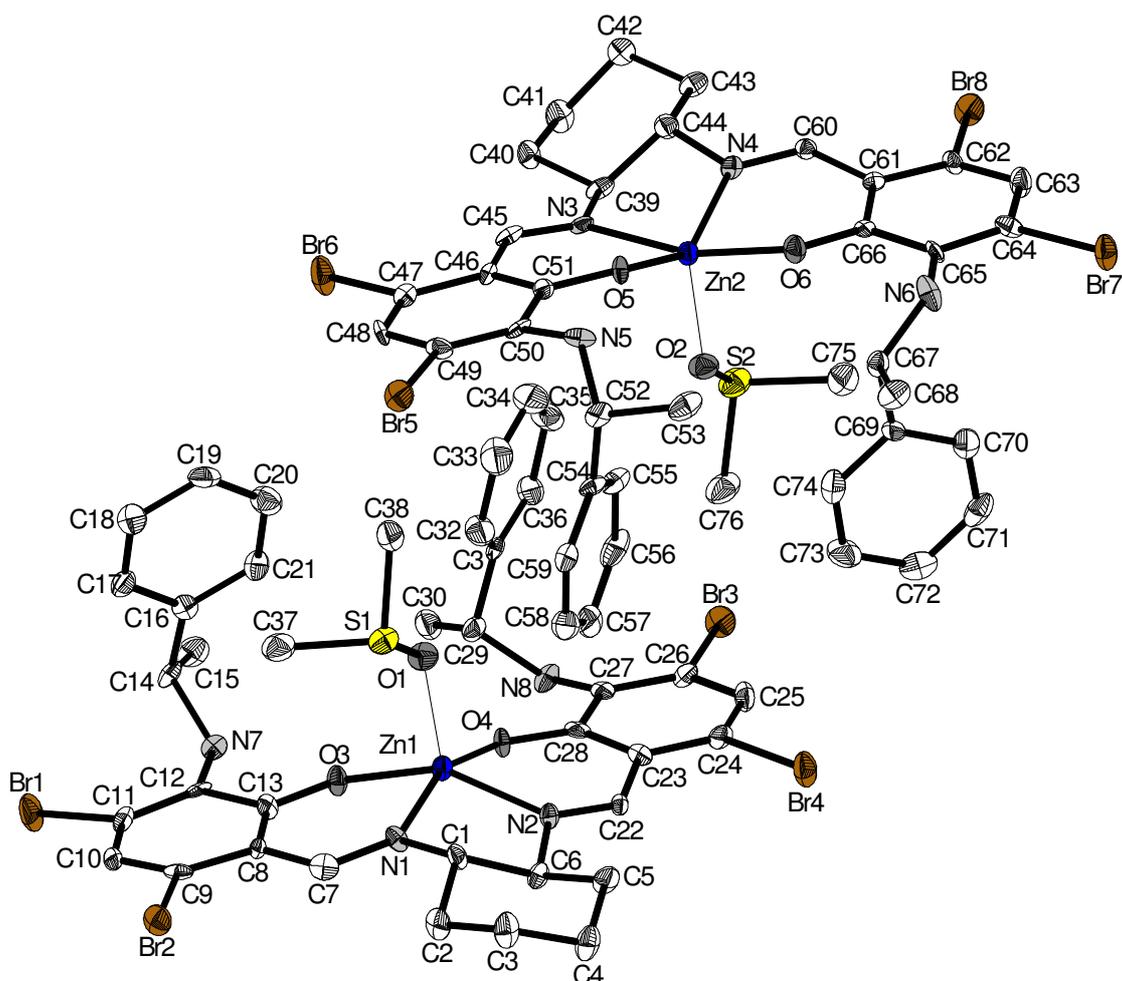
**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for biyik13. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	21(1)	38(1)	21(1)	-12(1)	6(1)	-6(1)
Br(2)	36(1)	24(1)	37(1)	3(1)	19(1)	10(1)
O(1)	24(2)	36(2)	17(2)	-6(2)	9(2)	-5(2)
N(1)	25(2)	21(2)	27(2)	-1(2)	22(2)	2(2)
N(2)	19(2)	27(2)	13(2)	-7(2)	6(2)	-3(2)
C(1)	18(3)	19(3)	17(2)	3(2)	15(2)	2(2)
C(2)	16(3)	24(3)	13(2)	-1(2)	8(2)	-5(2)
C(3)	17(3)	29(3)	19(2)	5(2)	12(2)	7(2)
C(4)	31(3)	17(3)	26(3)	-2(2)	22(3)	1(2)
C(5)	17(3)	15(3)	19(2)	1(2)	10(2)	1(2)

C(6)	15(3)	20(3)	14(2)	-1(2)	10(2)	-5(2)
C(7)	22(3)	13(2)	19(3)	-1(2)	13(2)	-2(2)
C(8)	15(3)	35(3)	17(2)	-1(2)	5(2)	2(2)
C(9)	25(3)	40(3)	24(2)	3(2)	6(2)	8(3)
C(10)	20(3)	43(3)	49(4)	-5(3)	12(3)	-8(3)
C(11)	29(3)	16(3)	27(2)	-1(2)	18(2)	-6(2)
C(12)	38(3)	35(3)	34(3)	2(2)	22(3)	-8(3)
C(13)	67(5)	21(3)	58(4)	1(3)	46(4)	0(3)
C(14)	36(3)	30(3)	30(3)	6(3)	21(3)	1(3)

## 1.4. Strukturdaten der Verbindungen aus Kapitel V

### 1.4.1. (1*S*,2*S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-{(1*R*)-phenyl-ethylamino}-4,6-dibromsalicyliden]zink (179)



**Table 1.** Crystal data and structure refinement for *biy16*.

Identification code  
Empirical formula

*biy16* / *mb760*  
 $C_{38}H_{40}Br_4N_4O_3SZn$

Formula weight	1017.81	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 12.0384(4) Å b = 13.2068(6) Å c = 14.0473(6) Å	$\alpha = 111.550(4)^\circ$ $\beta = 102.220(3)^\circ$ $\gamma = 102.211(4)^\circ$
Volume	1924.64(14) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.756 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.887 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1012	
Crystal size	0.32 x 0.17 x 0.16 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.16 to 25.00°.	
Index ranges	-13<=h<=14, -15<=k<=14, -16<=l<=16	
Reflections collected	15395	
Independent reflections	9933 [R(int) = 0.0279]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.5085 and 0.3038	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	9933 / 21 / 927	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.902	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0471	
R indices (all data)	R1 = 0.0417, wR2 = 0.0485	
Absolute structure parameter	0.016(6)	
Largest diff. peak and hole	0.432 and -0.499 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for biy16. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	4660(1)	4692(1)	8073(1)	15(1)
Zn(2)	5603(1)	5110(1)	1608(1)	15(1)
S(1)	2422(2)	4085(2)	6057(1)	22(1)
S(2)	7778(2)	5560(2)	3632(1)	27(1)
Br(1)	1916(1)	-639(1)	8086(1)	32(1)
Br(2)	287(1)	3150(1)	9283(1)	24(1)
Br(3)	10259(1)	5491(1)	7117(1)	26(1)
Br(4)	8314(1)	8994(1)	8769(1)	29(1)
Br(5)	3(1)	4099(1)	2508(1)	25(1)
Br(6)	2239(1)	763(1)	1256(1)	34(1)
Br(7)	8732(1)	10632(1)	2216(1)	27(1)
Br(8)	9971(1)	6651(1)	504(1)	26(1)
O(1)	3718(4)	4157(4)	6472(3)	23(1)
O(2)	6527(4)	5607(4)	3223(3)	23(1)
O(3)	4223(4)	3190(4)	8129(3)	19(1)
O(4)	6272(4)	4674(3)	8003(3)	16(1)
O(5)	3930(4)	4970(3)	1547(3)	16(1)

O(6)	6068(4)	6677(4)	1661(3)	20(1)
N(1)	3361(5)	5082(4)	8778(4)	15(1)
N(2)	5352(5)	6482(4)	8836(4)	15(1)
N(3)	5135(5)	3338(4)	1129(4)	13(1)
N(4)	6715(4)	4697(4)	677(4)	14(1)
N(5)	2230(5)	5642(5)	2156(4)	17(1)
N(6)	6573(5)	9020(5)	2359(4)	22(1)
N(7)	3923(5)	1003(4)	7606(4)	17(1)
N(8)	8138(5)	4006(4)	7467(4)	19(1)
C(1)	3353(5)	6253(5)	9029(5)	16(1)
C(2)	2660(6)	6737(5)	9792(5)	22(2)
C(3)	2692(5)	7947(5)	9901(5)	25(2)
C(4)	3962(6)	8750(5)	10291(5)	25(2)
C(5)	4714(6)	8243(6)	9592(5)	22(2)
C(6)	4670(5)	7053(5)	9504(5)	15(1)
C(7)	2616(5)	4408(5)	9002(5)	17(2)
C(8)	2476(6)	3216(5)	8717(4)	11(2)
C(9)	1491(6)	2536(6)	8845(5)	16(2)
C(10)	1325(6)	1405(6)	8629(5)	17(2)
C(11)	2136(6)	881(5)	8242(5)	17(2)
C(12)	3075(6)	1467(6)	8025(4)	15(2)
C(13)	3279(6)	2672(6)	8301(5)	17(2)
C(14)	3548(5)	-32(5)	6584(4)	18(1)
C(15)	4660(5)	-393(5)	6472(5)	27(2)
C(16)	2926(5)	140(5)	5627(4)	16(1)
C(17)	1706(5)	-408(5)	5115(5)	21(2)
C(18)	1103(6)	-344(6)	4186(5)	25(2)
C(19)	1752(7)	279(6)	3759(5)	26(2)
C(20)	2956(6)	840(6)	4269(5)	27(2)
C(21)	3531(5)	777(5)	5201(5)	20(2)
C(22)	6375(5)	7073(5)	8870(4)	11(2)
C(23)	7193(6)	6651(6)	8351(5)	14(2)
C(24)	8161(7)	7400(5)	8296(5)	17(2)
C(25)	9043(6)	7069(6)	7914(5)	20(2)
C(26)	8980(6)	5938(6)	7604(5)	17(2)
C(27)	8075(6)	5103(6)	7638(5)	14(2)
C(28)	7111(6)	5452(6)	7994(5)	17(2)
C(29)	7138(5)	2972(5)	6650(4)	19(1)
C(30)	7518(6)	1941(6)	6632(5)	25(2)
C(31)	6818(5)	2998(5)	5565(4)	16(1)
C(32)	5777(6)	3187(5)	5168(5)	26(2)
C(33)	5447(7)	3177(6)	4152(5)	38(2)
C(34)	6201(8)	2982(7)	3528(6)	42(2)
C(35)	7247(7)	2809(6)	3925(6)	31(2)
C(36)	7573(6)	2810(5)	4929(5)	24(2)
C(37)	1537(6)	2792(6)	5971(5)	29(2)
C(38)	2146(7)	3674(6)	4656(5)	30(2)
C(39)	6080(5)	2902(5)	807(4)	16(2)
C(40)	5800(6)	1590(6)	299(5)	18(2)
C(41)	6860(6)	1293(6)	-30(5)	24(2)
C(42)	7170(5)	1783(5)	-797(4)	19(1)

C(43)	7477(6)	3077(5)	-299(5)	19(2)
C(44)	6460(5)	3441(5)	80(4)	18(1)
C(45)	4172(6)	2674(6)	1100(4)	17(2)
C(46)	3214(6)	3080(5)	1441(5)	14(2)
C(47)	2274(7)	2298(6)	1550(5)	21(2)
C(48)	1381(6)	2623(6)	1889(5)	19(2)
C(49)	1343(6)	3753(6)	2111(5)	18(2)
C(50)	2190(6)	4528(5)	2007(4)	14(2)
C(51)	3151(6)	4173(5)	1648(5)	13(2)
C(52)	2169(5)	6506(5)	3155(4)	19(1)
C(53)	2691(7)	7660(6)	3151(5)	26(2)
C(54)	2855(5)	6481(5)	4182(4)	17(1)
C(55)	3924(5)	6254(5)	4287(5)	23(2)
C(56)	4573(6)	6326(6)	5268(6)	31(2)
C(57)	4142(8)	6597(6)	6140(6)	35(2)
C(58)	3045(8)	6805(6)	6012(6)	34(2)
C(59)	2406(6)	6737(5)	5040(5)	25(2)
C(60)	7508(5)	5427(5)	582(4)	13(2)
C(61)	7801(6)	6659(5)	1077(4)	11(2)
C(62)	8838(6)	7336(6)	1013(5)	14(2)
C(63)	9106(6)	8489(6)	1333(5)	20(2)
C(64)	8330(6)	9007(6)	1788(5)	19(2)
C(65)	7327(6)	8436(6)	1934(5)	14(2)
C(66)	7041(6)	7224(6)	1569(5)	12(2)
C(67)	6092(5)	8856(5)	3186(4)	17(1)
C(68)	5398(5)	9718(5)	3486(5)	24(2)
C(69)	7022(6)	9047(5)	4201(4)	18(2)
C(70)	8189(6)	9746(5)	4569(5)	24(2)
C(71)	8966(6)	9960(6)	5556(5)	28(2)
C(72)	8600(7)	9484(6)	6210(5)	28(2)
C(73)	7417(7)	8767(6)	5841(5)	31(2)
C(74)	6665(6)	8557(5)	4851(5)	27(2)
C(75)	8786(7)	6858(6)	3778(5)	34(2)
C(76)	7998(7)	5916(6)	5033(5)	34(2)

**Table 3.** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for biy16.

Atoms	Bond Length
Zn(1)-O(4)	1.969(4)
Zn(1)-O(3)	1.978(5)
Zn(1)-O(1)	2.062(4)
Zn(1)-N(1)	2.077(5)
Zn(1)-N(2)	2.088(5)
Zn(2)-O(5)	1.964(4)
Zn(2)-O(6)	1.995(5)
Zn(2)-N(4)	2.080(5)
Zn(2)-O(2)	2.084(4)
Zn(2)-N(3)	2.091(5)
S(1)-O(1)	1.515(5)
S(1)-C(37)	1.758(7)
S(1)-C(38)	1.773(6)
S(2)-O(2)	1.517(5)

---

S(2)-C(75)	1.791(7)
S(2)-C(76)	1.792(7)
Br(1)-C(11)	1.891(7)
Br(2)-C(9)	1.909(7)
Br(3)-C(26)	1.929(7)
Br(4)-C(24)	1.913(7)
Br(5)-C(49)	1.905(7)
Br(6)-C(47)	1.904(7)
Br(7)-C(64)	1.921(7)
Br(8)-C(62)	1.912(7)
O(3)-C(13)	1.314(8)
O(4)-C(28)	1.286(8)
O(5)-C(51)	1.325(7)
O(6)-C(66)	1.299(8)
N(1)-C(7)	1.297(7)
N(1)-C(1)	1.456(7)
N(2)-C(22)	1.292(8)
N(2)-C(6)	1.481(8)
N(3)-C(45)	1.279(8)
N(3)-C(39)	1.461(8)
N(4)-C(60)	1.272(7)
N(4)-C(44)	1.484(7)
N(5)-C(50)	1.396(8)
N(5)-C(52)	1.476(7)
N(6)-C(65)	1.401(8)
N(6)-C(67)	1.466(7)
N(7)-C(12)	1.421(9)
N(7)-C(14)	1.469(7)
N(8)-C(27)	1.400(8)
N(8)-C(29)	1.483(7)
C(1)-C(2)	1.534(8)
C(1)-C(6)	1.549(7)
C(2)-C(3)	1.540(8)
C(3)-C(4)	1.515(8)
C(4)-C(5)	1.544(9)
C(5)-C(6)	1.519(9)
C(7)-C(8)	1.436(9)
C(8)-C(9)	1.416(9)
C(8)-C(13)	1.420(9)
C(9)-C(10)	1.370(9)
C(10)-C(11)	1.401(10)
C(11)-C(12)	1.385(9)
C(12)-C(13)	1.444(9)
C(14)-C(16)	1.512(7)
C(14)-C(15)	1.532(8)
C(16)-C(21)	1.376(8)
C(16)-C(17)	1.385(8)
C(17)-C(18)	1.394(9)
C(18)-C(19)	1.391(9)
C(19)-C(20)	1.370(9)
C(20)-C(21)	1.386(8)

---

C(22)-C(23)	1.431(9)
C(23)-C(24)	1.397(9)
C(23)-C(28)	1.448(9)
C(24)-C(25)	1.368(10)
C(25)-C(26)	1.373(9)
C(26)-C(27)	1.399(9)
C(27)-C(28)	1.453(9)
C(29)-C(31)	1.507(7)
C(29)-C(30)	1.519(8)
C(31)-C(32)	1.372(8)
C(31)-C(36)	1.400(8)
C(32)-C(33)	1.392(9)
C(33)-C(34)	1.389(11)
C(34)-C(35)	1.366(11)
C(35)-C(36)	1.380(9)
C(39)-C(44)	1.533(8)
C(39)-C(40)	1.539(9)
C(40)-C(41)	1.525(9)
C(41)-C(42)	1.517(8)
C(42)-C(43)	1.514(8)
C(43)-C(44)	1.533(8)
C(45)-C(46)	1.468(9)
C(46)-C(51)	1.386(9)
C(46)-C(47)	1.437(9)
C(47)-C(48)	1.353(10)
C(48)-C(49)	1.421(9)
C(49)-C(50)	1.356(9)
C(50)-C(51)	1.455(9)
C(52)-C(54)	1.519(8)
C(52)-C(53)	1.523(8)
C(54)-C(55)	1.372(8)
C(54)-C(59)	1.383(8)
C(55)-C(56)	1.391(8)
C(56)-C(57)	1.387(10)
C(57)-C(58)	1.394(11)
C(58)-C(59)	1.379(9)
C(60)-C(61)	1.442(8)
C(61)-C(62)	1.414(9)
C(61)-C(66)	1.432(9)
C(62)-C(63)	1.360(9)
C(63)-C(64)	1.397(9)
C(64)-C(65)	1.379(9)
C(65)-C(66)	1.426(9)
C(67)-C(69)	1.513(8)
C(67)-C(68)	1.540(8)
C(69)-C(70)	1.374(8)
C(69)-C(74)	1.385(8)
C(70)-C(71)	1.389(9)
C(71)-C(72)	1.383(10)
C(72)-C(73)	1.396(10)
C(73)-C(74)	1.381(8)

