

**Katalytische
Hydroaminierungsreaktionen
von Alkinen und Alkenen**

Der Naturwissenschaftlich-Mathematischen-Gesamtfakultät der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

vorgelegte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Klaudia Marcšková
geboren am 09. Januar 1969 in Nové Zámky/Slowakei

2009

**Katalytische
Hydroaminierungsreaktionen
von Alkinen und Alkenen**

Referent: Prof. Dr. S. Doye
Koreferent: Prof. Dr. D. Menche
Tag der mündlichen Prüfung: 04. Dezember 2009

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe. Zudem erkläre ich, dass ich an keiner anderen Stelle die Promotionsprüfung beantragt habe.

Heidelberg, den 23. Oktober 2009

Kurzfassung

Basierend auf der Tatsache, dass $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ (Ind = η^5 -Indenyl) ein breit einsetzbarer Katalysator für die Hydroaminierung von Alkinen ist, wurde ein sehr einfaches "hydrier-analoges" experimentelles Protokoll für die Addition der gasförmigen Amine Methyl- und Ethylamin an Alkine entwickelt. Um effiziente Hydroaminierungsreaktionen zu erreichen, ist es ausreichend, eine Mischung aus dem Alkin und dem Katalysator $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ in Toluol bei einer Temperatur von 80 °C (terminale Alkine) oder 105 °C (interne Alkine) unter einer Atmosphäre des jeweiligen Amins bei konstantem Druck (1 atm) zu rühren. Nach einer sich direkt anschließenden Reduktion der zunächst gebildeten Imine können als Endprodukte Methyl- und Ethylamin-Derivate erhalten werden. Insgesamt ist die komplette Hydroaminierungs-Reduktions-Sequenz als einfaches Eintopf-Verfahren durchführbar. Werden als Alkine unsymmetrisch substituierte 1-Phenyl-2-alkylalkine eingesetzt, so bilden sich mit dem neuen Verfahren mit guter bis sehr guter Ausbeute und mit meist sehr hoher Regioselektivität biologisch hoch interessante 2-Phenylethylamin-Derivate, die einen kleinen Methyl- oder Ethyl-Substituenten am N-Atom tragen.

Im Rahmen einer nachfolgenden Studie wurde versucht, ein Verfahren zur enantioselektiven intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen zu entwickeln. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine Reihe prochiraler Aminodialkine synthetisiert und anschließend in Desymmetrisierungsreaktionen in Gegenwart von chiralen und enantiomerenreinen Ti-Katalysatoren eingesetzt. Hierfür kamen entweder kommerziell erhältliche chirale Ti-Komplexe zum Einsatz oder es wurden in situ generierte Mischungen aus $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ und etablierten chiralen Liganden verwendet. Da die hierbei erhaltenen Enantiomerenüberschüsse leider nicht sehr erfreulich waren ($\leq 31\%$), wurde ein neuer helicaler Dithiaalkanediylobis(phenolato)-Ligand vom [OSSO]-Typ, der ein *trans*-1,2-Cyclohexandiylobis(phenolato)-Rückgrat besitzt, in zwei Stufen aus kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien hergestellt. Erfreulicherweise zeigte sich, dass die bei der Mischung dieses Liganden mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ oder $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ gebildeten Bis(phenolato)-Komplexe als Katalysatoren für die Hydroaminierung von Alkinen und Alkenen eingesetzt werden können. Leider gelang die Trennung der Enantiomere des neuen Liganden vom [OSSO]-Typ bisher nicht, weshalb er noch nicht für die geplanten enantioselektiven Hydroaminierungsreaktionen eingesetzt werden konnte.

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass aromatische Amine in Anwesenheit von katalytischen Mengen wässriger HI mit Alkenen zu den korrespondierenden Hydroaminierungs- und Hydroarylierungsprodukten reagieren. Während die Hydroaminierungsreaktion beim Einsatz

aliphatischer Alkene der bevorzugte Reaktionsweg ist, kommt der Hydroarylierungsreaktion eine größere Bedeutung zu, wenn mit Styrolen gearbeitet wird. Generell haben die elektronischen Eigenschaften der Alkene und Amine einen großen Einfluss auf die Effizienz und Selektivität der Reaktion.

Abstract

Based on the well-known fact that $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ (Ind = η^5 -indenyl) is a very efficient catalyst for the hydroamination of alkynes, a very simple "hydrogenation-like" experimental protocol for the addition of gaseous methyl- and ethylamine to alkynes in the presence of catalytic amounts of $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ as the catalyst was developed. For efficient hydroamination reactions it is sufficient to stir a mixture of the alkyne and the catalyst in toluene at temperatures between 80 °C (terminal alkynes) and 105 °C (internal alkynes) under a constant pressure of 1 atm of the corresponding amine. After subsequent reduction of the initially formed imines, methyl- and ethylamine derivatives are the final products of the new one-pot reaction sequences. In the case of 1-phenyl-2-alkylalkynes as starting materials biologically interesting 2-phenylethylamine derivatives possessing a small methyl- or ethyl-substituent at the N-atom are easily accessible by the new reaction protocol.

In a subsequent study, it was tried to develop a process for the enantioselective intramolecular hydroamination of alkynes. For that purpose, a number of prochiral aminodialkynes were synthesized and used for desymmetrization reactions in the presence of chiral, enantiomerically pure Ti-catalysts. Because the *ee*-values obtained in reactions performed with commercially available chiral Ti-complexes or in situ generated mixtures of $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ and well-known chiral ligands were disappointing ($\leq 31\%$), a new helical dithiaalkanediyil bisphenolato [OSSO]-type ligand that contains a *trans*-1,2-cyclohexandiyl-backbone was synthesized in two steps from commercially available starting materials. In situ combination of this ligand with $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ or $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ results in the formation of bis(phenolato) complexes that catalyze hydroaminations of alkynes and alkenes. Unfortunately, up to now, it was not possible to separate the enantiomers of the new [OSSO]-type ligand. As the result, enantioselective hydroamination reactions could not be performed with this ligand yet.

In addition, it was found that catalytic amounts of aqueous HI can be used for the addition of aromatic amines to alkenes to give mixtures of the corresponding hydroamination and hydroarylation products. While the hydroamination reaction is the preferred pathway for aliphatic alkenes the hydroarylation reaction becomes more important when styrenes are used as substrates. In general, the electronic properties of the alkene and the amine strongly influence the efficiency and the selectivity of the reaction.

Meiner Familie

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 2004 bis November 2009 am Organisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg unter der Anleitung und Betreuung von Prof. Dr. Sven Doye angefertigt.

An erster Stelle möchte ich mich insbesondere bei Herrn Prof. Dr. S. Doye bedanken für die interessante Aufgabenstellung, die Hilfe und Geduld bei der Anfertigung dieser Arbeit, das angenehme Arbeitsverhältnis, sowie für die jederzeit freundliche Unterstützung und Verständnis.

Herrn Prof. Dr. D. Menche danke ich für die bereitwillige Übernahme des Koreferats.

Mein besonderer Dank gilt auch meinen Laborkolleginnen und Kollegen Christian Loos, Sven Riedel, Carsten Müller und Kerstin Gräbe für die anregenden Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima.

Desweiteren gilt mein Dank den Mitarbeitern des AK Helmchen für das Messen der HPLC-Analytik, den analytischen Abteilungen, sowie allen Angehörigen des Chemischen Institutes, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hervorheben möchte ich dabei Frau M. Fischer, Frau T. Coelho und Herrn J. Furrer vom NMR-Service und Frau A. Seith und Herrn N. Nieth vom MS-Service. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr. T. Oeser und bei Herrn Dr. F. Rominger für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Mein herzlichster Dank, auch wenn er erst hier am Ende steht, gilt meiner Familie, meinem Sohn Viktor, meinen Eltern Anna und Alojz, meiner Schwester Monika und Klaus. Danke für Eure Geduld, Unterstützung und Liebe.

Liste der Vorveröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits im Vorfeld veröffentlicht:

1. "*Ind₂TiMe₂-Catalyzed Addition of Methyl- and Ethylamine to Alkynes*"
K. Marcšeková, B. Wegener, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4843-4851.
2. "*HI-Catalyzed Hydroamination and Hydroarylation of Alkenes*"
K. Marcšeková, S. Doye, *Synthesis* **2007**, 145-154.
3. "*Titanium and Zirconium Complexes with Helical Bis(phenolato) Ligands as Hydroamination Catalysts*"
K. Marcšeková, C. Loos, F. Rominger, S. Doye, *Synlett* **2007**, 2564-2568.

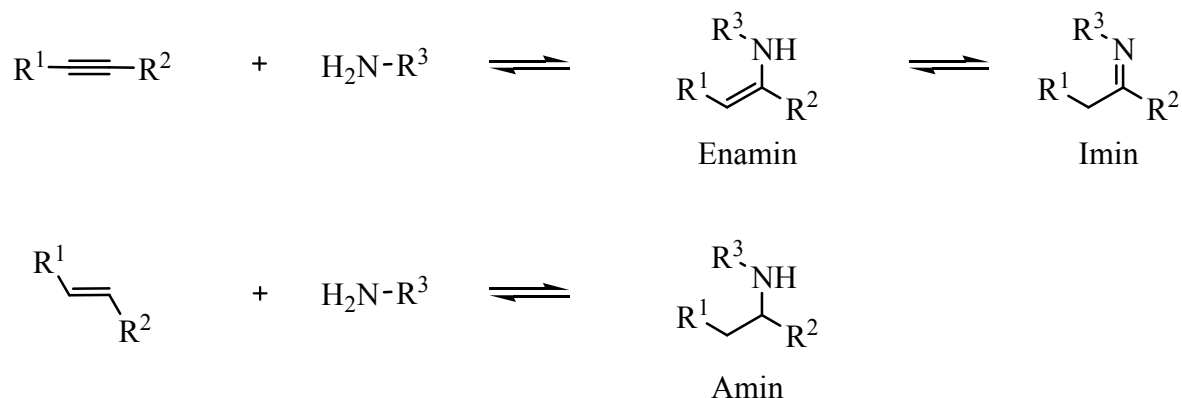
Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	11
2.	Aufgabenstellung	19
3.	Hydroaminierungen von Alkinen mit niedrig siedenden Amin	20
4.	Enantioselektive Hydroaminierungen mit prochiralen Aminodialkinen	27
5.	Titankomplexe mit helicalen Bis(phenolato)-Liganden als Hydroaminierungskatalysatoren	36
6.	HI-katalysierte Hydroaminierung und Hydroarylierung von Alkenen	49
7.	Zusammenfassung und Ausblick	57
8.	Experimenteller Teil	59
8.1	Allgemeine Bemerkungen	59
8.2	Experimentelle Daten zu Kapitel 3	59
8.3	Experimentelle Daten zu Kapitel 4	83
8.3.1	Synthese der Aminodialkine	83
8.3.1.1	Synthese der Alkinole	83
8.3.1.2	Synthese der Bromalkine	85
8.3.1.3	Synthese der Dialkinole	88
8.3.1.4	Synthese der Dialkinazide	93
8.3.1.5	Synthese der Aminodialkine	97
8.3.2	Hydroaminierungen mit Aminodialkinen	100
8.4	Experimentelle Daten zu Kapitel 5	104
8.5	Experimentelle Daten zu Kapitel 6	115
9.	Anhang	132
9.1	Spektroskopische Daten zu den NMR-Experimenten	132
9.2	Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse	134

9. 3	Röntgenstrukturdaten / Crystallographic Data	136
9. 3. 1	Kristallstrukturanalyse von 82	136
9. 3. 2	Kristallstrukturanalyse von 83	138
9. 3. 3	Kristallstrukturanalyse von 87	140
9. 3. 4	Kristallstrukturanalyse von 88	144
9. 3. 5	Kristallstrukturanalyse von 89	148
9. 3. 6	Kristallstrukturanalyse von 90	151
10.	Literaturverzeichnis	154

1. Einleitung

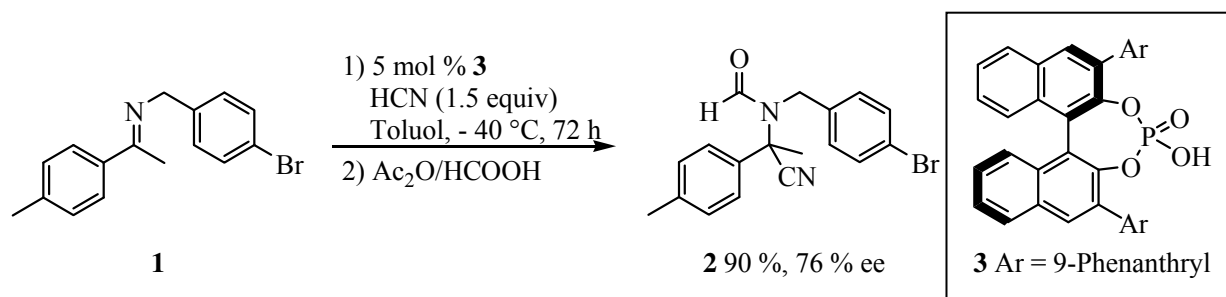
Die katalytische Addition von Ammoniak sowie von primären oder sekundären Aminen an nicht-aktivierte Alkene und Alkine hat in den letzten Jahren beachtliches Interesse gefunden.^[1] Diese auch als Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen bezeichnete Reaktion bietet die Möglichkeit eines direkten und 100 % atomökonomischen Zugangs zu den wichtigen Substanzklassen der Amine, Imine und Enamine (Schema 1).



Schema 1. Hydroaminierung von Alkinen und Alkenen.

Während Hydroaminierungsreaktionen von Alkenen direkt zu den häufig industriell angestrebten und in der Regel stabilen höher substituierten Aminen führen, werden ausgehend von Alkinen potentiell reaktive Enamine oder Imine erhalten. Ein großer Vorteil dieser Variante der Hydroaminierung ist die Tatsache, dass die so aus Alkinen und einfachen Aminen zugänglichen reaktiven Spezies für vielfältige Folgereaktionen eingesetzt werden können. Hierbei eröffnen besonders Imine als N-Analoga von Carbonylverbindungen durch ihre Fähigkeit, viele interessante chemische Umsetzungen eingehen zu können, einen Zugang zu verschiedensten attraktiven Produktklassen wie z. B. α -Aminosäuren,^[2] Pyrrole, Indole, Amine, usw. Darüber hinaus bieten sich Imine auch als hervorragend geeignete Ausgangsmaterialien für die Synthese vieler Klassen von Naturstoffen an. Als nur ein ausgewähltes Beispiel für eine entsprechende Reaktion eines Imins ist in Schema 2 eine enantioselektive Strecker-Synthese ausgehend von einem einfachen N-alkylgeschützten Imin nach Rueping et. al. gezeigt,^[2i] bei der als Katalysator das axial chirale Phosphorsäurederivat **3** eingesetzt worden ist. Nennenswerte Enantiomerenüberschüsse konnten mit dieser Methode sowohl mit Aldiminen als auch mit Ketiminen erzielt werden. Besonders interessant für diese exemplarisch vorgestellte und natürlich auch für viele weitere Reaktionen wäre der Einsatz von Iminen, die einfach in situ gebildet werden können. Am vorteilhaftesten sollten dabei Methoden zur in situ-Generierung der Imine sein, die ohne den Anfall von weiteren Produkten wie z.B. Wasser verlaufen, denn diese

Nebenprodukte der Imin-Bildung könnten unter Umständen z.B. durch Wechselwirkungen mit eventuell einzusetzenden Übergangsmetallkatalysatoren die angestrebten Folgereaktionen der Imine behindern oder sogar ganz unterdrücken. Eine elegante Synthesemethode, die diesen Anforderungen gerecht wird, ist die nebenproduktfrei verlaufende Hydroaminierung von Alkinen.



Schema 2. Durch eine chirale Phosphorsäure katalysierte Hydrocyanierung eines Ketimins.

Schon vor 20 Jahren wurde von den ersten homogen katalysierten intermolekularen Hydroaminierungen von Alkinen in Gegenwart von Hg- und Tl-Salzen berichtet.^[3] Darauf folgten weitere Berichte über Additionen von Aminen an Alkine mit Hilfe von Alkalimetall-(Cs),^[4] Zr-,^[5] Nd-,^[6] Ru-, Pd-^[7] und Rh-^[8] Katalysatoren. Eisen und Mitarbeiter setzten sogar U- und Th-Komplexe als katalytisch wirksame Spezies zur Addition von sterisch wenig gehinderten Aminen wie Methyl- und Ethylamin an terminale Alkine ein.^[9] Allerdings stellte sich im Lauf der Zeit immer deutlicher heraus, dass sich besonders neutrale Ti- und Zr-Komplexe als gut geeignete Katalysatoren zur Hydroaminierung von Alkinen mit primären Aminen, bei der als Produkte die entsprechenden Imine gebildet werden, eignen.^[1j,1m,10] Dies gilt sowohl in Bezug auf die Einsatzbreite der Katalysatoren als auch hinsichtlich ihres Preises, der Handhabung und der Toxizität. Hierbei muss auch erwähnt werden, dass entsprechende Katalysatoren seit kurzer Zeit ebenfalls für Hydroaminierungen von Alkenen genutzt werden können.^[11]

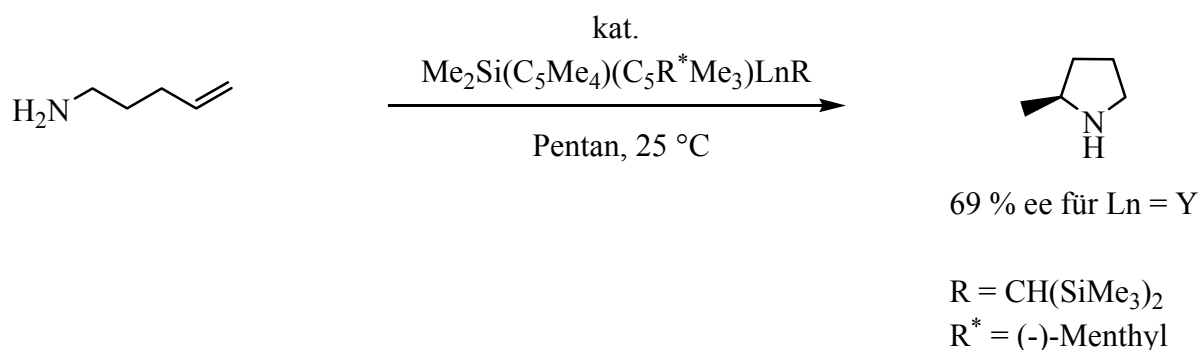
Auf der Suche nach allgemein anwendbaren Katalysatorvorstufen wurden in unserer Arbeitsgruppe mit den bekannten Titanocenkomplexen Cp_2TiMe_2 ,^[12] Cp^*TiMe_2 ^[13] und besonders mit $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ ^[14] (Ind = η^5 -Indenyl) außerordentlich effiziente Präkatalysatoren etabliert, die die Hydroaminierung von aromatischen, aliphatischen, internen und terminalen Alkinen sowohl mit aromatischen als auch mit aliphatischen primären Aminen ermöglichen. Hierbei ist $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ der mit Abstand am breitesten einsetzbare Katalysator. Anhand von kinetischen Untersuchungen der Addition von *p*-Toluidin an 1-Phenylpropin konnten auch Rückschlüsse auf den ablaufenden Reaktionsmechanismus der Hydroaminierung erhalten werden (Schema 3).^[14] Momentan wird davon ausgegangen, dass sich z.B. aus $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ in Anwesenheit von *p*-Toluidin (**4**) zunächst der katalytisch aktive Imidokomplex **5** bildet. Diese

reaktive Spezies, die mit der katalytisch inaktiven Bisamidverbindung **6** im Gleichgewicht steht, geht dann eine reversible [2+2]-Cycloaddition mit dem Alkin **11** ein, wobei sich das Titanaazacyclobuten **7** bildet. Nach einer sich anschließenden Aminolyse mit *p*-Toluidin (**4**) zur Bisamid-Verbindung **8** wird schließlich unter Rückbildung des katalytisch aktiven Imidokomplexes **5** das Enamin **9** abspalten, welches unter den Reaktionsbedingungen zum stabileren Imin **10** tautomerisiert.

Aus dem für den Katalysezyklus ermittelten Geschwindigkeitsgesetz^[14a] resultiert, dass die Reaktion erster Ordnung bezüglich der Alkinkonzentration und erster Ordnung bezüglich der Konzentration des Katalysators ist. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Aminkonzentration wird durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_2 bestimmt. Im Fall einer schnellen Retro-[2+2]-Cycloaddition ($k_2 \gg k_3$) ergibt sich eine Abhängigkeit nullter Ordnung bezüglich der Aminkonzentration. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann von der Konzentration des Amins unabhängig. Ist dagegen $k_3 \gg k_2$, also erfolgt die Anlagerung des Amin-Moleküls an das Titanaazacyclobuten rasch, so ergibt sich eine Abhängigkeit invers erster Ordnung bezüglich der Aminkonzentration. Entsprechend wäre die Reaktionsgeschwindigkeit dann besonders hoch, wenn die Aminkonzentration klein sein würde. Da für sterisch wenig gehinderte Amine bereits in der Vergangenheit gezeigt werden konnte, dass die Reaktionsgeschwindigkeit tatsächlich mit abnehmender Aminkonzentration ansteigt,^[14a] ist es nicht verwunderlich, dass $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ bereits erfolgreich für Hydroaminierungen mit sterisch wenig anspruchsvollen und niedrig siedenden Aminen (*n*-PrNH₂, MeNH₂, EtNH₂) genutzt werden konnte.^[15] Beim Einsatz dieser Amine ist die Aminkonzentration in der Reaktionslösung automatisch niedrig, da ihr Siedepunkt deutlich unterhalb der Reaktionstemperatur von 105 °C liegt und sie entsprechend zu einem erheblichen Teil in der Gasphase über der Reaktionslösung und nicht in der Reaktionslösung vorliegen.

Piperazinen unter Verwendung von 5 mol % *n*-BuLi als Katalysator in THF bei 120 °C streng regioselektiv und mit ausgezeichneten Ausbeuten hydroaminiert werden können.^[17] In späteren Arbeiten wurden auch eng verwandte Cyclisierungsreaktionen von Aminoalkenen vorgestellt,^[18] die unter Verwendung von chiralen Amid-Basen sogar enantioselektiv durchgeführt werden konnten.^[19]

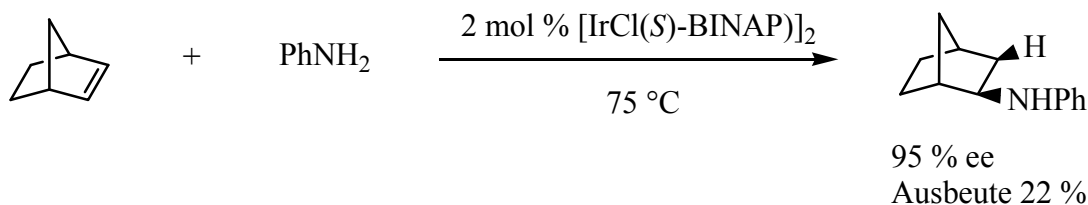
Beachtliche Erfolge gelangen Marks et al. auf dem Gebiet der Cyclisierung von Aminoalkenen vom Typ H₂N-(CH₂)_n-CH=CH₂ (n = 3, 4, 5) mit Hilfe von Lanthanoid-Katalysatoren.^[20] Hierbei ist es besonders beachtenswert, dass auch chiral modifizierte Katalysatoren erfolgreich für enantioselektive Cyclisierungen eingesetzt werden konnten und so Cyclisierungsprodukte mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 74 % erhalten worden sind (Schema 4).^[21] In der Folgezeit konnte das beschriebene Verfahren zumindest ansatzweise auch auf intermolekulare Prozesse übertragen werden,^[22] allerdings sind die hierbei erreichten Turnoverfrequenzen sehr gering und die Substratpalette ist sehr stark eingeschränkt. Auf die Arbeiten von Marks^[23] aufbauend wurden von weiteren Arbeitsgruppen (z.B. um Livinghouse,^[24] Hultsch^[25] und Roesky^[26]) in der Folgezeit viele zusätzliche und teilweise deutlich verbesserte Lanthanoid- und Actinoidkomplexe^[27] vorgestellt, mit deren Hilfe effizient verlaufende intramolekulare Hydroaminierungen mit teilweise noch höheren Enantiomerenüberschüssen erreicht werden konnten.



Schema 4. Die intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen mit chiralen Lanthanoidkomplexen nach Marks.

Eine weitaus komplexere Art der Aminaktivierung, nämlich die oxidative Addition des Amins an das Metallzentrum, eröffnen koordinativ ungesättigte Komplexe später Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen. Ein wichtiges Beispiel für eine derartige Vorgehensweise stellt die Ir-katalysierte Addition von Anilin an Norbornen zum korrespondierenden exo-Hydroaminierungsprodukt dar, die von Milstein et al. realisiert werden konnte.^[28] Auf diese Ergebnisse aufbauend, gelang es Togni et al. 1997 unter Verwendung von zweikernigen Ir^I-Komplexen, eine erste enantioselektive intermolekulare Hydroaminierung durchzuführen

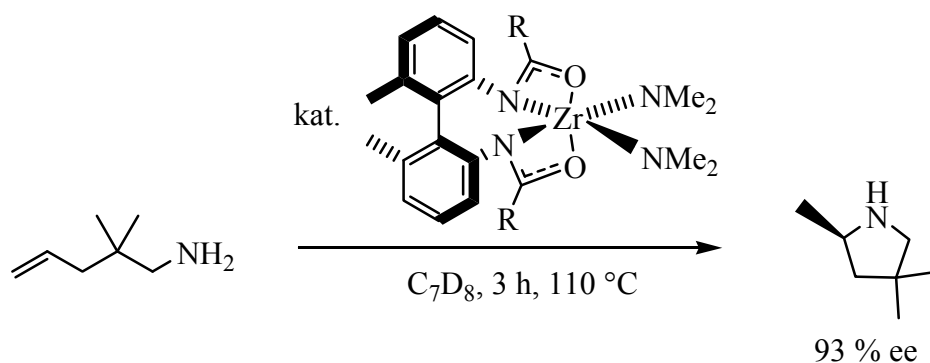
(Schema 5).^[29] Ein Zusatz von Fluorid-Ionen steigert dabei sowohl die Reaktivität des Katalysators, als auch die Enantiomerenüberschüsse. Diese Tatsache wurde vor kurzer Zeit von Hartwig et al. aufgegriffen, der erkannte, dass der Zusatz von Basen zu den Reaktionsgemischen zu einer erheblichen Steigerung der Effizienz des Ir-katalysierten Prozesses führt.^[30]



Schema 5. Erste enantioselective intermolekulare Hydroaminierung von Norbornen mit Anilin nach Togni et al.^[29]

Vor dem Hintergrund der Tatsache, dass ca. 80 % der Wirkstoffe in der Produktpipeline der Pharmafirmen chiral sind, ist es leicht verständlich, dass der am Beispiel der Ir-katalysierten Addition von Anilin und Anilin-Derivaten an Norbornen verdeutlichten prinzipiellen Möglichkeit zur Generierung enantiomerenreiner Amine durch effiziente Verfahren zur enantioselectiven Hydroaminierung von Alkenen eine besondere Bedeutung zukommt. Der Hauptgrund hierfür ist, dass es sich bei einem sehr großen Teil der produzierten Pharmawirkstoffe um stickstoffhaltige Moleküle handelt und dass eine Umstellung der Vermarktung eines racemischen Wirkstoffs auf die enantiomerenreine Form für Pharmafirmen neben Vorteilen durch eine geringere Dosierung und eine häufig bessere Verträglichkeit auch eine Verlängerung der Patentlaufzeiten für den betreffenden Wirkstoff bietet. Dass der Herstellung enantiomerenreiner Amine im Lauf der letzten Jahre entsprechend auch industriell enormes Interesse entgegen gebracht worden ist, wird z.B. dadurch verdeutlicht, dass Anfang 2002 bei der BASF eine maßgeschneiderte cGMP-konforme Neuanlage (cGMP: current Good Manufacturing Practices) in Betrieb gegangen ist, die über 1000 t optisch aktive Amine pro Jahr produzieren kann. In einer weiteren Anlage werden ca. 2500 t (S)-1-Methoxy-2-proplylamin hergestellt. Enantiomerenreine Amine sind jedoch nicht nur für die pharmazeutische Forschung von herausragender Bedeutung, sie sind auch ganz allgemein für die moderne Synthese-Chemie von entscheidender Wichtigkeit, z.B. als Liganden für metallkatalysierte Reaktionen oder als Organokatalysatoren. Es verwundert deshalb nicht, dass gerade in den letzten Jahren deutlich stärkere Anstrengungen unternommen worden sind, enantioselectiv verlaufende Hydroaminierungsverfahren für Alkene zu entwickeln. So wurden nach 2000 von Hartwig et al. und Hii et al. Pd-katalysierte enantioselective Hydroaminierungen von 1,3-Dienen und Styrolen beschrieben.^[31] Als Träger der stereochemischen Information kam hierbei hauptsächlich BINAP als chirales Bisphosphin zum Einsatz. Auf dem Gebiet der durch Komplexe der Gruppe-IV

Metalle katalysierten Hydroaminierungsreaktionen verdienen besonders die in Gegenwart von Bisamidat-Zirconium-Komplexen mit sehr hohen Enantioselektivitäten verlaufenden Cyclisierungen von Aminoalkenen Beachtung (Schema 6).^[11g]



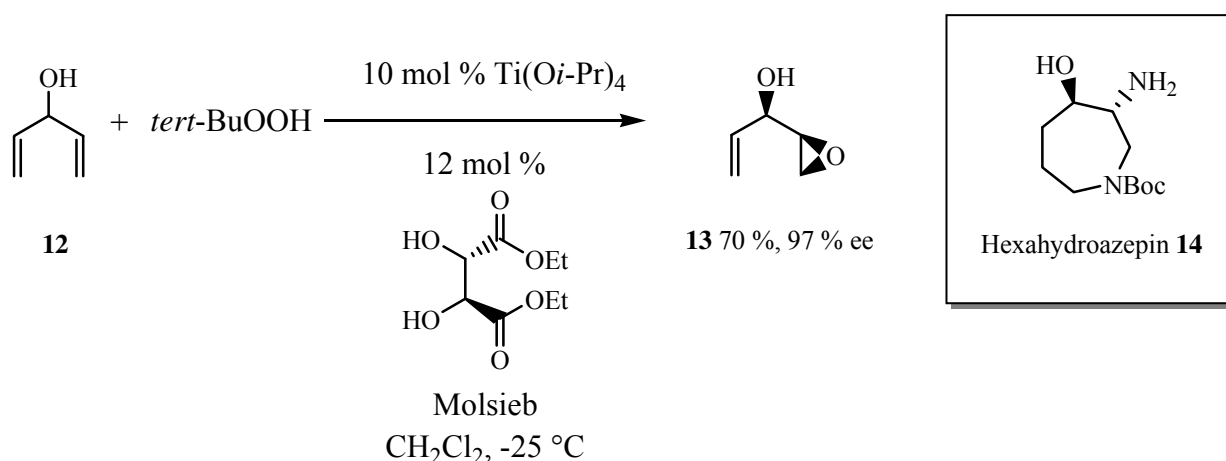
Schema 6. Enantioselektive intramolekulare Hydroaminierung nach Schafer et al.^[11g]

Obwohl die bislang erzielten Ergebnisse weit davon entfernt sind, effizient nutzbare Verfahren darzustellen, muss doch festgestellt werden, dass auf dem Gebiet der enantioselektiven Hydroaminierung von Alkenen bereits erste Grundlagen geschaffen worden sind, auf deren Basis sich zukünftig verbesserte enantioselektive Verfahren entwickeln lassen werden. Im krassen Gegensatz dazu steht die katalytische Hydroaminierung von Alkinen, für die bislang nicht ein einziges enantioselektives Verfahren publiziert worden ist. Dies mag verständlich sein, wenn man bedenkt, dass bei entsprechenden Reaktionen Alkine in Enamine bzw. Imine, also Verbindungen ohne Chiralitätszentrum, umgewandelt werden. Allerdings können solche Reaktionen zumindest theoretisch sehr wohl enantioselektiv verlaufen, wenn geeignete Substrate, die z.B. zwei enantiotope Alkin-Einheiten tragen, verwendet werden.