O(4)-Zn(1)-O(3)	94.13(18)
O(4)-Zn(1)-O(1)	101.71(18)
O(3)-Zn(1)-O(1)	98.22(18)
O(4)-Zn(1)-N(1)	157.41(18)
O(3)-Zn(1)-N(1)	88.3(2)
O(1)-Zn(1)-N(1)	100.15(19)
O(4)-Zn(1)-N(2)	87.8(2)
O(3)-Zn(1)-N(2)	151.04(19)
O(1)-Zn(1)-N(2)	109.70(19)
N(1)-Zn(1)-N(2)	79.6(2)
O(5)-Zn(2)-O(6)	97.33(18)
O(5)-Zn(2)-N(4)	143.94(18)
O(6)-Zn(2)-N(4)	88.02(19)
O(5)-Zn(2)-O(2)	105.19(17)
O(6)-Zn(2)-O(2)	96.13(17)
N(4)-Zn(2)-O(2)	109.66(18)
O(5)-Zn(2)-N(3)	87.34(19)
O(6)-Zn(2)-N(3)	164.51(18)
N(4)-Zn(2)-N(3)	79.71(19)
O(2)-Zn(2)-N(3)	96.88(18)
O(1)-S(1)-C(37)	106.8(3)
O(1)-S(1)-C(38)	104.1(3)
C(37)-S(1)-C(38)	98.0(3)
O(2)-S(2)-C(75)	105.8(3)
O(2)-S(2)-C(76)	103.6(3)
C(75)-S(2)-C(76)	98.5(3)
S(1)-O(1)-Zn(1)	124.7(3)
S(2)-O(2)-Zn(2)	124.7(3)
C(13)-O(3)-Zn(1)	129.7(4)
C(28)-O(4)-Zn(1)	128.7(4)
C(51)-O(5)-Zn(2)	128.1(4)
C(66)-O(6)-Zn(2)	128.7(4)
C(7)-N(1)-C(1)	120.6(5)
C(7)-N(1)-Zn(1)	126.8(4)
C(1)-N(1)-Zn(1)	112.6(4)
C(22)-N(2)-C(6)	120.1(5)
C(22)-N(2)-Zn(1)	124.6(5)
C(6)-N(2)-Zn(1)	114.6(4)
C(45)-N(3)-C(39)	121.7(6)
C(45)-N(3)-Zn(2)	127.6(5)
C(39)-N(3)-Zn(2)	110.7(4)
C(60)-N(4)-C(44)	122.2(5)
C(60)-N(4)-Zn(2)	124.6(4)
C(44)-N(4)-Zn(2)	113.1(4)
C(50)-N(5)-C(52)	123.0(5)
C(65)-N(6)-C(67)	123.0(5)
C(12)-N(7)-C(14)	121.6(5)
C(27)-N(8)-C(29)	120.2(5)
N(1)-C(1)-C(2)	117.2(5)
N(1)-C(1)-C(6)	108.2(5)
C(2)-C(1)-C(6)	109.0(5)

C(1)-C(2)-C(3)	109.4(5)
C(4)-C(3)-C(2)	112.1(5)
C(3)-C(4)-C(5)	112.1(5)
C(6)-C(5)-C(4)	110.8(5)
N(2)-C(6)-C(5)	115.1(5)
N(2)-C(6)-C(1)	107.7(4)
C(5)-C(6)-C(1)	110.1(5)
N(1)-C(7)-C(8)	125.5(6)
C(9)-C(8)-C(13)	117.6(6)
C(9)-C(8)-C(7)	119.2(6)
C(13)-C(8)-C(7)	123.2(6)
C(10)-C(9)-C(8)	122.5(6)
C(10)-C(9)-Br(2)	116.6(5)
C(8)-C(9)-Br(2)	120.9(5)
C(9)-C(10)-C(11)	119.5(7)
C(12)-C(11)-C(10)	121.3(6)
C(12)-C(11)-Br(1)	122.1(5)
C(10)-C(11)-Br(1)	116.6(5)
C(11)-C(12)-N(7)	125.5(6)
C(11)-C(12)-C(13)	118.8(6)
N(7)-C(12)-C(13)	115.6(6)
O(3)-C(13)-C(8)	124.4(6)
O(3)-C(13)-C(12)	115.6(6)
C(8)-C(13)-C(12)	120.0(6)
N(7)-C(14)-C(16)	112.5(5)
N(7)-C(14)-C(15)	107.5(4)
C(16)-C(14)-C(15)	113.0(5)
C(21)-C(16)-C(17)	117.7(6)
C(21)-C(16)-C(14)	122.8(5)
C(17)-C(16)-C(14)	119.4(6)
C(16)-C(17)-C(18)	121.8(6)
C(19)-C(18)-C(17)	118.8(6)
C(20)-C(19)-C(18)	119.9(6)
C(19)-C(20)-C(21)	120.2(7)
C(16)-C(21)-C(20)	121.5(6)
N(2)-C(22)-C(23)	127.4(6)
C(24)-C(23)-C(22)	121.0(6)
C(24)-C(23)-C(28)	118.7(6)
C(22)-C(23)-C(28)	119.9(6)
C(25)-C(24)-C(23)	123.8(6)
C(25)-C(24)-Br(4)	116.0(6)
C(23)-C(24)-Br(4)	120.2(5)
C(24)-C(25)-C(26)	117.3(7)
C(25)-C(26)-C(27)	124.8(7)
C(25)-C(26)-Br(3)	117.0(5)
C(27)-C(26)-Br(3)	118.2(5)
C(26)-C(27)-N(8)	122.7(6)
C(26)-C(27)-C(28)	117.4(6)
N(8)-C(27)-C(28)	119.4(6)
O(4)-C(28)-C(23)	125.1(6)
O(4)-C(28)-C(27)	117.0(6)

---

C(23)-C(28)-C(27)	117.8(6)
N(8)-C(29)-C(31)	111.8(5)
N(8)-C(29)-C(30)	106.6(5)
C(31)-C(29)-C(30)	113.6(5)
C(32)-C(31)-C(36)	118.5(6)
C(32)-C(31)-C(29)	121.1(6)
C(36)-C(31)-C(29)	120.5(6)
C(31)-C(32)-C(33)	121.9(6)
C(34)-C(33)-C(32)	118.9(7)
C(35)-C(34)-C(33)	119.3(7)
C(34)-C(35)-C(36)	121.9(7)
C(35)-C(36)-C(31)	119.5(6)
N(3)-C(39)-C(44)	106.9(5)
N(3)-C(39)-C(40)	116.8(5)
C(44)-C(39)-C(40)	112.6(5)
C(41)-C(40)-C(39)	109.5(5)
C(42)-C(41)-C(40)	111.8(5)
C(43)-C(42)-C(41)	111.5(5)
C(42)-C(43)-C(44)	110.9(5)
N(4)-C(44)-C(39)	106.5(4)
N(4)-C(44)-C(43)	115.4(5)
C(39)-C(44)-C(43)	112.5(5)
N(3)-C(45)-C(46)	123.4(6)
C(51)-C(46)-C(47)	117.9(6)
C(51)-C(46)-C(45)	123.7(6)
C(47)-C(46)-C(45)	118.5(6)
C(48)-C(47)-C(46)	121.7(7)
C(48)-C(47)-Br(6)	116.5(6)
C(46)-C(47)-Br(6)	121.9(5)
C(47)-C(48)-C(49)	119.5(7)
C(50)-C(49)-C(48)	121.9(6)
C(50)-C(49)-Br(5)	121.8(5)
C(48)-C(49)-Br(5)	116.2(5)
C(49)-C(50)-N(5)	127.6(6)
C(49)-C(50)-C(51)	118.2(6)
N(5)-C(50)-C(51)	114.2(6)
O(5)-C(51)-C(46)	124.5(6)
O(5)-C(51)-C(50)	114.6(6)
C(46)-C(51)-C(50)	120.8(6)
N(5)-C(52)-C(54)	114.1(5)
N(5)-C(52)-C(53)	105.2(5)
C(54)-C(52)-C(53)	110.2(5)
C(55)-C(54)-C(59)	119.8(6)
C(55)-C(54)-C(52)	121.5(5)
C(59)-C(54)-C(52)	118.6(6)
C(54)-C(55)-C(56)	119.9(6)
C(57)-C(56)-C(55)	121.0(7)
C(56)-C(57)-C(58)	118.3(7)
C(59)-C(58)-C(57)	120.6(7)
C(58)-C(59)-C(54)	120.4(7)
N(4)-C(60)-C(61)	127.5(6)

C(62)-C(61)-C(66)	118.4(6)
C(62)-C(61)-C(60)	118.9(6)
C(66)-C(61)-C(60)	122.5(6)
C(63)-C(62)-C(61)	123.1(6)
C(63)-C(62)-Br(8)	116.7(5)
C(61)-C(62)-Br(8)	120.2(5)
C(62)-C(63)-C(64)	116.8(7)
C(65)-C(64)-C(63)	124.7(7)
C(65)-C(64)-Br(7)	119.8(5)
C(63)-C(64)-Br(7)	115.5(5)
C(64)-C(65)-N(6)	120.8(6)
C(64)-C(65)-C(66)	117.8(6)
N(6)-C(65)-C(66)	121.3(6)
O(6)-C(66)-C(65)	118.0(6)
O(6)-C(66)-C(61)	123.0(6)
C(65)-C(66)-C(61)	119.0(6)
N(6)-C(67)-C(69)	115.1(4)
N(6)-C(67)-C(68)	106.3(5)
C(69)-C(67)-C(68)	108.9(4)
C(70)-C(69)-C(74)	117.0(6)
C(70)-C(69)-C(67)	124.3(6)
C(74)-C(69)-C(67)	118.5(6)
C(69)-C(70)-C(71)	121.1(6)
C(72)-C(71)-C(70)	121.7(6)
C(71)-C(72)-C(73)	117.7(6)
C(74)-C(73)-C(72)	119.6(7)
C(73)-C(74)-C(69)	122.9(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for biy16. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	13(1)	13(1)	18(1)	6(1)	6(1)	4(1)
Zn(2)	14(1)	13(1)	17(1)	6(1)	6(1)	4(1)
S(1)	23(1)	21(1)	20(1)	8(1)	4(1)	9(1)
S(2)	29(1)	23(1)	24(1)	8(1)	2(1)	9(1)
Br(1)	44(1)	17(1)	46(1)	19(1)	24(1)	9(1)
Br(2)	18(1)	27(1)	29(1)	11(1)	13(1)	7(1)
Br(3)	15(1)	31(1)	30(1)	10(1)	11(1)	8(1)
Br(4)	33(1)	16(1)	41(1)	12(1)	20(1)	6(1)
Br(5)	15(1)	29(1)	29(1)	10(1)	9(1)	6(1)
Br(6)	41(1)	17(1)	52(1)	16(1)	30(1)	9(1)
Br(7)	28(1)	16(1)	40(1)	14(1)	15(1)	5(1)
Br(8)	17(1)	27(1)	32(1)	6(1)	13(1)	7(1)
O(1)	19(3)	27(3)	22(3)	10(2)	4(2)	8(2)
O(2)	19(3)	28(3)	18(2)	8(2)	4(2)	6(2)
O(3)	14(3)	15(3)	29(3)	9(2)	12(2)	4(2)
O(4)	15(3)	10(2)	26(3)	10(2)	9(2)	3(2)
O(5)	16(3)	10(2)	23(3)	10(2)	6(2)	2(2)

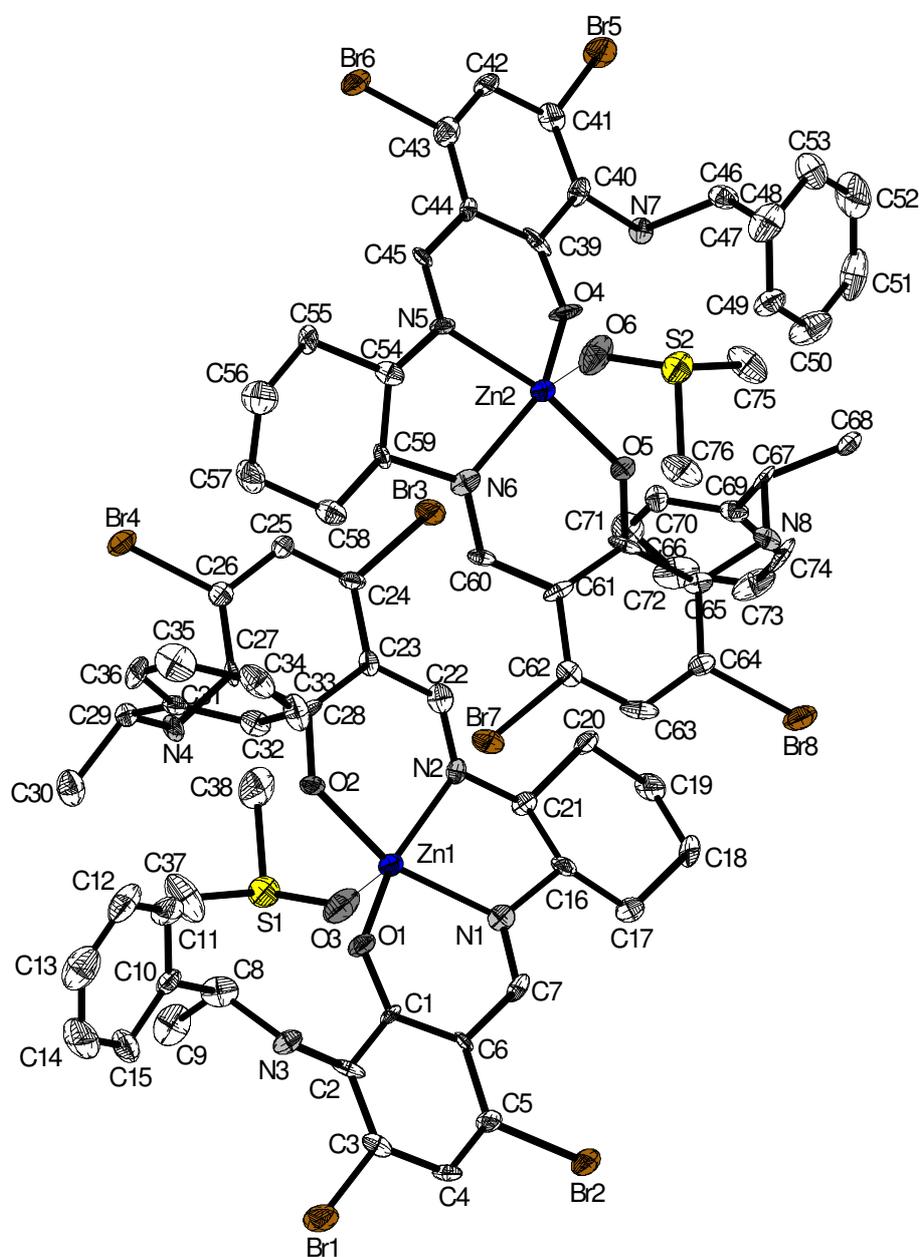
O(6)	14(3)	19(3)	24(3)	9(2)	8(2)	3(2)
N(1)	19(3)	15(3)	20(3)	14(2)	8(2)	10(2)
N(2)	18(3)	9(3)	19(3)	8(2)	6(2)	4(2)
N(3)	13(3)	13(3)	9(3)	-1(2)	4(2)	4(3)
N(4)	20(3)	7(3)	16(3)	5(2)	6(2)	7(2)
N(5)	21(3)	25(4)	12(3)	9(3)	7(2)	15(3)
N(6)	15(3)	28(3)	38(3)	28(3)	10(3)	12(3)
N(7)	15(2)	16(2)	17(2)	6(1)	3(1)	6(1)
N(8)	15(3)	15(3)	19(3)	7(3)	-7(3)	3(3)
C(1)	20(4)	13(3)	20(4)	11(3)	9(3)	5(3)
C(2)	11(4)	24(4)	32(4)	11(3)	13(3)	6(3)
C(3)	27(4)	12(3)	41(4)	10(3)	19(3)	11(3)
C(4)	25(4)	11(4)	37(4)	7(3)	10(3)	6(3)
C(5)	19(4)	17(4)	23(4)	1(3)	11(3)	5(3)
C(6)	14(3)	10(3)	19(4)	5(3)	3(3)	4(3)
C(7)	11(4)	23(4)	20(4)	11(3)	4(3)	13(3)
C(8)	9(4)	10(3)	12(3)	4(3)	2(3)	0(3)
C(9)	12(4)	26(4)	7(3)	6(3)	2(3)	8(3)
C(10)	15(4)	15(4)	16(4)	4(3)	8(3)	-1(3)
C(11)	15(4)	11(4)	17(4)	5(3)	-2(3)	0(3)
C(12)	18(4)	14(4)	4(3)	1(3)	-5(3)	5(3)
C(13)	22(4)	14(4)	17(4)	13(3)	1(3)	3(3)
C(14)	18(3)	8(3)	19(4)	-1(3)	2(3)	3(3)
C(15)	29(4)	22(4)	27(4)	6(3)	10(3)	11(3)
C(16)	19(4)	13(3)	20(3)	6(3)	11(3)	11(3)
C(17)	18(4)	17(4)	21(4)	2(3)	7(3)	2(3)
C(18)	9(3)	34(5)	28(4)	10(4)	7(3)	4(3)
C(19)	29(5)	33(5)	12(4)	8(3)	4(3)	6(4)
C(20)	26(4)	32(4)	26(4)	13(3)	13(3)	10(3)
C(21)	10(3)	21(4)	25(4)	10(3)	2(3)	4(3)
C(22)	9(3)	11(3)	13(3)	6(3)	2(3)	1(3)
C(23)	14(4)	19(4)	14(4)	9(3)	6(3)	7(3)
C(24)	25(4)	8(4)	17(4)	3(3)	7(3)	7(3)
C(25)	14(4)	20(4)	25(4)	12(3)	4(3)	-1(3)
C(26)	14(4)	15(4)	16(4)	1(3)	3(3)	3(3)
C(27)	9(4)	23(4)	8(3)	7(3)	-1(3)	2(3)
C(28)	15(4)	26(4)	7(3)	9(3)	0(3)	3(3)
C(29)	22(3)	11(3)	19(4)	2(3)	8(3)	4(3)
C(30)	28(4)	22(4)	28(4)	14(3)	12(3)	7(3)
C(31)	23(4)	5(3)	15(3)	1(3)	5(3)	0(3)
C(32)	22(4)	32(4)	26(4)	17(3)	4(3)	6(3)
C(33)	29(5)	43(5)	37(5)	25(4)	-4(4)	1(4)
C(34)	56(6)	39(5)	25(5)	18(4)	7(4)	5(5)
C(35)	47(5)	26(5)	29(4)	11(4)	26(4)	16(4)
C(36)	31(4)	19(4)	25(4)	13(3)	9(3)	7(3)
C(37)	26(5)	33(5)	21(4)	10(3)	2(3)	7(4)
C(38)	32(4)	28(4)	27(4)	15(3)	6(4)	0(4)
C(39)	15(3)	13(3)	14(3)	0(3)	2(3)	9(3)
C(40)	23(4)	12(4)	25(4)	11(3)	11(3)	9(3)
C(41)	29(4)	19(4)	33(4)	14(3)	13(3)	13(3)
C(42)	17(3)	21(4)	22(4)	9(3)	7(3)	9(3)

---

C(43)	18(4)	18(4)	17(4)	4(3)	3(3)	8(3)
C(44)	19(3)	17(3)	18(4)	8(3)	7(3)	6(3)
C(45)	18(4)	13(4)	10(3)	-1(3)	-1(3)	5(3)
C(46)	13(4)	9(4)	13(4)	2(3)	2(3)	-1(3)
C(47)	23(4)	17(4)	16(4)	3(3)	6(3)	-1(3)
C(48)	21(4)	16(4)	21(4)	11(3)	11(3)	-2(3)
C(49)	13(4)	27(5)	14(4)	7(3)	7(3)	5(3)
C(50)	16(4)	8(4)	9(3)	-2(3)	-2(3)	5(3)
C(51)	12(2)	13(2)	12(2)	5(1)	4(1)	4(1)
C(52)	16(3)	15(3)	21(4)	-1(3)	13(3)	8(3)
C(53)	33(5)	17(4)	23(4)	2(3)	4(4)	12(3)
C(54)	22(4)	11(3)	12(3)	-1(3)	4(3)	6(3)
C(55)	24(4)	18(4)	18(4)	2(3)	1(3)	3(3)
C(56)	17(4)	22(4)	36(5)	7(3)	-9(4)	0(3)
C(57)	52(6)	20(4)	27(5)	17(4)	0(4)	-4(4)
C(58)	56(6)	16(4)	27(4)	9(3)	15(4)	5(4)
C(59)	28(4)	16(4)	24(4)	5(3)	7(3)	-1(3)
C(60)	12(2)	14(2)	13(2)	6(1)	4(1)	4(1)
C(61)	11(4)	13(4)	10(3)	5(3)	2(3)	5(3)
C(62)	12(4)	16(4)	18(4)	8(3)	10(3)	5(3)
C(63)	14(4)	19(4)	28(4)	9(3)	10(3)	2(3)
C(64)	24(4)	23(4)	16(4)	13(3)	9(3)	11(3)
C(65)	10(4)	20(4)	15(4)	12(3)	6(3)	1(3)
C(66)	8(4)	18(4)	7(3)	6(3)	-2(3)	1(3)
C(67)	14(3)	15(3)	21(4)	6(3)	7(3)	3(3)
C(68)	23(4)	22(4)	25(4)	6(3)	7(3)	12(3)
C(69)	23(4)	15(3)	14(3)	5(3)	10(3)	5(3)
C(70)	25(4)	18(4)	30(4)	6(3)	17(3)	8(3)
C(71)	19(4)	17(4)	34(5)	-3(3)	9(4)	5(3)
C(72)	29(5)	31(5)	22(4)	7(3)	5(3)	17(4)
C(73)	45(5)	31(4)	25(4)	19(3)	11(4)	15(4)
C(74)	23(4)	19(4)	35(4)	11(3)	10(3)	3(3)
C(75)	31(5)	32(5)	30(4)	13(4)	5(4)	3(4)
C(76)	42(5)	25(4)	23(4)	10(3)	-6(4)	5(4)

---

1.4.2. (1*S*,2*S*)-(+)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-{(1*S*)-phenyl-ethylamino}-4,6-dibrom-salicyliden]zink (180)



**Table 1.** Crystal data and structure refinement for biyik15a.

Identification code	biyik15a	
Empirical formula	$C_{38}H_{38}Br_4N_4O_3SZn$	
Formula weight	1015.79	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21	
Unit cell dimensions	$a = 15.6957(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.3275(3)$ Å	$\beta = 110.011(3)^\circ$
	$c = 17.2628(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$

Volume	3902.28(17) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.729 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.821 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2016
Crystal size	0.38 x 0.14 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.93 to 25.00°.
Index ranges	-18<=h<=18, -18<=k<=17, -20<=l<=20
Reflections collected	34742
Independent reflections	13255 [R(int) = 0.0701]
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7946 and 0.2617
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	13255 / 1 / 927
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.895
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0463, wR2 = 0.0505
R indices (all data)	R1 = 0.0791, wR2 = 0.0551
Absolute structure parameter	0.001(8)
Largest diff. peak and hole	0.832 and -0.503 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2.** Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for biyik15a. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	823(1)	3796(1)	3756(1)	19(1)
Zn(2)	4245(1)	-505(1)	6246(1)	19(1)
Br(1)	1416(1)	7464(1)	1481(1)	34(1)
Br(2)	1377(1)	7578(1)	4680(1)	30(1)
Br(3)	1419(1)	175(1)	5341(1)	28(1)
Br(4)	621(1)	-424(1)	2005(1)	27(1)
Br(5)	3305(1)	-4088(1)	8423(1)	32(1)
Br(6)	3845(1)	-4368(1)	5406(1)	28(1)
Br(7)	3324(1)	3017(1)	4587(1)	28(1)
Br(8)	4149(1)	3702(1)	7933(1)	31(1)
S(1)	-1387(2)	3491(2)	2877(2)	29(1)
S(2)	6436(2)	-139(2)	7201(2)	30(1)
O(1)	1176(4)	4616(4)	3027(3)	21(1)
O(2)	914(3)	2737(4)	3147(3)	18(1)
O(3)	-557(4)	3944(4)	3452(4)	38(2)
O(4)	3830(4)	-1328(4)	6913(3)	26(2)
O(5)	4145(3)	537(4)	6883(3)	21(1)
O(6)	5621(4)	-588(4)	6573(4)	42(2)
N(1)	1257(4)	4712(4)	4680(4)	18(2)
N(2)	1025(4)	2990(5)	4785(4)	15(2)
N(3)	1527(4)	5496(4)	1733(4)	21(2)
N(4)	596(4)	1710(4)	1895(4)	18(2)
N(5)	4089(4)	-1489(4)	5398(4)	16(2)
N(6)	3719(4)	208(4)	5185(4)	20(2)
N(7)	3504(4)	-2038(4)	8158(4)	21(2)

N(8)	4466(4)	1716(4)	8141(4)	17(2)
C(1)	1244(5)	5449(5)	3072(5)	12(2)
C(2)	1332(5)	5925(6)	2373(5)	18(2)
C(3)	1341(5)	6825(6)	2407(5)	17(2)
C(4)	1345(5)	7311(5)	3089(5)	17(2)
C(5)	1327(6)	6871(5)	3761(5)	19(2)
C(6)	1285(5)	5940(5)	3785(5)	14(2)
C(7)	1378(5)	5524(5)	4568(5)	17(2)
C(8)	1040(5)	4716(5)	1301(4)	28(2)
C(9)	20(6)	4829(6)	941(6)	39(3)
C(10)	1472(5)	4520(5)	640(4)	20(2)
C(11)	2055(5)	3822(5)	720(5)	27(2)
C(12)	2459(6)	3669(6)	150(6)	38(2)
C(13)	2297(7)	4230(7)	-529(7)	46(3)
C(14)	1715(7)	4918(7)	-619(6)	43(3)
C(15)	1295(5)	5073(5)	-29(4)	29(2)
C(16)	1461(5)	4351(4)	5513(4)	18(2)
C(17)	1290(5)	4979(5)	6141(5)	19(2)
C(18)	1477(6)	4531(6)	6973(4)	25(2)
C(19)	989(5)	3683(5)	6915(4)	27(2)
C(20)	1181(5)	3053(5)	6307(4)	20(2)
C(21)	922(5)	3511(4)	5461(4)	17(2)
C(22)	1141(5)	2177(6)	4838(5)	20(2)
C(23)	1153(5)	1607(5)	4167(5)	15(2)
C(24)	1217(5)	675(6)	4274(5)	16(2)
C(25)	1107(5)	111(6)	3652(5)	18(2)
C(26)	904(5)	429(5)	2841(5)	17(2)
C(27)	861(5)	1310(5)	2681(5)	14(2)
C(28)	987(5)	1925(5)	3358(5)	14(2)
C(29)	1012(5)	1490(4)	1298(4)	20(2)
C(30)	553(5)	2072(5)	535(5)	30(2)
C(31)	2041(5)	1633(5)	1581(4)	17(2)
C(32)	2517(5)	2098(4)	2272(5)	20(2)
C(33)	3450(6)	2197(6)	2504(5)	30(2)
C(34)	3915(6)	1811(6)	2042(6)	31(3)
C(35)	3447(6)	1336(6)	1337(6)	39(3)
C(36)	2524(6)	1235(5)	1132(5)	28(2)
C(37)	-1218(6)	3362(7)	1915(6)	49(3)
C(38)	-1270(6)	2366(6)	3147(6)	41(3)
C(39)	3790(5)	-2169(6)	6867(5)	22(2)
C(40)	3644(5)	-2609(6)	7565(5)	18(2)
C(41)	3564(5)	-3491(6)	7560(5)	20(2)
C(42)	3656(5)	-4009(6)	6926(5)	18(2)
C(43)	3775(5)	-3599(6)	6264(5)	23(2)
C(44)	3841(5)	-2698(5)	6200(5)	12(2)
C(45)	3945(5)	-2299(5)	5475(4)	16(2)
C(46)	4124(5)	-2108(5)	9027(4)	21(2)
C(47)	5015(6)	-1614(6)	9156(6)	36(3)
C(48)	3643(5)	-1742(5)	9575(4)	19(2)
C(49)	3200(6)	-952(5)	9422(5)	26(2)
C(50)	2743(6)	-621(6)	9913(6)	41(3)

C(51)	2754(6)	-1076(7)	10597(6)	41(3)
C(52)	3175(7)	-1883(7)	10760(6)	47(3)
C(53)	3611(5)	-2206(5)	10259(4)	34(2)
C(54)	4118(5)	-1122(5)	4620(4)	18(2)
C(55)	3935(5)	-1726(5)	3886(5)	20(2)
C(56)	3956(6)	-1230(6)	3123(5)	36(2)
C(57)	3284(6)	-486(5)	2924(4)	31(2)
C(58)	3452(5)	138(5)	3641(5)	23(2)
C(59)	3464(5)	-326(4)	4419(4)	15(2)
C(60)	3549(4)	1041(5)	5140(5)	14(2)
C(61)	3715(5)	1629(5)	5827(5)	17(2)
C(62)	3602(5)	2540(6)	5669(5)	16(2)
C(63)	3730(5)	3133(6)	6285(5)	21(2)
C(64)	3964(5)	2840(5)	7081(5)	16(2)
C(65)	4112(5)	1966(5)	7310(5)	14(2)
C(66)	3973(5)	1346(6)	6668(5)	19(2)
C(67)	4024(5)	1004(4)	8464(4)	22(2)
C(68)	4586(5)	931(5)	9380(4)	23(2)
C(69)	3016(5)	1168(5)	8297(4)	19(2)
C(70)	2388(5)	754(4)	7659(4)	23(2)
C(71)	1478(6)	896(6)	7487(6)	32(2)
C(72)	1174(6)	1463(6)	7956(6)	38(3)
C(73)	1811(7)	1873(6)	8594(6)	37(3)
C(74)	2703(6)	1735(5)	8760(5)	29(2)
C(75)	6143(6)	-17(7)	8083(6)	40(3)
C(76)	6351(6)	967(6)	6891(5)	37(3)

**Table 3.** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for biyik15a.

Atoms	Bond Length
Zn(1)-O(2)	1.965(5)
Zn(1)-O(1)	1.989(6)
Zn(1)-N(1)	2.059(6)
Zn(1)-O(3)	2.060(6)
Zn(1)-N(2)	2.096(7)
Zn(2)-O(4)	1.963(6)
Zn(2)-O(5)	1.976(6)
Zn(2)-O(6)	2.042(6)
Zn(2)-N(6)	2.048(7)
Zn(2)-N(5)	2.058(6)
Br(1)-C(3)	1.914(8)
Br(2)-C(5)	1.900(8)
Br(3)-C(24)	1.919(8)
Br(4)-C(26)	1.884(8)
Br(5)-C(41)	1.906(8)
Br(6)-C(43)	1.924(9)
Br(7)-C(62)	1.913(8)
Br(8)-C(64)	1.923(8)
S(1)-O(3)	1.510(6)
S(1)-C(38)	1.779(10)
S(1)-C(37)	1.780(9)
S(2)-O(6)	1.528(6)

---

S(2)-C(75)	1.743(9)
S(2)-C(76)	1.769(10)
O(1)-C(1)	1.281(9)
O(2)-C(28)	1.292(9)
O(4)-C(39)	1.292(10)
O(5)-C(66)	1.295(9)
N(1)-C(7)	1.283(9)
N(1)-C(16)	1.471(9)
N(2)-C(22)	1.258(9)
N(2)-C(21)	1.468(8)
N(3)-C(2)	1.407(10)
N(3)-C(8)	1.477(9)
N(4)-C(27)	1.415(10)
N(4)-C(29)	1.436(8)
N(5)-C(45)	1.277(9)
N(5)-C(54)	1.471(8)
N(6)-C(60)	1.301(9)
N(6)-C(59)	1.488(9)
N(7)-C(40)	1.420(10)
N(7)-C(46)	1.486(9)
N(8)-C(65)	1.403(10)
N(8)-C(67)	1.498(8)
C(1)-C(6)	1.425(11)
C(1)-C(2)	1.457(10)
C(2)-C(3)	1.380(11)
C(3)-C(4)	1.392(11)
C(4)-C(5)	1.351(11)
C(5)-C(6)	1.429(11)
C(6)-C(7)	1.456(10)
C(8)-C(9)	1.516(11)
C(8)-C(10)	1.544(9)
C(10)-C(15)	1.381(10)
C(10)-C(11)	1.384(10)
C(11)-C(12)	1.360(11)
C(12)-C(13)	1.405(13)
C(13)-C(14)	1.369(13)
C(14)-C(15)	1.410(11)
C(16)-C(21)	1.526(9)
C(16)-C(17)	1.540(9)
C(17)-C(18)	1.527(10)
C(18)-C(19)	1.495(10)
C(19)-C(20)	1.531(9)
C(20)-C(21)	1.544(9)
C(22)-C(23)	1.456(10)
C(23)-C(28)	1.417(11)
C(23)-C(24)	1.440(11)
C(24)-C(25)	1.343(11)
C(25)-C(26)	1.412(11)
C(26)-C(27)	1.376(10)
C(27)-C(28)	1.460(11)
C(29)-C(31)	1.534(9)

---

C(29)-C(30)	1.549(9)
C(31)-C(32)	1.371(10)
C(31)-C(36)	1.396(9)
C(32)-C(33)	1.387(10)
C(33)-C(34)	1.384(12)
C(34)-C(35)	1.393(12)
C(35)-C(36)	1.378(11)
C(39)-C(44)	1.432(11)
C(39)-C(40)	1.465(11)
C(40)-C(41)	1.358(11)
C(41)-C(42)	1.398(11)
C(42)-C(43)	1.372(11)
C(43)-C(44)	1.393(11)
C(44)-C(45)	1.452(10)
C(46)-C(48)	1.506(9)
C(46)-C(47)	1.538(10)
C(48)-C(49)	1.376(10)
C(48)-C(53)	1.395(9)
C(49)-C(50)	1.381(10)
C(50)-C(51)	1.367(12)
C(51)-C(52)	1.385(13)
C(52)-C(53)	1.365(11)
C(54)-C(55)	1.515(10)
C(54)-C(59)	1.554(9)
C(55)-C(56)	1.532(11)
C(56)-C(57)	1.511(11)
C(57)-C(58)	1.514(10)
C(58)-C(59)	1.515(9)
C(60)-C(61)	1.441(11)
C(61)-C(62)	1.422(11)
C(61)-C(66)	1.435(12)
C(62)-C(63)	1.360(11)
C(63)-C(64)	1.372(11)
C(64)-C(65)	1.393(11)
C(65)-C(66)	1.420(11)
C(67)-C(69)	1.529(9)
C(67)-C(68)	1.530(9)
C(69)-C(70)	1.358(10)
C(69)-C(74)	1.380(9)
C(70)-C(71)	1.373(10)
C(71)-C(72)	1.381(12)
C(72)-C(73)	1.361(13)
C(73)-C(74)	1.346(11)
O(2)-Zn(1)-O(1)	95.5(2)
O(2)-Zn(1)-N(1)	155.9(2)
O(1)-Zn(1)-N(1)	88.2(2)
O(2)-Zn(1)-O(3)	102.6(2)
O(1)-Zn(1)-O(3)	105.4(2)
N(1)-Zn(1)-O(3)	99.3(2)
O(2)-Zn(1)-N(2)	87.1(2)
O(1)-Zn(1)-N(2)	156.2(2)

N(1)-Zn(1)-N(2)	80.3(3)
O(3)-Zn(1)-N(2)	97.0(2)
O(4)-Zn(2)-O(5)	95.0(2)
O(4)-Zn(2)-O(6)	109.2(3)
O(5)-Zn(2)-O(6)	100.0(2)
O(4)-Zn(2)-N(6)	139.0(2)
O(5)-Zn(2)-N(6)	89.0(2)
O(6)-Zn(2)-N(6)	110.2(3)
O(4)-Zn(2)-N(5)	87.9(2)
O(5)-Zn(2)-N(5)	167.4(2)
O(6)-Zn(2)-N(5)	90.4(2)
N(6)-Zn(2)-N(5)	80.9(3)
O(3)-S(1)-C(38)	106.6(4)
O(3)-S(1)-C(37)	107.1(4)
C(38)-S(1)-C(37)	95.8(5)
O(6)-S(2)-C(75)	105.2(4)
O(6)-S(2)-C(76)	105.0(4)
C(75)-S(2)-C(76)	98.5(4)
C(1)-O(1)-Zn(1)	128.8(5)
C(28)-O(2)-Zn(1)	131.3(5)
S(1)-O(3)-Zn(1)	135.4(4)
C(39)-O(4)-Zn(2)	128.7(5)
C(66)-O(5)-Zn(2)	131.5(6)
S(2)-O(6)-Zn(2)	135.8(4)
C(7)-N(1)-C(16)	121.3(7)
C(7)-N(1)-Zn(1)	124.9(5)
C(16)-N(1)-Zn(1)	113.8(5)
C(22)-N(2)-C(21)	122.2(7)
C(22)-N(2)-Zn(1)	128.5(6)
C(21)-N(2)-Zn(1)	109.1(5)
C(2)-N(3)-C(8)	124.1(6)
C(27)-N(4)-C(29)	121.9(6)
C(45)-N(5)-C(54)	121.9(6)
C(45)-N(5)-Zn(2)	128.4(5)
C(54)-N(5)-Zn(2)	109.6(4)
C(60)-N(6)-C(59)	120.0(7)
C(60)-N(6)-Zn(2)	126.0(6)
C(59)-N(6)-Zn(2)	113.8(5)
C(40)-N(7)-C(46)	118.3(6)
C(65)-N(8)-C(67)	120.5(6)
O(1)-C(1)-C(6)	123.9(7)
O(1)-C(1)-C(2)	118.5(7)
C(6)-C(1)-C(2)	117.5(7)
C(3)-C(2)-N(3)	119.9(7)
C(3)-C(2)-C(1)	117.9(7)
N(3)-C(2)-C(1)	121.7(7)
C(2)-C(3)-C(4)	124.6(8)
C(2)-C(3)-Br(1)	118.6(6)
C(4)-C(3)-Br(1)	116.7(6)
C(5)-C(4)-C(3)	117.6(8)
C(4)-C(5)-C(6)	122.5(8)