Eine effiziente Differenzierung zwischen enantiotopen Gruppen in einem achiralen Molekül, das z.B. eine C_s-Symmetrie besitzt, nennt man Desymmetrisierung. Die asymmetrisch induzierte Desymmetrisierung (asymmetric desymmetrization, ADS)^[32] von *meso*-Verbindungen hat sich für verschiedenste Substrate gleichermaßen auf enzymatischem^[33] wie auf nicht-enzymatischem^[34] Weg als vielseitige und effektive Strategie der asymmetrischen Synthese bewährt. Besonders wertvoll ist das ADS-Verfahren bei *meso*-Verbindungen, weil hierbei durch einen Symmetriebruch mehrere Stereozentren gleichzeitig erzeugt werden können. Bei topologisch komplexen *meso*-Zwischenprodukten von mehrstufigen Synthesen zeigt das ADS-Konzept seine besondere Stärke vor allem dann, wenn man es in einem späten Syntheseschritt anwendet.^[35] Obwohl die gleichzeitige Etablierung mehrerer Stereozentren unbestritten einen ästhetischen Reiz mit sich bringt, so beschränkt sich der Nutzen doch auf Zielmoleküle mit relativ hoher Symmetrie. Dagegen bietet die ADS bei relativ simplen *meso*-Verbindungen einen

bequemen Zugang zu einer Vielzahl von zweckmäßig funktionalisierten chiralen Bausteinen, die als Ausgangsmaterialien für asymmetrische Synthesen genutzt werden können.^[36]

Ein sehr leistungsfähiges Beispiel für eine enantioselektive Reaktion, die für die effiziente Desymmetrisierung verschiedener prochiraler Bis-Allylalkohole eingesetzt werden kann, ist die Sharpless-Epoxidierung. Mit diesem Verfahren gelang unter Verwendung von Diethyltartrat als chiralem Katalysatorbestandteil z.B. die enantioselektive Monoepoxidierung des Alkohols **12** zum Epoxyalkohol **13** mit exzellenter Enantioselektivität (Schema 7).^[37] Die gezeigte Reaktion ist der Schlüsselschritt bei der Herstellung des Hexahydroazepins **14**, aus dem man Balanol, einen viel versprechenden Stoff bei der Diagnostik von Tumoren, herstellen kann.



Schema 7. Desymmetrisierung eines Bis-Allylalkohols durch enantioselektive Epoxidierung nach Sharpless.

Interessanterweise ist eine analoge Vorgehensweise zur Desymmetrisierung von prochiralen Aminodialkin-Derivaten durch Unterscheidung von enantiotopen Alkin-Einheiten, die mit Hilfe einer intramolekularen Hydroaminierungsreaktion erfolgen könnte, bisher nie beschrieben worden.

2. Aufgabenstellung

Nachdem sich $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ in der Vergangenheit als der mit Abstand am breitesten einsetzbare Katalysator für die intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen herauskristallisiert hatte, sollten zu Beginn der vorliegenden Arbeit unter Verwendung dieses Katalysators zunächst Additionen der bei Raumtemperatur gasförmigen Amine Methyl- und Ethylamin an unsymmetrisch substituierte 1-Phenyl-2-alkylalkine sowie an terminale Alkine realisiert werden. Die hierbei erwarteten Ergebnisse sollten die im Rahmen der vorhergehenden Diplomarbeit^[15] bereits erhaltenen Resultate vervollständigen und die Möglichkeiten einer selektiven Synthese von biologisch hoch interessanten N-Methyl- bzw. N-Ethyl-substituierten 2-Phenylethylamin-Derivaten ausgehend von geeigneten Alkinen ausloten.

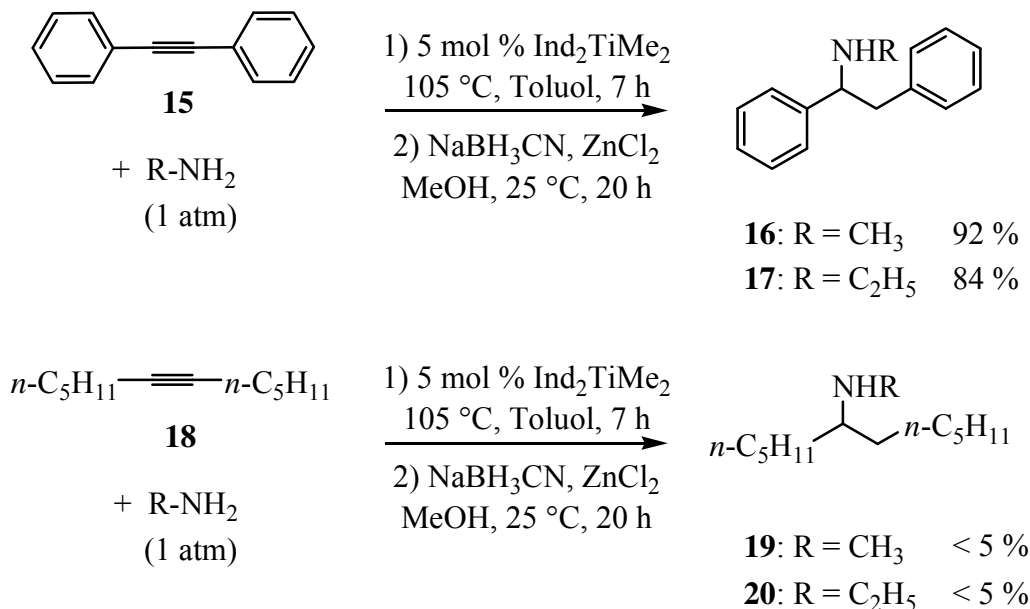
Darüber hinaus sollte ein erstes Verfahren für die bislang niemals zuvor beschriebene enantioselektive katalytische Hydroaminierung von Alkinen entwickelt werden. Da während Hydroaminierungen von Alkinen naturgemäß keine Chiralitätszentren direkt aufgebaut werden, sollten als Substrate zunächst verschiedenste C_s -symmetrische prochirale Aminodialkine zum Einsatz kommen. Durch eine Differenzierung der enantiotopen Alkin-Einheiten, die mit Hilfe chiraler, titanhaltiger Katalysatoren in intramolekularen Hydroaminierungsreaktionen geschehen sollte, sollten die verwendeten Substrate in enantiomerenangereicherte Produkte (Imine) überführt werden. Bezüglich des angestrebten Verfahrens ist besonders hervorzuheben, dass bei einer erfolgreichen Desymmetrisierung der prochiralen Startmaterialien keine Nebenprodukte anfallen würden und somit theoretisch Ausbeuten von 100 % an enantiomerenreinen Produkten erreichbar sein könnten. In diesem Zusammenhang sollten sowohl bekannte chirale Ti-Katalysatoren eingesetzt werden als auch neue chirale Ti-Komplexe hinsichtlich ihrer Eignung als Katalysatoren für die geplanten Umsetzungen untersucht werden.

Diese Studien begleitend sollte auf dem noch sehr neuen Gebiet der protonenkatalysierten Hydroaminierung von Alkenen die Einsetzbarkeit des kostengünstigen wässrigen Iodwasserstoffs als Katalysator für Hydroaminierungsreaktionen und dessen Anwendungsbreite untersucht werden.

3. Hydroaminierungen von Alkinen mit niedrig siedenden Aminen

Obwohl auf dem Gebiet der intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen in den letzten Jahren enorme Fortschritte erzielt worden sind, konnten nur wenige Erfolge unter Verwendung von niedrig siedenden bzw. bei Raumtemperatur gasförmigen Aminen (MeNH_2 , EtNH_2) verzeichnet werden.^[9] Dies ist mit Blick auf die potentiell immer vorhandene biologische Aktivität von Aminen sehr bedauerlich, denn es ist von vielen Beispielen wie z.B. den 2-Phenylethylaminen bekannt, dass gerade die entsprechenden N-Methyl- und N-Ethylamin-Derivate biologisch die größte Aktivität besitzen. Auf dem Gebiet der Ti-katalysierten Hydroaminierung von Alkinen konnten erste entsprechende erfolgreich verlaufende Hydroaminierungs/Reduktions-Sequenzen unter Verwendung von *n*-Propylamin (Sdp. 48 °C) mit dem Katalysator $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ erzielt werden.^[14a,38] Für diesen Katalysator konnte durch kinetische Studien nachgewiesen werden, dass Hydroaminierungen von Alkinen mit sterisch wenig gehinderten Aminen generell einem Geschwindigkeitsgesetz gehorchen, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zur Aminkonzentration ist. Die Reaktionen verlaufen also gerade dann besonders schnell, wenn die Aminkonzentration in Lösung klein ist, was beim Einsatz niedrig siedender Amine wie z.B. *n*-Propylamin einfach dadurch gewährleistet ist, dass die Reaktionstemperatur von 105 °C deutlich über dem Siedepunkt des Amins liegt und sich dessen Hauptmenge dementsprechend in der Gasphase oberhalb der Reaktionslösung und eben nicht in der Reaktionslösung befindet.

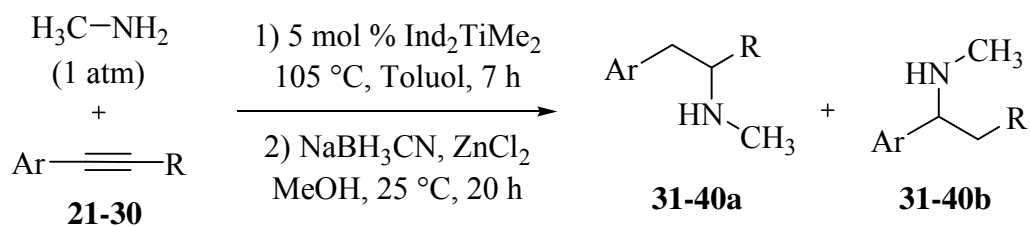
Aufbauend auf dieser Erkenntnis konnten im Rahmen der vorhergehenden Diplomarbeit^[15] bereits erste $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ -katalysierte Hydroaminierungen von Alkinen unter Verwendung der bei Raumtemperatur gasförmigen Amine Methylamin (Sdp. -6 °C) und Ethylamin (Sdp. 17 °C) realisiert werden. Hierzu wurden die entsprechenden Reaktionsmischungen, die aus dem jeweiligen Alkin, 5 mol % $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ und Toluol bestanden, einfach unter einer Atmosphäre von Methyl- bzw. Ethylamin (1 atm) für 7 Stunden bei 105 °C gerührt. Nach einer sich direkt anschließende Reduktion der primär gebildeten Imine mit Hilfe von $\text{NaBH}_3\text{CN}/\text{ZnCl}_2$ in Methanol konnten die entsprechende Methylamin- bzw. Ethylamin-Derivate z.B. ausgehend vom symmetrischen internen Alkin Diphenylacetylen (**15**) mit hoher Ausbeute (84-92 %) isoliert werden (Schema 8). Im Gegensatz zu diesen Reaktionen verliefen analoge Umsetzungen mit dem symmetrischen Dialkylalkin 6-Dodecin (**18**) nicht erfolgreich. In beiden durchgeführten Reaktionen mit Methyl- bzw. Ethylamin bildete sich das jeweilige Produkt (**19** bzw. **20**) nur in Spuren.

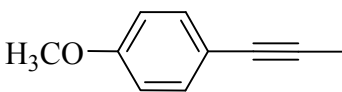
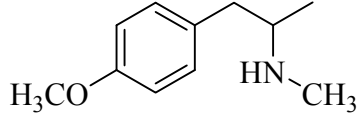
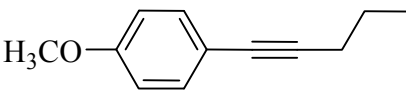
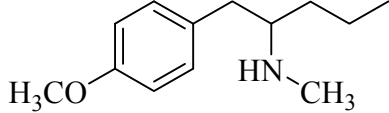
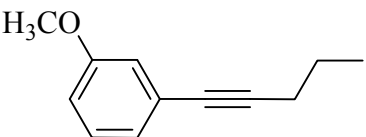
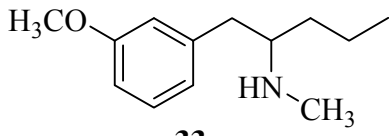
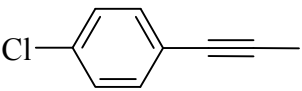
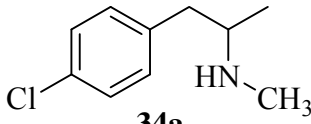
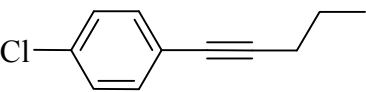
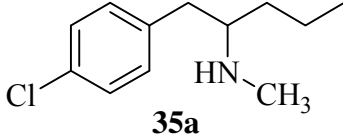
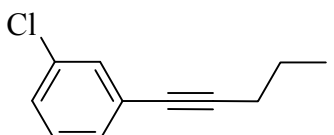
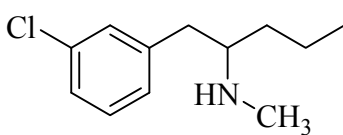
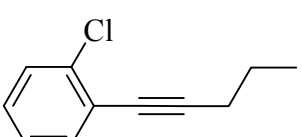
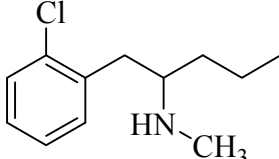


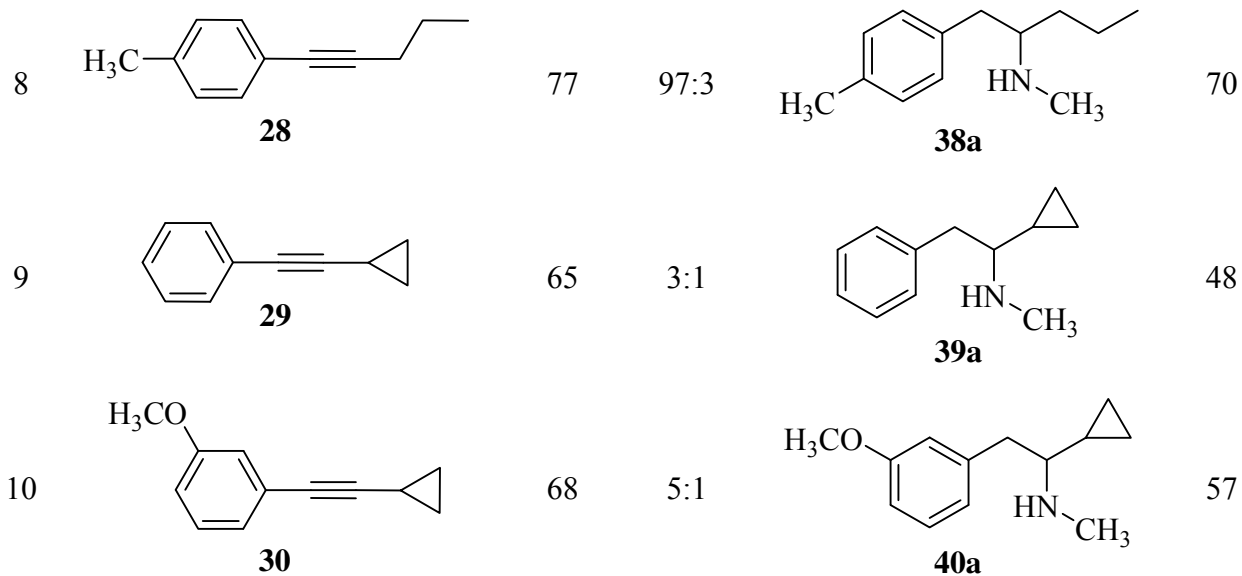
Schema 8. Ind₂TiMe₂-katalysierte Hydroaminierung von symmetrisch substituierten internen Alkinen mit Methyl- und Ethylamin und anschließende Reduktion.

Nachdem die beschriebenen Versuche mit 6-Dodecin (**18**) unbefriedigend verlaufen waren, konnten im Rahmen der Diplomarbeit^[15] auch bereits einige wenige orientierende analoge Hydroaminierungs/Reduktions-Sequenzen mit unsymmetrisch substituierten 1-Phenyl-2-alkylalkinen erfolgreich durchgeführt werden (Tabelle 1, Einträge 1, 3, 9; Tabelle 2, Einträge 1, 3, 8). Um einen genaueren Überblick über die einsetzbaren Alkinstartmaterialien zu erhalten, wurden im Rahmen der nun vorliegenden Arbeit noch viele weitere analoge Umsetzungen mit zusätzlich ausgewählten 1-Phenyl-2-alkylalkinen und Methyl- bzw. Ethylamin durchgeführt. Die insgesamt erhaltenen Ergebnisse, die in den Tabellen 1 und 2 zusammen gefasst sind, zeigen, dass sich die meisten angestrebten Produkte (**31a-49a**) mit guter bis sehr guter Ausbeute (bis 88 %) und sehr hoher Regioselektivität (bis 97:3) zugunsten der biologisch hoch interessanten 2-Phenylethylamin-Derivate (anti-Markovnikov-Addition) bildeten. Hierbei ist anzumerken, dass die niedrigsten Ausbeuten (39 % bzw. 45 %) unter Verwendung des *ortho*-Chlor-substituierten Alkins **27** (Tabellen 1 und 2, jeweils Eintrag 7) erhalten wurden, was sicherlich auf eine durch die *ortho*-Substitution hervorgerufene sterische Hinderung der Hydroaminierungsreaktion zurückzuführen ist. Während die Ergebnisse zeigen, dass es keine signifikanten Unterschiede zwischen im Aryl-Rest Donor- (OMe) und Akzeptor- (Cl) substituierten 1-Aryl-2-alkylalkinen zu geben scheint, führt das Vorhandensein eines sterisch anspruchsvolleren Alkylsubstituenten am Alkin-Kohlenstoffatom zu einer drastisch verminderten Regioselektivität, die dann nur noch im Bereich von 3:1 bis 5:1 zugunsten des angestrebten 2-Phenylethylamin-Produktes liegt (Tabelle 1, Einträge 9, 10; Tabelle 2, Einträge 8, 9).

Tabelle 1. Ind₂TiMe₂-katalysierte Hydroaminierung von 1-Phenyl-2-alkylalkinen mit Methylamin und anschließende Reduktion.

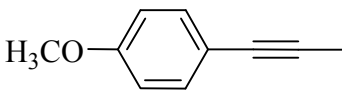
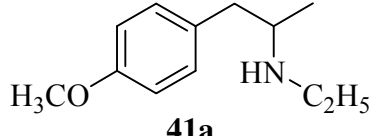
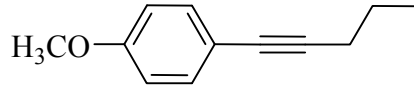
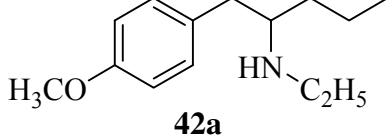
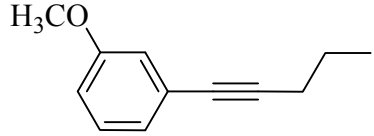
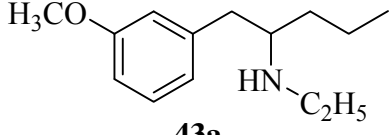
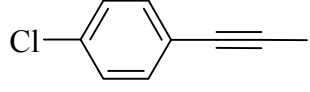
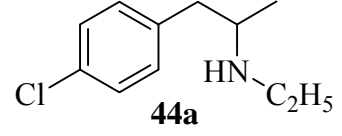
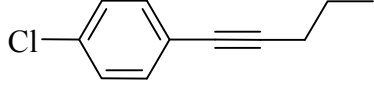
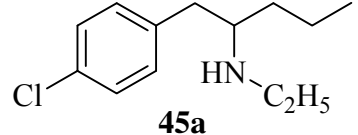
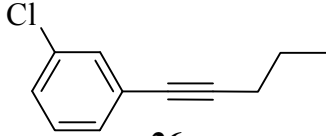
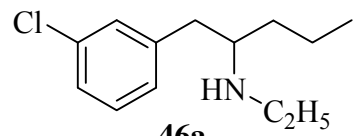
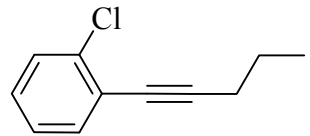
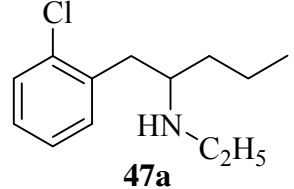


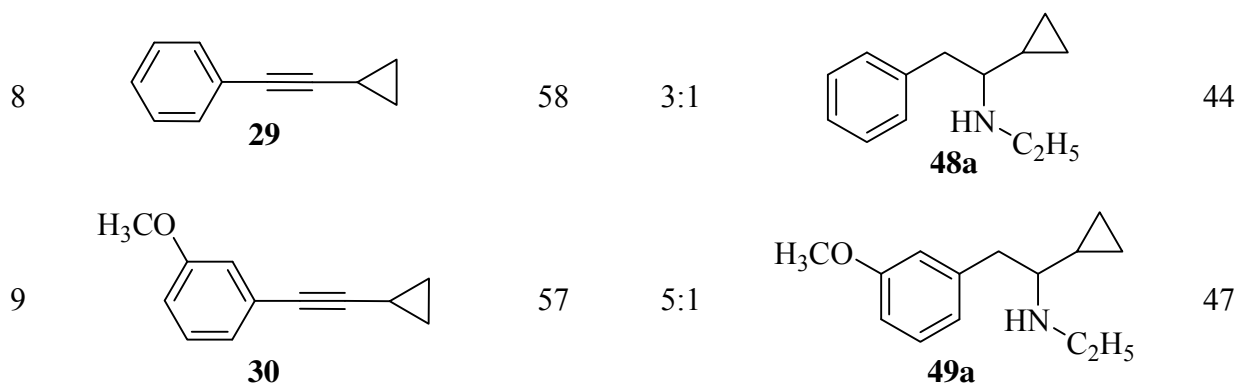
	Alkin	Aus- beute (a+b) ^[a]	Ver- hältnis (a/b) ^[b]	Produkt	Aus- beute (a) ^[c]
1		88	92:8		80
2		68	91:9		58
3		75	96:4		59
4		87	93:7		77
5		76	92:8		71
6		71	96:4		62
7		39	91:9		27



[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alkin (4.0 mmol), $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ (0.2 mmol, 5.0 mol %), Methylamin (1 atm), Toluol, 105 °C, 7 h; 2) NaBH_3CN (8.0 mmol), ZnCl_2 (4.0 mmol), MeOH, 25 °C, 20 h. Isolierte Ausbeute. [b] Verhältnis vor Chromatographie per GC/MS bestimmt. [c] Erhalten nach einer chromatographischen Reinigung. Eine vollständige Trennung der Regioisomere konnte durch eine zweite chromatographische Reinigung erreicht werden.

Tabelle 2. Ind₂TiMe₂-katalysierte Hydroaminierung von 1-Phenyl-2-alkylalkinen mit Ethylamin und anschließende Reduktion.

$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2 \\ (1 \text{ atm}) \\ + \\ \text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R} \\ \mathbf{21-27, 29, 30} \end{array}$		$\begin{array}{c} \xrightarrow[2) \text{NaBH}_3\text{CN, ZnCl}_2 \\ \text{MeOH, 25 }^\circ\text{C, 20 h}]{1) 5 \text{ mol } \% \text{ Ind}_2\text{TiMe}_2 \\ 105 \text{ }^\circ\text{C, Toluol, 7 h}} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \mathbf{41-49a} \end{array} + \begin{array}{c} \text{Ar}-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \mathbf{41-49b} \end{array}$	
	Alkin	Aus- beute (a+b) ^[a]	Ver- hältnis (a/b) ^[b]	Produkt	Aus- beute (a) ^[c]
1	 21	81	92:8	 41a	77
2	 22	73	94:6	 42a	65
3	 23	69	96:4	 43a	50
4	 24	86	91:9	 44a	72
5	 25	74	94:6	 45a	70
6	 26	76	93:7	 46a	68
7	 27	45	93:7	 47a	33

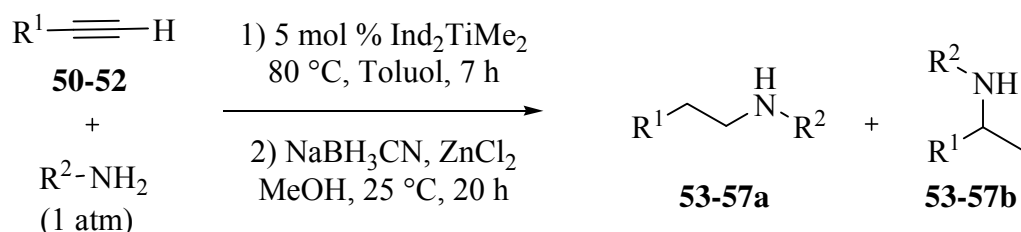


[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alkin (4.0 mmol), $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ (0.2 mmol, 5.0 mol %), Ethylamin (1 atm), Toluol, 105 °C, 7 h; 2) NaBH_3CN (8.0 mmol), ZnCl_2 (4.0 mmol), MeOH, 25 °C, 20 h. Isolierte Ausbeute. [b] Verhältnis vor Chromatographie per GC/MS bestimmt. [c] Erhalten nach einer chromatographischen Reinigung. Eine vollständige Trennung der Regioisomere konnte durch eine zweite chromatographische Reinigung erreicht werden.

Aufbauend auf diesen erfreulichen Ergebnissen, wurde anschließend versucht, unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen auch terminale Alkine mit Methyl- bzw. Ethylamin zu den entsprechenden Produkten umzusetzen. Überraschenderweise zeigte sich hierbei allerdings, dass bei allen entsprechend durchgeführten Reaktionssequenzen nur Ausbeuten von weniger als 15 % erreicht werden konnten. Letztendlich konnte jedoch durch eine Absenkung der Reaktionstemperatur von 105 °C auf 80 °C während des Hydroaminierungsschrittes eine deutliche Steigerung der Ausbeute (bis zu 62 %) für alle durchgeführten Umsetzungen erreicht werden (Tabelle 3). Dieser Effekt steht in Übereinstimmung mit älteren Beobachtungen, die darauf hindeuteten, dass terminale und hierbei besonders aromatische terminale Alkine unter den Bedingungen der Ti-katalysierten Hydroaminierung mit steigender Temperatur immer stärker zur Bildung von Oligomeren neigen.^[14a,39]

Abschließend muss noch angemerkt werden, dass die Addition von Methyl- bzw. Ethylamin an die eingesetzten terminalen Alkine **50-52** mit verschwindend geringer Regioselektivität verläuft. Bei allen durchgeführten Hydroaminierungs/Reduktions-Sequenzen wurden die regioisomeren Produkte **a** und **b** stets im Verhältnis 1:1 erhalten. Allerdings steht diese Beobachtung in Übereinstimmung mit der bereits bekannten Tatsache, dass die Regioselektivität der Ti-katalysierten Aminaddition an terminale Alkine mit steigender Größe des Amins stark ansteigt und umgekehrt mit sinkendem Raumannspruch stark zurück geht.^[14a,40]

Tabelle 3. Ind₂TiMe₂-katalysierte Hydroaminierung von terminalen Alkinen mit Methyl- und Ethylamin und anschließende Reduktion.



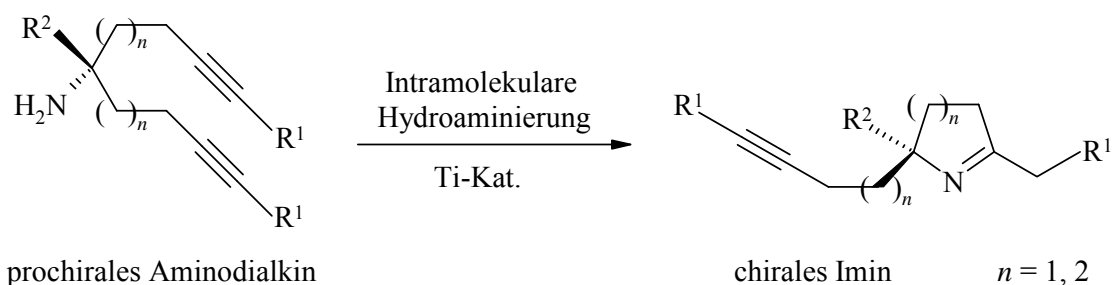
Eintrag	Alkin	R ¹	R ²	Ausbeute (a+b) ^[a]	Verhältnis (a/b) ^[b]
1	50	4-H ₃ CO-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	43 % (53a/b)	1:1
2	51	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	42 % (54a/b)	1:1
3	52	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	C ₂ H ₅	62 % (55a/b)	1:1
4	50	4-H ₃ CO-C ₆ H ₄	CH ₃	39 % (56a/b)	1:1
5	52	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	61 % (57a/b)	1:1

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alkin (4.0 mmol), Ind₂TiMe₂ (0.2 mmol, 5.0 mol %), Amin (1 atm), Toluol, 80 °C, 7 h; 2) NaBH₃CN (8.0 mmol), ZnCl₂ (4.0 mmol), MeOH, 25 °C, 20 h. Isolierte Ausbeute. [b] Verhältnis vor Chromatographie per GC/MS bestimmt.

Insgesamt konnte mit den durchgeführten Studien zur Addition von bei Raumtemperatur gasförmigen Aminen (MeNH₂, EtNH₂) eindrucksvoll bewiesen werden, dass Ind₂TiMe₂ ein tatsächlich allgemein anwendbarer Katalysator für die Hydroaminierung von Alkinen ist. Entsprechende Reaktionen konnten bislang mit keinem anderen Ti-Katalysator realisiert werden. Besondere Beachtung verdient die Tatsache, dass ausgehend von unsymmetrisch substituierten 1-Phenyl-2-alkylalkinen viele verschiedene biologisch interessante N-Methyl- bzw. N-Ethyl-substituierte 2-Phenylethylamine in einem Eintopfverfahren mit hoher Selektivität zugänglich sind. Die beschriebenen Ergebnisse konnten bereits zusammenfassend publiziert werden.^[41]

4. Enantioselektive Hydroaminierungen mit prochiralen Aminodialkinen

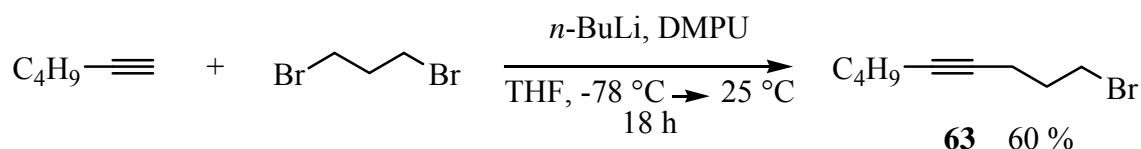
Wie bereits in der Einleitung geschildert besitzt der Zugang zu enantiomerenreinen Amin-Derivaten eine herausragende Bedeutung für die moderne Synthese-Chemie bzw. die Pharmazeutische Industrie. Entsprechend wurden seit 1994 auch Anstrengungen unternommen, katalytisch verlaufende enantioselektive Hydroaminierungsverfahren zu entwickeln, wobei sich die wichtigsten Arbeiten von Marks,^[22] Togni,^[29] Hartwig,^[30] Bergman,^[11h] Hultsch^[42] und Schafer^[11g] allerdings ausschließlich mit der Hydroaminierung von Alkenen beschäftigten. Im Gegensatz dazu wurden enantioselektive Hydroaminierungsreaktionen von Alkinen bisher niemals beschrieben, was sicherlich daran liegt, dass bei entsprechenden Reaktionen von Alkinen Enamine bzw. Imine entstehen, also Verbindungen die normalerweise kein Chiralitätszentrum vorweisen. Allerdings können Hydroaminierungen von Alkinen zumindest theoretisch sehr wohl enantioselektiv verlaufen, wenn geeignete prochirale Substrate, die z.B. zwei enantiotope Alkin-Einheiten tragen, verwendet werden. Eine nahe liegende Möglichkeit hierfür stellt die Verwendung von prochiralen Aminodialkinen für intramolekular verlaufende Hydroaminierungen in Gegenwart enantiomerenreiner Ti-Katalysatoren dar (Schema 9), welche im Rahmen dieser Arbeit realisiert werden sollte.



Schema 9. Prinzip der Unterscheidung enantiotoper Alkin-Einheiten in prochiralen Aminodialkinen durch intramolekulare Ti-katalysierte Hydroaminierung.

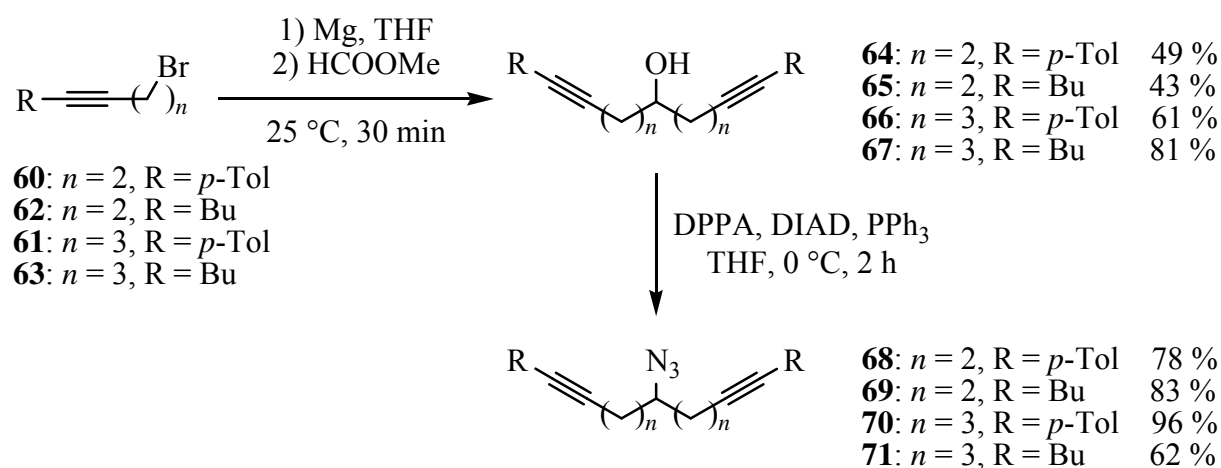
Um Untersuchungen zur in Schema 9 gezeigten Differenzierung von enantiotopen Alkin-Einheiten in prochiralen Aminodialkinen durchführen zu können, mussten zu Beginn der Studie zunächst einmal verschiedene Aminodialkine synthetisiert werden. Dies sollte, wie in Schema 10 gezeigt, ausgehend von unterschiedlichen Bromalkinen geschehen. Nach Umwandlung in die entsprechenden Grignard-Verbindungen und Reaktion mit geeigneten Carbonsäureestern sollten zunächst C_s -symmetrische Dialkinole entstehen, die abschließend in die benötigten Aminodialkine umwandelbar sein sollten.

Die ebenfalls einstufige Synthese von 1-Brom-4-nonin **63** gelang durch nacheinander ablaufende Deprotonierung von 1-Hexin mit *n*-BuLi und anschließende Alkylierung des intermediär gebildeten Acetylides mit 1,3-Dibrompropan (Schema 13). Die hierbei erreichte Ausbeute an **63** war mit moderaten 60 % wegen einer unerwünschten doppelten Alkinylierung von 1,3-Dibrompropan gerade noch im akzeptablen Bereich.



Schema 13. Herstellung von 1-Brom-4-nonin (**63**).

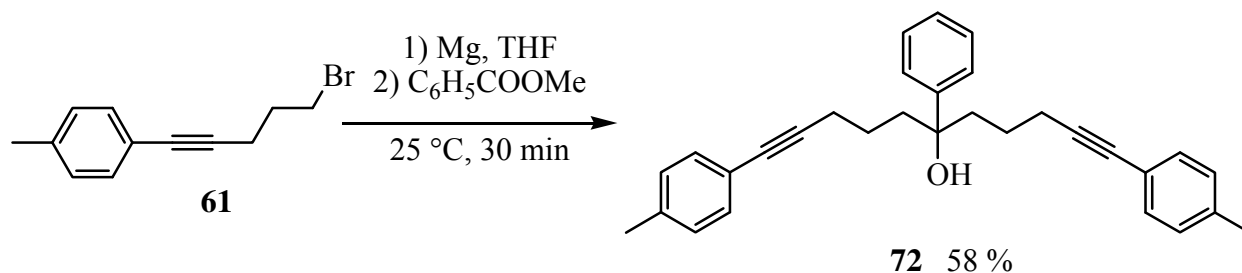
Im Anschluss an ihre Herstellung wurden die vier erhaltenen Alkinylbromide **60-63** durch Umwandlung in Grignard-Verbindungen und anschließende Reaktion mit Ameisensäuremethylester in die C_5 -symmetrischen Dialkinole **64-67** überführt (Schema 14). Zur weiteren Umsetzung in die entsprechenden Aminodialkine wurden die Alkohole **64-67** zunächst über eine Mitsunobu-Reaktion unter Verwendung von DPPA (Diphenylphosphorylazid), DIAD (Diisopropylazodicarboxylat) und Triphenylphosphin in die Azide **68-71** überführt, was mit durchweg sehr erfreulichen Ausbeuten von 62-96 % gelang.



Schema 14. Synthese der Azide **68-71** über Grignard-Reaktion der Bromalkine **60-63** mit Ameisensäuremethylester und anschließende Mitsunobu-Reaktion.

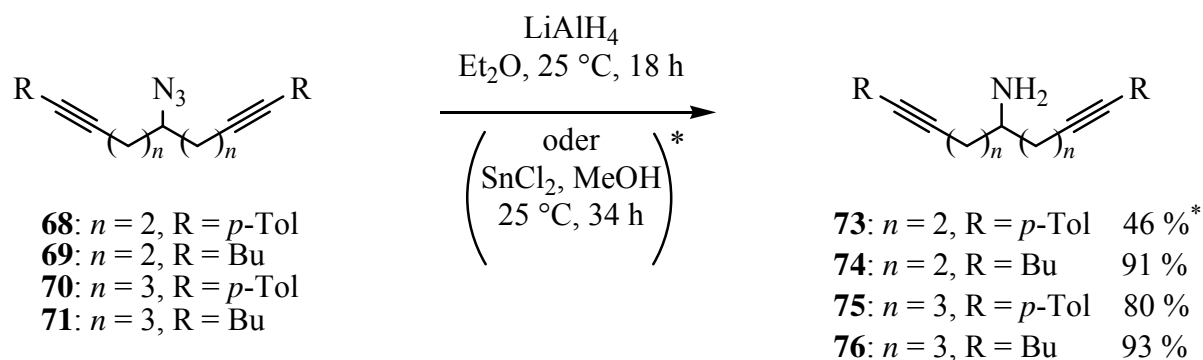
Die Synthese eines weiteren Azides, das einen zusätzlichen Substituenten in der α -Position zum N-Atom trägt, scheiterte leider, obwohl zunächst die Herstellung des tertiären Dialkinols **72** (Schema 15) durch eine Grignard-Reaktion von Bromid **61** mit Benzoesäuremethylester mit guter Ausbeute (58 %) realisiert werden konnten. Allerdings gelang die abschließende

Umwandlung der Hydroxygruppe in eine Azido-Gruppe unter verschiedenen Bedingungen (z.B. durch nukleophile Substitution mit Natriumazid) nicht.



Schema 15. Synthese von 6-Phenyl-1,11-di-*p*-tolylundeca-1,10-diyne-6-ol (**72**).

Die Reduktion der hergestellten Azide **68-71** zu den angestrebten Aminodialkinen **73-76** (Schema 16) gestaltete sich dann nicht ganz so problemlos wie zunächst vermutet. Während die bei Raumtemperatur in Ether mit LiAlH_4 durchgeführte Reduktion von **69**, **70** und **71** die Aminodialkine **74**, **75** und **76** mit sehr guter Ausbeute lieferte, wurde beim Einsatz von **68** unter den gleichen Reduktionsbedingungen eine begleitend ablaufende Reduktion der Alkin-Einheiten beobachtet. Da sich das so gebildete Nebenprodukt säulenchromatographisch nicht vom ebenfalls vorhandenen gewünschten Produkt **73** abtrennen lies, wurde die Reduktion von **68** unter Verwendung von Zinn(II)chlorid als Reduktionsmittel durchgeführt. Auf diesem Weg konnte auch das Aminodialkin **73** in sauberer Form und mit einer Ausbeute von 46 % erhalten werden.

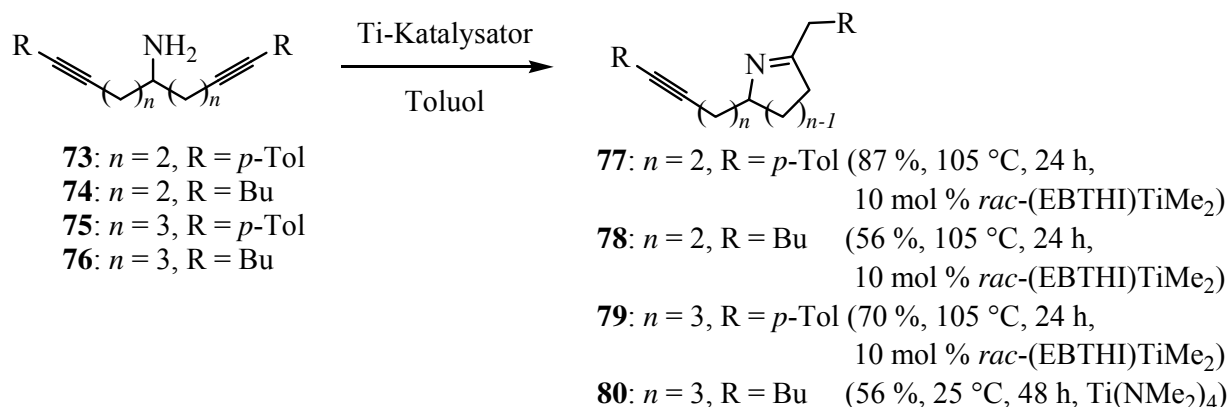


Schema 16. Reduktion der Azide **68-71** zu den Aminodialkinen **73-76**.

Alle hergestellten Aminodialkine **73-76** sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Dies unterstreicht besonders die sich zeitlich dramatisch verändernde Elementaranalyse des Aminodialkins **75**, deren Ergebnis für den Kohlenstoffgehalt, gemessen einen Tag nach der Synthese 87.00 % ergab (berechnet 87.41 %). Bereits zwei Tage nach der Synthese wurden 86.25 % und nach drei Tagen 86.10 % gemessen. Nach sechs Tagen war der gemessene

Kohlenstoffgehalt auf nur noch 85.06 % gefallen. Begleitend zu dieser Abnahme des Kohlenstoffgehaltes veränderte sich die Konsistenz des isolierten Materials von einem farblosen Öl hin zu einem farblosen Feststoff. Vermutlich wandeln sich die hergestellten Aminodialkine an der Luft unter Einbau von CO₂ in Ammonium-Carbamat-Bisaddukte um, die vergleichbare Strukturen aufweisen, wie die von H. M. R. Hoffmann et. al. beschriebenen Bisaddukte aus primären Aminen und CO₂.^[43] Da von solchen Verbindungen bekannt ist, dass sie bei höheren Temperaturen zerfallen, konnten die vermuteten aus den Aminodialkinen **73-76** gebildeten Strukturen leider massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden. Zur Vermeidung von Komplikationen bei den geplanten Hydroaminierungen, die durch das Vorhandensein entsprechender CO₂-Addukte verursacht werden könnten, wurden die Aminodialkine vor allen durchgeführten Hydroaminierungsreaktionen stets ca. 10 Minuten unter Ar-Atmosphäre auf 50 °C erhitzt.

Nachdem die Aminodialkine **73-76** zur Verfügung standen, wurden mit ihnen zunächst intramolekulare Hydroaminierungen unter Verwendung des racemischen Katalysators *rac*-(EBTHI)TiMe₂ bei 105 °C in Toluol bzw. mit dem achiralen Katalysator Ti(NMe₂)₄ bei Raumtemperatur durchgeführt (Schema 17). Die sich hierbei bildenden racemischen Gemische der Imine **77-80** sollten dazu verwendet werden, HPLC-Methoden zur Trennung der jeweiligen Enantiomerenpaare zu entwickeln, da diese für die später erforderlichen Bestimmungen der Enantiomerenüberschüsse bei den geplanten enantioselektiven Reaktionen erforderlich sind.



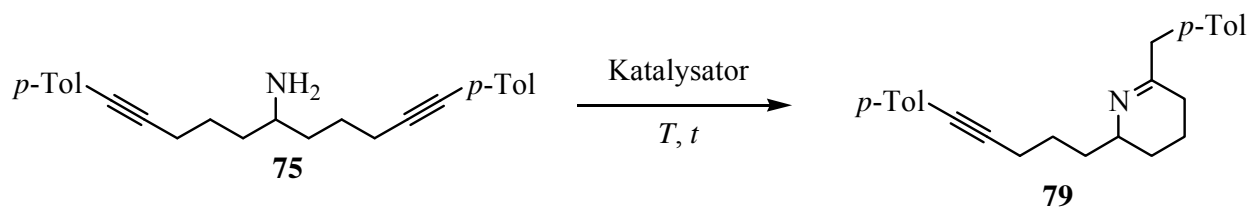
Schema 17. Hydroaminierungsreaktionen von prochiralen Aminodialkinen unter Verwendung achiraler bzw. racemischer Ti-Katalysatoren.

Bei den durchgeführten Hydroaminierungen zeigte sich zunächst einmal, dass es nicht möglich war, ausgehend von **73** das Imin **77** in sauberer Form zu isolieren. Untersuchungen des nach der entsprechenden Reaktion isolierten Materials mit Hilfe von NMR, MS und HPLC deuteten darauf hin, dass **77** beim Aufbewahren langsam in andere Produkte umgewandelt wird. Ein

während der Lagerung im ^{13}C NMR-Spektrum bei 175 ppm zusätzlich auftretendes Signal für eine neu entstehende Carbonylgruppe deutet darauf hin, dass **77** offensichtlich relativ einfach eine Oxidationsreaktion eingeht. Entsprechende Bildungen von α -Ketoiminen ausgehend von Iminen sind in Gegenwart von Luftsauerstoff bekannt.^[44] Obwohl sich die drei anderen Imine **78-80** als stabil erwiesen haben und jeweils als racemisches Gemisch mit guten Ausbeuten (56-70 %) isoliert werden konnten, gelang es nur im Fall des Aryl-substituierten Imins **79**, die beiden Enantiomere mit Hilfe einer HPLC Methode voneinander zu trennen. Hierfür wurde eine Chiralpak AD-H-Säule und als Laufmittel ein 99:1-Gemisch aus *n*-Hexan und *iso*-Propanol bei einer Fließgeschwindigkeit von 0.5 ml/min verwendet. Für die ebenfalls isolierten Imine **78** und **80** konnten auch unter Verwendung anderer HPLC-Säulen (z.B. Chiralcel OD-H) und anderer Laufmittelgemische keine erfolgreichen Trennungen der Enantiomerenpaare erreicht werden. Aus diesem Grund wurden im Anschluß ausschließlich Versuche zur enantioselektiv verlaufenden intramolekularen Hydroaminierung unter Verwendung des prochiralen Aminodialkyls **75** durchgeführt (Tabelle 4).

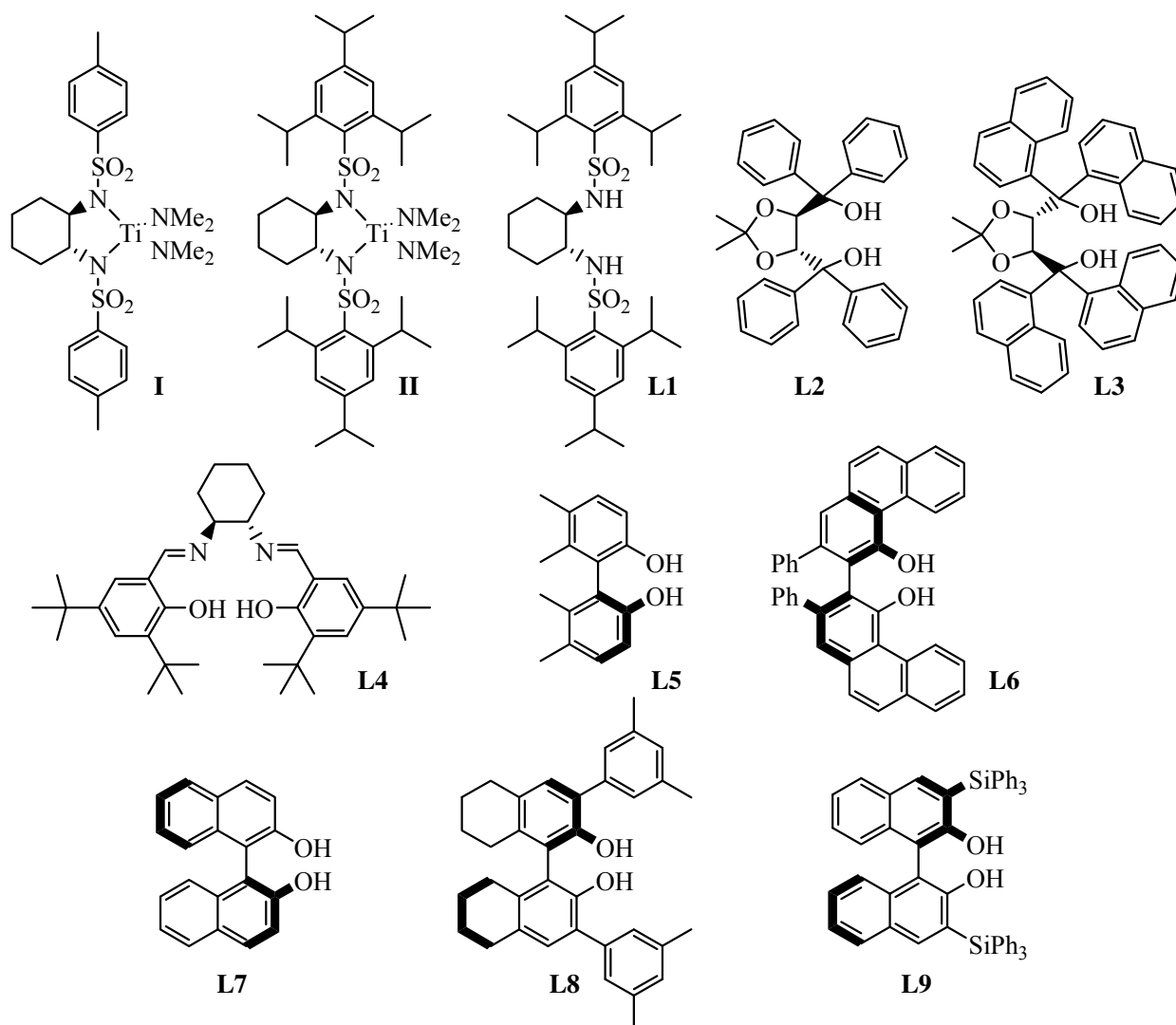
Die Cyclisierungen des Aminodialkyls **75** wurden jeweils entweder mit katalytischen Mengen der enantiomerenreinen Ti-Komplexe (*S,S*)-(EBTHI)TiMe₂, **I** oder **II** durchgeführt, deren Strukturen in Schema 18 abgebildet sind, oder es wurden vor Beginn der Reaktion Katalysatoren in situ aus Ti(NMe₂)₄ und äquimolaren Mengen verschiedener enantiomerenreiner Dirole oder Disulfonamide (**L1-L9**, Schema 18) generiert.

Tabelle 4. Versuche zur enantioselektiven intramolekularen Hydroaminierung des prochiralen Aminodialkyls **75**.



Eintrag	Katalysator	mol %	T [° C]	t [h]	Ausbeute 79 [%] ^[a]	ee [%] ^[b]
1	(<i>S,S</i>)-(EBTHI)TiMe ₂	5	105	48	29	5
2	I	5	25	48	21	3
3	II	10	25	24	31	15
4	Ti(NMe ₂) ₄ / L1	5	25	48	43	17
5	Ti(NMe ₂) ₄ / L2	5	25	48	27	11
6	Ti(NMe ₂) ₄ / L3	5	25	48	45	0
7	Ti(NMe ₂) ₄ / L4	10	105	24	2	nicht bestimmt
8	Ti(NMe ₂) ₄ / L5	5	25	48	26	2
9	Ti(NMe ₂) ₄ / L6	5	25	48	29	11
10	Ti(NMe ₂) ₄ / L7	5	25	48	31	11
11	Ti(NMe ₂) ₄ / L8	5	25	48	31	3
12	Ti(NMe ₂) ₄ / L9	5	25	48	99	31

[a] Isolierte Ausbeute. [b] Enantiomerenüberschuß bestimmt mit Hilfe von HPLC.



Schema 18. Bei den Versuchen zur enantioselektiven intramolekularen Hydroaminierung von **75** verwendete enantiomerenreine Katalysatoren und Liganden.

Aus Tabelle 4 geht zunächst einmal hervor, dass die Cyclisierung von **75** zum Imin **79** mit fast allen verwendeten Katalysatoren bzw. mit den in situ hergestellten Mischungen aus $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ und dem jeweiligen Ligand möglich ist. Nur beim Einsatz eines aus $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ und dem Salen-Liganden **L4** generierten Katalysators konnte das angestrebte Produkt **79** nicht mit hinreichender Ausbeute erhalten werden. Während für die Reaktion unter Verwendung von (S,S) -(EBTHI) TiMe_2 eine Temperatur von 105 °C erforderlich war, konnten alle anderen Umsetzungen bereits bei Raumtemperatur erreicht werden. Hierbei lagen die erforderlichen Reaktionszeiten beim Einsatz von 5 mol % Katalysator in aller Regel bei 48 h. Bezüglich der erreichten Ausbeute und des Enantiomerenüberschusses sind die Ergebnisse jedoch enttäuschend. Lediglich das aus $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ und dem axial chiralen Liganden **L9** in situ generierten Katalysatorsystem lieferte eine quantitative Ausbeute und einen ee-Wert von immerhin 31 % (Tabelle 4, Eintrag 12). Dieses Resultat belegt eindeutig, dass die Möglichkeit einer enantioselektiven Hydroaminierung von Alkinen zumindest prinzipiell realisierbar ist.

Weitere auf dieses Ergebnis aufbauende Studien, bei denen durch eine systematische Veränderung des Liganden **L9** (größere Substituenten an den Si-Atomen) eine signifikante Steigerung der Enantioselektivität der Reaktion erreicht werden könnte, wurden aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Stattdessen wurde eine gänzlich neue Klasse von helical-chiralen Ti-Komplexen hinsichtlich ihrer Eignung als Katalysatoren für Hydroaminierungsreaktionen untersucht. Die diesbezüglichen Studien sind im folgenden Kapitel beschrieben.

5. Titankomplexe mit helicalen Bis(phenolato)-Liganden als Hydroaminierungskatalysatoren

Wie sich in den vorangegangenen Studien zur enantioselektiven Hydroaminierung von Aminodialkinen bereits prinzipiell gezeigt hatte, ermöglichen Ti-Katalysatoren, die in situ aus Diolen bzw. Bis(phenolen) und $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ generiert werden können, enantioselektive Hydroaminierungsreaktionen. Auf der Suche nach effizienteren Katalysatorsystemen wurde, inspiriert von Arbeiten von Okuda et al.,^[45,46] das Augenmerk nun auf helical-chirale Ti-Komplexe mit Dithiaalkandiyl-verbrückten Bis(phenolato)-Liganden ([OSSO]-Liganden) geworfen. Ein Beispiel für einen entsprechenden von Okuda et al. hergestellten chiralen Ti-Komplex ist in Abbildung 1 gezeigt.

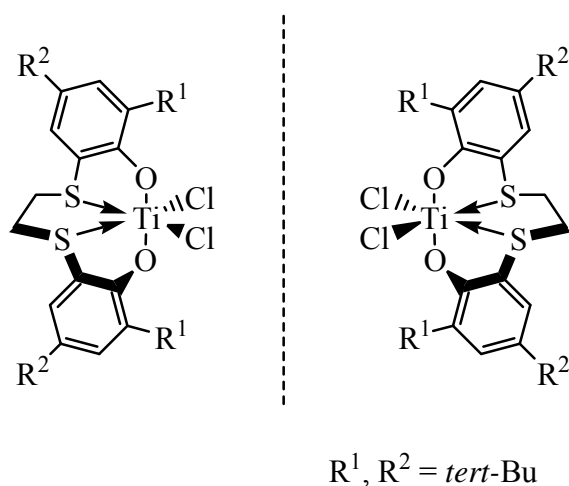
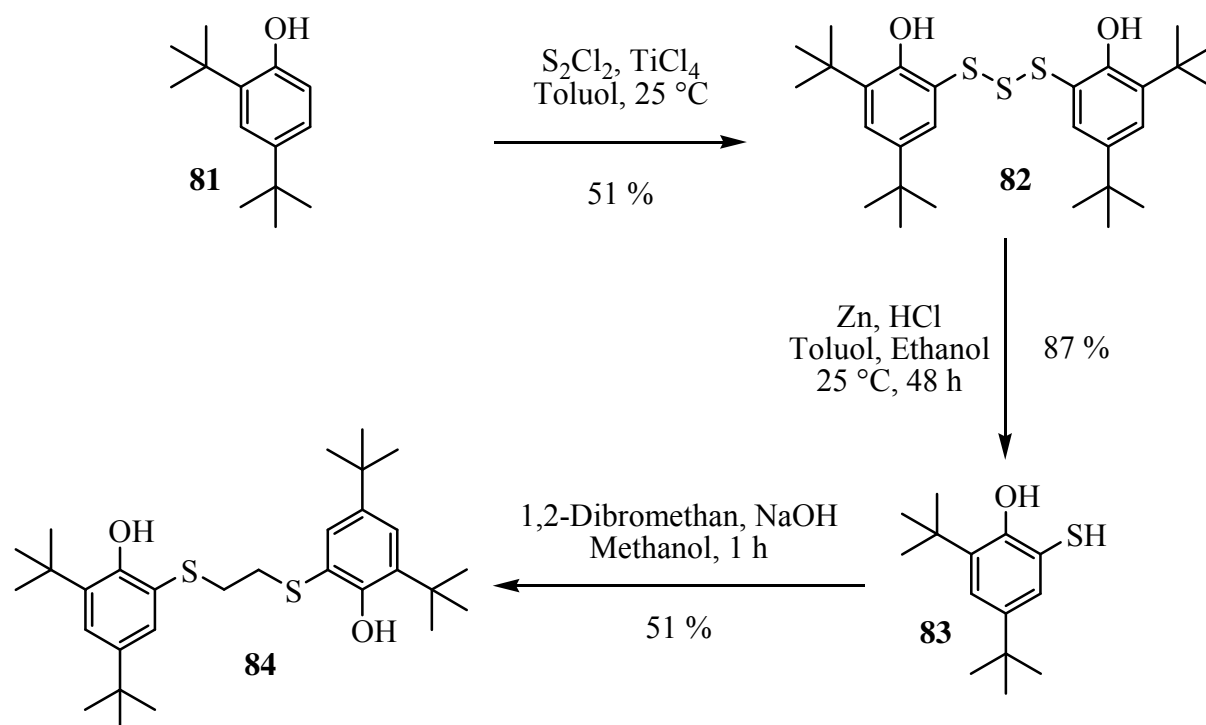


Abbildung 1. Enantiomere eines helical-chiralen Ti-Komplexes nach Okuda et al.^[45]

Okuda konnte in der Vergangenheit bereits zeigen, dass Bis(phenolato)titankatalysatoren mit starrer Konfiguration, die ausgehend von linearen [OSSO]-Liganden zugänglich sind, effizient Styrol zu isotaktischem Polystyrol polymerisieren.^[45] Hierbei hängt die Stereorigidität der Katalysatoren mit Liganden vom [OSSO]-Typ empfindlich von einer Brücke mit zwei Kohlenstoffatomen zwischen den beiden Phenoleinheiten sowie vom sterischen Anspruch der *ortho*-Substituenten ab.