C(4)-C(5)-Br(2)	115.1(6)
C(6)-C(5)-Br(2)	122.3(6)
C(1)-C(6)-C(5)	119.4(7)
C(1)-C(6)-C(7)	122.0(7)
C(5)-C(6)-C(7)	118.2(7)
N(1)-C(7)-C(6)	126.3(7)
N(3)-C(8)-C(9)	114.0(6)
N(3)-C(8)-C(10)	104.3(6)
C(9)-C(8)-C(10)	112.8(6)
C(15)-C(10)-C(11)	119.7(7)
C(15)-C(10)-C(8)	119.1(7)
C(11)-C(10)-C(8)	121.3(7)
C(12)-C(11)-C(10)	121.2(8)
C(11)-C(12)-C(13)	120.0(9)
C(14)-C(13)-C(12)	119.4(9)
C(13)-C(14)-C(15)	120.4(9)
C(10)-C(15)-C(14)	119.4(8)
N(1)-C(16)-C(21)	109.3(5)
N(1)-C(16)-C(17)	114.8(6)
C(21)-C(16)-C(17)	110.1(5)
C(18)-C(17)-C(16)	110.9(6)
C(19)-C(18)-C(17)	113.6(6)
C(18)-C(19)-C(20)	112.2(6)
C(19)-C(20)-C(21)	108.2(6)
N(2)-C(21)-C(16)	107.3(5)
N(2)-C(21)-C(20)	116.1(6)
C(16)-C(21)-C(20)	111.5(6)
N(2)-C(22)-C(23)	125.2(8)
C(28)-C(23)-C(24)	116.6(7)
C(28)-C(23)-C(22)	122.1(8)
C(24)-C(23)-C(22)	120.9(7)
C(25)-C(24)-C(23)	123.5(8)
C(25)-C(24)-Br(3)	116.4(6)
C(23)-C(24)-Br(3)	120.0(6)
C(24)-C(25)-C(26)	119.6(8)
C(27)-C(26)-C(25)	121.2(8)
C(27)-C(26)-Br(4)	123.0(6)
C(25)-C(26)-Br(4)	115.7(6)
C(26)-C(27)-N(4)	126.6(7)
C(26)-C(27)-C(28)	119.2(7)
N(4)-C(27)-C(28)	113.7(7)
O(2)-C(28)-C(23)	125.3(7)
O(2)-C(28)-C(27)	114.9(7)
C(23)-C(28)-C(27)	119.8(7)
N(4)-C(29)-C(31)	115.2(6)
N(4)-C(29)-C(30)	106.4(6)
C(31)-C(29)-C(30)	108.8(5)
C(32)-C(31)-C(36)	118.2(7)
C(32)-C(31)-C(29)	123.5(6)
C(36)-C(31)-C(29)	118.2(7)
C(31)-C(32)-C(33)	121.0(7)

C(34)-C(33)-C(32)	120.0(8)
C(33)-C(34)-C(35)	120.2(8)
C(36)-C(35)-C(34)	118.4(8)
C(35)-C(36)-C(31)	122.1(8)
O(4)-C(39)-C(44)	126.8(7)
O(4)-C(39)-C(40)	115.3(8)
C(44)-C(39)-C(40)	117.9(8)
C(41)-C(40)-N(7)	125.6(7)
C(41)-C(40)-C(39)	119.5(8)
N(7)-C(40)-C(39)	114.6(8)
C(40)-C(41)-C(42)	122.4(8)
C(40)-C(41)-Br(5)	121.1(6)
C(42)-C(41)-Br(5)	116.5(6)
C(43)-C(42)-C(41)	118.2(8)
C(42)-C(43)-C(44)	123.7(8)
C(42)-C(43)-Br(6)	114.9(7)
C(44)-C(43)-Br(6)	121.4(6)
C(43)-C(44)-C(39)	118.2(7)
C(43)-C(44)-C(45)	121.2(7)
C(39)-C(44)-C(45)	120.6(7)
N(5)-C(45)-C(44)	125.1(7)
N(7)-C(46)-C(48)	108.1(6)
N(7)-C(46)-C(47)	111.1(6)
C(48)-C(46)-C(47)	110.7(6)
C(49)-C(48)-C(53)	116.7(7)
C(49)-C(48)-C(46)	122.4(7)
C(53)-C(48)-C(46)	120.9(7)
C(48)-C(49)-C(50)	122.7(8)
C(51)-C(50)-C(49)	119.1(9)
C(50)-C(51)-C(52)	119.7(9)
C(53)-C(52)-C(51)	120.2(9)
C(52)-C(53)-C(48)	121.4(8)
N(5)-C(54)-C(55)	118.2(6)
N(5)-C(54)-C(59)	106.3(5)
C(55)-C(54)-C(59)	111.8(6)
C(54)-C(55)-C(56)	111.2(7)
C(57)-C(56)-C(55)	110.5(6)
C(56)-C(57)-C(58)	112.3(7)
C(57)-C(58)-C(59)	111.9(6)
N(6)-C(59)-C(58)	116.5(6)
N(6)-C(59)-C(54)	106.1(5)
C(58)-C(59)-C(54)	112.0(5)
N(6)-C(60)-C(61)	126.1(8)
C(62)-C(61)-C(66)	117.7(8)
C(62)-C(61)-C(60)	118.8(8)
C(66)-C(61)-C(60)	123.5(8)
C(63)-C(62)-C(61)	122.1(8)
C(63)-C(62)-Br(7)	115.6(7)
C(61)-C(62)-Br(7)	122.2(6)
C(62)-C(63)-C(64)	118.8(8)
C(63)-C(64)-C(65)	124.1(8)

C(63)-C(64)-Br(8)	117.4(6)
C(65)-C(64)-Br(8)	118.5(6)
C(64)-C(65)-N(8)	121.5(7)
C(64)-C(65)-C(66)	117.2(8)
N(8)-C(65)-C(66)	121.1(7)
O(5)-C(66)-C(65)	117.1(8)
O(5)-C(66)-C(61)	122.6(8)
C(65)-C(66)-C(61)	120.1(8)
N(8)-C(67)-C(69)	113.1(6)
N(8)-C(67)-C(68)	105.2(6)
C(69)-C(67)-C(68)	113.5(5)
C(70)-C(69)-C(74)	117.4(7)
C(70)-C(69)-C(67)	119.5(6)
C(74)-C(69)-C(67)	123.1(7)
C(69)-C(70)-C(71)	121.0(8)
C(70)-C(71)-C(72)	121.0(8)
C(73)-C(72)-C(71)	117.3(9)
C(74)-C(73)-C(72)	121.5(8)
C(73)-C(74)-C(69)	121.7(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for biyik15a. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	26(1)	14(1)	17(1)	0(1)	8(1)	-1(1)
Zn(2)	24(1)	13(1)	18(1)	1(1)	6(1)	1(1)
Br(1)	60(1)	20(1)	28(1)	3(1)	23(1)	-2(1)
Br(2)	48(1)	19(1)	24(1)	-5(1)	13(1)	3(1)
Br(3)	45(1)	21(1)	21(1)	5(1)	13(1)	1(1)
Br(4)	42(1)	15(1)	24(1)	-4(1)	13(1)	-4(1)
Br(5)	48(1)	23(1)	28(1)	2(1)	19(1)	-11(1)
Br(6)	42(1)	16(1)	26(1)	-5(1)	12(1)	3(1)
Br(7)	39(1)	21(1)	24(1)	8(1)	10(1)	1(1)
Br(8)	49(1)	15(1)	33(1)	-2(1)	17(1)	3(1)
S(1)	24(1)	29(2)	32(1)	-2(1)	8(1)	2(1)
S(2)	22(1)	30(2)	37(2)	-7(1)	6(1)	3(1)
O(1)	36(4)	12(4)	19(3)	-3(3)	15(3)	-1(3)
O(2)	29(4)	12(4)	14(3)	3(3)	8(3)	3(2)
O(3)	29(4)	28(4)	53(5)	-16(3)	11(3)	-1(3)
O(4)	52(4)	6(4)	27(4)	3(3)	21(3)	3(3)
O(5)	27(4)	16(4)	18(3)	-2(3)	6(3)	3(3)
O(6)	25(4)	41(4)	54(5)	-23(4)	4(3)	4(3)
N(1)	19(4)	19(4)	19(4)	0(3)	12(3)	-3(3)
N(2)	15(4)	17(4)	13(4)	-3(3)	6(3)	-1(3)
N(3)	23(4)	15(4)	26(4)	-4(3)	13(3)	1(3)
N(4)	24(4)	23(4)	8(4)	2(3)	6(3)	3(3)
N(5)	25(4)	9(4)	16(4)	1(3)	10(3)	6(3)
N(6)	22(4)	16(4)	27(4)	-3(3)	17(3)	-2(3)
N(7)	36(4)	22(4)	10(3)	-2(3)	14(3)	8(3)

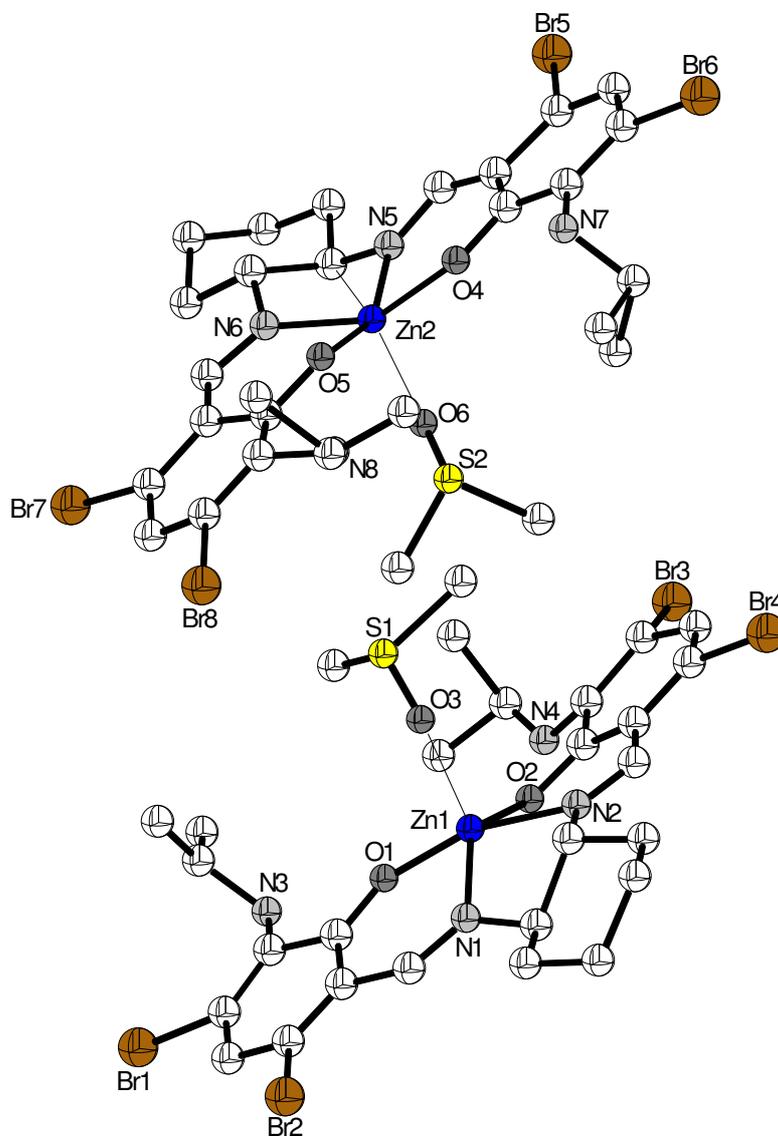
N(8)	6(4)	19(4)	23(4)	7(3)	1(3)	-1(3)
C(1)	8(4)	9(5)	18(5)	-7(4)	3(4)	2(3)
C(2)	11(5)	18(5)	25(5)	14(4)	8(4)	7(4)
C(3)	6(5)	22(5)	22(5)	9(4)	5(4)	5(3)
C(4)	23(5)	10(5)	21(5)	5(4)	12(4)	7(4)
C(5)	32(6)	14(5)	16(5)	-1(4)	13(4)	5(4)
C(6)	12(5)	14(5)	10(4)	6(4)	-3(3)	-1(4)
C(7)	19(5)	18(5)	19(4)	-11(4)	12(4)	1(4)
C(8)	30(6)	27(5)	36(5)	4(4)	23(4)	0(4)
C(9)	39(7)	43(7)	42(6)	-8(5)	25(5)	-13(5)
C(10)	31(5)	13(5)	19(4)	-5(4)	12(4)	-7(4)
C(11)	35(5)	19(5)	31(5)	1(4)	15(4)	-10(4)
C(12)	33(6)	34(6)	47(6)	-22(5)	13(5)	-3(4)
C(13)	61(8)	44(7)	44(7)	-14(5)	33(6)	-17(6)
C(14)	52(7)	54(7)	25(5)	13(5)	17(5)	-4(5)
C(15)	32(6)	37(6)	17(5)	2(4)	5(4)	7(4)
C(16)	21(5)	17(5)	14(4)	4(3)	4(4)	11(4)
C(17)	20(5)	16(5)	25(5)	-1(4)	11(4)	-3(4)
C(18)	41(6)	27(5)	10(4)	-8(4)	13(4)	0(5)
C(19)	44(6)	27(5)	16(4)	6(4)	18(4)	6(4)
C(20)	35(5)	12(4)	16(4)	-3(3)	12(4)	-4(4)
C(21)	21(5)	14(4)	19(4)	-2(3)	9(4)	-1(3)
C(22)	19(5)	26(6)	17(5)	0(4)	10(4)	-2(4)
C(23)	25(5)	20(5)	6(4)	0(4)	10(4)	1(4)
C(24)	15(5)	11(5)	20(5)	5(4)	3(4)	3(3)
C(25)	18(5)	13(5)	18(5)	-1(4)	1(4)	-5(4)
C(26)	12(5)	18(5)	19(5)	-1(4)	5(4)	1(3)
C(27)	10(5)	20(6)	7(5)	-1(4)	-2(3)	-3(3)
C(28)	19(5)	8(5)	23(5)	-5(4)	17(4)	0(3)
C(29)	28(5)	15(4)	14(4)	0(3)	4(4)	-2(4)
C(30)	28(6)	38(6)	21(5)	1(4)	7(4)	-9(4)
C(31)	22(5)	14(4)	15(4)	3(3)	8(4)	7(3)
C(32)	22(5)	21(5)	21(5)	7(4)	13(4)	-3(4)
C(33)	28(6)	42(6)	18(5)	2(4)	4(4)	-6(4)
C(34)	25(6)	41(7)	29(6)	15(5)	9(5)	-3(4)
C(35)	35(6)	48(7)	42(6)	5(5)	24(5)	8(5)
C(36)	40(6)	26(5)	19(4)	-14(4)	10(4)	3(4)
C(37)	24(6)	85(10)	34(6)	18(6)	6(5)	2(5)
C(38)	22(6)	43(7)	51(7)	-9(5)	5(5)	-13(5)
C(39)	17(5)	31(6)	15(5)	16(4)	1(4)	-1(4)
C(40)	19(5)	19(5)	18(5)	-5(4)	8(4)	-10(4)
C(41)	19(5)	25(6)	18(5)	4(4)	9(4)	-7(4)
C(42)	19(5)	10(5)	23(5)	-2(4)	5(4)	-7(4)
C(43)	16(5)	24(6)	25(6)	-4(5)	3(4)	-3(4)
C(44)	12(5)	15(5)	11(5)	-4(4)	5(3)	1(3)
C(45)	19(5)	16(5)	8(4)	3(3)	0(3)	9(4)
C(46)	23(5)	21(4)	21(4)	4(3)	10(4)	9(3)
C(47)	25(6)	39(7)	48(6)	-15(5)	19(5)	1(4)
C(48)	20(5)	27(5)	4(4)	-4(3)	-2(3)	-12(4)
C(49)	34(6)	17(5)	31(5)	-3(4)	15(5)	-5(4)
C(50)	53(7)	27(6)	54(7)	-10(5)	35(6)	-1(4)

---

C(51)	32(6)	67(9)	31(6)	-25(6)	20(5)	-17(5)
C(52)	63(7)	64(8)	22(5)	2(5)	26(5)	-3(6)
C(53)	40(6)	43(6)	22(5)	4(4)	14(4)	0(4)
C(54)	17(5)	21(4)	19(4)	6(3)	11(4)	3(4)
C(55)	26(5)	25(6)	10(4)	-7(4)	7(4)	8(4)
C(56)	48(6)	35(6)	31(5)	2(4)	22(5)	8(5)
C(57)	41(6)	37(5)	16(4)	3(4)	11(4)	5(5)
C(58)	26(5)	23(5)	22(5)	7(4)	10(4)	5(4)
C(59)	17(5)	20(4)	6(4)	2(3)	1(3)	-2(4)
C(60)	11(4)	11(5)	20(4)	7(4)	7(4)	1(3)
C(61)	12(5)	8(5)	33(6)	-4(4)	10(4)	-1(3)
C(62)	9(4)	21(5)	19(5)	3(4)	5(4)	-4(4)
C(63)	16(5)	15(5)	37(6)	14(5)	17(4)	3(4)
C(64)	16(5)	13(5)	22(5)	-1(4)	10(4)	1(3)
C(65)	13(5)	13(5)	23(5)	1(4)	15(4)	1(3)
C(66)	9(5)	18(6)	27(6)	14(4)	5(4)	9(4)
C(67)	32(5)	9(4)	21(4)	-10(3)	6(4)	-5(4)
C(68)	36(5)	12(4)	20(4)	-5(3)	7(4)	-4(4)
C(69)	26(5)	16(4)	18(4)	6(4)	12(4)	3(4)
C(70)	31(5)	20(5)	15(4)	-1(4)	4(4)	-3(4)
C(71)	27(6)	29(6)	34(6)	4(4)	4(4)	-13(4)
C(72)	34(7)	30(7)	61(8)	5(6)	31(6)	0(5)
C(73)	52(7)	22(6)	53(7)	-9(5)	40(6)	0(5)
C(74)	28(6)	22(5)	35(5)	-23(4)	8(4)	-4(4)
C(75)	44(7)	52(7)	28(6)	19(5)	18(5)	5(5)
C(76)	42(6)	37(6)	36(6)	19(5)	20(5)	-3(5)

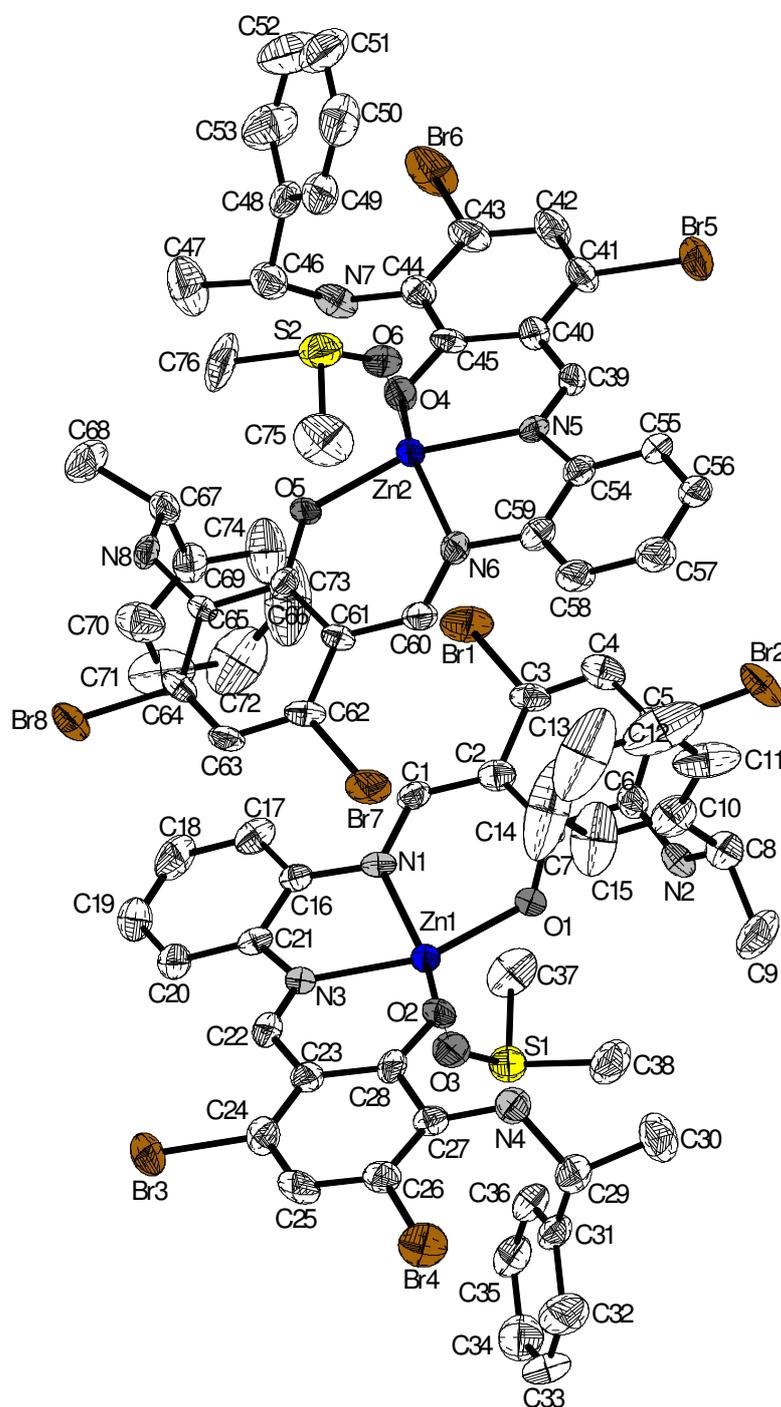
---

1.4.3. (*1S,2S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis(3-(isopropylamino)-4,6-dibromsalicyliden)-zink (181)



Der Datensatz von **181** war aufgrund von Zwillingsproblemen unvollständig und konnte nicht zu einer vollständigen Verfeinerung der Struktur genutzt werden.

1.4.4. 1,2-Benzoldiamino-*N,N'*-bis[3-{(1*R*)-phenyl-ethylamino}-4,6-dibromsalicyliden]-zink (184)



**Table 1.** Crystal data and structure refinement for p8chiral.

Identification code	p8chiral
Empirical formula	$C_{38}H_{34}Br_4N_4O_3SZn$
Formula weight	1012.27
Temperature	423(2) K
Wavelength	0.71073 Å

Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 9.0150(18) Å b = 13.555(3) Å c = 16.748(3) Å	$\alpha = 71.38(3)^\circ$ $\beta = 82.28(3)^\circ$ $\gamma = 83.05(3)^\circ$
Volume	1915.3(7) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.755 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.911 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1001	
Crystal size	0.26 x 0.16 x 0.07 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.29 to 26.02°.	
Index ranges	-10<=h<=10, -16<=k<=16, -20<=l<=20	
Reflections collected	27719	
Independent reflections	14004 [R(int) = 0.0550]	
Completeness to theta = 26.02°	92.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	14004 / 3 / 926	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.937	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0466, wR2 = 0.1063	
R indices (all data)	R1 = 0.0631, wR2 = 0.1124	
Absolute structure parameter	-0.005(11)	
Largest diff. peak and hole	0.913 and -1.130 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for p8chiral.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	831(11)	1592(7)	5953(5)	31(2)
C(2)	742(11)	2584(7)	5304(5)	33(2)
C(3)	92(11)	3509(7)	5510(6)	34(2)
C(4)	101(11)	4461(8)	4966(7)	38(2)
C(5)	668(11)	4596(7)	4104(6)	33(2)
C(6)	1261(11)	3786(7)	3824(5)	31(2)
C(7)	1324(11)	2737(6)	4448(5)	28(2)
C(8)	2845(9)	4499(6)	2434(4)	40(2)
C(9)	3197(16)	4152(10)	1639(6)	66(4)
C(10)	4254(11)	4484(8)	2820(5)	48(2)
C(11)	4924(14)	5393(10)	2670(7)	70(3)
C(12)	6278(18)	5415(18)	2990(10)	103(6)
C(13)	6950(20)	4500(20)	3454(11)	133(10)
C(14)	6350(20)	3580(20)	3620(11)	146(10)
C(15)	4946(14)	3588(12)	3308(8)	85(4)
C(16)	1478(12)	-216(7)	6511(5)	32(2)
C(17)	542(13)	-396(9)	7274(6)	44(3)
C(18)	669(15)	-1361(9)	7879(6)	51(3)
C(19)	1685(14)	-2154(8)	7746(6)	50(3)
C(20)	2605(14)	-1999(8)	7003(6)	44(3)
C(21)	2521(12)	-1027(7)	6376(5)	33(2)
C(22)	4557(11)	-1390(7)	5438(5)	32(2)

C(23)	5499(11)	-1271(7)	4655(5)	32(2)
C(24)	6550(11)	-2073(8)	4571(6)	35(2)
C(25)	7428(11)	-2037(8)	3820(7)	41(2)
C(26)	7258(12)	-1144(7)	3135(6)	36(2)
C(27)	6263(10)	-302(7)	3147(5)	29(2)
C(28)	5346(11)	-350(7)	3954(5)	30(2)
C(29)	5725(9)	590(5)	1660(4)	39(2)
C(30)	5069(15)	1662(8)	1180(7)	59(3)
C(31)	4742(11)	-240(7)	1720(5)	36(2)
C(32)	4959(14)	-834(9)	1180(6)	62(3)
C(33)	4022(15)	-1605(9)	1239(6)	66(3)
C(34)	2794(13)	-1765(8)	1857(7)	60(3)
C(35)	2540(13)	-1178(7)	2396(6)	54(3)
C(36)	3449(12)	-408(8)	2329(6)	40(2)
C(37)	-1535(14)	708(11)	4587(7)	58(3)
C(38)	-290(14)	1088(9)	2997(6)	55(3)
C(39)	9686(11)	6630(6)	6812(5)	31(2)
C(40)	8684(11)	6509(7)	7581(5)	30(2)
C(41)	7594(12)	7346(7)	7634(6)	37(2)
C(42)	6624(12)	7311(7)	8323(6)	41(2)
C(43)	6720(12)	6445(8)	9034(6)	41(2)
C(44)	7715(11)	5580(7)	9041(5)	32(2)
C(45)	8748(11)	5602(6)	8321(5)	28(2)
C(46)	9079(10)	4366(5)	10227(5)	42(2)
C(47)	8734(17)	3462(9)	11014(8)	76(4)
C(48)	9598(11)	5304(7)	10392(5)	37(2)
C(49)	10707(14)	5859(8)	9897(6)	50(3)
C(50)	11131(13)	6749(8)	10012(6)	62(3)
C(51)	10385(17)	7089(10)	10646(7)	76(4)
C(52)	9258(19)	6583(12)	11143(8)	95(5)
C(53)	8843(16)	5681(10)	11046(7)	74(4)
C(54)	11700(11)	6193(7)	5912(5)	29(2)
C(55)	11679(12)	7158(7)	5310(5)	34(2)
C(56)	12653(12)	7302(7)	4561(5)	38(2)
C(57)	13597(14)	6492(8)	4430(6)	46(3)
C(58)	13646(13)	5512(8)	5055(5)	40(2)
C(59)	12682(11)	5367(7)	5793(5)	32(2)
C(60)	13224(11)	3544(7)	6369(5)	32(2)
C(61)	13304(10)	2552(6)	7004(5)	26(2)
C(62)	13989(12)	1654(7)	6796(6)	36(2)
C(63)	14114(11)	668(7)	7369(6)	33(2)
C(64)	13504(11)	573(7)	8184(6)	32(2)
C(65)	12881(10)	1391(6)	8481(5)	26(2)
C(66)	12743(11)	2410(7)	7881(5)	28(2)
C(67)	10992(9)	1618(5)	9689(4)	37(2)
C(68)	10975(15)	1240(10)	10652(6)	62(3)
C(69)	9735(10)	1223(6)	9408(5)	38(2)
C(70)	9564(12)	187(8)	9599(7)	55(3)
C(71)	8384(15)	-201(12)	9365(9)	76(4)
C(72)	7347(18)	508(16)	8922(10)	95(5)
C(73)	7510(20)	1552(16)	8723(11)	120(7)

C(74)	8652(14)	1931(10)	8969(7)	72(3)
C(75)	15692(16)	4454(12)	7696(9)	76(4)
C(76)	14281(17)	3911(10)	9291(7)	77(4)
N(1)	1415(10)	716(6)	5828(4)	32(2)
N(2)	1758(10)	3804(6)	3009(5)	38(2)
N(3)	3419(10)	-789(5)	5592(4)	31(2)
N(4)	6058(10)	625(7)	2502(5)	39(2)
N(5)	10800(9)	5976(5)	6706(4)	26(2)
N(6)	12711(9)	4424(6)	6478(4)	29(2)
N(7)	7750(10)	4671(6)	9753(5)	37(2)
N(8)	12498(9)	1272(6)	9354(4)	31(2)
O(1)	1873(8)	1983(4)	4142(3)	32(1)
O(2)	4431(8)	460(4)	3951(4)	34(2)
O(3)	1130(8)	-197(5)	4264(4)	44(2)
O(4)	9655(8)	4779(5)	8338(4)	34(2)
O(5)	12127(8)	3160(4)	8162(3)	35(2)
O(6)	12990(8)	5345(5)	8052(4)	40(2)
S(1)	-400(3)	32(2)	3953(2)	43(1)
S(2)	14496(3)	5037(2)	8396(2)	48(1)
Zn(1)	2554(1)	535(1)	4706(1)	29(1)
Zn(2)	11529(1)	4635(1)	7596(1)	28(1)
Br(1)	-815(1)	3387(1)	6640(1)	56(1)
Br(2)	500(1)	5982(1)	3367(1)	56(1)
Br(3)	6877(1)	-3340(1)	5481(1)	53(1)
Br(4)	8612(1)	-1131(1)	2158(1)	57(1)
Br(5)	7392(1)	8595(1)	6702(1)	50(1)
Br(6)	5302(2)	6418(1)	9975(1)	76(1)
Br(7)	14904(1)	1774(1)	5673(1)	48(1)
Br(8)	13664(1)	-801(1)	8976(1)	44(1)

**Table 3.** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for p8chiral.

Atoms	Bond Length
C(1)-N(1)	1.307(12)
C(1)-C(2)	1.435(13)
C(2)-C(7)	1.418(12)
C(2)-C(3)	1.442(13)
C(3)-C(4)	1.321(14)
C(3)-Br(1)	1.921(9)
C(4)-C(5)	1.425(14)
C(5)-C(6)	1.354(13)
C(5)-Br(2)	1.891(8)
C(6)-N(2)	1.372(12)
C(6)-C(7)	1.470(11)
C(7)-O(1)	1.302(10)
C(8)-N(2)	1.471(10)
C(8)-C(10)	1.496(13)
C(8)-C(9)	1.531(13)
C(10)-C(15)	1.361(16)
C(10)-C(11)	1.374(14)
C(11)-C(12)	1.405(19)
C(12)-C(13)	1.35(3)

---

C(13)-C(14)	1.36(3)
C(14)-C(15)	1.43(2)
C(16)-C(17)	1.401(13)
C(16)-N(1)	1.408(11)
C(16)-C(21)	1.413(13)
C(17)-C(18)	1.379(15)
C(18)-C(19)	1.380(17)
C(19)-C(20)	1.371(15)
C(20)-C(21)	1.399(13)
C(21)-N(3)	1.412(11)
C(22)-N(3)	1.281(12)
C(22)-C(23)	1.437(13)
C(23)-C(24)	1.384(14)
C(23)-C(28)	1.422(12)
C(24)-C(25)	1.382(14)
C(24)-Br(3)	1.920(9)
C(25)-C(26)	1.386(14)
C(26)-C(27)	1.368(14)
C(26)-Br(4)	1.903(10)
C(27)-N(4)	1.381(12)
C(27)-C(28)	1.474(12)
C(28)-O(2)	1.290(11)
C(29)-C(31)	1.485(12)
C(29)-N(4)	1.498(10)
C(29)-C(30)	1.510(13)
C(31)-C(32)	1.371(13)
C(31)-C(36)	1.432(13)
C(32)-C(33)	1.394(15)
C(33)-C(34)	1.396(16)
C(34)-C(35)	1.364(14)
C(35)-C(36)	1.372(13)
C(37)-S(1)	1.766(13)
C(38)-S(1)	1.775(10)
C(39)-N(5)	1.290(12)
C(39)-C(40)	1.445(13)
C(40)-C(41)	1.425(14)
C(40)-C(45)	1.443(12)
C(41)-C(42)	1.342(14)
C(41)-Br(5)	1.911(9)
C(42)-C(43)	1.384(13)
C(43)-C(44)	1.386(14)
C(43)-Br(6)	1.884(9)
C(44)-C(45)	1.415(12)
C(44)-N(7)	1.416(12)
C(45)-O(4)	1.296(11)
C(46)-N(7)	1.470(12)
C(46)-C(47)	1.512(12)
C(46)-C(48)	1.522(12)
C(48)-C(49)	1.346(14)
C(48)-C(53)	1.413(14)
C(49)-C(50)	1.385(14)

C(50)-C(51)	1.356(17)
C(51)-C(52)	1.331(18)
C(52)-C(53)	1.385(16)
C(54)-C(55)	1.373(12)
C(54)-C(59)	1.389(13)
C(54)-N(5)	1.425(11)
C(55)-C(56)	1.405(13)
C(56)-C(57)	1.362(15)
C(57)-C(58)	1.404(14)
C(58)-C(59)	1.386(12)
C(59)-N(6)	1.420(11)
C(60)-N(6)	1.286(12)
C(60)-C(61)	1.424(12)
C(61)-C(62)	1.419(12)
C(61)-C(66)	1.447(11)
C(62)-C(63)	1.376(13)
C(62)-Br(7)	1.915(9)
C(63)-C(64)	1.374(13)
C(64)-C(65)	1.386(12)
C(64)-Br(8)	1.912(9)
C(65)-N(8)	1.417(10)
C(65)-C(66)	1.427(11)
C(66)-O(5)	1.291(10)
C(67)-N(8)	1.480(10)
C(67)-C(69)	1.499(12)
C(67)-C(68)	1.526(11)
C(69)-C(70)	1.360(12)
C(69)-C(74)	1.389(14)
C(70)-C(71)	1.393(15)
C(71)-C(72)	1.36(2)
C(72)-C(73)	1.37(2)
C(73)-C(74)	1.37(2)
C(75)-S(2)	1.791(13)
C(76)-S(2)	1.773(11)
N(1)-Zn(1)	2.088(7)
N(3)-Zn(1)	2.074(7)
N(5)-Zn(2)	2.050(7)
N(6)-Zn(2)	2.112(7)
O(1)-Zn(1)	1.949(6)
O(2)-Zn(1)	1.985(7)
O(3)-S(1)	1.503(7)
O(3)-Zn(1)	2.052(6)
O(4)-Zn(2)	1.986(7)
O(5)-Zn(2)	1.962(6)
O(6)-S(2)	1.507(8)
O(6)-Zn(2)	2.071(7)
N(1)-C(1)-C(2)	124.7(8)
C(7)-C(2)-C(1)	123.7(8)
C(7)-C(2)-C(3)	115.9(8)
C(1)-C(2)-C(3)	120.4(8)
C(4)-C(3)-C(2)	123.7(9)

C(4)-C(3)-Br(1)	116.8(7)
C(2)-C(3)-Br(1)	119.5(7)
C(3)-C(4)-C(5)	119.4(9)
C(6)-C(5)-C(4)	122.4(8)
C(6)-C(5)-Br(2)	121.9(7)
C(4)-C(5)-Br(2)	115.7(7)
C(5)-C(6)-N(2)	128.0(7)
C(5)-C(6)-C(7)	117.6(8)
N(2)-C(6)-C(7)	114.4(8)
O(1)-C(7)-C(2)	124.0(7)
O(1)-C(7)-C(6)	115.1(7)
C(2)-C(7)-C(6)	120.8(8)
N(2)-C(8)-C(10)	113.2(7)
N(2)-C(8)-C(9)	107.0(7)
C(10)-C(8)-C(9)	110.7(8)
C(15)-C(10)-C(11)	117.2(11)
C(15)-C(10)-C(8)	122.6(10)
C(11)-C(10)-C(8)	120.2(10)
C(10)-C(11)-C(12)	122.4(15)
C(13)-C(12)-C(11)	118.5(18)
C(12)-C(13)-C(14)	121.9(19)
C(13)-C(14)-C(15)	118.1(19)
C(10)-C(15)-C(14)	121.8(15)
C(17)-C(16)-N(1)	124.7(9)
C(17)-C(16)-C(21)	119.4(8)
N(1)-C(16)-C(21)	115.7(8)
C(18)-C(17)-C(16)	119.2(11)
C(17)-C(18)-C(19)	121.4(10)
C(20)-C(19)-C(18)	120.6(9)
C(19)-C(20)-C(21)	119.8(11)
C(20)-C(21)-N(3)	124.1(9)
C(20)-C(21)-C(16)	119.7(8)
N(3)-C(21)-C(16)	116.2(7)
N(3)-C(22)-C(23)	127.9(8)
C(24)-C(23)-C(28)	119.1(8)
C(24)-C(23)-C(22)	119.8(8)
C(28)-C(23)-C(22)	121.1(9)
C(25)-C(24)-C(23)	122.8(9)
C(25)-C(24)-Br(3)	114.6(7)
C(23)-C(24)-Br(3)	122.6(7)
C(24)-C(25)-C(26)	117.8(9)
C(27)-C(26)-C(25)	124.5(9)
C(27)-C(26)-Br(4)	120.9(7)
C(25)-C(26)-Br(4)	114.6(8)
C(26)-C(27)-N(4)	127.9(8)
C(26)-C(27)-C(28)	116.9(8)
N(4)-C(27)-C(28)	115.1(8)
O(2)-C(28)-C(23)	125.5(9)
O(2)-C(28)-C(27)	115.7(7)
C(23)-C(28)-C(27)	118.8(9)
C(31)-C(29)-N(4)	113.7(6)

C(31)-C(29)-C(30)	112.1(8)
N(4)-C(29)-C(30)	107.9(7)
C(32)-C(31)-C(36)	116.9(9)
C(32)-C(31)-C(29)	123.0(8)
C(36)-C(31)-C(29)	120.0(7)
C(31)-C(32)-C(33)	122.4(10)
C(32)-C(33)-C(34)	119.0(9)
C(35)-C(34)-C(33)	119.8(10)
C(34)-C(35)-C(36)	121.2(10)
C(35)-C(36)-C(31)	120.5(9)
N(5)-C(39)-C(40)	125.2(7)
C(41)-C(40)-C(45)	117.1(8)
C(41)-C(40)-C(39)	118.8(8)
C(45)-C(40)-C(39)	124.0(8)
C(42)-C(41)-C(40)	123.2(8)
C(42)-C(41)-Br(5)	115.3(7)
C(40)-C(41)-Br(5)	121.4(7)
C(41)-C(42)-C(43)	119.0(9)
C(42)-C(43)-C(44)	122.2(9)
C(42)-C(43)-Br(6)	117.4(8)
C(44)-C(43)-Br(6)	120.2(7)
C(43)-C(44)-C(45)	119.5(8)
C(43)-C(44)-N(7)	122.0(9)
C(45)-C(44)-N(7)	118.5(8)
O(4)-C(45)-C(44)	118.4(8)
O(4)-C(45)-C(40)	122.7(8)
C(44)-C(45)-C(40)	118.8(8)
N(7)-C(46)-C(47)	108.7(8)
N(7)-C(46)-C(48)	110.8(7)
C(47)-C(46)-C(48)	114.6(8)
C(49)-C(48)-C(53)	116.7(10)
C(49)-C(48)-C(46)	122.7(8)
C(53)-C(48)-C(46)	120.5(9)
C(48)-C(49)-C(50)	123.2(10)
C(51)-C(50)-C(49)	118.7(10)
C(52)-C(51)-C(50)	120.7(11)
C(51)-C(52)-C(53)	121.2(13)
C(52)-C(53)-C(48)	119.6(11)
C(55)-C(54)-C(59)	120.9(8)
C(55)-C(54)-N(5)	123.5(9)
C(59)-C(54)-N(5)	115.5(7)
C(54)-C(55)-C(56)	119.1(10)
C(57)-C(56)-C(55)	120.4(8)
C(56)-C(57)-C(58)	120.4(9)
C(59)-C(58)-C(57)	119.2(10)
C(58)-C(59)-C(54)	119.9(8)
C(58)-C(59)-N(6)	123.1(9)
C(54)-C(59)-N(6)	116.9(8)
N(6)-C(60)-C(61)	126.8(8)
C(62)-C(61)-C(60)	120.4(8)
C(62)-C(61)-C(66)	117.0(7)