Um zu überprüfen, ob sich Ti-Komplexe mit [OSSO]-Liganden prinzipiell für Hydroaminierungsreaktionen eignen, wurde zunächst einmal das Bis(phenol) **84** (Schema 19) nach dem von Okuda bereits beschriebenen Syntheseweg hergestellt. Hierzu wurde in einem ersten Schritt kommerziell erhältliches 2,4-Di-*tert*-butylphenol (**81**) mit S_2Cl_2 in Gegenwart von TiCl_4 zum Trisulfid **82** umgesetzt. Das mit 51 % Ausbeute erhaltene Produkt wurde dann mit Zn/HCl zum entsprechenden Thiophenol **83** reduziert. Eine abschließende nucleophile

Substituion unter Verwendung von 1,2-Dibromethan und **83** im Verhältnis 1:2 lieferte mit 51 % Ausbeute das gewünschte Bis(phenol) **84**.



Schema 19. Synthese von 2,2'-[1,2-Ethandiyldis(thio)]bis(4,6-di-*tert*-butylphenol) (**84**) nach Okuda et al.^[45]

Die katalytische Aktivität einer äquimolaren Mischung aus $Ti(NMe_2)_4$ und **84** wurde anhand der intermolekularen Hydroaminierung von 1-Phenylpropin mit 4-Methylanilin untersucht. Hierzu wurde zunächst eine äquimolare Mischung aus $Ti(NMe_2)_4$ und **84** (jeweils 5 mol %) für 30 Minuten bei Raumtemperatur in Toluol gerührt. Anschließend wurden 1-Phenylpropin und 4-Methylanilin dazu gegeben und die resultierende Gesamtmischung wurde dann für 24 Stunden bei Raumtemperatur oder bei $105\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Während bei Raumtemperatur keine Hydroaminierung stattfand, lieferte die bei $105\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführte Reaktion nach abschließender Reduktion ($NaBH_3CN/ZnCl_2$) des zunächst gebildeten Imins das erwartete Reaktionsprodukt mit 98 % Ausbeute. Hierbei wurde ausschließlich die Bildung des anti-Markovnikov-Produktes beobachtet. Um auszuschließen, dass die Reaktion unter Umständen durch in der Reaktionsmischung verbleibendes $Ti(NMe_2)_4$ katalysiert worden ist, wurde die Katalysator-Generierung ausgehend von $Ti(NMe_2)_4$ und **84** 1H NMR-spektroskopisch verfolgt. Hierzu wurde eine äquimolare Mischung aus $Ti(NMe_2)_4$ und **84** in C_6D_6 für 30 Minuten gerührt und anschließend ein 1H NMR-Spektrum aufgenommen, welches in Abbildung 2 auszugsweise gezeigt ist.

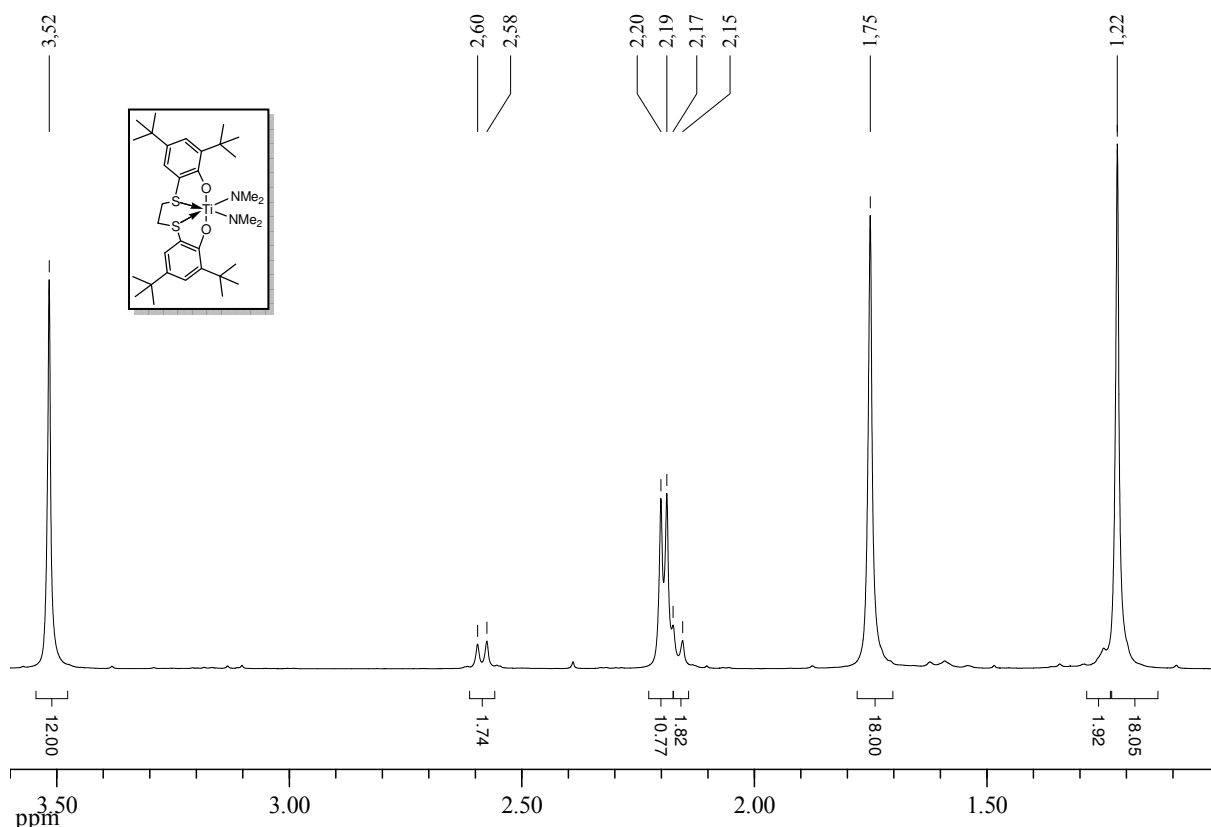


Abbildung 2. ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, C_6D_6) der in situ Bildung von $\{2,2'-[1,2\text{-Ethandiylbis(thio)]bis(4,6\text{-di-}t\text{-butylphenolato})\}\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$ (**85**) aus $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ und **84**.

Aus dem in Abbildung 2 gezeigten ^1H NMR-Spektrum ist eindeutig zu erkennen, dass sich aus $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ und **84** unter Abspaltung von 2 Äquivalenten Dimethylamin wie erwartet der neue Ti-Komplex **85** gebildet hat. 2,2'-[1,2-Ethandiylbis(thio)]bis(4,6-di-*tert*-butylphenol) (**84**) besitzt zwei OH-Gruppen, deren Signal im ^1H NMR-Spektrum in C_6D_6 bei 7.13 ppm auftritt. Dieses Signal ist jedoch nach der Umsetzung mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ verschwunden, was ein erster Hinweis auf die tatsächliche Entstehung des Katalysators **85** ist. Darüber hinaus kann das Dublett bei 2.19 ppm den CH_3 -Gruppen von freiem Dimethylamin zugeordnet werden, welches bei der Reaktion zwischen $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ und **84** freigesetzt wird (2 Äquivalente). Weiterhin werden im Verlauf der Anlagerung von **84** an das Titan-Atom die Signale des Liganden deutlich verschoben. Im Vergleich mit dem Referenzspektrum von **84** in C_6D_6 (siehe Anhang 9. 1) ist dies gut zu erkennen, so tritt das Signal einer der beiden *tert*-Butyl-Gruppen nun bei 1.75 ppm anstatt bei ursprünglich 1.54 ppm auf. Das Singulett der Ethylenbrücke von **84** bei 2.44 ppm wurde bei der Bildung von **85** in zwei Dubletts bei 2.16 ppm und bei 2.59 ppm aufgespalten. Ebenso findet eine teilweise Verschiebung der aromatischen CH-Signale statt. Die ursprünglichen Signale bei 7.43 ppm und 7.46 ppm verschieben sich auf 7.24 ppm und 7.53 ppm. Das neue Singulett bei 3.52 ppm entspricht den CH_3 -Gruppen der Dimethylamido-Substituenten am Titan-Atom von **85**. Auch diese werden im Vergleich zu $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (3.10 ppm in C_6D_6 , siehe Anhang X) deutlich

verschoben. Die eindeutige Zuordnung der angesprochenen Signale wird auch durch das in Abbildung 3 auszugsweise gezeigte H,C-COSY gestützt. Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, dass das in Abbildung 2 gezeigte ^1H NMR-Spektrum aufgrund des vollständig fehlenden Signals für $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ bei 3.10 ppm eindeutig beweist, dass eine 30 minütige in situ Generierung von **85** aus $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ und **84** vollständig abläuft und keinerlei Reste von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ mehr in der Reaktionslösung verbleiben. Aus diesem Grund kann **85** zweifellos als aktiver Katalysator für die intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen angesehen werden. Eine Background-Reaktion durch noch vorhandenes $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ kann ausgeschlossen werden.

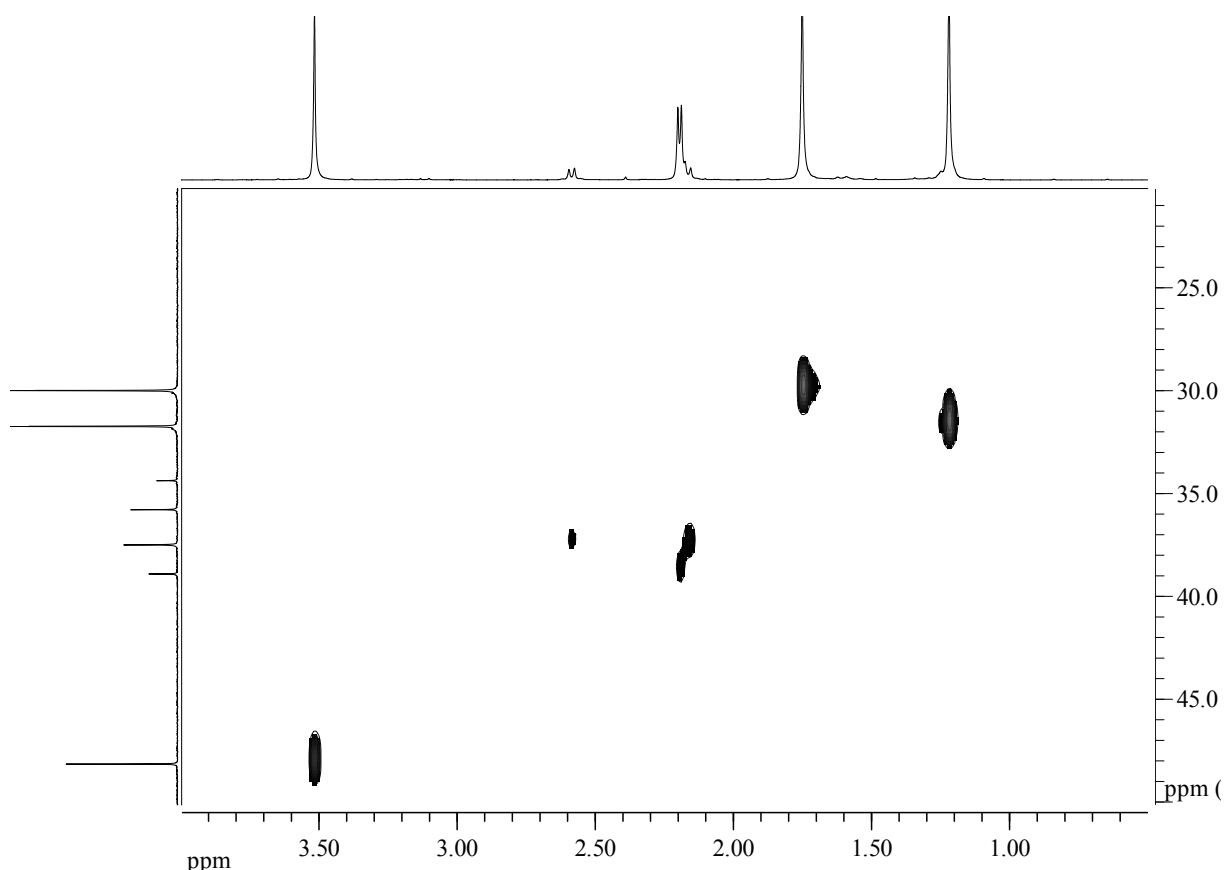
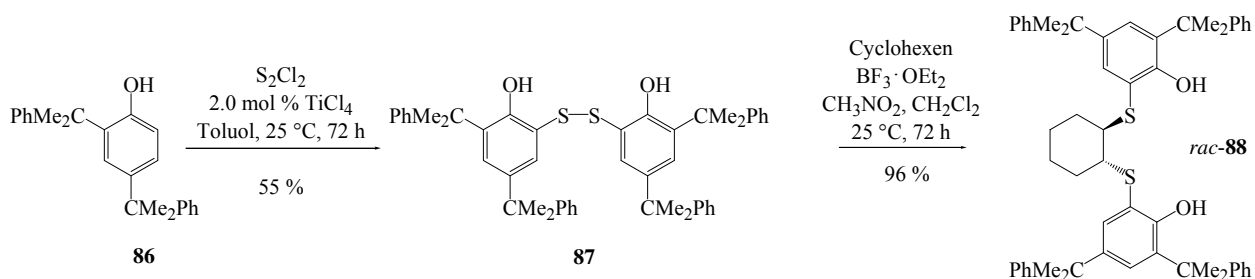


Abbildung 3. H,C-COSY-Spektrum (500 MHz, C_6D_6) der in situ Bildung von $\{2,2'-[1,2\text{-Ethandiylobis(thio)]bis(4,6\text{-di-}tert\text{-butylphenolato})\}\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$ (**85**).

Ein gravierender Nachteil von chiralen Ti-Komplexen vom Typ $\{2,2'-[1,2\text{-Ethandiylobis(thio)]bis(4,6\text{-di-}tert\text{-butylphenolato})\}\text{TiL}_2$, die eine Ethylen-Brücke zwischen den Schwefel-Atomen vorweisen, ist deren einfache Epimerisierung. Wie bereits detaillierte Studien von Okuda zeigten, ermöglicht die labile Ethylen-Brücke bei höheren Temperaturen den einfachen Übergang des Δ -Isomers in das Λ -Isomer und umgekehrt. Aus diesem Grund sind entsprechende chirale Ti-Komplexe wie z.B. **85** als Katalysatoren für enantioselektive Reaktionen bei höheren Temperaturen grundsätzlich nicht geeignet, da sie unter den Reaktionsbedingungen racemisieren würden. Dieses Problem sollte jedoch leicht durch eine

"Stabilisierung" der Ethylenbrücke vermeidbar sein, z.B. dadurch dass man die Ethylen-Brücke in einen Cyclohexan-Ring definierter relativer Konfiguration einbaut.

Erste Versuche, einen Sechsring-überbrückten Bis(phenolato)-Liganden vom [OSSO]-Typ ausgehend von 2,4-Di-*tert*-butyl-6-mercaptophenol (**83**) und *trans*-1,2-Dibromcyclohexan durch zweifache nucleophile Substitution herzustellen, verliefen allerdings wenig erfolgreich, was vermutlich an der starken sterischen Hinderung des Thiophenols **83** liegt. Diese Vermutung wird auch dadurch bestätigt, dass eine analoge Reaktion mit dem sterisch ähnlich anspruchsvollen Edukt 2,4-Bis(2-phenylpropan-2-yl)-6-mercaptophenol ebenfalls nicht gelang. Letztendlich konnte der angestrebte Sechsring-überbrückte Bis(phenolato)-Ligand **88** (Schema 20) in racemischer Form auf sehr kurzem Weg und mit recht guter Gesamtausbeute auf einem bis dahin noch nicht beschriebenen Weg hergestellt werden. Die Synthese von *rac*-**88** begann mit der Reaktion des kommerziell erhältlichen Phenols **86** mit S₂Cl₂ in Gegenwart von TiCl₄, wobei das Disulfid **87** in 55 % Ausbeute im 50 g Maßstab erhalten werden konnte.^[47] Anschließend konnte **87** in Gegenwart von BF₃ · OEt₂ direkt mit Cyclohexen unter Bildung von *rac*-**88** umgesetzt werden.^[48] Die hierbei erzielte Ausbeute lag bei beeindruckenden 96 %.



Schema 20. Synthese des Bis(phenolato)-Liganden *rac*-**88**.

Das als kristalline Verbindung erhaltene *rac*-**88** zeigt im 500 MHz ¹H NMR-Spektrum in CD₂Cl₂ interessanterweise nur zwei breite Singulets für die zwei Paare von diastereotopen Methylgruppen bei 1.64 (12 H) and 1.70 ppm (12 H). The angestrebte *trans*-Konfiguration des Liganden *rac*-**88** konnte zweifelsfrei durch die in Abbildung 4 gezeigte Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.

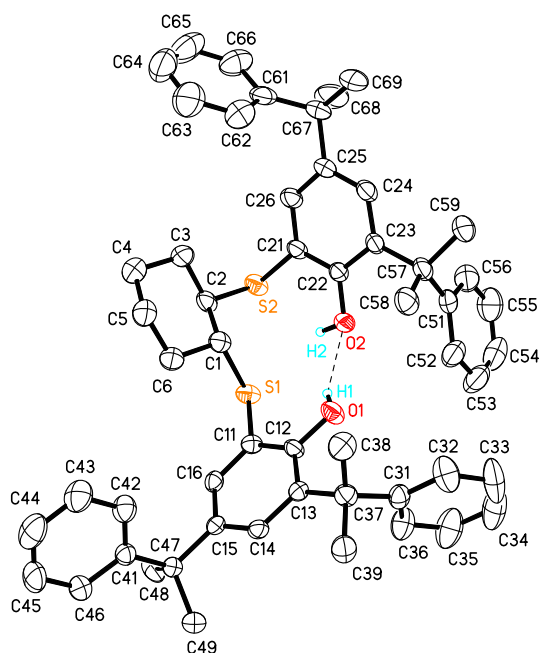
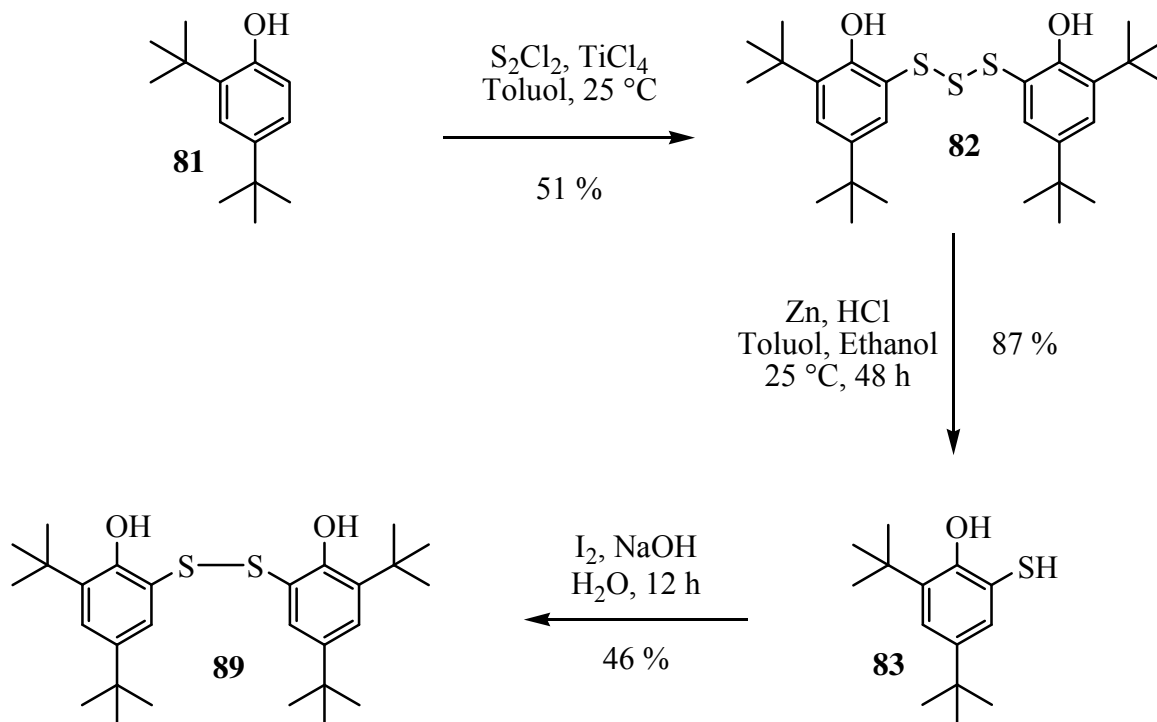


Abbildung 4. Röntgenstruktur von *rac*-**88**.

Nachdem der geschilderte einfache Zugang zu der angestrebten neuen Ligandenklasse am Beispiel von *rac*-**88** entwickelt worden war, wurde im Anschluß versucht, einen entsprechenden Liganden mit *tert*-Butyl-Substituenten in der *ortho*- und *para*-Position zur phenolischen OH-Gruppe herzustellen (Schema 21). Hierbei ist es wichtig, zu erwähnen, dass die Umsetzung des entsprechenden kommerziell erhältlichen Phenols **81** mit S₂Cl₂ in Gegenwart von TiCl₄, nicht wie im Fall von **86** direkt ein Disulfid sondern zunächst das Trisulfid **82** liefert, was sowohl durch die Elementaranalyse als auch durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (siehe Anhang) werden konnte. Nachfolgend konnte **82** allerdings durch eine einfache Abfolge von Reduktion und oxidativer Kupplung problemlos in das benötigte Disulfid **89** überführt werden.^[47] Die Struktur von **89** wurde mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 5) zweifelsfrei bewiesen. Leider gelang mit dem nun vorliegenden Disulfid **89** die abschließende in Gegenwart von BF₃ · OEt₂ durchgeführte Reaktion mit Cyclohexen zum angestrebten [OSSO]-Liganden nicht, so dass mit *rac*-**88** nur ein möglicher Ligand für die angestrebten Hydroaminierungsreaktionen zur Verfügung stand. In diesem Zusammenhang muss allerdings erwähnt werden, dass die Synthese des angestrebten *tert*-Butyl-substituierten Liganden während der Fertigstellung dieser Arbeit auf anderem Wege von Okuda et al. erreicht werden konnte.^[49]



Schema 21. Synthese von 6,6'-Disulfandiylbis(2,4-di-*tert*-butylphenol) (**89**).

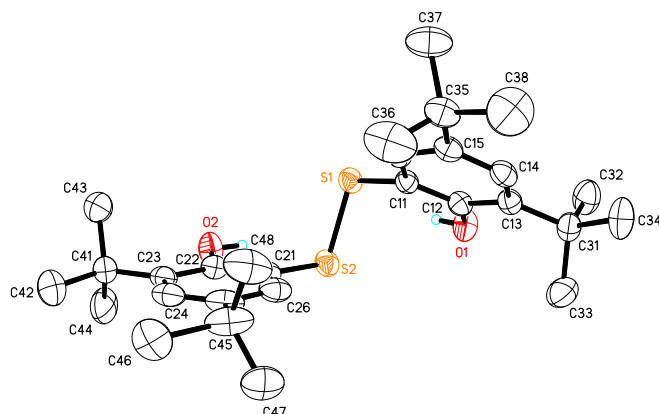
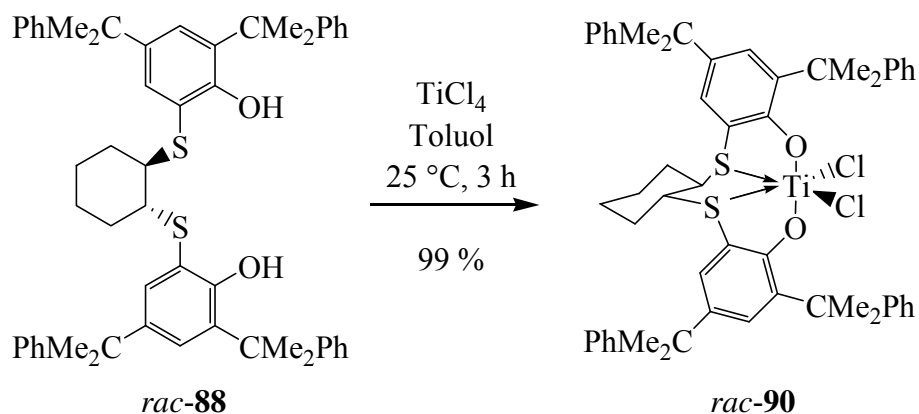


Abbildung 5. Röntgenstruktur von Disulfid **89**.

Da zu Beginn der Studie ursprünglich geplant war, einen zu Cp_2TiMe_2 analogen chiralen Dimethyltitan-Komplex als Katalysator für die Hydroaminierungsreaktionen einzusetzen, wurde *rac*-**88** zunächst mit $TiCl_4$ zum kristallinen, dunkelroten Bis(phenolato)titan-dichlor-Komplex *rac*-**90** umgesetzt (Schema 22).



Schema 22. Synthese des Titankomplexes *rac*-90.

Im Gegensatz zum freien Liganden *rac*-88 zeigt das 500 MHz ^1H NMR-Spektrum von *rac*-90 in CD_2Cl_2 vier scharfe Singulets für die zwei Paare von diastereotopen Methylgruppen bei 1.65 (6 H), 1.70 (6 H), 1.73 (6 H) und 1.85 ppm (6 H). Eine ergänzend durchgeführte Röntgenstrukturanalyse von *rac*-90 belegt nicht nur die monomere Struktur des hergestellten Ti-Komplexes zweifelsfrei (Abbildung 6), sondern sie bestätigt auch die helicale Anordnung mit verzerrter oktahedraler Geometrie um das Titanzentrum, die zum Vorliegen einer zusätzlichen stereogenen Einheit führt. In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, dass *rac*-90 offensichtlich als einzelnes Diastereomer gebildet wird.

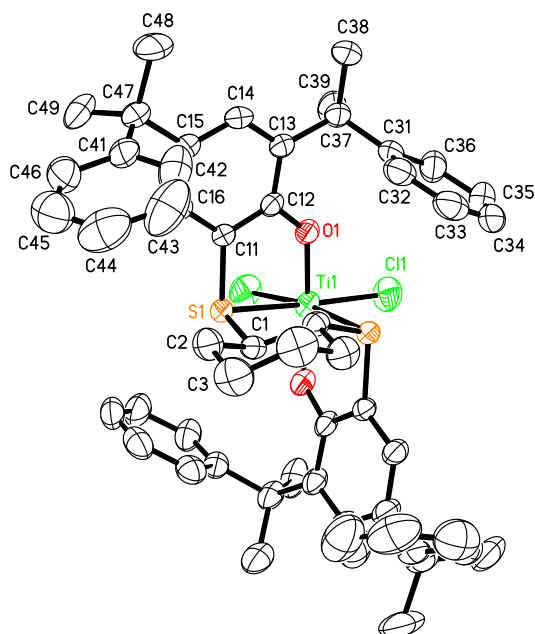


Abbildung 6. Röntgenstruktur des Komplexes *rac*-90.

Aufgrund der stark gebundenen Chlor-Liganden handelt es sich bei *rac-90* nur um einen sehr wenig aktiven Hydroaminierungskatalysator. Zum Beispiel lieferte eine in Gegenwart von 5 mol % *rac-90* durchgeführte Reaktion zwischen 1-Phenylpropin und 4-Methylanilin nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden bei 105 °C das erwartete Hydroaminierungsprodukt nur in Spuren. Aus diesem Grund wurde zunächst versucht, die Chlor-Liganden von *rac-90* gegen besser abspaltbare Methylgruppen auszutauschen. Allerdings scheiterten die hierfür unter Verwendung von Methyllithium in Diethylether bei Temperaturen zwischen –20 °C und –80 °C durchgeführten Reaktionen. Deshalb sollte der eigentliche Hydroaminierungskatalysator für alle weiteren geplanten Versuche der Studie in situ aus dem Liganden *rac-88* und $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ generiert werden. Für diese Vorgehensweise wurde zunächst einmal ^1H NMR-spektroskopisch untersucht, ob sich die gewünschte Katalysatorspezies aus äquimolaren Mengen *rac-88* und $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ bildet. Hierzu wurden $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ und eine äquimolare Menge *rac-88* in CD_2Cl_2 bei 25 °C für 30 Minuten gerührt und anschließend wurde ein ^1H NMR-Spektrum aufgenommen das in Abbildung 7 auszugsweise gezeigt ist.

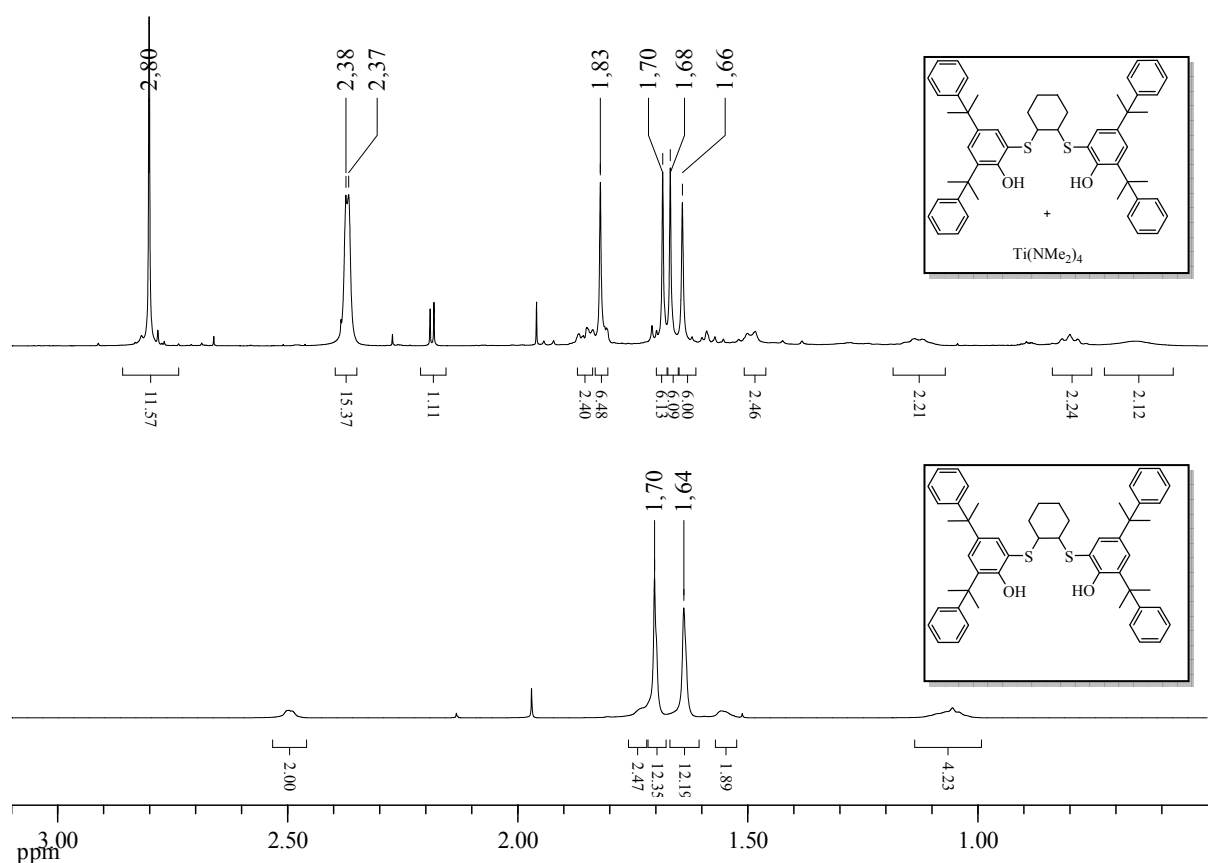


Abbildung 7. ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2) der in situ Bildung eines Hydroaminierungskatalysators aus *rac-88* und $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$.

Das durchgeführte Experiment zeigte dabei eindeutig, dass das Singulett der Methylgruppen von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ bei 3.04 ppm sowie die breiten Signale der phenolischen H-Atome (6.83 ppm) und der Methylgruppen von *rac*-**88** bei 1.70 (12 H) und 1.64 (12 H) ppm verschwinden. Stattdessen entstehen, ähnlich wie es im ^1H NMR-Spektrum von Komplex *rac*-**90** beobachtet worden ist, vier neue scharfe Singulets für die diastereotopen Methylgruppen eines in situ gebildeten Ti-Komplexes bei 1.66 (6 H), 1.68 (6 H), 1.70 (6 H) und 1.83 (6 H) ppm. Darüber hinaus deutet ein neues Signal bei 2.80 ppm (12 H) für zwei Dimethylamido-Gruppen darauf hin, dass sich in situ eine monomere Ti-Spezies mit ähnlicher Struktur wie der Dichlor-Komplex *rac*-**90** gebildet hat. Das weiterhin auftretende Doublett bei 2.37 ppm wird durch das bei der Reaktion freigesetzte Dimethylamin verursacht. Insgesamt kann aus den gemachten Beobachtungen also geschlossen werden, dass $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ und *rac*-**88** vollständig in eine neue Spezies umgewandelt werden, deren Struktur ähnlich der Struktur von *rac*-**90** ist. Darüber hinaus sollten, wie das Fehlen eines Singulets bei 3.04 ppm zeigt, nach Mischung von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ und *rac*-**88** keinerlei Reste von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$, die eine Background-Reaktion auslösen könnten, mehr in der Reaktionslösung verbleiben.

Ausgestattet mit diesen Kenntnissen wurden nun einige ausgesuchte intermolekulare Hydroaminierungsreaktionen durchgeführt (Tabelle 5), bei denen im Vorfeld der Reaktion jeweils 5 mol % $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ und 5 mol % des Bis(phenolato)liganden *rac*-**88** 30 Minuten in Toluol gerührt wurden. Anschließend wurde dann das jeweilige Alkin und das Amin hinzugefügt und bei 105 °C 24 Stunden gerührt (Reaktionszeiten wurden nicht optimiert). Nach einer sich direkt anschließenden Reduktion mit $\text{NaBH}_3\text{CN}/\text{ZnCl}_2$ wurde das erhaltene Reaktionsgemisch mit Hilfe von GC-MS untersucht und anschließend säulenchromatographisch gereinigt, wobei die angestrebten Produkte (**91-99**) schließlich erhalten wurden. Wie aus Tabelle 5 zu sehen ist, reagiert 1-Phenylpropin mit 4-Methylanilin und Cyclopentylamin in Gegenwart des in situ gebildeten Katalysators mit ausgezeichneter Regioselektivität zum anti-Markovnikov-Produkt (Tabelle 5, Einträge 1 und 2). Interessant ist außerdem, dass das sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylamin, das mit vielen anderen Ti-Katalysatoren gute Resultate liefert, mit 1-Phenylpropin keine Reaktion eingeht (Tabelle 5, Eintrag 3). Bei weiteren mit dem terminalen Alkin 1-Dodecin durchgeführten Reaktionen (Tabelle 5, Einträge 7-9) stellte sich heraus, dass auch hierbei mit *tert*-Butylamin keine erfolgreiche Hydroaminierung erreicht werden konnte. Im Gegensatz dazu gelangen auch hier die Umsetzungen mit 4-Methylanilin und Cyclopentylamin mit recht guten Ausbeuten. Interessant ist hierbei besonders die Tatsache, dass sich bei der Umsetzung mit Cyclopentylamin (Tabelle 5, Eintrag 8) ausschließlich das Markovnikov-Produkt **98b** bildete. Obwohl das entsprechende Markovnikov-Produkt **97b** auch bei der Umsetzung mit 4-Methylanilin bevorzugt gebildet wurde, so ist die Selektivität mit 6:1 doch deutlich schlechter. Anti-Markovnikov-selektive Additionen konnten bei den durchgeführten Reaktionen von 4-

Methoxyphenylacetylen beobachtet werden (Tabelle 5, Einträge 4-6), wobei die beste Selektivität mit *tert*-Butylamin erreicht wurde.

Tabelle 5. Intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen unter Verwendung von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ und *rac*-**88**.

$$\text{R}^1\text{—}\equiv\text{—R}^2 + \text{H}_2\text{N—R}^3 \xrightarrow[\text{2) NaBH}_3\text{CN, ZnCl}_2, \text{MeOH, 25 }^\circ\text{C, 20 h}]{\text{1) 5 mol \% Ti(NMe}_2)_4, \text{5 mol \% } \textit{rac}\text{-88, Toluol, 105 }^\circ\text{C, 24 h}}$$

$\text{R}^1\text{—CH}_2\text{—CH(NHR}^3\text{)—R}^2$
a

+

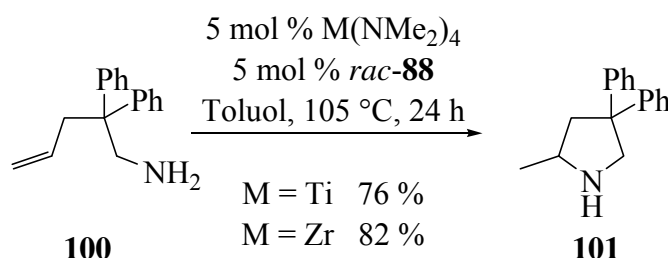
$\text{R}^1\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(NHR}^3\text{)—R}^2$
b

Eintrag	R^1	R^2	R^3	Ausbeute $\text{a+b}^{[a]}$	Verhältnis $\text{a/b}^{[b]}$
1	Ph	Me	<i>p</i> -Tolyl	79 % (91a/b)	> 99:1
2	Ph	Me	Cyclopentyl	62 % (92a/b)	98:2
3	Ph	Me	<i>tert</i> -Bu	– (93a/b)	
4	4-MeOC ₆ H ₄	H	<i>p</i> -Tolyl	51 % (94a/b)	2.4:1
5	4-MeOC ₆ H ₄	H	Cyclopentyl	64 % (95a/b)	7:1
6	4-MeOC ₆ H ₄	H	<i>tert</i> -Bu	28 % (96a/b)	> 99:1
7	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	H	<i>p</i> -Tolyl	99 % (97a/b)	1:6
8	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	H	Cyclopentyl	58 % (98a/b)	< 1:99
9	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	H	<i>tert</i> -Bu	– (99a/b)	

[a] Reaktionsbedingungen: 1) Alkin (2.40 mmol), Amin (2.64 mmol), $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (0.12 mmol, 5 mol %), *rac*-**88** (0.12 mmol, 5 mol %), Toluol (1.0 mL), 105 °C, 24 h; 2) NaBH_3CN (4.80 mmol), ZnCl_2 (2.40 mmol), MeOH (10 mL), 25 °C, 20 h. Die Ausbeuten beziehen sich jeweils auf die isolierten Verbindungen. [b] Verhältnis per GC/MS bestimmt.

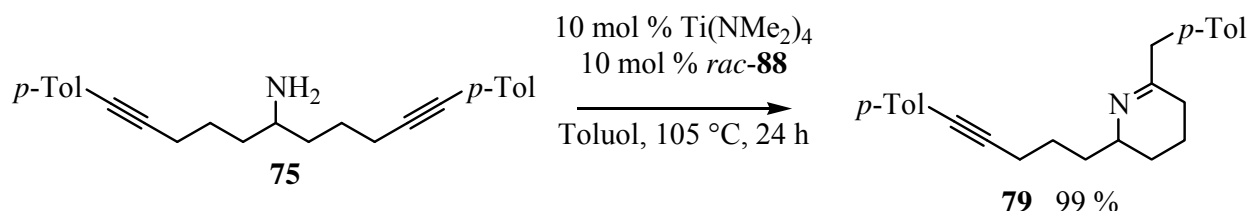
Im Anschluss an die geschilderten Versuche wurde auch 3-Hexin unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen mit verschiedenen Aminen umgesetzt, jedoch konnte mit keinem der eingesetzten Amine eine erfolgreiche Umsetzung erreicht werden. Trotzdem zeigen die erhaltenen Ergebnisse insgesamt, dass Titankomplexe mit [OSSO]-Liganden die ein *trans*-1,2-Cyclohexandiyl-Rückgrat vorweisen, als Katalysatoren für intermolekulare Hydroaminierungen von Alkinen einsetzbar sind.

Inspiziert durch die erfolgreichen Hydroaminierungen von Alkinen, wurden im Anschluß auch erste orientierende analoge Versuche zur Cyclisierung des Aminoalkens **100** unter Verwendung von in situ aus *rac*-**88** und $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ bzw. $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ generierten Ti- und Zr-Katalysatoren durchgeführt (Schema 23). Die bei einer Reaktionstemperatur von 105 °C und einer Reaktionszeit von 24 h erhaltenen Ausbeuten lagen hierbei mit 76 % im Fall des Ti-Katalysators und mit 82 % für den Zr-Katalysator in einem sehr erfreulichen Bereich.



Schema 23. Intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen unter Verwendung von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ bzw. $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ und *rac*-**88**.

Nachdem die enantioselektiven intramolekularen Hydroaminierungen von Alkinen, die mit dem prochiralen Aminodialkin **75** in Gegenwart chiraler Ti-Katalysatoren durchgeführt worden waren (Kapitel 4), nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt hatten, wurde nun zunächst untersucht, ob sich der in situ aus *rac*-**88** und $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ gebildete Katalysator prinzipiell auch für die intramolekulare Hydroaminierung von **75** eignet (Schema 24). Zu diesem Zweck wurden zunächst 10 mol % des racemischen Liganden *rac*-**88** und 10 mol % $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ in Toluol 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor anschließend das Aminodialkin **75** zur Reaktionsmischung gegeben wurde. Nach einer sich anschließenden Reaktionszeit von 24 Stunden (nicht optimiert) bei einer Temperatur von 105 °C wurde das Produkt **79** mit 99 % Ausbeute isoliert.



Schema 24. Intramolekulare Hydroaminierung von Aminodialkin **75** zum cyclischen Imin **79** unter Verwendung von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ und *rac*-**88**.

Insgesamt haben die bisher durchgeführten Arbeiten also eindeutig gezeigt, dass Dithiaalkandiyl-verbrückte Bis(phenolato)-Liganden mit *trans*-1,2-Cyclohexandiyl-Rückgrat für verschiedene Gruppe IV Metall-katalysierte Hydroaminierungen erfolgreich eingesetzt werden können. Die helicale Anordnung des chiralen Liganden am Metallzentrum der bislang nur in situ gebildeten Ti-Katalysatoren sollte es ermöglichen, mit ihnen enantioselektive Hydroaminierungsreaktionen durchzuführen. Da hierfür naturgemäß die Liganden in enantiomerenreiner Form verfügbar sein müssen, wurde nach einer Methode zur Racematspaltung des hergestellten Liganden *rac*-**88** gesucht. Hierfür wurde *rac*-**88** zunächst mit (1*S*)-Campher-10-sulfonsäurechlorid umgesetzt, um anschließend das resultierende Diastereomeregemisch des erhaltenen Bis(sulfonsäureesters) zu trennen. Leider gelang die angestrebte Trennung der diastereomeren Bis(sulfonsäureester) weder durch fraktionierende Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln (z.B. Acetonitril, Aceton, usw.) noch durch Säulenchromatographie. Dies steht im Widerspruch zu einer erfolgreichen Trennung der Enantiomere des zu *rac*-**88** analogen Di-*tert*-butyl-substituierten Liganden von Okuda et al., die über den (1*S*)-Campher-10-sulfonsäurechlorid-Weg kürzlich erfolgreich durchgeführt werden konnten.^[49]

Im Gegensatz zu den Versuchen zur Racemattrennung über Diastereomere konnte letztendlich eine saubere Trennung der Enantiomere von *rac*-**88** mit Hilfe der analytischen HPLC (Säule: Chiralpak AD-H, 250 × 4.6 mm, 5 μm; Laufmittel: *n*-Hexan/*iso*-Propanol, 99:1; Fließgeschwindigkeit: 0.5 mL/min) erreicht werden. Leider konnte eine präparative Enantiomerentrennung von *rac*-**88** mit Hilfe der HPLC aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Aus diesem Grund konnten auch keinerlei Versuche zur enantioselektiven intramolekularen Hydroaminierung des prochiralen Aminodialkins **75** mehr stattfinden, diese sind für die Zukunft geplant.

Teile der Studien zur Ti-katalysierten Hydroaminierung von Alkinen und Alkenen unter Verwendung von Dithiaalkandiyl-verbrückten Bis(phenolato)-Liganden mit *trans*-1,2-Cyclohexandiyl-Rückgrat konnten bereits zusammenfassend publiziert werden.^[50] Eine ähnliche Studie wurde später von Okuda et al. publiziert.^[51]

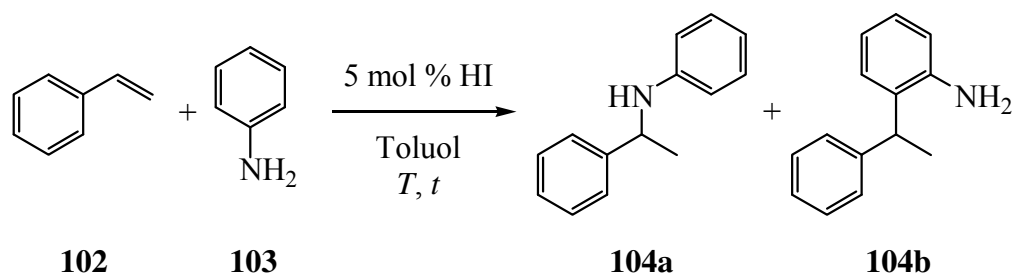
6. HI-katalysierte Hydroaminierung und Hydroarylierung von Alkenen

Während Metallkomplexe und Basen wie bereits in der Einleitung und in den vorangehenden Kapiteln geschildert als Hydroaminierungskatalysatoren in den letzten Jahren breit eingesetzt worden sind, ist die Verwendung von Brønsted-Säuren erst seit kurzer Zeit Gegenstand systematischer Untersuchungen.^[52,53] Allerdings muß in diesem Zusammenhang angemerkt werden, dass Brønsted-Säuren häufig als sogenannte Co-Katalysatoren für metallkatalysierte Hydroaminierungen Verwendung gefunden haben.^[1,54] Darüber hinaus wurden teilweise Metallkomplexe wie z.B. TiCl_4 als Hydroaminierungskatalysatoren eingesetzt,^[55] die unter den Reaktionsbedingungen in Gegenwart von Aminen eine Freisetzung von Protonen verursachen und dementsprechend protonenkatalysierte Hydroaminierungen auslösen könnten. Letztendlich konnten erfolgreiche Hydroaminierungen von Alkenen auch bereits in Gegenwart von sauren Heterogenkatalysatoren erreicht werden,^[56] wobei die industrielle Herstellung von *tert*-Butylamin aus Isobuten und Ammoniak in Gegenwart eines Zeolith-Katalysators das prominenteste Beispiel ist.^[56b,c] Das Hauptproblem bei protonenkatalysierten Hydroaminierungen von Alkenen besteht darin, dass Amine basischer sind als Alkene. Aus diesem Grund werden Alkene in Gegenwart von Aminen normalerweise nicht protoniert und in Carbeniumionen umgewandelt. Allerdings ist aus mechanistischen Gründen die Bildung von Carbeniumionen aus den eingesetzten Alkenen essentiell für eine erfolgreich verlaufende Hydroaminierung, da gerade diese kationischen Intermediate von den nucleophilen Aminen abgefangen werden müssen. Um ein ausreichendes Maß an Alken-Protonierung zu gewährleisten, wurden in der Vergangenheit hauptsächlich Amine bzw. Amin-Derivate mit geringer Basizität, wie z.B. Aniline,^[53] Amide, Carbamate oder Sulfonamide^[52] für protonenkatalysierte Hydroaminierungen von Alkenen eingesetzt. Als Katalysatoren kamen in der Regel starke Brønsted-Säuren zum Einsatz und die besten Ergebnisse wurden von Hartwig et al. mit TfOH ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)^[52a] und von Bergman et al. mit $\text{PhNH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ ^[53] erzielt. Im Gegensatz dazu konnten die einfachen Halogenwasserstoffe bislang nicht erfolgreich für Hydroaminierungsreaktionen eingesetzt werden. Es zeigte sich sogar, dass einige angestrebte Additionen von Anilinen an Alkene in Gegenwart katalytischer Mengen der jeweilig vorgeformten Anilin-Hydrochloride nicht erfolgreich ablaufen.^[55] Diese Beobachtung steht in gewisser Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Bergman et al., die darauf hindeuten, dass die Aktivität von Brønsted-Säure-Katalysatoren mit abnehmender Koordinationsfähigkeit der konjugierten Base stark ansteigt.^[53] Vor diesem Hintergrund muß allerdings auch erwähnt werden, dass Hickinbottom bereits vor mehr als 70 Jahren darüber berichtet hat, dass geringe Mengen an Hydroaminierungsprodukten bei Reaktionen zwischen Anilinen und Cyclohexen

oder Styrolen erhalten werden können, wenn diese bei 220-250 °C mit mehr oder weniger stöchiometrischen Mengen der jeweiligen Anilin-Hydrochloride durchgeführt werden.^[57]

Aus den oben geschilderten Resultaten kann man relativ einfach schließen, dass sich unter den Halogenwasserstoffen der Iodwasserstoff aufgrund seiner Säurestärke und der Größe des Iodid-Ions am besten als Hydroaminierungskatalysator eignen sollte. Entsprechend wurden erste orientierende Versuche zur Addition von Anilin (**103**) an Styrol (**102**) in Gegenwart von 5 mol % wässrigem HI ($c = 57\%$) durchgeführt (Tabelle 6). Dazu wurden die Reaktionsmischungen in verschlossenen Schlenk-Rohren für einige Stunden erhitzt und anschließend mit Hilfe von GC/MS analysiert. Die sich hierbei jeweils gebildeten zwei Produkte **104a** und **104b** konnten im Anschluß säulenchromatographisch isoliert werden.

Tabelle 6. HI-katalysierte Hydroaminierung von Styrol (**102**) mit Anilin (**103**).

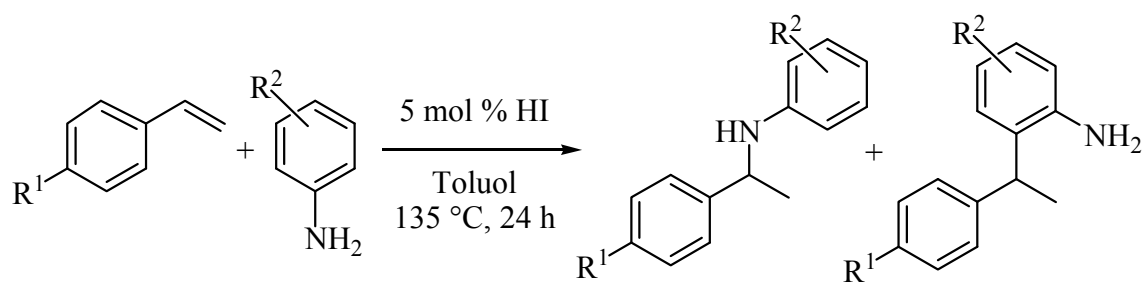


Eintrag	T [°C]	t [h]	Equivalente 103	Ausbeute	Verhältnis	Ausbeute	Ausbeute
				104a+104b [%] ^[a]	104a/104b (GC/MS)	104a [%] ^[b]	104b [%] ^[b]
1	105	24	5	10	68:32	–	–
2	120	24	5	50	63:57	32	17
3	135	15	5	33	69:31	–	–
4		24	5	82	65:35	53	28
5		36	5	86	64:36	54	31
6		48	5	98	57:43	56	42
7		24	4	82	68:32	56	26
8		24	2	74	70:30	42	25
9	150	3	5	60	68:32	40	18
10		6	5	97	66:34	64	32
11		12	5	98	64:36	64	34
12		24	5	98	67:33	65	32

[a] Reaktionsbedingungen: Alken (4.70 mmol), Amin (23.5 mmol), HI ($c = 57\%$ in H_2O , 0.235 mmol, 5 mol %), Toluol (0.5 mL). Die Ausbeuten beziehen sich jeweils auf isolierte Mischungen von **104a** und **104b**. [b] Die Ausbeuten beziehen sich jeweils auf die isolierte saubere Verbindung.

Aus Tabelle 6 wird sofort ersichtlich, dass sich neben dem gewünschten Hydroaminierungsprodukt **104a** bei allen durchgeführten Reaktionen immer auch das *ortho*-Hydroarylierungsprodukt **104b** als Nebenprodukt gebildet hat. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Bergman et al.^[53] und der Tatsache, dass **104a** bei erhöhter Temperatur eine säurekatalysierte Hofmann-Martius-Umlagerung (zu **104b**) eingehen kann.^[58] Darüber hinaus wurde die Bildung von *ortho*-Hydroarylierungsprodukten auch während analoger TiCl₄-katalysierter Reaktionen beobachtet. Aus Tabelle 6 sieht man ebenfalls, dass die Reaktionsbedingungen (Temperatur und Zeit) das Verhältnis **104a/104b** nicht sehr stark beeinflussen, was gegensätzlich zu den bereits beschriebenen PhNH₃B(C₆F₅)₄·Et₂O-katalysierten Reaktionen ist, bei denen lange Reaktionszeiten eindeutig die Bildung von Hydroarylierungsprodukten begünstigen.^[53] Während diese Abhängigkeit des Produktverhältnisses von der Reaktionszeit einfach durch eine säurekatalysierte Hofmann-Martius-Umlagerung, die das anfänglich gebildete Hydroaminierungsprodukt **104a** mit der Zeit in das Hydroarylierungsprodukt **104b** umwandelt, erklärt werden kann, deutet das nahezu konstante Verhältnis **104a/104b** im Fall der HI-katalysierten Reaktion eher auf eine simultane Bildung von **104a** und **104b** hin. In diesem Zusammenhang ebenfalls erwähnenswert ist die Tatsache, dass das entsprechende *para*-Hydroarylierungsprodukt in allen durchgeführten Versuchen jeweils nur in Spuren (< 1 %) durch GC/MS nachgewiesen werden konnte. Auch andere erwartete, durch säurekatalysierte Polymerisation von Styrol denkbare Nebenprodukte konnten weder durch GC/MS noch durch NMR detektiert werden. Während Reaktionen, die bei 135 °C durchgeführt worden sind, 36-48 Stunden benötigten (Tabelle 6, Einträge 3-6), um vollständigen Umsatz zu erzielen, benötigen Reaktionen bei 150 °C nur eine Reaktionszeit von 6 Stunden (Tabelle 6, Eintrag 10). Deutlich weniger stark ausgeprägt ist die Abhängigkeit der Reaktion von der Menge an eingesetztem Anilin (**103**); Reaktionen mit zwei, vier oder fünf Äquivalenten Anilin lieferten vergleichbare Ergebnisse (Tabelle 6, Einträge 4, 7, 8). Um die Einsatzbreite der HI-katalysierten Hydroaminierung/Hydroarylierung weiter auszuloten, wurden im Anschluß entsprechende Umsetzungen unter Verwendung von fünf verschiedenen Styrolen (**102**, **105-108**) und vier Anilinen (**103**, **109-111**) durchgeführt. Hierfür wurden die Reaktionsbedingungen aus Tabelle 6, Eintrag 4 (135 °C, 24 h, 5 Äquivalente Anilin) ausgewählt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7. HI-katalysierte Hydroaminierung von Styrolen mit aromatischen Aminen.



		102, 105-108		103, 109-111		104a, 112a-122a		104b, 112b-122b	
Eintrag	Alken	R ¹	Amin	R ²	Ausbeute a [%] ^[a]	Ausbeute b [%] ^[a]	Ausbeute a + b [%] (berechnet)	Verhältnis a/b (berechnet)	
1	102	H	103	H	53 (104a)	28 (104b)	81	65:35	
2			109	4-Cl	27 (112a)	41 (112b)	86 ^[b]	40:60	
3	105	CH ₃	103	H	44 (113a)	36 (113b)	80	55:45	
4			109	4-Cl	9 ^[c] (114a)	66 (114b)	75	12:88	
5	106	OCH ₃	103	H	– (115a)	26 (115b)	26	0:100	
6			109	4-Cl	– (116a)	83 (116b)	83	0:100	
7	107	CF ₃	103	H	10 (117a)	– (117b)	10	100:0	
8			109	4-Cl	15 (118a)	17 (118b)	32	47:53	
9	108	F	103	H	57 (119a)	25 (119b)	82	70:30	
10			109	4-Cl	47 (120a)	37 (120b)	84	56:44	
11			110	4- OCH ₃	15 (121a)	20 (121b)	38 ^[d]	45:55	
12			111	3,5- (CF ₃) ₂	– ^[e] (122a)	– ^[e] (122b)	60 ^[e]	67:33 ^[f]	

[a] Reaktionsbedingungen: Alken (4.70 mmol), Amin (23.50 mmol), HI (*c* = 57 % in H₂O, 0.235 mmol, 5 mol %), Toluol (0.5 mL), 135 °C, 24 h. Falls nichts anderes angegeben ist, bezieht sich die Ausbeute jeweils auf die reinen isolierten Verbindungen. [b] Zusätzlich zu reinem **112a** und **112b** wurde bei der chromatographischen Reinigung eine Mischung aus **112a** und **112b** [18 %, a:b = 42:58 (GC)] erhalten. [c] Verunreinigt mit polymerem Material. [d] Zusätzlich zu reinem **121a** und **121b** wurde bei der chromatographischen Reinigung eine Mischung aus **121a** und **121b** [3 %, a:b = 71:29 (GC)] erhalten. [e] Die Produkte **122a** und **122b** konnten durch Chromatographie nicht voneinander getrennt werden. [f] GC.

Aus den Einträgen 1-4 und 7-10 der Tabelle 7 ist zunächst einmal eindeutig erkennbar, dass sich das Verhältnis zwischen Hydroaminierung und Hydroarylierung signifikant in Richtung des Hydroarylierungsprozesses verschiebt, wenn an Stelle von Anilin (**103**) 4-Chloranilin (**109**) eingesetzt wird. Während die nur schwach elektronendonator- bzw. elektronenakzeptor-

substituierten Styrole **102**, **105**, und **108** relativ glatte Reaktionen mit Anilin (**103**) und 4-Chloranilin (**109**) eingingen, konnten ausgehend vom elektronenarmen *para*-CF₃-substituierten Styrol **107** nur sehr geringe Mengen der gewünschten Produkte erhalten werden (Tabelle 7, Einträge 7, 8). Die Tatsache, dass beide durchgeführte Reaktionen trotzdem einen vollständigen Umsatz zeigten, war dadurch begründet, dass sich in beiden Fällen große Mengen polymeren Materials bildeten. Hier liegt die Vermutung nahe, dass die für die Hydroaminierungs/Hydroarylierungsreaktion erforderliche Protonierung des elektronenarmen Styrols **107** nicht mit einer durch das Anilin oder durch Iodid-Ionen ausgelösten anionischen Polymerisation konkurrieren kann. Obwohl beim elektronenreichen *para*-Methoxy-substituierten Styrol **106** (Tabelle 7, Einträge 5, 6) gerade genau das Gegenteil der Fall sein sollte, konnten auch mit diesem Substrat keine guten Resultate erzielt werden. Unter den Reaktionsbedingungen wurde **106** ausschließlich in die Hydroarylierungsprodukte **115b** bzw. **116b** umgewandelt und es konnte in keinem Fall das angestrebte Hydroaminierungsprodukt (**115a** bzw. **116a**) isoliert werden. Eine mögliche Erklärung für dieses Resultat und die ebenfalls beobachtete Bildung von polymeren Nebenprodukten ist wahrscheinlich die sehr leichte Bildung eines gut resonanzstabilisierten Carbeniumions ausgehend von **106** und auch ausgehend von den entsprechenden Hydroaminierungsprodukten **115a** bzw. **116a**. Die so leicht gebildeten Carbeniumionen können dann zu den Hydroarylierungsprodukten **115b** bzw. **116b** abreagieren oder eine in diesem Fall kationisch verlaufende Polymerisation initiieren. Zur Unterdrückung der störenden Polymerisation wurde ein zusätzliches Experiment durchgeführt, bei dem die HI-katalysierte Reaktion zwischen **106** und Anilin (**103**) bei 45 °C durchgeführt wurde. Hierbei wurde verglichen mit der bei 135 °C durchgeführten Reaktion (26 % Ausbeute) ein deutlicher Anstieg der Ausbeute auf 61 % (**115a** + **115b**) beobachtet und es konnte sogar das Hydroaminierungsprodukt **115a** in Spuren (**115a/115b**, 5:95) nachgewiesen werden. Ein weiteres interessantes Ergebnis wurde unter Verwendung des 3,5-(CF₃)-disubstituierten Anilins **111** erhalten (Tabelle 7, Eintrag 12), denn dieses Amin liefert unter den Bedingungen der HI-katalysierten Reaktion nicht ausschließlich das Hydroaminierungsprodukt **122a**, wie in der Vergangenheit für andere protonenkatalysierte Hydroaminierungen berichtet worden ist,^[53] sondern es bildet sich ebenfalls ein Gemisch aus Hydroaminierungs- und Hydroarylierungsprodukt im Verhältnis 67:33. Im Anschluß an die diskutierten Experimente unter Verwendung von Styrolen wurden dann auch Versuche zur Addition von Anilin (**103**) und den Anilin-Derivaten **109-111** an Norbornen (**123**) als erstem Vertreter eines nicht-arylsubstituierten Alkens durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8. HI-katalysierte Hydroaminierung von Norbornen (**123**) mit aromatischen Aminen.