C(60)-C(61)-C(66)	122.6(8)
C(63)-C(62)-C(61)	124.2(8)
C(63)-C(62)-Br(7)	115.4(7)
C(61)-C(62)-Br(7)	120.4(7)
C(64)-C(63)-C(62)	116.2(8)
C(63)-C(64)-C(65)	125.4(8)
C(63)-C(64)-Br(8)	116.1(7)
C(65)-C(64)-Br(8)	118.3(6)
C(64)-C(65)-N(8)	122.8(7)
C(64)-C(65)-C(66)	117.8(7)
N(8)-C(65)-C(66)	119.2(7)
O(5)-C(66)-C(65)	117.1(7)
O(5)-C(66)-C(61)	123.6(7)
C(65)-C(66)-C(61)	119.2(8)
N(8)-C(67)-C(69)	113.4(6)
N(8)-C(67)-C(68)	106.1(7)
C(69)-C(67)-C(68)	111.6(7)
C(70)-C(69)-C(74)	117.9(10)
C(70)-C(69)-C(67)	122.5(8)
C(74)-C(69)-C(67)	119.5(9)
C(69)-C(70)-C(71)	123.7(11)
C(72)-C(71)-C(70)	117.4(14)
C(71)-C(72)-C(73)	119.4(14)
C(74)-C(73)-C(72)	123.1(15)
C(73)-C(74)-C(69)	118.5(13)
C(1)-N(1)-C(16)	120.4(7)
C(1)-N(1)-Zn(1)	126.6(6)
C(16)-N(1)-Zn(1)	112.6(6)
C(6)-N(2)-C(8)	125.7(7)
C(22)-N(3)-C(21)	122.5(7)
C(22)-N(3)-Zn(1)	124.9(6)
C(21)-N(3)-Zn(1)	112.3(6)
C(27)-N(4)-C(29)	119.0(7)
C(39)-N(5)-C(54)	119.3(7)
C(39)-N(5)-Zn(2)	126.7(6)
C(54)-N(5)-Zn(2)	113.9(6)
C(60)-N(6)-C(59)	121.8(7)
C(60)-N(6)-Zn(2)	126.0(6)
C(59)-N(6)-Zn(2)	111.6(6)
C(44)-N(7)-C(46)	119.9(7)
C(65)-N(8)-C(67)	122.2(7)
C(7)-O(1)-Zn(1)	131.0(5)
C(28)-O(2)-Zn(1)	127.8(6)
S(1)-O(3)-Zn(1)	137.8(4)
C(45)-O(4)-Zn(2)	129.2(5)
C(66)-O(5)-Zn(2)	132.6(5)
S(2)-O(6)-Zn(2)	135.7(4)
O(3)-S(1)-C(37)	107.1(5)
O(3)-S(1)-C(38)	107.4(5)
C(37)-S(1)-C(38)	97.5(6)
O(6)-S(2)-C(76)	106.9(6)

O(6)-S(2)-C(75)	107.6(6)
C(76)-S(2)-C(75)	99.1(7)
O(1)-Zn(1)-O(2)	97.5(3)
O(1)-Zn(1)-O(3)	99.1(3)
O(2)-Zn(1)-O(3)	102.0(3)
O(1)-Zn(1)-N(3)	161.5(3)
O(2)-Zn(1)-N(3)	88.2(3)
O(3)-Zn(1)-N(3)	96.9(3)
O(1)-Zn(1)-N(1)	87.8(3)
O(2)-Zn(1)-N(1)	151.3(3)
O(3)-Zn(1)-N(1)	104.9(3)
N(3)-Zn(1)-N(1)	79.1(3)
O(5)-Zn(2)-O(4)	98.3(3)
O(5)-Zn(2)-N(5)	161.4(3)
O(4)-Zn(2)-N(5)	88.8(3)
O(5)-Zn(2)-O(6)	100.2(3)
O(4)-Zn(2)-O(6)	100.9(3)
N(5)-Zn(2)-O(6)	95.2(3)
O(5)-Zn(2)-N(6)	87.2(3)
O(4)-Zn(2)-N(6)	152.7(3)
N(5)-Zn(2)-N(6)	78.9(3)
O(6)-Zn(2)-N(6)	104.5(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for p8chiral. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	36(6)	37(5)	24(4)	-16(3)	-2(4)	1(4)
C(2)	30(6)	36(5)	35(4)	-17(4)	1(4)	0(4)
C(3)	25(6)	37(5)	47(5)	-26(4)	-6(4)	5(4)
C(4)	19(5)	40(5)	59(6)	-24(4)	-1(4)	5(4)
C(5)	30(6)	20(4)	48(5)	-8(4)	-11(4)	0(4)
C(6)	28(6)	28(5)	36(5)	-8(4)	-11(4)	4(4)
C(7)	31(6)	15(4)	40(4)	-8(3)	-9(4)	3(3)
C(9)	93(10)	78(7)	23(4)	-5(4)	-3(5)	-28(7)
C(10)	38(6)	67(7)	39(4)	-22(5)	8(4)	-4(5)
C(11)	58(8)	95(9)	79(7)	-64(6)	23(6)	-30(6)
C(12)	53(10)	204(18)	81(9)	-91(11)	34(8)	-44(11)
C(13)	47(11)	260(30)	66(9)	2(12)	3(8)	-40(14)
C(14)	64(13)	240(30)	73(10)	42(13)	-16(8)	-12(14)
C(15)	34(8)	118(11)	74(8)	10(7)	-2(6)	-7(7)
C(16)	45(7)	28(5)	25(4)	-12(3)	-5(4)	-5(4)
C(17)	50(7)	54(6)	30(5)	-17(4)	-1(4)	-5(5)
C(18)	60(8)	65(7)	22(4)	-6(5)	8(4)	-22(6)
C(19)	68(8)	41(5)	31(5)	0(4)	-1(5)	-8(5)
C(20)	72(8)	31(5)	28(5)	-4(4)	-7(5)	-8(5)
C(21)	43(6)	35(5)	25(4)	-16(4)	-3(4)	-2(4)
C(22)	34(6)	34(5)	27(4)	-7(3)	-10(4)	0(4)
C(23)	35(6)	31(5)	34(4)	-14(4)	-11(4)	2(4)

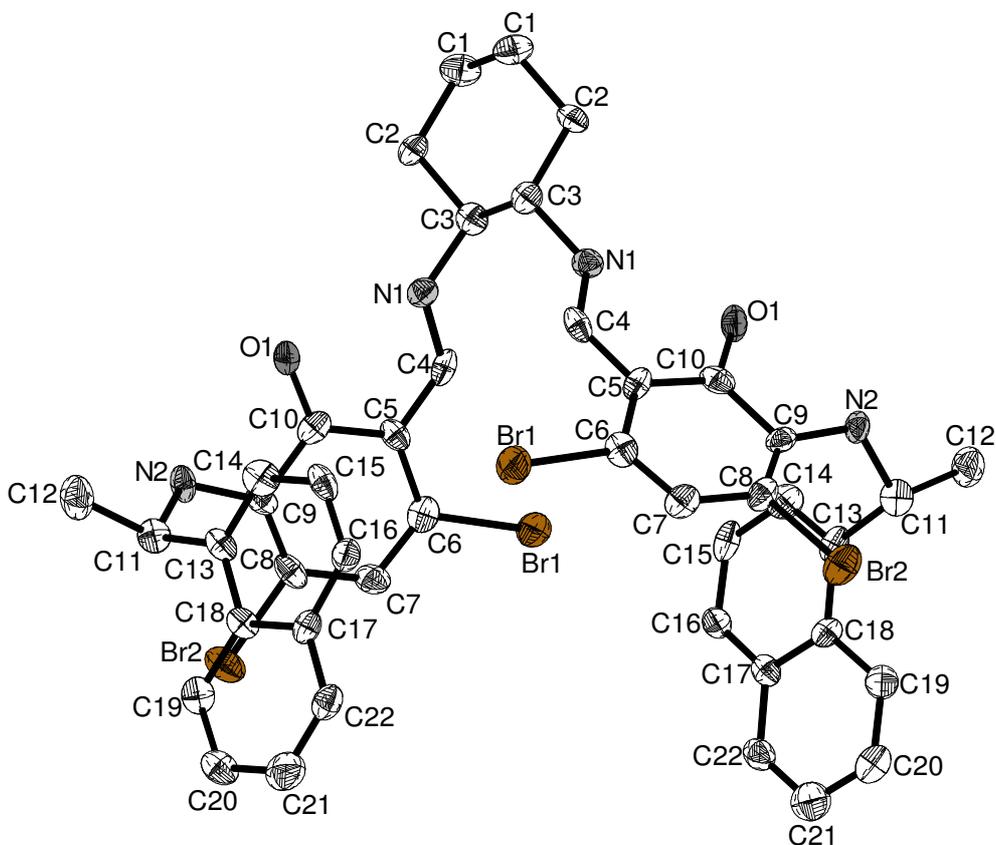
C(24)	26(6)	42(5)	36(5)	-11(4)	-9(4)	6(4)
C(25)	26(6)	37(5)	64(6)	-27(4)	-13(4)	16(4)
C(26)	39(6)	34(4)	40(4)	-16(4)	-6(4)	-8(4)
C(27)	22(5)	36(4)	33(4)	-17(3)	-2(3)	2(3)
C(28)	28(6)	36(5)	28(4)	-10(3)	15(4)	5(4)
C(29)	43(5)	43(4)	26(3)	-7(3)	8(3)	-3(3)
C(30)	73(8)	38(5)	51(5)	3(4)	2(5)	-6(5)
C(31)	39(5)	47(4)	23(4)	-13(3)	-2(3)	4(4)
C(32)	71(8)	73(8)	44(5)	-28(5)	11(5)	-4(6)
C(33)	102(10)	63(6)	49(6)	-37(5)	-18(6)	2(6)
C(34)	67(8)	56(5)	61(6)	-13(4)	-17(5)	-16(5)
C(35)	69(8)	56(6)	37(4)	-12(4)	-18(4)	-5(5)
C(36)	41(6)	51(5)	32(4)	-14(4)	-12(4)	-5(4)
C(37)	36(7)	89(9)	51(6)	-26(6)	-2(5)	-11(6)
C(38)	64(7)	67(6)	29(4)	-13(4)	0(4)	-1(5)
C(39)	37(6)	25(4)	30(4)	-7(3)	-16(4)	2(4)
C(40)	31(6)	28(4)	31(4)	-8(3)	-6(4)	2(4)
C(41)	41(6)	23(4)	45(5)	-8(3)	-11(4)	8(4)
C(42)	39(6)	31(5)	46(5)	-9(4)	1(4)	9(4)
C(43)	37(6)	38(5)	49(5)	-23(4)	7(4)	7(4)
C(44)	31(6)	28(4)	38(4)	-11(3)	-3(4)	-8(4)
C(45)	31(6)	25(4)	32(4)	-17(3)	4(4)	0(4)
C(46)	49(6)	35(4)	39(4)	-11(3)	2(4)	2(3)
C(47)	86(10)	50(6)	69(7)	11(5)	0(6)	-2(6)
C(48)	44(5)	42(4)	20(3)	-6(3)	-1(3)	1(4)
C(49)	66(8)	44(5)	32(4)	-5(4)	0(4)	-2(5)
C(50)	70(8)	58(6)	54(6)	3(5)	-20(5)	-32(6)
C(51)	116(12)	79(7)	46(6)	-22(5)	-22(7)	-32(8)
C(52)	124(13)	108(11)	75(8)	-57(8)	4(8)	-34(10)
C(53)	81(9)	94(9)	51(6)	-32(6)	12(5)	-20(7)
C(54)	35(6)	31(5)	25(4)	-9(3)	-5(4)	-8(4)
C(55)	47(6)	31(5)	24(4)	-10(3)	-8(4)	1(4)
C(56)	58(7)	31(4)	24(4)	-8(3)	-3(4)	-7(4)
C(57)	64(8)	42(5)	31(5)	-13(4)	7(4)	-11(5)
C(58)	57(7)	36(5)	25(4)	-12(4)	13(4)	-9(4)
C(59)	28(6)	41(5)	29(4)	-13(4)	-5(4)	-5(4)
C(60)	40(6)	31(5)	29(4)	-15(3)	0(4)	-5(4)
C(61)	27(5)	24(4)	31(4)	-14(3)	0(4)	1(3)
C(62)	40(7)	35(5)	40(5)	-24(4)	2(4)	0(4)
C(63)	39(6)	27(4)	41(5)	-21(4)	-10(4)	10(4)
C(64)	30(6)	21(4)	44(5)	-12(3)	-3(4)	6(4)
C(65)	33(6)	18(4)	27(4)	-10(3)	-3(4)	3(3)
C(66)	31(6)	33(5)	19(4)	-8(3)	-3(3)	1(4)
C(67)	48(5)	28(3)	27(3)	-7(3)	2(3)	10(3)
C(68)	81(9)	73(7)	29(5)	-20(4)	-1(5)	7(6)
C(69)	35(5)	43(4)	28(4)	-7(3)	7(3)	5(4)
C(70)	42(7)	54(6)	75(6)	-32(5)	-11(5)	7(5)
C(71)	50(9)	102(9)	93(9)	-56(7)	12(7)	-25(8)
C(72)	47(10)	151(15)	89(10)	-28(10)	-18(7)	-30(10)
C(73)	73(12)	128(14)	121(13)	39(11)	-42(10)	-33(10)
C(74)	45(8)	76(7)	70(7)	12(5)	-6(6)	0(6)

---

C(75)	50(9)	88(10)	87(10)	-37(8)	19(7)	7(7)
C(76)	90(11)	90(8)	43(6)	1(5)	-43(6)	3(7)
N(1)	43(5)	30(4)	29(4)	-17(3)	-3(3)	2(3)
N(2)	51(6)	20(3)	41(4)	-5(3)	-6(4)	-2(3)
N(3)	44(5)	24(4)	27(4)	-11(3)	-8(3)	3(3)
N(4)	39(5)	40(4)	36(4)	-13(3)	-5(3)	5(3)
N(5)	32(5)	29(4)	18(3)	-11(3)	-1(3)	2(3)
N(6)	35(5)	29(4)	19(3)	-4(3)	1(3)	-2(3)
N(7)	35(5)	30(4)	44(4)	-15(3)	18(3)	-7(3)
N(8)	34(5)	36(4)	20(3)	-7(3)	-10(3)	12(3)
O(1)	45(4)	24(3)	29(3)	-11(2)	-8(3)	2(3)
O(2)	41(4)	27(3)	32(3)	-13(2)	-1(3)	9(3)
O(3)	48(5)	39(4)	53(4)	-19(3)	-27(3)	2(3)
O(4)	38(4)	30(3)	30(3)	-6(2)	2(3)	3(3)
O(5)	56(5)	25(3)	21(3)	-11(2)	3(3)	12(3)
O(6)	46(5)	39(4)	38(3)	-20(3)	-4(3)	4(3)
S(1)	52(2)	35(1)	45(1)	-12(1)	-15(1)	-8(1)
S(2)	47(2)	53(2)	54(2)	-29(1)	-14(1)	2(1)
Zn(1)	37(1)	26(1)	24(1)	-10(1)	-3(1)	4(1)
Zn(2)	37(1)	24(1)	22(1)	-8(1)	1(1)	5(1)
Br(1)	54(1)	64(1)	57(1)	-38(1)	14(1)	4(1)
Br(2)	60(1)	25(1)	76(1)	-11(1)	-4(1)	11(1)
Br(3)	59(1)	39(1)	53(1)	-9(1)	-16(1)	18(1)
Br(4)	42(1)	71(1)	56(1)	-28(1)	12(1)	8(1)
Br(5)	56(1)	37(1)	50(1)	-6(1)	-13(1)	16(1)
Br(6)	83(1)	53(1)	70(1)	-17(1)	40(1)	16(1)
Br(7)	53(1)	49(1)	43(1)	-26(1)	14(1)	5(1)
Br(8)	48(1)	24(1)	54(1)	-9(1)	-3(1)	7(1)

---

1.4.5. (*1S,2S*)-Cyclohexandiamino-*N,N'*-bis[3-*{(1R)*-(naphthalen-1-yl)-ethylamino}-4,6-dibromsalicyliden] (186)



**Table 1.** Crystal data and structure refinement for biyik12.

Identification code	biyik12	
Empirical formula	$C_{62}H_{62}Br_4N_4O_3$	
Formula weight	1230.80	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P4(1)2(1)2	
Unit cell dimensions	$a = 12.0647(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.0647(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 38.5911(15)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$5617.2(3)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	$1.455$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	$2.914$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2504	
Crystal size	$0.26 \times 0.25 \times 0.24$ mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.13 to 25.00°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -45 ≤ l ≤ 45	
Reflections collected	29121	
Independent reflections	4938 [R(int) = 0.1048]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	4938 / 12 / 322
Goodness-of-fit on $F^2$	0.843
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0534
R indices (all data)	R1 = 0.0999, wR2 = 0.0629
Absolute structure parameter	-0.017(12)
Largest diff. peak and hole	0.477 and -0.441 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for biyik12.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br(1)	124(1)	2289(1)	442(1)	44(1)
Br(2)	1371(1)	-1293(1)	1261(1)	42(1)
O(1)	4306(3)	1226(3)	647(1)	33(1)
N(1)	3709(4)	3070(3)	356(1)	25(1)
N(2)	3872(4)	-618(3)	1010(1)	27(1)
C(1)	5487(4)	5622(4)	193(1)	35(2)
C(2)	5080(4)	4554(4)	365(1)	25(1)
C(3)	4015(4)	4149(4)	198(1)	27(2)
C(4)	2684(4)	2739(5)	423(1)	26(1)
C(5)	2420(5)	1740(4)	581(1)	25(2)
C(6)	1279(5)	1438(5)	641(1)	28(1)
C(7)	1025(4)	531(4)	830(1)	30(2)
C(8)	1862(5)	-155(4)	969(1)	29(2)
C(9)	2951(5)	7(4)	897(1)	24(1)
C(10)	3276(5)	1004(5)	701(1)	26(2)
C(11)	3856(4)	-1835(4)	939(1)	29(2)
C(12)	4996(4)	-2285(4)	1020(1)	42(2)
C(13)	3558(5)	-2084(4)	558(1)	26(2)
C(14)	4060(4)	-1505(5)	302(2)	32(2)
C(15)	3824(5)	-1698(4)	-54(1)	30(2)
C(16)	3038(4)	-2447(4)	-146(1)	29(2)
C(17)	2480(4)	-3079(5)	107(1)	24(2)
C(18)	2745(4)	-2928(4)	460(1)	22(1)
C(19)	2258(5)	-3650(5)	710(1)	30(2)
C(20)	1502(5)	-4424(4)	612(2)	32(2)
C(21)	1217(5)	-4550(5)	260(2)	43(2)
C(22)	1696(4)	-3880(4)	21(2)	30(2)
C(23)	7822(6)	5791(7)	1575(2)	94(3)
C(24)	8150(6)	6895(6)	1425(2)	74(3)
C(25)	8848(7)	6712(6)	1105(2)	87(2)
C(26)	8267(7)	6011(7)	846(2)	102(3)
C(27)	7890(7)	4918(6)	992(2)	97(3)
C(28)	7179(6)	5132(6)	1304(2)	86(2)
O(2)	8945(8)	8518(9)	317(3)	96(4)
C(29)	8440(16)	8262(15)	21(6)	107(5)
C(30)	8532(15)	7052(13)	-104(4)	79(7)
C(31)	7387(14)	8541(16)	230(4)	81(6)
C(32)	8950(30)	9180(20)	-198(10)	450(30)