123	103, 109-111				124b-127b	
Eintrag	Amin	R	Ausbeute a+b [%]^[a]	Verhältnis a/b (GC/MS)	Ausbeute a [%]^[b]	Ausbeute b [%]^[b]
1	103	H	73 ^[c]	78:22	58 (124a)	15 (124b)
2	103	H	48 ^[d]	82:18	39 (124a)	9 (124b)
3	103	H	34 ^[e]	77:23	27 (124a)	7 (124b)
4	109	4-Cl	77	87:23	65 (125a)	12 (125b)
5	110	4-OCH ₃	54	70:30	34 (126a)	20 (126b)
6	111	3,5-(CF ₃) ₂	64	100:0	64 (127a)	– (127b)

[a] Reaktionsbedingungen: Alken (4.70 mmol), Amin (23.50 mmol), HI ($c = 57\%$ in H₂O, 0.235 mmol, 5 mol %), Toluol (0.5 mL), 135 °C, 24 h. Die Ausbeuten beziehen sich jeweils auf isolierte Mischungen aus **a** und **b**. [b] Die Ausbeuten beziehen sich jeweils auf die isolierte saubere Verbindung. [c] Die Reaktion wurde in C₆D₆ durchgeführt. [d] Die Reaktion wurde in Gegenwart von 25 mol % 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin durchgeführt. [e] Die Reaktion wurde in Gegenwart von 5 mol % Triethylamin durchgeführt.

Zunächst einmal erkennt man aus Tabelle 8, dass alle eingesetzten Aniline in Gegenwart von 5 mol % HI erfolgreich an Norbornen (**123**) unter ausschließlicher Bildung der *exo*-Additionsprodukte addiert werden konnten, was am Beispiel von **127a** mit Hilfe eines NOESY-Experimentes bewiesen werden konnte. Während unter Verwendung der Aniline **103**, **109** und **110** immer Gemische der chromatographisch trennbaren Hydroaminierungs- und Hydroarylierungsprodukte erhalten wurden, bildete sich ausgehend vom 3,5-(CF₃)-disubstituierten Anilin **111** ausschließlich das Hydroaminierungsprodukt **127a** (Tabelle 8, Eintrag 6). Interessanterweise ist die erzielte Ausbeute der Reaktion im Fall des elektronenreichen Anilins **110** (Tabelle 8, Eintrag 5) mit nur 54 % (**126a** + **126b**) deutlich niedriger als bei den anderen eingesetzten Anilinen **103**, **109** und **111**, die durchweg bessere Resultate von bis zu 77 % Ausbeute und eine bessere Selektivität zugunsten des Hydroaminierungsproduktes lieferten. Besonders bemerkenswert ist die Beobachtung, dass die HI-katalysierte Reaktion zwischen Anilin (**103**) und Norbornen (**123**) auch in Gegenwart von 25 mol % 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin noch erfolgreich und nur mit geringfügig verringerter Ausbeute durchgeführt werden kann (Tabelle 8, Eintrag 2), obwohl die Inhibierung einer

Reaktion durch Zugabe dieser Pyridin-Base als mögliches Beweis-Experiment vorgeschlagen worden ist, um protonenkatalysierte Prozesse eindeutig zu identifizieren.^[53,59] Obwohl im Prinzip kein Zweifel daran besteht, dass es sich bei der hier entwickelten HI-katalysierten Methode tatsächlich um eine protonenkatalysierte Reaktion handelt, wurde ein weiteres Kontrollexperiment in Gegenwart von 5 mol % der stärkeren Base Triethylamin durchgeführt (Tabelle 8, Eintrag 3). Auch hierbei konnte keine vollständige Inhibierung der Reaktion festgestellt werden, allerdings sank die Ausbeute von 73 % (ohne Triethylamin) auf 34 % ab. Abschließend wurde noch eine Reihe von HI-katalysierten Additionen von Anilin (**103**) an Cyclohexen (**128**) als Beispiel für ein nicht-aktiviertes internes Alken durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammenfassend dargestellt. Obwohl die Bildung der Additionsprodukte **129a** und **129b** bereits bei einer Reaktionstemperatur von 135 °C beobachtet werden konnte, war die Reaktion doch recht langsam und benötigte zum Erreichen einer Gesamtausbeute von 59 % 21 Tage (504 h, Tabelle 9, Eintrag 2). Wie im Fall der Reaktionen von Norbornen war auch hier die Selektivität zugunsten des Hydroaminierungsproduktes bei allen durchgeführten Experimenten gut (> 85:5).

Tabelle 9. HI-katalysierte Hydroaminierung von Cyclohexen (**128**) mit Anilin (**103**).

	128	103		129a	129b		
			5 mol % HI Toluol T, t				
	128	103		129a	129b		
	Eintrag	T [°C]	t [h]	Ausbeute 129a+129b [%]^[a]	Verhältnis 129a/129b (GC/MS)	Ausbeute 129a [%]^[b]	Ausbeute 129b [%]^[b]
1	135	168	21	87:13	18	2	
2	135	504	59	86:14	47	6	
3	150	70	17	88:12	— ^[c]	— ^[c]	

[a] Reaktionsbedingungen: Alken (4.70 mmol), Amin (23.5 mmol), HI ($c = 57\%$ in H_2O , 0.235 mmol, 5 mol %), Toluol (0.5 mL). Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte Mischungen von **129a** und **129b**. [b] Die Ausbeuten beziehen sich jeweils auf die isolierte saubere Verbindung. [c] Aufgrund der geringen Gesamtausbeute wurden die Verbindungen **129a** und **129b** nicht getrennt.

Insgesamt haben die durchgeführten Studien eindeutig gezeigt, dass aromatische Amine in Gegenwart von katalytischen Mengen wässriger HI an Alkene addiert werden können, wobei

sich in der Regel Gemische der entsprechenden Hydroaminierungs- und *ortho*-Hydroarylierungsprodukte bilden. Während beim Einsatz von aliphatischen Alkenen die Hydroaminierung der deutlich bevorzugte Reaktionsweg ist, kommt es unter Verwendung von Styrolen zu einer erheblich vermehrten Bildung der jeweiligen Hydroarylierungsprodukte. Generell wird die Effizienz des entwickelten Verfahrens stark durch die elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Alkene und Amine beeinflusst. Die Tatsache, dass einige der hier vorgestellten Ergebnisse stark abweichend sind von Resultaten die für analoge Reaktionen mit $\text{PhNH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ^[53] beschrieben worden sind, legt den Schluß nahe, dass der Einfluß der konjugierten Base für protonenkatalysierte Hydroaminierungen/Hydroarylierungen auch mechanistisch nicht unterschätzt werden sollte. So könnte z.B. für die hier beschriebenen HI-katalysierten Prozesse die Möglichkeit bestehen, dass die Reaktionen zunächst durch eine einfache Addition von HI an die Alkene initiiert werden und es erst in einer nachfolgenden nucleophilen Substitution mit dem Amin zur Ausbildung der angestrebten C-N-Bindung unter Wiederfreisetzung von HI kommt. Diesbezügliche mechanistische Studien konnten aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden, sie sind aber für die Zukunft geplant.

Abschließend sollte noch bemerkt werden, dass, wenn man die hier vorgestellten Ergebnisse (Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, Selektivitäten, etc.) im Detail mit den Resultaten von TiCl_4 -katalysierten Hydroaminierungen von Styrolen und Norbornen^[55] vergleicht, viele Ähnlichkeiten zwischen beiden Prozessen festgestellt werden können. Dies deutet darauf hin, dass die in Gegenwart von TiCl_4 erreichten Umsetzungen unter Umständen gar nicht Ti-katalysierte sondern protonenkatalysierte Prozesse sind. Die beschriebenen Ergebnisse konnten bereits zusammenfassend publiziert werden.^[60]

7. Zusammenfassung und Ausblick

Basierend auf der Tatsache, dass $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ ein breit einsetzbarer Katalysator für die Hydroaminierung von Alkinen ist, sowie auf der vorhergehenden Diplomarbeit^[15] wurde ein sehr einfaches "hydrier-analoges" experimentelles Protokoll für die Addition der gasförmigen Amine Methyl- und Ethylamin an Alkine entwickelt. Für effiziente Hydroaminierungsreaktionen ist es ausreichend, eine Mischung aus einem Alkin und dem Katalysator $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ in Toluol bei einer Temperatur von 80 °C (terminale Alkine) oder 105 °C (interne Alkine) unter einer Atmosphäre des jeweiligen Amins bei konstantem Druck (1 atm) zu rühren. Nach einer sich direkt anschließenden Reduktion der zunächst gebildeten Imine können als Endprodukte Methyl- und Ethylamin-Derivate erhalten werden. Insgesamt kann die komplette Hydroaminierungs-Reduktions-Sequenz als einfaches Eintopf-Verfahren durchgeführt werden. Besondere Beachtung wurde in dieser Arbeit der Verwendung von unsymmetrisch substituierten 1-Phenyl-2-alkylalkinen für das neuen Verfahren entgegen gebracht. Da diese Substrate in Gegenwart von $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ meist mit hoher Regioselektivität zugunsten des anti-Markovnikov-Produktes hydroaminiert werden, konnte eine Substanzbibliothek von biologisch hoch interessanten 2-Phenylethylamin-Derivaten, die einen kleinen Methyl- oder Ethyl-Substituenten am N-Atom tragen, generiert werden. Die meisten der hierfür durchgeführten Reaktionssequenzen lieferten die angestrebten Produkte mit guter bis sehr guter Ausbeute.

Im Rahmen einer nachfolgenden Studie wurde versucht, ein Verfahren zur enantioselektiven intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen zu entwickeln. Zu diesem Zweck wurden auf unterschiedlichen mehrstufigen Wegen ausgehend von kommerziell erhältlichen Alkinolen zunächst verschiedene prochirale Aminodialkine, die enantiotopische Alkin-Einheiten vorweisen, synthetisiert. Die so erhaltenen C_s -symmetrischen Aminodialkine wurden anschließend als Ausgangsmaterialien in Desymmetrisierungsreaktionen in Gegenwart von chiralen und enantiomerenreinen Ti-Katalysatoren eingesetzt. Hierfür kamen entweder kommerziell erhältliche chirale Ti-Komplexe wie z.B. (*S,S*)-(EBTHI) TiMe_2 zum Einsatz oder es wurden in situ generierte Mischungen aus $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ und etablierten chiralen Liganden (**L1-L9**) verwendet. Obwohl die hierbei erhaltenen Ergebnisse unter Verwendung des Aminodialkins **75** eindeutig belegen, dass die Möglichkeit einer enantioselektiven intramolekularen Hydroaminierung von Alkinen zumindest prinzipiell realisierbar ist, blieben die erreichten Enantiomerenüberschüsse in einem nicht zufrieden stellenden Bereich, wobei das beste Ergebnis mit einem in situ aus $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ und dem BINOL-Derivat **L9** generierten Katalysatorsystem erreicht wurde (31 % ee). Zur Verbesserung des erreichten Enantiomerenüberschusses erscheint es für zukünftige Studien sinnvoll zu sein, den sterischen Anspruch des Liganden **L9** systematisch zu vergrößern. Dies könnte leicht durch eine Vergrößerung der Substituenten an den Si-Atomen von **L9** geschehen.

Ausgelöst durch die Suche nach verbesserten chiralen Ti-Katalysatoren für Hydroaminierungsreaktionen wurde ein neuer helicaler Dithiaalkanediyl-bis(phenolato)-Ligand vom [OSSO]-Typ, der ein *trans*-1,2-Cyclohexandiyl-Rückgrat besitzt, in zwei Stufen aus kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien zunächst in racemischer Form (*rac*-**88**) hergestellt. Erfreulicherweise zeigte sich, dass die bei der Mischung dieses Liganden mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ oder $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ gebildeten Bis(phenolato)-Komplexe als Katalysatoren für die Hydroaminierung von Alkinen und Alkenen eingesetzt werden können. Leider gelang die Trennung der Enantiomere des neuen Liganden vom [OSSO]-Typ (*rac*-**88**) bisher nicht im präparativen Maßstab, weshalb er noch nicht für die geplanten enantioselektiven Hydroaminierungsreaktionen eingesetzt werden konnte. Allerdings konnte bereits eine saubere Trennung der Enantiomere von *rac*-**88** mit Hilfe der analytischen HPLC (Säule: Chiralpak AD-H, 250×4.6 mm, $5 \mu\text{m}$; Laufmittel: *n*-Hexan/*iso*-Propanol, 99:1; Fließgeschwindigkeit: 0.5 mL/min) erreicht werden. Entsprechend sollte eine hierauf aufbauende präparative Enantiomerentrennung von *rac*-**88** mit Hilfe der HPLC in der Zukunft möglich sein. Anschließend könnte der enantiomerenreine Ligand dann hinsichtlich seiner Eignung für die angestrebten enantioselektiven Hydroaminierungsreaktionen untersucht werden.

In einer begleitend durchgeführten Studie konnte gezeigt werden, dass aromatische Amine in Anwesenheit von katalytischen Mengen wässriger HI mit Alkenen zu den korrespondierenden Hydroaminierungs- und Hydroarylierungsprodukten reagieren. Während die Hydroaminierungsreaktion beim Einsatz aliphatischer Alkene der bevorzugte Reaktionsweg ist, kommt der Hydroarylierungsreaktion eine größere Bedeutung zu, wenn mit Styrolen gearbeitet wird. Generell haben die Untersuchungen gezeigt, dass die elektronischen Eigenschaften der Alkene und Amine einen großen Einfluss auf die Effizienz und Selektivität der protonenkatalysierten Reaktion haben. Ähnliche enantioselektiv verlaufende Hydroaminierungen könnten zukünftig in Gegenwart enantiomerenreiner Brønsted-Säuren durchgeführt werden.

8 Experimenteller Teil / Experimental Section

8.1 General

All reactions were performed under an inert atmosphere of argon in flame dried Schlenk tubes (Duran glassware, 100 mL, Ø 30 mm) equipped with Teflon stopcocks and magnetic stirring bars (15 × 4.5 mm). Toluene was distilled from molten sodium or purchased (toluene extra dry with molecular sieves) from Acros Organics. All other compounds were purchased from commercial sources and were used without further purification. Unless otherwise noted, yields refer to isolated yields of pure compounds as gauged by thin layer chromatography (TLC). Methyl- and ethylamine were received from BASF AG (Ludwigshafen). All products were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, infrared (IR) spectroscopy, and mass spectrometry (MS). Additional characterization data were obtained by CHN elemental analysis and/or high-resolution mass spectrometry (HRMS).

Melting points were determined in open glass capillaries on a Büchi Tottoli apparatus.

¹H NMR spectra were recorded at room temperature on the following spectrometers: 250 MHz: Bruker Avance ARX 250; 300 MHz: Bruker Avance DRX 300, Bruker AC 300; 500 MHz: Bruker Avance DRX 500. All ¹H NMR spectra are reported in δ units ppm relative to the signal for CDCl₃ at 7.26 ppm, the signal for C₆D₆ at 7.15 ppm, the signal for CD₂Cl₂ at 5.32 ppm or the signal for TMS at 0.00 ppm. The following abbreviations were used: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, quint = quintet, sext = sextet, m = multiplet, br = broad. Coupling constants (*J*) are given in Hz.

¹³C NMR spectra were recorded at room temperature on the following spectrometers: 75 MHz: Bruker Avance DRX 300, Bruker AC 300; 125 MHz: Bruker Avance DRX 500. All ¹³C NMR spectra are reported in δ units ppm relative to the central line of the triplet for CDCl₃ at 77.0 ppm, the central line of the triplet for C₆D₆ at 128.0 ppm or the central line of the quintet for CD₂Cl₂ at 53.5 ppm. The following abbreviations were used: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, quint = quintet. Coupling constants (*J*) are given in Hz.

Infrared spectra were recorded on a Bruker Vector 22 spectrometer using an attenuated total reflection (ATR) method.

Mass spectra were recorded on a JEOL JMS-700 or a Finnigan TSQ 700 (EI) spectrometer with an ionization potential of 70 eV.

Elemental analyses were carried out on an Elementar Vario EL machine.

For **gas chromatography**, a HP 5890 Series II model was used. Chromatograms were integrated and processed employing HP 3365 Series Chemstation software by Hewlett-Packard. For the determination of *ee* values, a Permethyl β -Cyclodextrin column by Chrompack [WCOT Fused Silica, Cp-Cyclodextrin-B-236-M-19 (50 m x 0.25 mm)] was used as a capillary column employing helium as the carrier gas.

GC-MS analyses were performed on a Hewlett Packard HP 5890 Series II gas chromatograph equipped with a Hewlett Packard HP 5972 Series I Mass Selective Detector.

Analytical Thin Layer Chromatography (TLC) was carried out with Polygram[®] Sil G/UV₂₅₄ foils from Macherey, Nagel und Co. Detection was carried out using short wave UV-light (254 nm), ninhydrine (0.3 g ninhydrine, 100 mL *n*-butanol, 3 mL acetic acid) and/or molybdato-phosphoric acid reagent (1000 mL aqueous solution contains 25 g molybdato-phosphoric acid, 10 g cer(IV)sulphate, and 80 mL concentrated sulphuric acid).

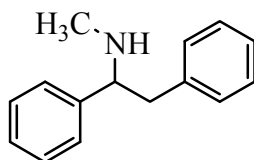
High Performance Liquid Chromatography (HPLC) was carried out on a HP 1090 or a HP 1100 instrument from Hewlett-Packard. Operation and analysis were under control of HP Chemstation software. As chiral columns for the determination of *ee* values, the following prefabricated columns from Daicel were used: Chiralcel OD-H (250 × 4.6 mm, 5 μ m) with guard cartridge OD-H (10 × 4 mm, 5 μ m), Chiralpak AD-H (250 × 4.6 mm, 5 μ m) with guard cartridge AD-H (10 × 4 mm, 5 μ m).

8.2 Experimentelle Daten zu Kapitel 3

Addition of methyl- or ethylamine to internal alkynes: General procedure A: Under Ar atmosphere, the alkyne (4.0 mmol) and $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ (62 mg, 0.20 mmol, 5.0 mol %) were placed in a Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar. The Schlenk tube was then connected to a vacuum line operated with gaseous methyl- or ethylamine (instead of argon or nitrogen). After evacuation, the Schlenk tube was flushed with the gaseous amine (1 atm, 3 \times). Then, toluene (2.0 mL) was added and the resulting mixture was stirred under a constant pressure of 1 atm of methyl- or ethylamine at 105°C for 7 h. The resulting dark brown solution was cooled to room temperature and a mixture of NaBH_3CN (503 mg, 8.0 mmol) and ZnCl_2 (543 mg, 4.0 mmol) in methanol (20 mL) was added. After this had been stirred at 25°C for 16 h, CH_2Cl_2 (50 mL) and saturated Na_2CO_3 solution (20 mL) were added. The resulting mixture was filtered and the solid residue was washed with CH_2Cl_2 (50 mL). After extraction, the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (5 \times 50 mL) and the combined organic layers were dried with MgSO_4 . After concentration under vacuum, the crude mixture of regioisomers was analyzed by GC/MS (if applicable) and purified by flash chromatography (SiO_2).

Addition of methyl- or ethylamine to terminal alkynes: General procedure B: Under Ar atmosphere, the alkyne (4.0 mmol) and $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ (62 mg, 0.20 mmol, 5.0 mol %) were placed in a Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar. The Schlenk tube was then connected to a vacuum line operated with gaseous methyl- or ethylamine (instead of argon or nitrogen). After evacuation, the Schlenk tube was flushed with the gaseous amine (1 atm, 3 \times). Then, toluene (2.0 mL) was added and the resulting mixture was stirred under a constant pressure of 1 atm of methyl- or ethylamine at 80°C for 7 h. The resulting dark brown solution was cooled to room temperature and a mixture of NaBH_3CN (503 mg, 8.0 mmol) and ZnCl_2 (543 mg, 4.0 mmol) in methanol (20 mL) was added. After this had been stirred at 25°C for 16 h, CH_2Cl_2 (50 mL) and saturated Na_2CO_3 solution (20 mL) were added. The resulting mixture was filtered and the solid residue was washed with CH_2Cl_2 (50 mL). After extraction, the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (5 \times 50 mL) and the combined organic layers were dried with MgSO_4 . After concentration under vacuum, the crude mixture of regioisomers was analyzed by GC/MS (if applicable) and purified by flash chromatography (SiO_2).

Amine 16



16

C₁₅H₁₇N

MW = 211.30

General procedure **A** was used to synthesize amine **2** from diphenylacetylene (**15**) and methylamine. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 1:1), amine **16** (777 mg, 3.68 mmol, 92 %) was isolated as a colorless oil.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.49 (s, 1 H), 2.21 (s, 1 H), 2.92 (t, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 3.72 (dd, *J* = 8.3, 5.8 Hz, 1 H), 7.13-7.31 (m, 10 H) ppm.

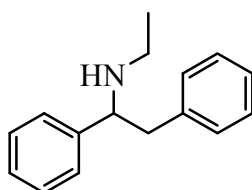
¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 34.7 (CH₃), 45.2 (CH₂), 66.9 (CH), 126.4 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 129.3 (CH), 138.9 (C), 143.5 (C) ppm.

IR: ν = 3084, 3061, 3027, 2972, 2936, 2846, 2789, 1602, 1494, 1474, 1453, 1443, 1353, 1133, 1070, 1029, 758, 700 cm⁻¹.

MS (25°C): *m/z* (%) = 212 (19) [MH⁺], 120 (100) [M⁺ - C₇H₇], 91 (27) [C₇H₇⁺], 77 (8).

C₁₅H₁₇N (211.3): calcd. C 85.26, H 8.11, N 6.63; found C 85.31, H 8.12, N 6.92.

Amine 17



17

C₁₆H₁₉N

MW = 225.33

General procedure **A** was used to synthesize amine **17** from diphenylacetylene (**15**) and ethylamine. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 3:1), amine **17** (757 mg, 3.36 mmol, 84 %) was isolated as a colorless oil.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.95 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 1.36 (br. s, 1 H), 2.34-2.45 (m, 2 H), 2.87-2.93 (m, 2 H), 3.83 (t, *J* = 6.6 Hz, 1 H), 7.08-7.28 (m, 10 H) ppm.

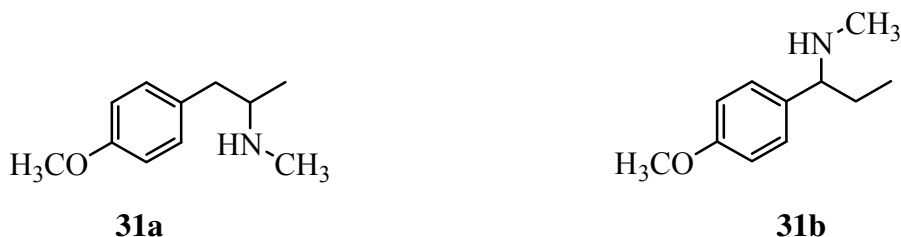
¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 15.3 (CH₃), 42.0 (CH₂), 45.3 (CH₂), 64.9 (CH), 126.3 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 129.3 (CH), 139.0 (C), 144.0 (C) ppm.

IR: $\nu = 3061, 3026, 2965, 2920, 2868, 2815, 1602, 1494, 1463, 1453, 1143, 1070, 1030, 790, 699 \text{ cm}^{-1}$.

MS (25°C): m/z (%) = 226 (27) $[\text{MH}^+]$, 134 (100) $[\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_8]$, 91 (50) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, 79 (27), 77 (21).

C₁₆H₁₉N (225.3): calcd. C 85.29, H 8.50, N 6.22; found C 85.00, H 8.56, N 6.29.

Amines **31a/31b**



$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}$

MW = 179.26

General procedure A was used to synthesize amine **31a** from 1-(4-methoxyphenyl)-1-propyne (**21**) and methylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1), amine **17a** (573 mg, 3.20 mmol, 80 %) and a mixture of regioisomers **31a** and **31b** (57 mg, 0.32 mmol, 8 %) were obtained as colorless oils.

31a: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.04$ (d, $J = 5.9$ Hz, 3 H), 1.38 (s, 1 H), 2.39 (s, 3 H), 2.53-2.77 (m, 3 H), 3.79 (s, 3 H), 6.84 (d, $J = 8.45$ Hz, 2 H), 7.10 (d, $J = 8.46$ Hz, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 19.7$ (CH_3), 34.0 (CH_3), 42.6 (CH_2), 55.2 (CH), 56.5 (CH_3), 113.8 (CH), 130.2 (CH), 131.5 (C), 158.1 (C) ppm.

IR: $\nu = 3031, 2971, 2834, 2789, 1612, 1513, 1441, 1251, 1178, 1037, 806, 754 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}^+]$ 179.1310, found 179.1300 (4); calcd. $[\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}^+]$ 178.1232, found 178.1222 (6); calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}^+]$ 164.1075, found 164.1067 (10); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_9\text{O}^+]$ 121.0653, found 121.0648 (40); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_6^+]$ 78.0470, found 78.0461 (13); calcd. $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+]$ 58.0657, found 58.0643 (100); calcd. $[\text{C}_3\text{H}_7^+]$ 43.0548, found 43.0557 (23).

C₁₁H₁₇NO (179.3): calcd. C 73.70, H 9.56, N 7.81; found C 73.21, H 9.56, N 7.94.

Amines 32a/32b



$C_{13}H_{21}NO$
MW = 207.31

General procedure A was used to synthesize amine **32a** from 1-(4-methoxyphenyl)-1-pentyne (**22**) and methylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1), amine **32a** (480 mg, 2.32 mmol, 58 %) and a mixture of regioisomers **32a** and **32b** (84 mg, 0.41 mmol, 10 %) were obtained as colorless oils.

32a: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.91 (t, J = 6.6 Hz, 3 H), 1.36-1.40 (m, 4 H), 2.37 (s, 3 H), 2.57-2.69 (m, 3 H), 3.79 (s, 3 H), 6.82 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.08 (d, J = 8.5 Hz, 2 H) ppm.

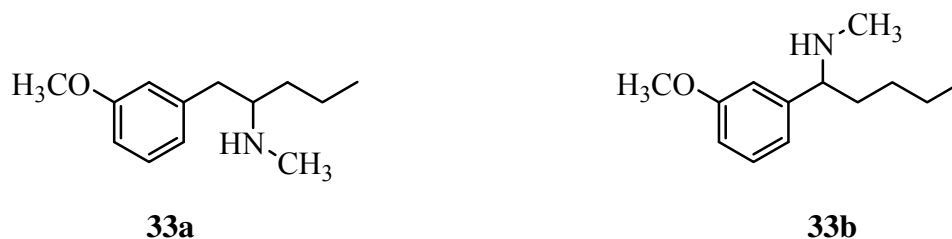
^{13}C NMR (75 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.9 (CH_3), 19.5 (CH_2), 34.3 (CH_3), 36.1 (CH_2), 39.9 (CH_2), 55.8 (CH_3), 61.3 (CH), 114.4 (CH), 130.7 (CH), 132.3 (C), 158.6 (C) ppm.

IR: ν = 3336, 2956, 2931, 2871, 2789, 1612, 1513, 1465, 1352, 1301, 1248, 1038, 834 cm^{-1} .

HRMS (%) calcd. [$C_{13}H_{21}NO^+$] 207.1623, found 207.1591 (1); calcd. [$C_{13}H_{20}NO^+$] 206.1545, found 206.1521 (4); calcd. [$C_{10}H_{14}NO^+$] 164.1075, found 164.1079 (33); calcd. [$C_9H_{12}NO^+$] 150.0919, found 150.0944 (89); calcd. [$C_8H_9O^+$] 121.0653, found 121.0660 (52); calcd. [$C_5H_{12}N^+$] 86.0970, found 86.0988 (100).

$C_{13}H_{21}NO$ (207.3): calcd. C 75.31, H 10.21, N 6.76; found C 75.03, H 10.31, N 6.62.

Amines 33a/33b



$C_{13}H_{21}NO$
MW = 207.31

General procedure A was used to synthesize amine **33a** from 1-(3-methoxyphenyl)-1-pentyne (**23**) and methylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 10:1), amine **19a** (489 mg, 2.36 mmol, 59 %) and a mixture of regioisomers **33a** and **33b** (130 mg, 0.63 mmol, 16 %) were obtained as colorless oils.

33a: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.97 (t, J = 7.0 Hz, 3 H), 1.38-1.51 (m, 4 H), 2.42 (s, 3 H), 2.66-2.77 (m, 3 H), 3.85 (s, 3 H), 6.79-6.84 (m, 3 H), 7.17-7.25 (dd, J = 7.7, 7.2 Hz, 1 H) ppm.

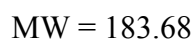
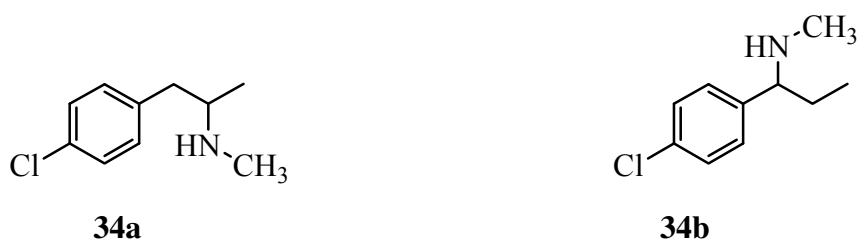
^{13}C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 14.9 (CH_3), 19.5 (CH_2), 34.3 (CH_3), 36.2 (CH_2), 41.0 (CH_2), 55.7 (CH_3), 61.1 (CH), 111.9 (CH), 115.6 (CH), 122.3 (CH), 129.9 (CH), 142.0 (C), 160.2 (C) ppm.

IR: ν = 2956, 2932, 2871, 2835, 2791, 1601, 1584, 1489, 1455, 1261, 1153, 1049, 778, 696cm^{-1} .

HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}^+]$ 207.1623, found 207.1595 (2); calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}^+]$ 164.1075, found 164.1074 (96); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_9\text{O}^+]$ 121.0653, found 121.0662 (45); calcd. $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+]$ 86.0970, found 86.0980 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}$ (207.3): calcd. C 75.31, H 10.21, N 6.76, O 7.72; found C 75.34, H 10.41, N 6.55.

Amines 34a/34b



General procedure A was used to synthesize amine **34a** from 1-(4-chlorophenyl)-1-propyne (**24**) and methylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1), amine **34a** (563 mg, 3.06 mmol, 77 %) and a mixture of regioisomers **34a** and **34b** (75 mg, 0.41 mmol, 10 %) were obtained as colorless oils.

34a: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.04 (d, J = 6.3 Hz, 1 H), 1.39 (bs, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 2.55-2.61 (dd, J = 7.0, 6.3 Hz, 1 H), 2.68-2.81 (m, 2 H), 7.11 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 7.27 (d, J = 8.5 Hz, 2 H) ppm.

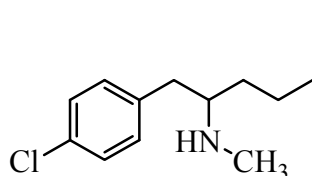
^{13}C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 19.5 (CH_3), 33.9 (CH_3), 42.6 (CH_2), 56.2 (CH), 128.5 (CH), 130.6 (CH), 132.0 (C), 137.9 (C) ppm.

IR: ν = 3026, 2967, 2932, 2849, 2790, 1492, 1446, 1407, 1372, 1090, 1016, 800, 666cm^{-1} .

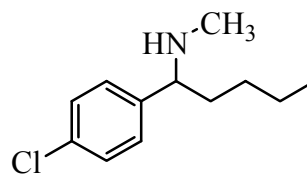
HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 183.0815, found 183.0737 (11); calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 184.0707, found 184.0714 (66); calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 182.0737, found 182.0714 (22); calcd. $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 170.0551, found 170.0574 (15); calcd. $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 168.0580, found 168.0570 (45); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 127.0129, found 127.0128 (32); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 125.0158, found 125.0128 (95).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClN}$ (183.7): C 65.39, H 7.68, N 7.63; found C 65.11, H 7.56, N 7.73.

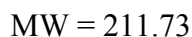
Amines 35a/35b



35a



35b



General procedure A was used to synthesize amine **35a** from 1-(4-chlorophenyl)-1-pentyne (**25**) and methylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1), amine **35a** (601 mg, 2.84 mmol, 71 %) and a mixture of regioisomers **35a** and **35b** (42 mg, 0.20 mmol, 5 %) were obtained as colorless oils.

35a: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.15 (bs, 1 H), 1.34-1.37 (m, 4 H), 2.37 (s, 3 H), 2.60-2.64 (m, 3 H), 7.10 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.24 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H) ppm.

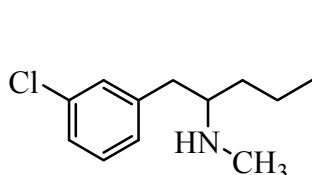
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (CH_3), 18.9 (CH_2), 33.7 (CH_3), 35.5 (CH_2), 39.6 (CH_2), 60.5 (CH), 128.5 (CH), 130.6 (CH), 131.8 (C), 138.2 (C) ppm.

IR: $\nu = 3026, 2957, 2931, 2871, 2791, 1492, 1090, 1016, 799$ cm^{-1} .

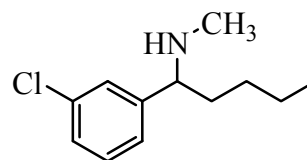
HRMS (%) calcd. [$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}^{37}\text{Cl}^+$] 213.1098, found 213.1077 (1); calcd. [$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}^{37}\text{Cl}^+$] 212.1020, found 212.1024 (2); calcd. [$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}^{35}\text{Cl}^+$] 211.1128, found 211.1174 (1); calcd. [$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}^{35}\text{Cl}^+$] 210.1050, found 210.1026 (5); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}^{37}\text{Cl}^+$] 170.0551, found 170.0536 (39); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}^{35}\text{Cl}^+$] 168.0580, found 168.0566 (100); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}^+$] 133.0891, found 133.0887 (24); calcd. [$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^{37}\text{Cl}^+$] 127.0129, found 127.0145 (24); calcd. [$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^{35}\text{Cl}^+$] 125.0158, found 125.0152 (72); calcd. [$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+$] 86.0970, found 86.0977 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClN}$ (211.7): calcd. C 68.07, H 8.57, N 6.62; found C 67.78, H 8.56, N 6.64.

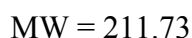
Amines 36a/36b



36a



36b



General procedure A was used to synthesize amine **36a** from 1-(3-chlorophenyl)-1-pentyne (**26**) and methylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1), amine **36a**

(525 mg, 2.48 mmol, 62 %) and a mixture of regioisomers **36a** and **36b** (88 mg, 0.42 mmol, 9 %) were obtained as colorless oils.

36a: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.91 (t, J = 7.0 Hz, 3 H), 1.34-1.38 (m, 4 H), 2.38 (s, 3 H), 2.65 (m, 3 H), 7.06 (d, J = 6.6 Hz, 1 H), 7.17-7.19 (m, 3 H) ppm.

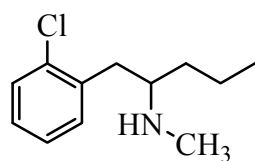
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 14.0 (CH_3), 18.6 (CH_2), 33.5 (CH_3), 35.3 (CH_2), 39.8 (CH_2), 60.2 (CH), 126.0 (CH), 127.3 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 133.9 (C), 141.7 (C) ppm.

IR: ν = 3061, 2957, 2931, 2871, 2792, 1597, 1572, 1476, 1352, 1208, 1082, 883, 779, 700, 684 cm^{-1} .

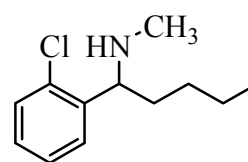
HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 213.1098, found 213.1046 (1); calcd. $[\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 212.1020, found 212.0987 (2); calcd. $[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 211.1128, found 211.1063 (1); calcd. $[\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 210.1050, found 210.1061 (7); calcd. $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 170.0551, found 170.0561 (57); calcd. $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 168.0580, found 168.0580 (100); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 127.0129, found 127.0124 (20); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 125.0158, found 125.0143 (64); calcd. $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+]$ 86.0970, found 86.0949 (100).

C₁₂H₁₈ClN (211.7): calcd. C 68.07, H 8.57, N 6.62; found C 67.78, H 8.55, N 6.49.

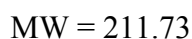
Amines **37a/37b**



37a



37b



General procedure A was used to synthesize amine **37a** from 1-(2-chlorophenyl)-1-pentyne (**27**) and methylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1), amine **36a** (228 mg, 1.08 mmol, 27 %) and mixture of regioisomers **36a** and **36b** (102 mg, 0.48 mmol, 12 %) were obtained as colorless oils.

36a: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, J = 7.0 Hz, 3 H), 1.31-1.46 (m, 5 H), 2.40 (s, 3 H), 2.76-2.90 (m, 3 H), 7.15-7.19 (m, 3 H), 7.30 (d, J = 7.0 Hz, 1 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 14.3 (CH_3), 18.9 (CH_2), 33.7 (CH_3), 35.8 (CH_2), 38.4 (CH_2), 58.9 (CH), 126.6 (CH), 127.6 (CH), 129.6 (CH), 131.6 (CH), 134.3 (C), 137.7 (C) ppm.

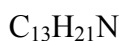
IR: ν = 3066, 2957, 2931, 2871, 2793, 1475, 1443, 1052, 750, 682 cm^{-1} .

HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 212.1020, found 212.0992 (4); calcd. $[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 211.1128, found 211.1048 (2); calcd. $[\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 210.1050, found 210.1040 (9); calcd. $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 170.0551, found 170.0563 (66); calcd. $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 168.0580, found 168.0583

(100); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_6^{37}\text{Cl}^+]$ 127.0129, found 127.0123 (29); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_6^{35}\text{Cl}^+]$ 125.0158, found 125.0146 (86); calcd. $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+]$ 86.0970, found 86.0990 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClN}$ (211.7): calcd. C 68.07, H 8.57, N 6.62; found C 68.34, H 8.74, N 6.58.

Amines 38a/38b



MW = 191.31

General procedure A was used to synthesize amines **38a** from 1-(4-methylphenyl)-1-pentyne (**28**) and methylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1), amine **24a** (536 mg, 2.80 mmol, 70 %) and mixture of regioisomers **38a** and **38b** (53 mg, 0.28 mmol, 7 %) were obtained as colorless oils.

38a: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.84 (t, J = 6.7 Hz, 3 H), 1.20-1.38 (m, 5 H), 2.24 (s, 3 H), 2.29 (s, 3 H), 2.45-2.70 (m, 3 H), 6.98 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 7.02 (d, J = 8.6 Hz, 2 H) ppm.

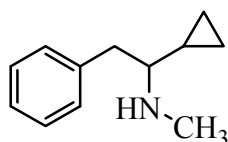
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 14.3 (CH_3), 18.8 (CH_2), 20.9 (CH_3), 33.7 (CH_3), 35.5 (CH_2), 39.8 (CH_2), 60.6 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 135.4 (C), 136.5 (C) ppm.

IR: ν = 3003, 2957, 2930, 2871, 2789, 1515, 1454, 1378, 1352, 1142, 1096, 823, 800 cm^{-1} .

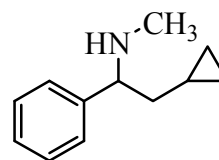
HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}^+]$ 191.1674, found 191.1666 (1); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}^+]$ 190.1596, found 190.1589 (5); calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}^+]$ 148.1126, found 148.1138 (76); calcd. $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}^+]$ 133.0891, found 133.0878 (12); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_9^+]$ 105.0704, found 105.0686 (46); calcd. $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+]$ 86.0970, found 86.0974 (100); calcd. $[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+]$ 44.0500, found 44.0511 (30).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}$ (191.3): calcd. C 81.61, H 11.06, N 7.32; found C 81.53, H 10.79, N 7.44.

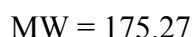
Amines 39a/39b



39a



39b



General procedure A was used to synthesize amines **39a** and **39b** from 1-phenyl-2-cyclopropylethyne (**29**) and methylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1), amine **39a** (336 mg, 1.92 mmol, 48 %) and amine **39b** (119 mg, 0.68 mmol, 17 %) were obtained as colorless oils.

39a: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.06$ - 0.02 (m, 1 H), 0.22 - 0.30 (m, 1 H), 0.37 - 0.46 (m, 1 H), 0.53 - 0.72 (m, 2 H), 1.36 (br. s, 1 H), 1.80 - 1.88 (dt, $J = 8.8, 5.2$ Hz, 1 H), 2.45 (s, 3 H), 2.75 (dd, $J = 13.6, 8.1$ Hz, 1 H), 2.91 (dd, $J = 13.6, 5.2$ Hz, 1 H), 7.19 - 7.31 (m, 5 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 1.7$ (CH_2), 4.9 (CH_2), 15.7 (CH), 34.7 (CH_3), 41.8 (CH_2), 66.6 (CH), 126.1 (CH), 128.3 (CH), 129.4 (CH), 139.5 (C) ppm.

IR: $\nu = 3076, 3026, 3000, 2939, 2849, 2787, 1603, 1494, 1453, 1140, 1073, 741, 699$ cm^{-1} .

HRMS (%) calcd. [$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}^+$] 175.1361, found 175.1323 (2); calcd. [$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}^+$] 174.1283, found 174.1299 (5); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}^+$] 134.0907, found 134.0975 (46); calcd. [$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}^+$] 120.0813, found 120.0801 (21); calcd. [C_7H_7^+] 91.0548, found 91.0575 (100); calcd. [$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$] 84.0813, found 84.0840 (100).

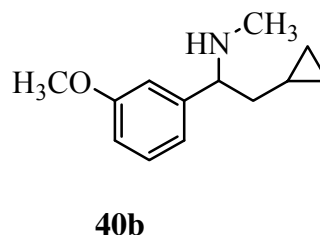
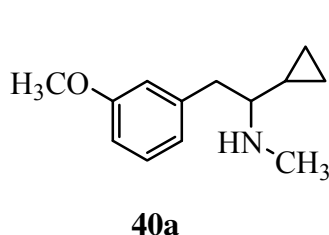
39b: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.13$ - (-0.05) (m, 1 H), -0.01 - 0.07 (m, 1 H), 0.27 - 0.42 (m, 2 H), 0.46 - 0.54 (m, 1 H), 1.39 - 1.48 (m, 1 H), 1.61 - 1.69 (m, 1 H), 2.23 (s, 3 H), 3.54 (t, $J = 6.6$ Hz, 1 H), 7.18 - 7.28 (m, 5 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 4.1$ (CH_2), 4.6 (CH_2), 8.2 (CH), 34.3 (CH_3), 43.0 (CH_2), 66.0 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 128.3 (CH), 143.6 (C) ppm.

IR: $\nu = 3076, 3000, 2924, 2850, 2789, 1602, 1475, 1136, 1017, 753, 701$ cm^{-1} .

HRMS (EI) calcd. [$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}^+$] 175.1361, found 175.1360 (1); calcd. [$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}^+$] 148.1126, found 148.1138 (11); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}^+$] 134.0970, found 134.0964 (17); calcd. [$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}^+$] 120.0813, found 120.0815 (100); calcd. [$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^+$] 98.0970, found 98.0963 (14); calcd. [C_7H_7^+] 91.0548, found 91.0554 (18); calcd. [$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$] 84.0813, found 84.0823 (13).

Amines 40a/40b



MW = 205.30

General procedure A was used to synthesize amines **40a** and **40b** from 1-(3-methoxyphenyl)-2-cyclopropylethyne (**30**) and methylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1), amine **40a** (465 mg, 2.26 mmol, 57 %) and amine **40b** (93 mg, 0.45 mmol, 11 %) were obtained as colorless oils.

40a: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.04$ - 0.04 (m, 1 H), 0.23 - 0.31 (m, 1 H), 0.38 - 0.47 (m, 1 H), 0.54 - 0.74 (m, 2 H), 1.53 (br. s, 1 H), 1.84 (dd, $J = 8.5, 3.7$ Hz, 1 H), 2.44 (s, 3 H), 2.72 (dd, $J = 13.2, 8.1$ Hz, 1 H), 2.90 (dd, $J = 13.6, 4.8$ Hz, 1 H), 3.79 (s, 3 H), 6.74 - 6.80 (m, 3 H), 7.20 (dd, $J = 8.8, 7.4$ Hz, 1 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 1.6$ (CH_2), 5.1 (CH_2), 15.7 (CH), 34.6 (CH_3), 42.0 (CH_2), 55.1 (CH_3), 66.4 (CH), 111.4 (CH), 115.1 (CH), 121.8 (CH), 129.2 (CH), 141.1 (C), 159.6 (C) ppm.

IR: $\nu = 3333, 3073, 2999, 2941, 2835, 2787, 1601, 1584, 1488, 1260, 1153, 1050, 697$ cm^{-1} .

HRMS (%) calcd. [$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}^+$] 205.1467, found 205.1480 (1); calcd. [$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}^+$] 204.1388, found 204.1397 (2); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}^+$] 151.0997, found 151.0967 (62); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}^+$] 150.0919, found 150.0929 (100); calcd. [$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$] 84.0813, found 84.0830 (27).

C₁₃H₁₉NO (205.3): calcd. C 76.06, H 9.33, N 6.82; found C 75.54, H 9.42, N 6.88.

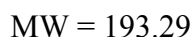
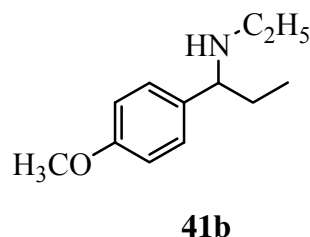
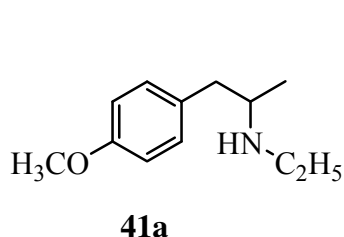
40b: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.04$ - (-0.02) (m, 1 H), -0.01 - 0.02 (m, 1 H), 0.06 - 0.45 (m, 2 H), 0.55 - 0.60 (m, 1 H), 1.39 - 1.48 (m, 1 H), 1.62 - 1.71 (m, 2 H), 2.29 (s, 3 H), 3.55 (t, $J = 6.6$ Hz, 1 H), 3.81 (s, 3 H), 6.76 - 6.80 (m, 1 H), 6.87 - 6.90 (m, 2 H), 7.21 (d, $J = 7.3$ Hz, 1 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 4.1$ (CH_2), 4.7 (CH_2), 8.2 (CH), 34.6 (CH_3), 43.2 (CH_2), 55.2 (CH_3), 66.1 (CH), 112.2 (CH), 112.7 (CH), 119.7 (CH), 129.2 (CH), 146.0 (C), 159.7 (C) ppm.

IR: $\nu = 3338, 3076, 2998, 2935, 2835, 2787, 1599, 1486, 1256, 1148, 1046, 783, 701$ cm^{-1} .

HRMS (%) calcd. [$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}^+$] 205.1467, found 205.1435 (1); calcd. [$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}^+$] 204.1388, found 204.1374 (3); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}^+$] 151.0997, found 151.0961 (86); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}^+$] 150.0919, found 150.0944 (100); calcd. [$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}^+$] 135.0684, found 135.0659 (12); calcd. [$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}^+$] 121.0653, found 121.0650 (10); calcd. [$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}^+$] 107.0735, found 107.0738 (16).

Amines 41a/41b



General procedure A was used to synthesize amine **41a** from 1-(4-methoxyphenyl)-1-propyne (**21**) and ethylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 1:1), amine **41a** (595 mg, 3.08 mmol, 77 %) and a mixture of regioisomers **41a** and **41b** (33 mg, 0.17 mmol, 4 %) were obtained as colorless oils.

41a: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.01 (t, J = 6.2 Hz, 3 H), 1.04 (d, J = 7.1 Hz, 3 H), 2.54-2.58 (q, J = 6.1 Hz, 2 H), 2.61-2.66 (dd, J = 7.4, 7.0 Hz, 2 H), 2.81-2.89 (m, 1 H), 3.76 (s, 3 H), 6.80 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 7.06 (d, J = 8.7 Hz, 2 H) ppm.

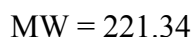
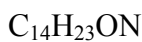
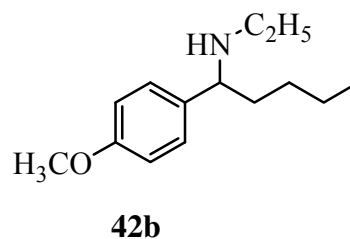
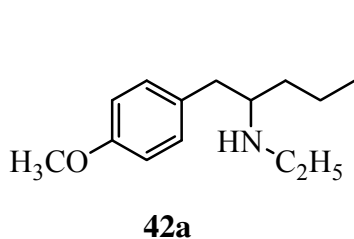
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 15.4 (CH_3), 20.2 (CH_3), 41.5 (CH_2), 42.7 (CH_3), 54.6 (CH), 55.1 (CH_3), 113.7 (CH), 130.1 (CH), 131.5 (C), 158.0 (C) ppm.

IR: ν = 2963, 2930, 2834, 1612, 1512, 1464, 1301, 1247, 1177, 1125, 1037, 808 cm^{-1} .

MS (25°C): m/z (%) = 194 (100) [MH^+], 164 (24) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6$], 121 (18) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$], 91 (4) [C_7H_7], 72 (69) [$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$].

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}$ (193.3): calcd. C 74.47, H 9.91, N 7.25; found C 74.09, H 10.08, N 7.25.

Amines 42a/42b



General procedure A was used to synthesize amine **42a** from 1-(4-methoxyphenyl)-1-pentyne (**22**) and ethylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 10:1), amine **42a** (575 mg, 2.60 mmol, 65 %) and a mixture of regioisomers **42a** and **42b** (71 mg, 0.32 mmol, 8 %) were obtained.

42a: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.90$ (t, $J = 6.6$ Hz, 3 H), 1.03 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 1.37 (m, 4 H), 2.53-2.71 (m, 5 H), 3.79 (s, 3 H), 6.81 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.08 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H) ppm.

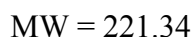
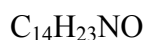
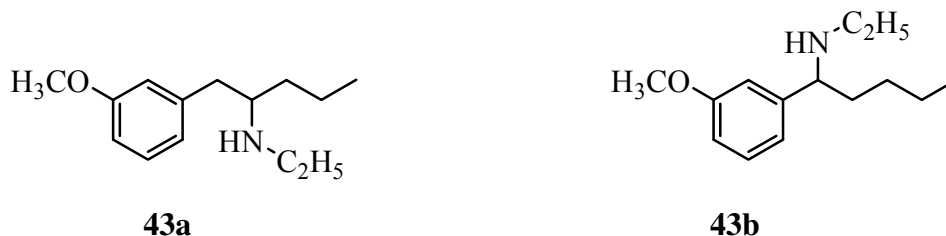
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (CH_3), 15.5 (CH_3), 19.0 (CH_2), 36.2 (CH_2), 39.9 (CH_2), 41.4 (CH_2), 55.2 (CH_3), 59.0 (CH), 113.8 (CH), 130.1 (CH), 131.8 (C), 157.9 (C) ppm.

IR: $\nu = 3320, 2957, 2931, 2871, 2836, 1612, 1513, 1465, 1301, 1248, 1039, 834, 807$ cm^{-1} .

HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}^+]$ 221.1780, found 221.1730 (2); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO}^+]$ 220.1701, found 220.1716 (7); calcd. $[\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}^+]$ 178.1232, found 178.1222 (57); calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}^+]$ 164.1075, found 164.1068 (40); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_9\text{O}^+]$ 121.0653, found 121.0649 (100); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}^+]$ 100.1126, found 100.1117 (100).

C₁₄H₂₃ON (221.3): calcd. C 75.97, H 10.47, N 6.33; found C 76.08, H 10.76, N 6.48.

Amines **43a/43b**



General procedure A was used to synthesize amine **43a** from 1-(3-methoxyphenyl)-1-pentyne (**23**) and ethylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 10:1), amine **43a** (442 mg, 2.00 mmol, 50 %) and a mixture of regioisomers **43a** and **43b** (168 mg, 0.76 mmol, 19 %) were obtained as colorless oils.

43a: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, $J = 6.9$ Hz, 3 H), 1.03 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 1.34-1.42 (m, 4 H), 2.51-2.75 (m, 5 H), 3.79 (s, 3 H), 6.73 (s, 1 H), 6.73-6.78 (m, 3 H), 7.17 (dd, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 1 H) ppm.

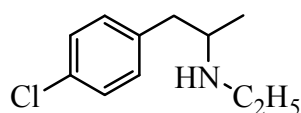
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 14.1$ (CH_3), 15.3 (CH_3), 18.8 (CH_2), 36.0 (CH_2), 40.7 (CH_2), 41.1 (CH_2), 54.9 (CH_3), 58.7 (CH), 111.1 (CH), 114.8 (CH), 121.5 (CH), 129.1 (CH) ppm.

IR: $\nu = 2957, 2931, 2871, 2834, 1601, 1584, 1489, 1466, 1455, 1437, 1260, 1165, 1050, 778, 697$ cm^{-1} .

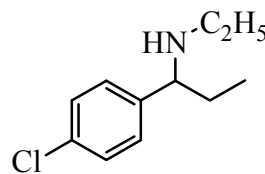
HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}^+]$ 221.1780, found 221.1794 (2); calcd. $[\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}^+]$ 178.1232, found 178.1228 (100); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_9\text{O}^+]$ 121.0653, found 121.0662 (45); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}^+]$ 100.1126, found 100.1110 (100).

C₁₄H₂₃NO (221.3): calcd. C 75.97, H 10.47, N 6.33, O 7.23; found C 75.60, H 10.49, N 6.58.

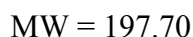
Amines 44a/44b



44a



44b



General procedure A was used to synthesize amine **44a** from 1-(4-chlorophenyl)-1-propyne (**24**) and ethylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 10:1), amine **44a** (569 mg, 2.88 mmol, 72 %) and a mixture of regioisomers **44a** and **44b** (111 mg, 0.56 mmol, 14 %) were obtained as colorless oils.

44a: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.04-1.11 (m, 6 H), 2.54-2.61 (q, J = 6.6 Hz, 2 H), 2.71-2.78 (dd, J = 13.2, 6.3 Hz, 2 H), 2.89-2.91 (m, 1 H), 7.11 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.28 (d, J = 8.1 Hz, 2 H) ppm.

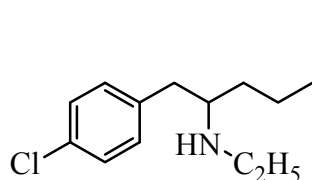
^{13}C NMR (75 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 15.4 (CH_3), 20.1 (CH_3), 41.5 (CH_2), 42.9 (CH_2), 54.5 (CH), 128.5 (CH), 130.6 (CH), 132.0 (C), 138.0 (C) ppm.

IR: ν = 3297, 2966, 2926, 2869, 2816, 1492, 1455, 1407, 1374, 1134, 1090, 1016, 835, 731, 715, 665 cm^{-1} .

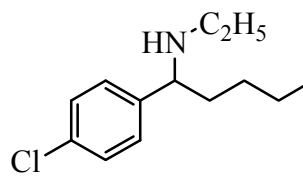
HRMS (%) calcd. [$C_{11}H_{16}N^{37}Cl^+$] 199.0942, found 199.0935 (1); calcd. [$C_{11}H_{15}N^{37}Cl^+$] 198.0864, found 198.0873 (5); calcd. [$C_{11}H_{16}N^{35}Cl^+$] 197.0927, found 197.0916 (2); calcd. [$C_{11}H_{15}N^{35}Cl^+$] 196.0893, found 196.0873 (17); calcd. [$C_{10}H_{13}N^{37}Cl^+$] 184.0707, found 184.0714 (14); calcd. [$C_{10}H_{13}N^{35}Cl^+$] 182.0737, found 182.0736 (41); calcd. [$C_7H_6N^{37}Cl^+$] 127.0129, found 127.0119 (32); calcd. [$C_7H_6N^{35}Cl^+$] 125.0158, found 125.0140 (100); calcd. [$C_7H_7^+$] 91.0548, found 91.0561 (21); calcd. [$C_7H_5^+$] 89.0391, found 89.0400 (34); calcd. [$C_4H_{10}N^+$] 72.0813, found 72.0816 (100); calcd. [$C_2H_6N^+$] 44.0500, found 44.0519 (77).

$C_{11}H_{16}ClN$ (197.7): C 66.83, H 8.16, N 7.08; found C 66.57, H 8.35, N 7.30.

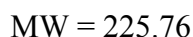
Amines 45a/45b



45a



45b



General procedure A was used to synthesize amine **45a** from 1-(4-chlorophenyl)-1-pentyne (**25**) and ethylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1), amine **45a** (632 mg, 2.80 mmol, 70 %) and a mixture of regioisomers **45a** and **45b** (34 mg, 0.15 mmol, 4 %) were obtained as colorless oils.

45a: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, J = 6.6 Hz, 3 H), 1.00 (t, J = 7.0, 3 H), 1.34-1.36 (m, 4 H), 2.57-2.72 (m, 5 H), 7.08 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 7.23 (d, J = 6.25 Hz, 2 H) ppm.

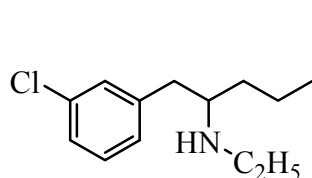
^{13}C NMR (75 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.3 (CH_3), 15.5 (CH_3), 19.0 (CH_2), 36.2 (CH_2), 40.2 (CH_2), 41.4 (CH_2), 58.9 (CH), 128.4 (CH), 130.6 (CH), 131.8 (C), 138.3 (C) ppm.

IR: ν = 2958, 2930, 2876, 1865, 1597, 1492, 1466, 1133, 1092, 1016, 833, 801, 745, 716, 665, 538 cm^{-1} .

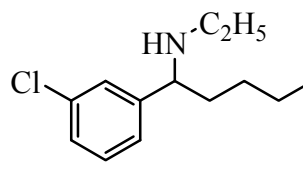
HRMS (%) calcd. [$C_{13}H_{20}N^{37}Cl^+$] 227.1255, found 227.1189 (1); calcd. [$C_{13}H_{19}N^{37}Cl^+$] 226.1177, found 226.1165 (2); calcd. [$C_{13}H_{20}N^{35}Cl^+$] 225.1284, found 225.1244 (1); calcd. [$C_{13}H_{19}N^{35}Cl^+$] 224.1206, found 224.1185 (8); calcd. [$C_{10}H_{13}N^{37}Cl^+$] 184.0707, found 184.0685 (41); calcd. [$C_{10}H_{13}N^{35}Cl^+$] 182.0737, found 182.0706 (100); calcd. [$C_7H_6N^{37}Cl^+$] 127.0129, found 127.0155 (32); calcd. [$C_7H_6N^{35}Cl^+$] 125.0158, found 125.0153 (94); calcd. [$C_6H_{14}N^+$] 100.1126, found 100.1129 (100).

$C_{13}H_{20}ClN$ (225.8): calcd. C 69.16, H 8.93, N 6.20; found C 68.97, H 8.98, N 6.40.

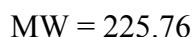
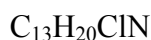
Amines 46a/46b



46a



46b



General procedure A was used to synthesize amine **46a** from 1-(3-chlorophenyl)-1-pentyne (**26**) and ethylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1), amine **46a**

(611 mg, 2.71 mmol, 68 %) and a mixture of regioisomers **46a** and **46b** (73 mg, 0.32 mmol, 8 %) were obtained as colorless oils.

46a: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, J = 6.6 Hz, 3 H), 1.01 (t, J = 7.2 Hz, 3 H), 1.33-1.38 (m, 4 H), 2.58-2.74 (m, 5 H), 7.04 (d, J = 6.6 Hz, 1 H), 7.16-7.20 (m, 3 H) ppm.

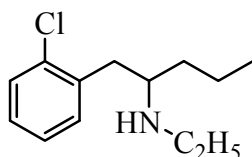
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 14.0 (CH_3), 15.3 (CH_3), 18.7 (CH_2), 35.9 (CH_2), 40.4 (CH_2), 41.1 (CH_2), 58.6 (CH), 126.0 (CH), 127.3 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 133.9 (C), 141.8 (C) ppm.

IR: ν = 2958, 2930, 2871, 1597, 1572, 1476, 1428, 1379, 1208, 1135, 1082, 999, 884, 780, 701, 684, 666 cm^{-1} .

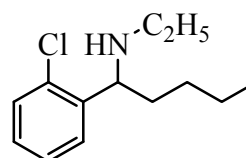
HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 227.1284, found 227.1251 (1); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 226.1177, found 226.1146 (2); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 225.1284, found 225.1245 (1); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 224.1206, found 224.1202 (5); calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 184.0707, found 184.0706 (34); calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 182.0737, found 182.0716 (100); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 127.0129, found 127.0154 (15); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 125.0158, found 125.0157 (52); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}^+]$ 100.1126, found 100.1121 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ClN}$ (225.8): calcd. C 69.16, H 8.93, N 6.20; found C 69.16, H 8.99, N 6.30.