---

C(33)	9979(9)	8511(8)	229(3)	138(4)
-------	---------	---------	--------	--------

---

**Table 3.** Bond lengths [Å] and angles [°] for biyik12.

<b>Atoms</b>	<b>Bond Length</b>
Br(1)-C(6)	1.893(5)
Br(2)-C(8)	1.873(5)
O(1)-C(10)	1.289(5)
N(1)-C(4)	1.326(6)
N(1)-C(3)	1.483(5)
N(2)-C(9)	1.411(6)
N(2)-C(11)	1.494(6)
C(1)-C(1)#1	1.506(8)
C(1)-C(2)	1.531(6)
C(2)-C(3)	1.519(6)
C(3)-C(3)#1	1.543(9)
C(4)-C(5)	1.388(6)
C(5)-C(10)	1.439(7)
C(5)-C(6)	1.443(7)
C(6)-C(7)	1.349(6)
C(7)-C(8)	1.412(7)
C(8)-C(9)	1.357(6)
C(9)-C(10)	1.475(7)
C(11)-C(12)	1.512(6)
C(11)-C(13)	1.544(6)
C(13)-C(14)	1.352(6)
C(13)-C(18)	1.463(7)
C(14)-C(15)	1.421(6)
C(15)-C(16)	1.358(6)
C(16)-C(17)	1.409(6)
C(17)-C(22)	1.393(6)
C(17)-C(18)	1.411(6)
C(18)-C(19)	1.425(6)
C(19)-C(20)	1.359(6)
C(20)-C(21)	1.410(7)
C(21)-C(22)	1.357(7)
C(23)-C(24)	1.506(8)
C(23)-C(28)	1.526(8)
C(24)-C(25)	1.511(8)
C(25)-C(26)	1.485(8)
C(26)-C(27)	1.505(9)
C(27)-C(28)	1.500(8)
O(2)-C(33)	1.294(11)
O(2)-C(29)	1.331(19)
O(2)-C(31)	1.910(18)
C(29)-C(32)	1.523(16)
C(29)-C(31)	1.541(14)
C(29)-C(30)	1.541(12)
C(29)-C(33)	2.05(2)
C(4)-N(1)-C(3)	125.2(4)
C(9)-N(2)-C(11)	117.3(4)

C(1)#1-C(1)-C(2)	111.8(3)
C(3)-C(2)-C(1)	111.0(4)
N(1)-C(3)-C(2)	108.5(4)
N(1)-C(3)-C(3)#1	109.9(4)
C(2)-C(3)-C(3)#1	111.4(4)
N(1)-C(4)-C(5)	124.2(5)
C(4)-C(5)-C(10)	120.9(5)
C(4)-C(5)-C(6)	120.6(5)
C(10)-C(5)-C(6)	118.5(5)
C(7)-C(6)-C(5)	120.6(5)
C(7)-C(6)-Br(1)	119.4(4)
C(5)-C(6)-Br(1)	120.0(4)
C(6)-C(7)-C(8)	121.2(5)
C(9)-C(8)-C(7)	122.0(5)
C(9)-C(8)-Br(2)	122.3(4)
C(7)-C(8)-Br(2)	115.6(4)
C(8)-C(9)-N(2)	128.5(5)
C(8)-C(9)-C(10)	118.6(5)
N(2)-C(9)-C(10)	112.6(5)
O(1)-C(10)-C(5)	120.8(5)
O(1)-C(10)-C(9)	120.6(5)
C(5)-C(10)-C(9)	118.6(5)
N(2)-C(11)-C(12)	107.7(4)
N(2)-C(11)-C(13)	111.7(4)
C(12)-C(11)-C(13)	109.8(4)
C(14)-C(13)-C(18)	118.2(5)
C(14)-C(13)-C(11)	119.3(5)
C(18)-C(13)-C(11)	122.5(5)
C(13)-C(14)-C(15)	122.0(5)
C(16)-C(15)-C(14)	120.2(5)
C(15)-C(16)-C(17)	120.8(5)
C(22)-C(17)-C(16)	122.3(6)
C(22)-C(17)-C(18)	118.3(6)
C(16)-C(17)-C(18)	119.4(5)
C(17)-C(18)-C(19)	118.7(5)
C(17)-C(18)-C(13)	119.4(5)
C(19)-C(18)-C(13)	121.8(5)
C(20)-C(19)-C(18)	120.7(5)
C(19)-C(20)-C(21)	120.3(6)
C(22)-C(21)-C(20)	119.2(6)
C(21)-C(22)-C(17)	122.7(6)
C(24)-C(23)-C(28)	109.3(6)
C(23)-C(24)-C(25)	109.4(6)
C(26)-C(25)-C(24)	111.8(7)
C(25)-C(26)-C(27)	112.9(7)
C(28)-C(27)-C(26)	108.9(7)
C(27)-C(28)-C(23)	110.4(6)
C(33)-O(2)-C(29)	102.4(11)
C(33)-O(2)-C(31)	154.6(10)
C(29)-O(2)-C(31)	53.2(8)
O(2)-C(29)-C(32)	97.0(19)

O(2)-C(29)-C(31)	83.0(13)
C(32)-C(29)-C(31)	117.5(13)
O(2)-C(29)-C(30)	117(2)
C(32)-C(29)-C(30)	119.3(12)
C(31)-C(29)-C(30)	115.4(8)
O(2)-C(29)-C(33)	38.2(6)
C(32)-C(29)-C(33)	75.3(18)
C(31)-C(29)-C(33)	120.8(14)
C(30)-C(29)-C(33)	101.3(14)
C(29)-C(31)-O(2)	43.8(9)
O(2)-C(33)-C(29)	39.5(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 y,x,-z

**Table 4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for biyik12. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	27(1)	43(1)	61(1)	15(1)	-3(1)	2(1)
Br(2)	45(1)	39(1)	41(1)	11(1)	12(1)	0(1)
O(1)	27(2)	35(3)	36(3)	13(2)	-6(2)	5(2)
N(1)	20(3)	26(3)	30(3)	-3(2)	-1(3)	2(2)
N(2)	41(3)	15(3)	25(3)	-2(2)	-10(3)	9(2)
C(1)	38(4)	28(4)	38(4)	-7(3)	2(3)	-7(3)
C(2)	22(3)	28(4)	25(3)	-6(3)	-5(3)	-1(3)
C(3)	29(4)	20(4)	30(3)	-1(3)	3(3)	2(3)
C(4)	19(4)	37(4)	23(4)	-8(3)	-8(3)	12(3)
C(5)	37(4)	15(4)	22(4)	3(3)	3(3)	4(3)
C(6)	24(4)	32(4)	28(3)	-6(3)	3(3)	7(3)
C(7)	28(4)	30(4)	31(4)	3(3)	9(3)	-2(3)
C(8)	50(4)	24(4)	14(3)	3(3)	5(3)	2(3)
C(9)	37(4)	18(4)	16(3)	-3(3)	1(3)	-7(3)
C(10)	25(4)	27(4)	26(4)	-13(3)	-3(3)	0(3)
C(11)	26(4)	35(4)	25(4)	1(3)	7(3)	7(3)
C(12)	51(4)	29(4)	47(4)	2(3)	-11(4)	10(3)
C(13)	30(4)	23(4)	26(4)	6(3)	10(3)	8(3)
C(14)	35(4)	23(4)	38(4)	-8(4)	4(3)	6(3)
C(15)	39(4)	26(4)	24(4)	8(3)	-8(3)	1(3)
C(17)	21(4)	25(4)	27(4)	-5(3)	-1(3)	10(3)
C(18)	31(4)	15(3)	18(4)	-4(3)	4(3)	1(3)
C(19)	40(4)	25(4)	26(4)	-5(4)	-4(3)	4(4)
C(20)	35(4)	28(4)	34(4)	3(3)	15(4)	5(3)
C(21)	33(5)	36(5)	60(5)	0(4)	-2(4)	6(4)
C(22)	27(4)	26(4)	37(4)	-3(4)	-9(4)	5(3)
C(23)	91(7)	96(7)	94(7)	-14(6)	-4(6)	-29(5)
C(24)	88(7)	71(6)	62(6)	-27(5)	21(5)	5(5)
C(25)	103(7)	89(7)	67(6)	0(5)	-15(6)	-13(5)
C(26)	110(8)	121(9)	74(6)	-32(7)	12(6)	-15(6)
C(27)	161(9)	68(6)	62(6)	6(5)	27(6)	-13(6)
C(28)	90(6)	72(6)	96(6)	-9(6)	19(6)	-9(5)

## 2. Abkürzungsverzeichnis

AcOEt	Essigsäureethylester
AcOH	Essigsäure
Ar	Aromat
AT	Aminotroponato
ATI	Aminotroponiminato
ATR	Attenuated Total Reflectance
BDI	$\beta$ -Diketimin, $\beta$ -Diketiminato
ber.	berechnet
Bim	Bisimidazol
BINAM	1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamin
BINAP	1,1'-binaphthyl 2,2'-Bis(diphenylphosphin)
Bn	Benzyl
Box	Bisoxazolin
Br	breit
br.s	breites Signal
BTSA	Bistrimethylsilylamid, Bistrimethylsilylamin
Bu	Butyl
c	Konzentration, cyclo
CI	Chemische Ionisation
cm	Centimeter
Cokat.	Cokatalysator
COSY	Correlation Spectroscopy
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett, Tage
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DIA	Diisopropylamin
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid

DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPPF	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
EDA	Ethylendiamin
ee	Enantiomerenüberschuss
EE	Ethylacetat
EI	Elektronenstoß-Ionisation
EN	Elektronegativität
eq	Äquivalente
ESI	Elektrospray Ionisation
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EWG	Electron Withdrawing Group
FAB	Fast Atom Bombardment
fkt.	funktionelle(n)
g	Gramm
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunde
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HR	high-resolution
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
<i>i</i>	iso
IOx	Imin-Oxazolin
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator
kat.	katalytisch(e)
konz.	konzentriert
k.P.	kein Produkt
k.R.	keine Reaktion
LAH	Lithiumaluminiumhydrid

Lig.	Ligand
Lsg.	Lösung
M	Metall, Molmasse, Molarität
m	Multiplett, mittel
mbar	Millibar
Me	Methyl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minuten
mL	Milliliter
MS	Massenspektrometrie
Ms	Mesyl
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
NBS	<i>N</i> -Brom-succinimid
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
$N_t$	turn over number
Nu	Nucleophil
OAc	Acetat
OTf	Triflat
org.	organische
<i>p</i>	<i>para</i>
PCC	Pyridiniumchlorochromat
PG	protecting group
Ph	Phenyl
pH	pondus Hydrogenii
PMB	<i>para</i> -Methoxybenzyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
Präkat.	Präkatalysator
PTSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
q	Quartett, quartär
quant.	quantitativ

---

R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	Singulett, stark
sept	Septett
Smp.	Schmelzpunkt
<i>t, tert</i>	tertiär
t	Triplett
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TEA	Triethylamin
Temp.	Temperatur
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TOF	turn over frequency (Umsatz/Katalysator·Zeit)
Ts	<i>para</i> -Toluolsulfonyl
UV	Ultraviolett
ÜZ	Übergangszustand
VIS	visuell
w	schwach
z.B.	zum Beispiel

### 3. Literaturverzeichnis

- [1] a) T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795-3892; b) I. Aillaud, J. Collin, J. Hannedouche, E. Schulz, *Dalton Trans.* **2007**, 5105-5118; c) K. C. Hultsch, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 367-391; d) S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673-686; e) J. F. Hartwig, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 507-516; f) F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 104-114. g) I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935-946; h) P. W. Roesky, T. E. Müller, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2812-2814; i) Müller, T. E. in *Encyclopedia of Catalysis* (Ed.: J. T. Horváth), Wiley, New York **2002**; j) J. Seayad, A. Tillack, C. G. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 795-813; k) M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4105-4108; l) J.-J. Brunet, D. Neibecker, in *Catalytic Heterofunctionalization*, A. Togni, H. Grützmacher, (eds.) VCH Weinheim **2001**, 91-141; m) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675-703. n) M. Johannsen, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1689-1708; o) D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1-27.
- [2] G. Helmchen, in *Stereoselective Synthesis (Houben-Weyl), Vol. 4* (Eds.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1996**, pp. 1.
- [3] D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1.
- [4] R. Taube, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim **1996**, p. 507.
- [5] a) H.-G. Schmalz, in *Comp. Org. Synth., Vol. 4* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford **1991**, pp. 199; b) E. D. Bergman, D. Ginsburg, R. Pappo, *Org. React.* **1959**, *10*, 179; c) A. Michael, *Chem. Ber.* **1900**, *33*, 3731; d) A. Michael *Chem. Ber.* **1894**, *27*, 2126; e) A. Michael, O. Schulthess, *J. Prakt. Chem.* **1892**, *45*, 55; f) L. Claisen, *J. Prakt. Chem.* **1887**, *35*, 413; g) A. Michael, *J. Prakt. Chem.* **1887**, *35*, 349; h) A. Michael, *Am. Chem. J.* **1887**, *9*, 12; i) T. Komnenos, *Liebigs Ann. Chem.* **1883**, *218*, 145; j) L. Claisen, *Liebigs Ann. Chem.* **1883**, *218*, 170.
- [6] a) A. Togni, H. Grützmacher in *Catalytic Heterofunctionalization*, Wiley, Zürich, **2001**; b) J. D. Danforth, (Universal Oil Products Company) US 2, 449, 664, **1948**.
- [7] a) M. Rastätter, A. Zulys, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3606-3616; b) M. Rastätter, A. Zulys, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2006**, 874-876; c) D. V. Gribkov, K. C. Hultsch, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3748-3759. d) H. Kim,

- Y. K. Kim, J. H. Shim, M. Kim, M. Han, T. Livinghouse, P. H. Lee, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2609-2618; e) A. Zulys, T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2005**, *24*, 2197-2202; f) A. Zulys, T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2004**, 2584-2585; g) K. C. Hultzsich, D. V. Gribkov, *Chem. Commun.* **2004**, 730-731; h) K. C. Hultzsich, F. Hampel, T. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 2601-2612; i) Y. K. Kim, T. Livinghouse, Y. Horino, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9560-9561; j) P. N. O'Shaughnessy, P. D. Knight, C. Morton, K. M. Gillespie, P. Scott, *Chem. Commun.* **2003**, 1770-1771; k) D. V. Gribkov, K. C. Hultzsich, F. Hampel, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4796-4810; l) J. S. Ryu, G. Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12584-12605; m) S. Hong, S. Tian, M. V. Metz, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14768-14783; n) Y. K. Kim, T. Livinghouse, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3797-3799; o) S. Hong, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7886-7887; p) M. R. Bürgstein, H. Berberich, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3078-3085; q) Y. K. Kim, T. Livinghouse, J. E. Bercaw, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2933-2935; r) P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 161-166. s) Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1757-1771; t) V. M. Arredondo, F. E. McDonald, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4871-4872; u) M. R. Bürgstein, H. Berberich, P. W. Roesky, *Organometallics* **1998**, *17*, 1452-1454; v) P. W. Roesky, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 4705-4711. w) P. W. Roesky, U. Deninger, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 4486-4492; x) Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9295-9306. y) C. M. Haar, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1996**, *15*, 1765-1784; z) M. R. Gagne, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275-294.
- [8] a) K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 333-338; b) A. Corma, P. Concepción, I. Domínguez, V. Forné, M. J. Sabater, *Journal of Catalysis* **2007**, *251*, 39-47; c) N. Lingaiah, N. S. Babu, K. M. Reddy, P. S. Sai Prasad, I. Suryanarayana, *Chem. Commun.* **2007**, 278-279; d) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, A. M. López, A. C. Mateo, E. Oñate, *Organometallics* **2007**, *26*, 554-565; e) K. Takaki, S. Koizumi, Y. Yamamoto, K. Komeyama, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7335-7337; f) A. V. Lee, L. L. Schafer, *Organometallics* **2006**, *25*, 5249-5254; g) A. Tillack, V. Khedkar, H. Jiao, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 5001-5012; h) A. Tillack, V. Khedkar, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8875-8878; i) L. L. Anderson, J. Arnold, R. G. Bergman, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2519-2522; j) A. Tillack, H. Jiao, I. G. Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2409-2420; k) C. Li, R. K.

- Thomson, B. Gillon, B. O. Patrick, L. L. Schafer, *Chem. Commun.* **2003**, 2462-2463; l) V. Khedkar, A. Tillack, M. Beller, *Org. Lett.* **2003**, 5, 4767-4770; m) E. Mizushima, T. Hayashi, M. Tanaka, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3349-3352; n) A. Tillack, I. G. Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2541-2543; o) C. Cao, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001**, 20, 5011-5013; p) C. G. Hartung, A. Tillack, H. Trauthwein, M. Beller, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6339-6343; q) J. Barluenga, F. Aznar, R. Liz, R. Rodes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 12, 2732-2737.
- [9] a) F. E. Michael, B. M. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4246-4247; b) O. J. Jimenez, T. E. Müller, C. Sievers, A. Spirkel, J. A. Lercher, *Chem. Commun.* **2006** 2974-2976; c) A. Hu, M. Ogasawara, T. Sakamoto, A. Okada, K. Nakajima, T. Takahashi, W. Lin, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 2051-2056; d) U. Nettekoven, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1166-1167.
- [10] a) J.-J. Brunet, N.-C. Chu, M. R.-Zubiri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4711-4722; b) H. Qian, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2005**, 7, 2635-2638; c) C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1070-1071.
- [11] a) R. A. Widenhoefer, X. Han, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4555-4563; b) C. Brouwer, C. He, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1776-1779; c) X. Han, R. A. Widenhoefer, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1779-1781; d) Z. Zhang, C. Liu, R. E. Kinder, X. Han, H. Qian, R. A. Widenhoefer *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9066-9073; e) J. E. Kang, H. B. Kim, J. W. Lee, S. Shin, *Org. Lett.* **2006**, 8, 3537-3540.
- [12] a) S. L. Dabb, B. A. Messerle, *Dalton Trans.* **2008**, 6368-6371; b) L. D. Field, B. A. Messerle, K. Q. Vuong, P. Turner, T. Failes, *Organometallics* **2007**, 26, 2058-2069; c) L. D. Field, B. A. Messerle, K. Q. Vuong, P. Turner, *Organometallics* **2005**, 24, 4241-4250; d) S. Burling, L. D. Field, B. A. Messerle, P. Turner, *Organometallics* **2004**, 23, 1714-1721.
- [13] a) L. Ackermann, A. Althammer, *Synlett* **2006**, 18, 3125-3129; b) Y. Kuninobu, Y. Nishina, K. Takai, *Org. Lett.* **2006**, 8, 2891-2893; c) C. S. Yi, S. Y. Yun, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17000-17006; d) C. S. Yi, S. Y. Yun, *Org. Lett.* **2005**, 7, 2181-2183; e) M. Tokunaga, M. Eckert, Y. Wakatsuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3222-3225.
- [14] a) J. Tsuji, in *Comp. Org. Synth.*, 7 (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, pp. 449; b) L. S. Hegedus, in *Comp. Org. Synth.*, 4 (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, pp. 551.

- [15] a) C. S. Barry, N. S. Simpkins, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8192-8195; b) P. H.-Martínez, K. C. Hultsch, A. Gil, V. Branchadell, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3311-3325; c) T. Ogata, A. Ujihara, S. Tsuchida, T. Shimizu, A. Kaneshige, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6648-6650; d) A. Ates, C. Quinet, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1623-1626.
- [16] M. R. Crimmin, I. J. Casely, M. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2042-2043.
- [17] D. Kittler, *Diplomarbeit*, Technische Universität Berlin (Germany), **2007**.
- [18] D. A. Schlesiger, *Diplomarbeit*, Technische Universität Berlin (Germany), **2008**.
- [19] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091-8103.
- [20] M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4108-4109.
- [21] M. R. Gagne, L. Brard, V. P. Conticello, M. A. Giardello, T. J. Marks and C. L. Stern, *Organometallics* **1992**, *11*, 2003-2005.
- [22] A. Kirby, *J. Adv. Phys. Org. Chem.* **1980**, *17*, 183-278.
- [23] a) S. Hong, M. A. Kawaoka, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15878-15892; b) S. Hong, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7886; c) V. M. Arredondo, S. Tian, F. E. McDonald, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3633.
- [24] a) S. Ge, M. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2008**, *27*, 5339-5346; b) F. Lauterwasser, P. G. Hayes, S. Bräse, W. E. Piers, L. L. Schafer, *Organometallics* **2004**, *23*, 2234-2237
- [25] a) R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1407-1420; b) M. S. Didin Mujahidin, *Doktorarbeit*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Germany), **2006**; c) L. L. Odom, *Dalton. Trans.* **2005**, 225-233.
- [26] a) J. Y. Kim, T. Livinghouse, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1737-1739; b) D. V. Gribkov, K. C. Hultsch, *Chem. Commun.* **2004**, 730-731.
- [27] a) M. C. Wood, D. C. Leitch, C. S. Yeung, J. A. Kozak, L. L. Schafer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 354-358; b) H. Kim, P. H. Lee, T. Livinghouse, *Chem. Commun.* **2005**, 5205-5207; c) P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1708-1719.
- [28] H. Qin, N. Yamagiwa, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 150-154.
- [29] a) L. L. Anderson, J. A. R. Schmidt, J. Arnold, R. G. Bergman *Organometallics* **2006**, *25*, 3394-3406; b) L. L. Anderson, J. Arnold, R. G. Bergman, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2519-2522.
- [30] B. F. Straub, R. G. Bergman, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4768-4771.

- [31] a) B. D. Stubbert, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4253-4271; b) B. D. Stubbert, C. L. Stern, T. J. Marks *Organometallics* **2003**, *22*, 4836-4838; c) J. Wang, A. K. Dash, M. Kapon, J.-C. Berthet, M. Ephritikhine, M. S. Eisen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5384-5396; d) T. Straub, A. Haskel, T. G. Neyroud, M. Kapon, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *Organometallics* **2001**, *20*, 5017-5035; e) A. Haskel, T. Straub, M. S. Eisen *Organometallics* **1996**, *15*, 3773-3775.
- [32] a) R. Pathak, P. Naicker, W. A. Thompson, M. A. Fernandes, C. B. de Koning, W. A. L. van Otterlo, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5337-5345; b) J. Barluenga, A. M. Bayon, J. Perez-Prieto, G. Asensio, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 5053.
- [33] J. Sun, S. A. Kozmin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5113-5115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4991-4993.
- [34] J. F. Hartwig, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 507-516.
- [35] a) G. Luo, L. Chen, R. Civiello, G. M. Dubowchik, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 296; b) H. Gong, R. Sinisi, M. R. Gagné, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1908; c) L. Melzig, A. Gavryushin, P. Knochel, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5529; d) Z. Huang, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14788; e) F. M. Pilz, C. Limberg, B. B. Lazarov, K. C. Hultsch, B. Ziemer, *Organometallics* **2007**, *26*, 3668; f) J. Paradowska, M. Stodulski, J. Mlynarski, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1041; g) G. Yan, Y. Wu, W. Lin, X. Zhang, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 2643; h) C. Tanyeli, S. Odabaş, M. Erdem, E. Çakır, E. Keskin, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 2349; i) A. A. El-Shehawy, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 5490; j) H. Du, J. Long, Y. Shi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2827; k) J. Jankowska, J. Mlynarski, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1317; l) T. Bok, H. Yun, B. Y. Lee, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4228; m) Y. Xiao, Z. Wang, K. Ding, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3668; n) B. Y. Lee, H. Y. Kwon, S. Y. Lee, S. J. Na, S. Han, H. Yun, H. Lee, Y.-W. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3031; o) B. M. Trost, S. Shin, J. A. Sclafani, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8602; p) R. Fernandez-Lopez, J. Kofoed, M. Machuqueiro, T. Darbre, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 5268; q) P. G. Cozzi, J. Rudolph, C. Bolm, P. Norrby, C. Tomasini, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5733; r) V. K. Aggarwal, G. Y. Fang, G. Meek, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4417; s) N. A. Ross, R. A. Bartsch, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 360; t) D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11911; u) K. Nakano, K. Nozaki, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5501; v) B. M. Trost, E. R. Silcoff, H. Ito, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2497; w) A. Durant, J. L. Delplancke, V. Libert, J. Reisse, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2845; x) L. W. Bieber, I. Malvestiti, E. C. Storch, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 906 ; y) S.-M. Yeh, L.-H.

- Huang, T.-Y. Luh, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3906; z) T. Chou, H.-J. Tseng, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7105.
- [36] a) M. Dochnahl, K. Löhnwitz, J.-W. Pissarek, P. W. Roesky, S. Blechert, *Dalton Trans.* **2008**, 2844-2848; b) M. Dochnahl, *Doktorarbeit*, Technische Universität Berlin (Germany), **2007**; c) M. Dochnahl, K. Löhnwitz, J.-W. Pissarek, M. Biyikal, S. R. Schulz, S. Schön, N. Meyer, P. W. Roesky, S. Blechert, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6654-6666; d) N. Meyer, K. Löhnwitz, A. Zulys, P. W. Roesky, M. Dochnahl, S. Blechert, *Organometallics* **2006**, *25*, 3730-3734; e) M. Dochnahl, J.-W. Pissarek, S. Blechert, K. Löhnwitz, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2006**, 3405-3407; f) A. Zulys, M. Dochnahl, D. Hollmann, K. Löhnwitz, J.-S. Herrmann, P. W. Roesky, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 7794-7798.
- [37] a) M. B. Gasc, A. Lattes, J. J. Perie, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 703; b) J. Barluenga, F. Aznar, R. Liz, R. Rodes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I.* **1980**, 2732; c) J. Barluenga, F. Aznar, *Synthesis* **1977**, 195.
- [38] J.-M. Huang, C.-M. Wong, F.-X. Xu, T.-P. Loh, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *48*, 3375-3377.
- [39] X. Cheng, Y. Xia, H. Wei, B. Xu, C. Zhang, Y. Li, G. Qian, X. Zhang, K. Li, W. Li, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1929-1936.
- [40] a) J. Michaux, V. Terrasson, S. Marque, J. Wehbe, D. Prim, J.-M. Campagne, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *16*, 2601-2603; b) K. Komeyama, T. Morimoto, K. Takaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2938-2941.
- [41] E. D. Edstrom, Z. Jones, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7039.
- [42] H. Qin, N. Yamagiwa, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1611-1614.
- [43] E. Frankland, *Liebigs Ann.* **1849**, *71*, 171.
- [44] a) V. Grignard, *Comp. ren. hebd. Seances Acad.* **1900**, *130*, 1322; b) P. Barbier, *Comp. ren. hebd. Seances Acad.* **1899**, *128*, 110.
- [45] a) E. Vedejs, *Org. React.* **1975**, *22*, 401; b) E. L. Martin, *Org. React.* **1942**, *1*, 155; c) E. Clemmensen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 1837-1843.
- [46] a) L. Keinicke, P. Frstrup, P.-O. Norrby, R. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15756-15761; b) L. W. Bieber, M. F. da Silva, R. C. da Costa, L. O. S. Silva, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3655-3658.
- [47] a) M. Lombardo, M. Chiarucci, C. Trombini, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11288-11291; b) B. Saito, T. Katsuki, *Synlett* **2004**, *9*, 1557-1560; c) D. J. Ramón, M. Yus, *Angew.*

- Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 284-287; d) P. G. Cozzi, A. Papa, A. U.-Ronchi; *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4613-4616.
- [48] a) R. Ocampo, J. W. R. Dolbier, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9325; b) A. Fürstner, *Synthesis* **1989**, 571.
- [49] A. B. Charette, A. Beauchemin, *Org. React.* **2001**, *58*, 1.
- [50] a) E.-I. Negishi, F. Liu, in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Eds.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, pp. 1; b) E.-I. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340.
- [51] K. Soai, M. Okudo, M. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 95.
- [52] a) J. E. Parks, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1408-1416; b) S. G. McGeachin, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 1903-1912; c) C. L. Honeybourne, G. A. Webb, *Chem. Commun.* **1968**, 739-740.
- [53] a) M. F. Pilz, C. Limberg, B. B. Lazarov, K. C. Hultsch, B. Ziemer, *Organometallics* **2007**, *26*, 3668-3676; b) R. Vollmerhaus, M. Rahim, R. Tomaszewski, S. Xin, N. J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **2000**, *19*, 2161-2169; c) W. K. Kim, M. J. Fevola, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **1998**, *17*, 4541-4543; d) V. C. Gibson, P. J. Maddox, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 1651-1652; e) J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1997**, *16*, 1514-1516; f) M. F. Lappert, D.-S. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 203-217.
- [54] a) D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11911-11924; b) D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2711-2714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2599-2602; c) M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738-8749; d) M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11018-11019.
- [55] a) A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2004**, 570-578; b) R. J. Woods, J. E. Warren, R. G. Pritchard, F. S. Mair, E. V. Mafé, E. K. C. Eatough, D. T. Carey, *Dalton Trans.* **2003**, 1083-1093; c) M. Stender, R. J. Wright, B. E. Eichler, J. Prust, M. M. Olmstead, H. W. Roesky, P. P. Power, *Dalton Trans.* **2001**, 3465-3469; d) G. W. Coates, E. B. Lobkovsky, B. M. Chamberlain, J. J. Reczek, D. R. Moore, M. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*,

- 8738-8749; e) G. W. Coates, E. B. Lobkovsky, B. M. Chamberlain, J. J. Reczek, D. R. Moore, M. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738-8749.
- [56] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031-3065.
- [57] H. A. McManus, P. J. Guiry, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4151-4202.
- [58] M. Cheng, N. A. Darling, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Chem. Commun.* **2000**, 2007-2008.
- [59] K. Löhnwitz, *Doktorarbeit*, Freie Universität Berlin (Germany) **2008**.
- [60] J. Prust, A. Stasch, W. Zheng, H. W. Roesky, E. Alexopoulos, I. Usón, D. Böhler, T. Schuchardt, *Organometallics* **2001**, *20*, 3825-3828.
- [61] R. Appel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 801-811.
- [62] a) Y. Saito, K. Matsumoto, S. S. Bag b, S. Ogasawara, K. Fujimoto, K. Hanawa, I. Saito, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3578-3588; b) M. Tojino, Y. Uenoyama, T. Fukuyama, I. Ryu, *Chem. Commun.* **2004**, 2482-2483.
- [63] a) J. H. Kim, J. W. Lee, U. S. Shin, J. Y. Lee, S. Leeb, C. E. Song, *Chem. Commun.* **2007**, 4683-4685; b) G. Bartoli, R. Dalpozzo, A. D. Nino, L. Maiuolo, M. Nardi, A. Procopio, A. Tagarelli, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2176-2180.
- [64] K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2314-2317.
- [65] a) Y. Hayashi, M. Toyoshima, H. Gotoh, H. Ishikawa, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 45-48; b) B. M. Trost, N. Maulide, R. C. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16502-16503; c) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115-136; d) P. V. Fish, W. S. Johnson, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2324-2335.
- [66] a) X. Gao, H. Fu, R. Qiao, Y. Jiang, Y. Zhao, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6864-6866; b) M. A. González, S. M.-Navarro, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7462-7465; c) D. B. Ramachary, M. Kishor, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5056-5068; d) Y.-G. Wang, S.-L. Cui, X.-F. Lin, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1241-1244; e) T. Hirashita, Y. Hayashi, K. Mitsui, S. Araki, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1309-1313.
- [67] J. P. Tam, Y.-A. Lu, Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4316-4324.
- [68] a) F. Jafarpour, F. T. Ashtiani *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1364-1366; b) J. Bourgeois, I. Dion, P. H. Cebrowski, F. Loiseau, A.-C. Bédard, A. M. Beauchemin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 874-875; c) Y. Yin, W. Ma, Z. Chai, G. Zhao, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5731-5736; d) S. Chang, M. Lee, D. Y. Jung, E. J. Yoo, S. H. Cho, S. K. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12366-12367; e) J.-C. Wasilke, S. J. Obrey, R. T. Baker, G. C. Bazan, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1001-1020; f) J.-C. Wasilke, S. J. Obrey, R. T. Baker,

- G. C. Bazan, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1001-1020, and references therein; g) L. D. Field, B. A. Messerle, S. L. Wren, *Organometallics* **2003**, *22*, 4393-4395; h) Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1757-1771; i) P. J. Parsons, C. S. Penkett, A. J. Shell *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 195-206.
- [69] C. Gardner, V. Kerrigan, J. D. Rose, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1949**, 780-782.
- [70] C. W. Kruse, R. F. Kleinschmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 216-220.
- [71] X. Liu, P. Ding, J. Huang, C. Che, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2645-2648.
- [72] S. J. Pastine, S. W. Youn, D. Sames, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1055-1058.
- [73] S. L. Dabb, B. A. Messerle, *Dalton Trans.* **2008**, 6368-6371.
- [74] a) M. Aoki, M. Kaneko, S. Izumi, K. Ukai, N. Iwasawa, *Chem. Commun.* **2004**, 2568-2569; b) H. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1523; c) H. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1545; d) H. Meyer, J. Kurz, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1491.
- [75] K. Hartke, H. G. Müller, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **1988**, *321*, 863-871.
- [76] L. I. Kruse, C. Kaiser, W. E. DeWolf, J. A. Finkelstein, J. S. Frazee, E. L. Hilbert, S. T. Ross, K. E. Flaim, J. L. Sawyer, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 781-789.
- [77] K. Ishihara, K. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10504-10505.
- [78] R. Herges, A. Dikmans, U. Jana, F. Köhler, P. G. Jones, I. Dix, T. Fricke, B. König, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *17*, 3004-3014.
- [79] S. C. Ammal, N. Yoshikai, Y. Inada, Y. Nishibayashi, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9428-9438.
- [80] B. M. Trost, J. A. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5476-5477.
- [81] a) C.-T. Chen, Y.-H. Lin, T.-S. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12842-12843; b) A. Company, D. Lamata, A. Poater, M. Sol, E. V. Rybak-Akimova, L. Que, X. Fontrodona, T. Parella, A. Llobet, M. Costas, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5239-5241; c) N. Yoshikai, M. Yamanaka, I. Ojima, K. Morokuma, E. Nakamura, *Organometallics* **2006**, *25*, 3867-3875; d) J. Wahlen, D. E. De Vos, M. H. Groothaert, V. Nardello, J.-M. Aubry, P. L. Alsters, P. A. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17166-17167; e) C. Li, E. Widjaja, M. Garland, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5540-5548; f) B. M. Trost, E. R. Silcoff, H. Ito, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2497-2500; g) E. K. van den Beuken, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12985-13011.
- [82] T. Nozoe, H. Okai, H. Wakabayashi, S. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2307.
- [83] a) T. Tanaka, Y. Sano, M. Hayashi, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1465-1471; b) M. L. Hammond, *Doktorarbeit*, University of Warwick, Department of Chemistry **2007**.

- [84] C. Baleizão, H Garcia, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3987-4043.
- [85] a) X. Xie, T. Y. Zhang, Z. Zhang, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6522-6529; b) N. Marion, E. C. Ecarnot, O. Navarro, D. Amoroso, A. Bell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3816-3821; c) R. E. Tundel, K. W. Anderson, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 430-433.
- [86] M. Baya, P. Soullounganga, E. Gelhaye, P. Gérardin, *Pest Manag Sci* **2001**, *57*, 833-838.
- [87] a) R. Crous, M. Datt, D. Foster, L. Bennie, C. Steencamp, J. Huyser, L. Kirsten, G. Steyl, A. Roodt, *Dalton Trans.* **2005**, 1108-1116; b) S. R. Piettre, A. Ganzhorn, J. Hoflack, K. Islam, J.-M. Hornsperger, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3201-3204.
- [88] a) R. Crous, M. Datt, D. Foster, L. Bennie, C. Steencamp, J. Huyser, L. Kirsten, G. Steyl, A. Roodt, *Dalton Trans.* **2005**, 1108; b) H. Houte, J.-Y. Valnot, S. R. Piettre, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9217; c) S. R. Piettre, A. Ganzhorn, J. Hoflack, K. Islam, J. M. Hornsperger, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3201; d) T. Nozoe, K. Takase, M. Yasunami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 2218; e) T. Nozoe, S. Ryu, T. Toda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 2978; f) W. Von E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5683.
- [89] a) B. H. Lipshutz, D. W. Chung, B. Rich, R. Corral, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5069-5072; b) T. Y. S. But, P. H. Toy, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9636-9637.
- [90] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066-2090.
- [91] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974.
- [92] a) L. Kürti, B. Czakó, *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Chemistry*, ELSEVIER Academic Press, **2005**; b) R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022; c) R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 40-75.
- [93] a) P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410-421; b) L. Canali, D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 85-93
- [94] N. Meyer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2009**, *28*, 306-311.
- [95] A. V. Wiznycia, J. Desper, C. J. Levy, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 10034-10036.
- [96] D. Zhu, Z. Su, Z. Mu, Y. Qiu, Y. Wang, *Journal of Coordination Chemistry* **2006**, *59*, 409-419.
- [97] T. Kondo, T. Okada, T. Mitsudo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 186-187.