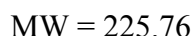
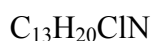
Amines **47a/47b**



47a



47b



General procedure A was used to synthesize amine **47a** from 1-(2-chlorophenyl)-1-pentyne (**27**) and ethylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 10:1), amine **47a** (302 mg, 1.34 mmol, 33 %) and a mixture of regioisomers **47a** and **47b** (103 mg, 0.46 mmol, 12 %) were obtained as colorless oils.

47a: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, J = 7.0 Hz, 3 H), 1.04 (t, J = 7.0 Hz, 3 H), 1.29-1.49 (m, 4 H), 2.55-2.71 (m, 2 H), 2.76-2.90 (m, 3 H), 7.14-7.22 (m, 3 H), 7.32 (d, J = 7.5 Hz, 1 H) ppm.

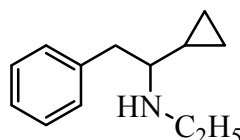
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 14.3 (CH_3), 15.6 (CH_3), 19.0 (CH_2), 36.5 (CH_2), 39.0 (CH_2), 41.4 (CH_2), 57.2 (CH), 126.6 (CH), 127.5 (CH), 129.6 (CH), 131.6 (CH), 134.3 (C), 137.7 (C) ppm.

IR: ν = 3066, 2959, 2930, 2871, 1474, 1444, 1138, 1052, 1038, 750, 682 cm^{-1} .

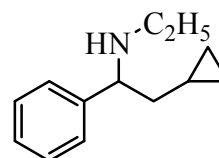
HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 226.1177, found 226.1162 (2); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 224.1206, found 224.1221 (5); calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 184.0707, found 184.0704 (31); calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 182.0737, found 182.0720 (98); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_6^{37}\text{Cl}^+]$ 127.0129, found 127.0145 (17); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_6^{35}\text{Cl}^+]$ 125.0158, found 125.0151 (50); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}^+]$ 100.1120, found 100.1123 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ClN}$ (225.8): calcd. C 69.16, H 8.93, N 6.20; found C 69.51, H 8.85, N 6.50.

Amines 48a/48b



48a



48b

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$

MW = 189.30

General procedure A was used to synthesize amines **48a** and **48b** from 1-phenyl-2-cyclopropylethyne (**29**) and ethylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1), amine **48a** (333 mg, 1.76 mmol, 44 %) and amine **48b** (128 mg, 0.68 mmol, 14 %) were obtained as colorless oils.

48a: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = -0.08-0.00 (m, 1 H), 0.19-0.27 (m, 1 H), 0.36-0.45 (m, 1 H), 0.50-0.59 (m, 1 H), 0.67-0.78 (m, 1 H), 1.05 (t, J = 7.0 Hz, 3 H), 1.76 (br. s, 1 H), 1.94-2.01 (m, 1 H), 2.59 (dq, J = 11.4, 7.4 Hz, 1 H), 2.76-2.94 (m, 2 H), 7.19-7.31 (m, 5 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 2.2 (CH_2), 4.8 (CH_2), 15.4 (CH_3), 16.1 (CH), 42.0 (CH_2), 65.0 (CH), 126.1 (CH), 128.3 (CH), 129.4 (CH), 139.5 (C) ppm.

IR: ν = 3076, 3063, 3026, 3000, 2967, 2922, 2869, 2848, 2805, 1603, 1494, 1453, 1141, 1031, 1019, 766, 699 cm^{-1} .

HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}^+]$ 189.1517, found 189.1520 (1); calcd. $[\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}^+]$ 174.1283, found 174.1296 (2); calcd. $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}^+]$ 160.1126, found 160.1094 (3); calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}^+]$ 148.1126, found 148.1133 (23); calcd. $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}^+]$ 134.0970, found 134.0957 (57); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^+]$ 98.0970, found 98.0988 (100); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ 91.0548, found 91.0540 (75).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$ (189.3): calcd. C 82.48, H 10.12, N 7.40; found C 82.31, H 10.20, N 7.69.

48b: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = -0.12-(-0.05) (m, 1 H), 0.00-0.07 (m, 1 H), 0.24-0.42 (m, 2 H), 0.45-0.55 (m, 1 H), 1.02 (t, J = 7.4 Hz, 3 H), 1.36-1.45 (m, 2 H), 1.60-1.68 (m, 1 H), 2.44 (dq, J = 8.9, 7.4 Hz, 2 H), 3.66 (t, J = 7.0 Hz, 1 H), 7.16-7.27 (m, 5 H) ppm.

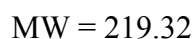
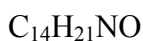
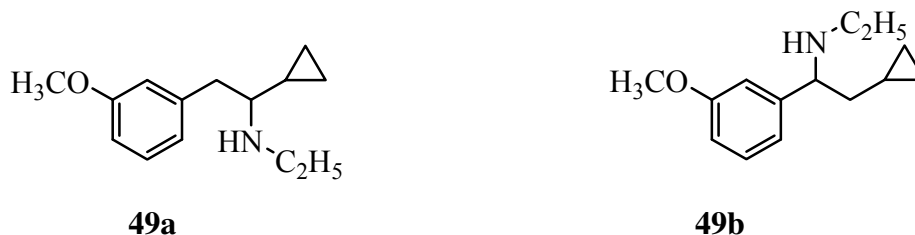
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 4.1 (CH_2), 4.6 (CH_2), 8.2 (CH), 15.4 (CH_3), 42.0 (CH_2), 43.4 (CH_2), 64.0 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 128.2 (CH), 144.7 (C) ppm.

IR: $\nu = 3076, 3024, 2966, 2920, 2840, 1602, 1492, 1453, 1133, 1016, 753, 701 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}^+]$ 189.1517, found 189.1498 (1); calcd. $[\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}^+]$ 135.1048, found 135.0999 (96); calcd. $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}^+]$ 134.0970, found 134.0941 (100); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_8\text{N}^+]$ 106.0657, found 106.0639 (23); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^+]$ 104.0500, found 104.0497 (19); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ 91.0548, found 91.0549 (47); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_7^+]$ 79.0548, found 79.0564 (36).

C₁₃H₁₉N (189.3): calcd. C 82.48, H 10.12, N 7.40; found C 82.05, H 9.90, N 7.70.

Amines **49a/49b**



General procedure A was used to synthesize amines **49a** and **49b** from 1-(3-methoxyphenyl)-2-cyclopropylethyne (**30**) and ethylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 10:1), amine **49a** (412 mg, 1.88 mmol, 47 %) and amine **49b** (88 mg, 0.40 mmol, 10 %) were obtained as colorless oils.

49a: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.05$ -0.03 (m, 1 H), 0.20-0.28 (m, 1 H), 0.37-0.46 (m, 1 H), 0.51-0.60 (m, 1 H), 0.66-0.77 (m, 1 H), 1.04 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.40 (br s, 1 H), 1.91-1.99 (dd, $J = 5.1$ Hz, 3.6 Hz, 1 H), 2.53-2.59 (dd, $J = 7.1$ Hz, 4.1 Hz, 1 H), 2.70-2.86 (m, 3 H), 3.80 (s, 3 H), 6.75-6.76 (m, 3 H), 7.17-7.22 (m, 1 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 2.2$ (CH_2), 5.1 (CH_2), 15.7 (CH_3), 16.4 (CH), 42.3 (CH_2), 42.4 (CH_2), 55.3 (CH_3), 65.0 (CH), 111.6 (CH), 115.3 (CH), 122.0 (CH), 129.4 (CH), 141.3 (C), 159.8 (C) ppm.

IR: $\nu = 2999, 2961, 2937, 2834, 1601, 1584, 1488, 1466, 1454, 1437, 11260, 1153, 1048, 1019, 783, 736, 696 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}^+]$ 219.1623, found 219.1544 (1); calcd. $[\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}^+]$ 178.1232, found 178.1222 (25); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_9\text{O}^+]$ 121.0653, found 121.0648 (71); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^+]$ 98.0970, found 98.0948 (100); calcd. $[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}^+]$ 72.0813, found 72.0829 (66); calcd. $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+]$ 70.0657, found 70.0680 (38).

C₁₄H₂₁NO (219.3): C 76.67, H 9.65, N 6.39; found C 76.41, H 9.58, N 6.59.

49b: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = -0.07$ -0.09 (m, 1 H), 0.04-0.12 (m, 1 H), 0.30-0.47 (m, 2 H), 0.51-0.60 (m, 1 H), 1.07 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 1.38-1.48 (m, 1 H), 1.64-1.73 (m, 1

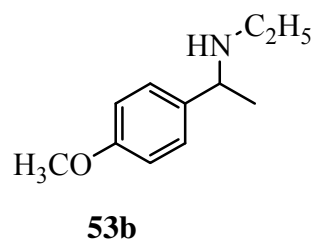
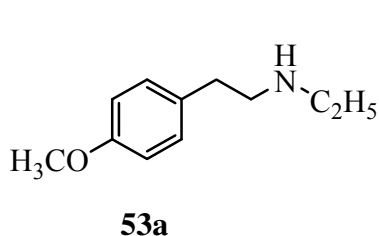
H), 2.49 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 3.67 (t, $J = 6.9$ Hz, 1 H), 3.80 (s, 3 H), 6.75 (d, $J = 6.7$ Hz, 1 H), 6.88 (s, 1 H), 6.90 (d, $J = 6.8$ Hz, 1 H), 7.19 (m, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 4.1$ (CH_2), 4.6 (CH_2), 8.3 (CH), 15.4 (CH_3), 42.0 (CH_2), 43.3 (CH_2), 55.2 (CH_3), 64.0 (CH), 112.1 (CH), 112.7 (CH), 119.7 (CH), 129.1 (CH), 146.5 (C), 159.7 (C) ppm.

IR: $\nu = 2999, 2962, 2919, 2834, 1599, 1486, 1465, 1260, 1047, 783, 701$ cm^{-1} .

HRMS (%) calcd. [$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}^+$] 219.1623, found 219.1601 (2); calcd. [$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}^+$] 218.1545, found 218.1559 (9); calcd. [$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}^+$] 164.1075, found 164.1090 (100); calcd. [$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}^+$] 162.0919, found 162.0923 (28); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}^+$] 148.0762, found 148.0790 (25); calcd. [$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}^+$] 121.0653, found 121.0631 (63); calcd. [C_7H_7^+] 91.0548, found 91.0541 (29); calcd. [C_6H_5^+] 77.0391, found 77.0421 (31).

Amines **53a/53b**



$$\text{MW} = 179.26$$

General procedure B was used to synthesize amines **53a** and **53b** from 4-methoxyphenylacetylene (**50**) and ethylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1), amine **53a** (156 mg, 0.87 mmol, 22 %) and amine **53b** (150 mg, 0.84 mmol, 21 %) were obtained as colorless oils.

53a: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.09$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H), 2.66 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 2.75 (t, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 2.85 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H), 3.78 (s, 3 H), 6.83 (d, $J = 8.5$ Hz), 7.12 (d, $J = 8.7$ Hz) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 15.2$ (CH_3), 35.5 (CH_2), 44.0 (CH_2), 51.2 (CH), 55.2 (CH_3), 113.9 (CH), 129.6 (CH), 132.2 (C), 158.0 (C) ppm.

IR: $\nu = 2962, 2934, 2834, 1612, 1513, 1464, 1300, 1247, 1178, 1129, 1038, 822$ cm^{-1} .

HRMS (%) calcd. [$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}^+$] 179.1310, found 179.1314 (11); calcd. [$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}^+$] 164.1075, found 164.1080 (14); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}^+$] 135.0810, found 135.0784 (19); [$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}^+$] 122.0732, found 122.0743 (90); [C_7H_7^+] 91.0548, found 91.0563 (14); [C_6H_6^+] 78.0470, found 78.0477 (15); [C_6H_5^+] 77.0391, found 77.0397 (15).

53b: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.07$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H), 1.35 (d, $J = 6.6$ Hz, 3 H), 2.43 – 2.56 (m, 2 H), 3.73 (q, $J = 6.5$ Hz, 1 H), 3.80 (s, 3 H), 6.86 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.23 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H) ppm.

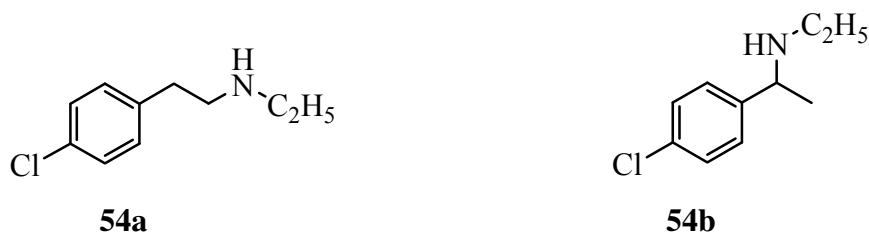
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 15.4$ (CH_3), 24.2 (CH_3), 41.9 (CH_2), 55.2 (CH_3), 57.6 (CH), 113.7 (CH), 127.5 (CH), 137.9 (C), 158.5 (C) ppm.

IR: $\nu = 2962, 2834, 1611, 1512, 1464, 1244, 1177, 1037, 832, 557$ cm^{-1} .

HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}^+]$ 179.1310, found 179.1307 (4); calcd. $[\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}^+]$ 178.1232, found 178.1211 (3); calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}^+]$ 164.1075, found 164.1069 (100); calcd. $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}^+]$ 135.0810, found 135.0793 (20).

C₁₁H₁₇NO (179.3): calcd. C 73.70, H 9.56, N 7.81; found C 74.11, H 9.92, N 7.33.

Amines **54a/54b**



$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NCl}$

MW = 183.68

General procedure B was used to synthesize amines **54a** and **54b** from 4-chlorophenylacetylene (**51**) and ethylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1), amine **54a** (120 mg, 0.65 mmol, 16 %) and a mixture of regioisomers **54a** and **54b** (191 mg, 1.04 mmol, 26 %) were obtained as colorless oils.

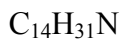
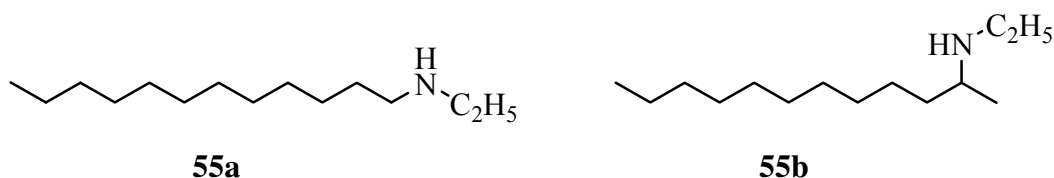
54a: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.12$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H), 2.01 (s, 1 H), 2.69 (q, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 2.77-2.92 (m, 4 H), 7.15 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.28 (d, $J = 8.43$, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 15.0$ (CH_3), 35.6 (CH_2), 43.9 (CH_2), 50.72 (CH_2), 128.6 (CH), 130.0 (CH), 131.9 (C), 138.4 (C) ppm.

IR: $\nu = 3025, 2961, 2926, 2816, 1492, 1092, 1015, 781$ cm^{-1} .

HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}^{37}\text{N}^+]$ 185.0785, found 185.0746 (2); calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}^{37}\text{N}^+]$ 184.0707, found 184.0686 (5); calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}^{35}\text{N}^+]$ 183.0815, found 183.0767 (5); calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}^{35}\text{N}^+]$ 182.0737, found 1832.0720 (15); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}^{37+}]$ 141.0285, found 141.0299 (18); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}^{35+}]$ 139.0315, found 139.0309 (54); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}^{37+}]$ 127.0129, found 127.0143 (23); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}^{35+}]$ 125.0158, found 125.0157 (72); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_7^+]$ 103.0548, found 103.0540 (63); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ 91.0548, found 91.0543 (23); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_5^+]$ 89.0391, found 89.0387 (46); calcd. $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+]$ 58.0657, found 58.0659 (100); calcd. $[\text{CH}_4\text{N}^+]$ 30.0344, found 30.0351 (100).

Amines 55a/55b



$$\text{MW} = 213.40$$

General procedure B was used to synthesize amines **55a** and **55b** from 1-dodecyne (**52**) and ethylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1, 5 vol % NH₃), amine **55a** (261 mg, 1.22 mmol, 31 %) and amine **55b** (258 mg, 1.21 mmol, 30 %) were obtained as colorless oils.

55a: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, *J* = 6.3 Hz, 3 H), 1.10 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 1.25-1.50 (m, 20 H), 2.57-2.68 (m, 3 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 14.1 (CH₃), 15.4 (CH₃), 22.7 (CH₂), 27.5 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.7 (CH₂), 30.3 (CH₂), 31.9 (CH₂), 44.2 (CH₂), 50.0 (CH₂) ppm.

IR: ν = 2958, 2923, 2853, 2811, 1466, 1376, 1133, 722 cm⁻¹.

HRMS (%) calcd. [C₁₄H₃₁N⁺] 213.2457, found 213.2448 (7); calcd. [C₁₃H₂₈N⁺] 198.2222, found 198.2231 (5); calcd. [C₄H₁₀N⁺] 72.0813, found 72.0826 (14).

C₁₄H₃₁N (213.4): calcd. C 78.79, H 14.64, N 6.56; found C 78.34, H 14.77, N 6.62.

55b: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (t, *J* = 6.2 Hz, 3 H), 1.00 (d, *J* = 6.3 Hz, 3 H), 1.08 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 1.24-1.41 (m, 18 H), 2.54-2.68 (m, 3 H) ppm.

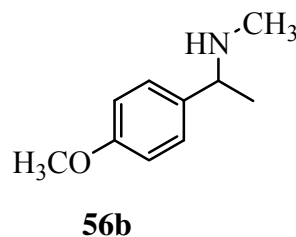
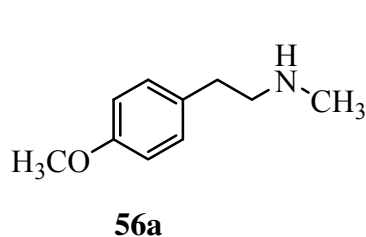
¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 14.1 (CH₃), 15.6 (CH₃), 20.4 (CH₃), 22.7 (CH₂), 26.1 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.9 (CH₂), 31.9 (CH₂), 37.3 (CH₂), 41.5 (CH₂), 53.2 (CH) ppm.

IR: ν = 2959, 2923, 2854, 1466, 1375, 1153, 1119, 721 cm⁻¹.

HRMS (%) calcd. [C₁₄H₃₁N⁺] 213.2457, found 213.2451 (2); calcd. [C₁₄H₃₀N⁺] 212.2378, found 212.2389 (2), [C₁₃H₂₈N⁺] 198.2222, found 198.2242 (19); calcd. [C₄H₁₀N⁺] 72.0813, found 72.0821 (100).

C₁₄H₃₁N (213.4): calcd. C 78.79, H 14.64, N 6.56; found C 78.62, H 14.89, N 6.69.

Amines **56a**/**56b**



$$\text{MW} = 165.23$$

General procedure B was used to synthesize amines **56a** and **56b** from 4-methoxyphenylacetone (**50**) and methylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1, 5 vol % NH₃), amine **56a** (130 mg, 0.77 mmol, 20 %) and amine **56b** (127 mg, 0.77 mmol, 19 %) were obtained as colorless oils.

56a: ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.52 (s, 1 H), 2.43 (s, 3 H), 2.72-2.83 (m, 4 H), 3.78 (s, 3 H), 6.84 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.12 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 35.0 (CH₂), 36.1 (CH₃), 53.2 (CH₂), 55.2 (CH₃), 113.9 (CH), 129.6 (CH), 131.9 (C), 158.0 (C) ppm.

IR: ν = 3313, 2934, 2835, 2793, 1607, 1511, 1458, 1295, 1247, 1176, 1036, 821 cm⁻¹.

HRMS (%) calcd. [C₁₀H₁₅NO⁺] 165.1154, found 165.1131 (3); calcd. [C₉H₁₀O⁺] 134.0732, found 134.0745 (100); calcd. [C₈H₁₀O⁺] 122.0732, found 122.0723 (40); calcd. [C₈H₉O⁺] 121.0653, found 121.0657 (72).

56b: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.35 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 2.29 (s, 3 H), 2.61 (s, 1 H), 3.62 (q, *J* = 6.6 Hz, 1 H), 3.79 (s, 3 H), 6.87 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.23 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 23.8 (CH₃), 34.5 (CH₃), 55.2 (CH₃), 59.5 (CH), 113.9 (CH), 127.6 (CH), 137.5 (C), 158.5 (C) ppm.

IR: ν = 3330, 2957, 2835, 2788, 1611, 1512, 1246, 1178, 1036, 810, 557 cm⁻¹.

HRMS (%) calcd. [C₁₀H₁₅NO⁺] 165.1154, found 165.1143 (6); calcd. [C₁₀H₁₄NO⁺] 164.1075, found 164.1077 (9); calcd. [C₉H₁₂NO⁺] 150.0919, found 150.0924 (100); calcd. [C₉H₁₁O⁺] 135.0810, found 135.0784 (23).

C₁₀H₁₅NO (165.2): calcd. C 72.69, H 9.15, N 8.48; found C 72.87, H 9.24, N 7.62.

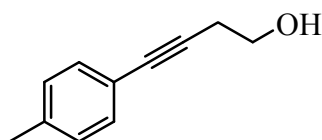
8.3 Experimentelle Daten zu Kapitel 4

8.3.1 Synthesis of Aminodialkynes

8.3.1.1 Synthesis of Alkynoles

General Procedure C: Under Argon, CuI (0.02 equiv, 2 mol %), (PPh₃)₂PdCl₂ (0.01 equiv 1 mol %), PPh₃ (0.02 equiv, 2 mol %), and Et₃N (300 mL) were placed in a round-bottomed flask containing a magnetic stirring bar. After addition of the aryl halide (1 equiv), the mixture was stirred for 1 h at 25°C, and the alkyne 1.1 equiv was then added. After this had been stirred at 25 °C for further 48 h, saturated NH₄Cl solution was added. The mixture was extracted with diethyl ether (3 × 50 mL). The combined organic layers were dried with MgSO₄ and concentrated under vacuum. The residue was purified by flash chromatography (SiO₂).

Alkynol **58**



58

C₁₁H₁₂O

MW = 160.21

General procedure **C** was used to synthesize 4-*p*-tolylbut-3-yn-1-ol **58** from *p*-iodotoluene (31.400 g, 144 mmol) and 3-butyn-1-ol (12 mL, 11.100 g, 158 mmol) in Et₃N (300 mL). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 2:1), alkynol **58** (21.293 g, 133 mmol, 92 %) was obtained as a yellow powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.94 (br. s, 1 H), 2.33 (s, 3 H), 2.68 (t, *J* = 6.3 Hz, 2 H), 3.80 (t, *J* = 6.1 Hz, 2 H), 7.09 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.30 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H) ppm.

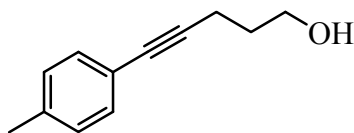
¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 21.4 (CH₃), 23.8 (CH₂), 61.2 (CH₂), 82.6 (C), 85.5 (C), 120.2 (C), 129.0 (CH), 131.5 (CH), 138.0 (C) ppm.

IR (KBr): ν = 3348, 3081, 3027, 2949, 2916, 1910, 1655, 1510, 1409, 1375, 1290, 1180, 1119, 1107, 1044, 1022, 818, 709, 665, 553, 531 cm⁻¹.

HRMS (%): calcd. [C₁₁H₁₂O⁺] 160.0883, found 160.0887 (59); calcd. [C₁₀H₉⁺] 129.0699, found 129.0697 (100).

C₁₁H₁₂O (160.2): calcd. C 82.46, H 7.55, O 9.99; found C 82.50, H 7.50.

Alkynol **59**



59

$C_{12}H_{14}O$

MW = 174.24

General procedure **C** was used to synthesize 5-*p*-tolylpent-4-yn-1-ol **59** from *p*-iodotoluene (19.40 g, 89.00 mmol) and 4-pentyn-1-ol (9.15 mL, 8.230 g, 97.9 mmol) in Et_3N (300 mL). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 2:1), alkynol **59** (15.466 g, 89 mmol, 99 %) was obtained as a yellow oil.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.60 (s, 1 H), 1.81-1.90 (m, 2 H), 2.33 (s, 3 H), 2.53 (t, J = 6.9 Hz, 2 H), 3.82 (t, J = 6.1 Hz, 2 H), 7.08 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.28 (d, J = 8.1 Hz, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 16.0 (CH_2), 21.4 (CH_3), 31.5 (CH_2), 61.9 (CH_2), 81.2 (C), 88.5 (C), 120.6 (C), 129.0 (CH), 131.4 (CH), 137.7 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3326, 3027, 2947, 2875, 1906, 1651, 1607, 1510, 1433, 1379, 1327, 1180, 1107, 1059, 961, 923, 817, 669, 526 cm^{-1} .

HRMS (%): calcd. [$C_{12}H_{14}O^+$] 174.1045, found 174.1038 (100); calcd. [$C_{11}H_{11}O^+$] 159.0804, found 159.0805 (50); calcd. [$C_{11}H_9^+$] 141.0699, found 141.0702 (48); calcd. [$C_{10}H_9^+$] 129.0699, found 129.0681 (74); calcd. [$C_{10}H_8^+$] 128.0621, found 128.0615 (66); calcd. [$C_9H_{10}^+$] 118.0777, found 118.0774 (52); calcd. [$C_9H_7^+$] 115.0542, found 115.0543 (46); calcd. [$C_8H_9^+$] 105.0699, found 105.0692 (31); calcd. [$C_7H_7^+$] 91.0542, found 91.0552 (26).

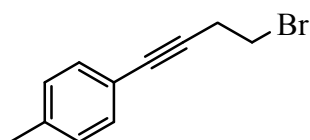
$C_{12}H_{14}O$ (174.2): calcd. C 82.72, H 8.10, O 9.18; found C 82.77, H 8.08.

8. 3. 1. 2 Synthesis of Bromoalkynes

General procedure D

Bromine (1.4 equiv) was added to a stirred solution of triphenyl phosphite (1.5 equiv) in diethyl ether (400 mL). The mixture was cooled to 0°C and a solution of the alcohol (1 equiv) and dry pyridine (1 equiv) in diethyl ether was added over 10 min. Stirring at room temperature was continued for 12 h and the mixture was poured into water. The ether layer was separated and the aqueous layer was extracted with diethyl ether (2 × 20 mL). The combined layer were dried (MgSO₄) and evaporated. Purification of the crude product by flash chromatography (SiO₂) gave the desired bromoalkyne.

Bromoalkyne 60



60

C₁₁H₁₁Br

MW = 223.11

General procedure **D** was used to synthesize 1-(4-bromobut-1-ynyl)-4-methylbenzene **60** from 4-*p*-tolylbut-3-yn-1-ol **58** (20.700 g, 129.20 mmol) and bromine (28.905 g, 180.88 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:1), bromoalkyne **60** (24.214 g, 108.53 mmol, 84 %) was obtained as a yellow powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.33 (s, 3 H), 2.96 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 3.51 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.09 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.30 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H) ppm.

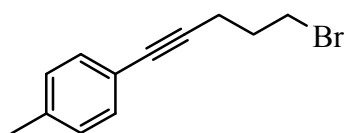
¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 21.4 (CH₃), 23.9 (CH₂), 29.6 (CH₂), 82.5 (C), 85.8 (C), 120.0 (C), 129.0 (CH), 131.5 (CH), 138.2 (C) ppm.

IR (KBr): ν = 3442, 3029, 2921, 1635, 1510, 1438, 1335, 1282, 1212, 1107, 1020, 818, 710, 686, 530 cm⁻¹.

HRMS (%): calcd. [C₁₁H₁₁⁸¹Br⁺] 224.0024, found 224.0001 (46); calcd. [C₁₁H₁₁⁷⁹Br⁺] 222.0044, found 222.0021 (46); calcd. [C₁₀H₉⁺] 129.0699, found 129.0693 (100); calcd. [C₁₀H₈⁺] 128.0621, found 128.0618 (94); calcd. [C₇H₇⁺] 91.0542, found 91.0548; calcd. [C₆H₅⁺] 77.0386, found 77.0434.

C₁₁H₁₁Br (223.1): calcd. C 59.22, H 4.97, Br 35.95; found C 58.86, H 4.94, Br 35.95.

Bromoalkyne 61



61

C₁₂H₁₃Br

MW = 237.14

General procedure **D** was used to synthesize 1-(5-bromopent-1-ynyl)-4-methylbenzene **61** from 5-*p*-tolylpent-4-yn-1-ol **59** (14.660 g, 84.14 mmol) and bromine (19.240 g, 120.4 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:1), bromoalkyne **X** (18.556 g, 78.25 mmol, 93 %) was obtained as a yellow oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.09-2.17 (m, 2 H), 2.33 (s, 3 H), 3.58 (t, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 7.09 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.28 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H) ppm.

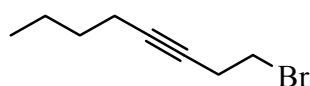
¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 18.2 (CH₃), 21.4 (CH₂), 31.6 (CH₂), 32.5 (CH₂), 81.7 (C), 87.1 (C), 120.5 (C), 129.0 (CH), 131.4 (CH), 137.8 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3028, 2963, 2942, 2920, 1703, 1608, 1510, 1431, 1312, 1274, 1247, 1224, 1209, 1179, 1117, 1106, 1038, 817, 758, 537 cm⁻¹.

HRMS (%): calcd. [C₁₂H₁₃⁸¹Br⁺] 238.0180, found 238.0176 (73); calcd. [C₁₂H₁₃⁷⁹Br⁺] 236.0201, found 236.0185 (72); calcd. [C₁₂H₁₃⁺] 157.1012, found 157.1011 (62); calcd. [C₁₁H₁₀⁺] 142.0777, found 142.0770 (66); calcd. [C₁₀H₉⁺] 129.0699, found 129.0700 (100).

C₁₂H₁₃Br (237.1): calcd. C 60.78, H 5.53, Br 33.70; found C 60.31, H 5.38.

Bromoalkyne 62



62

C₈H₁₃Br

MW = 189.09

General procedure **D** was used to synthesize 1-brom-3-octyne **62** from 3-octyn-1-ol (8.800 g, 70.00 mmol) and bromine (15.660 g, 98.00 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:1), bromoalkyne **X** (8.500 g, 44.95 mmol, 84 %) was obtained as a colorless oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.36-1.50 (m, 4 H), 2.12-2.19 (m, 2 H), 2.68-2.74 (m, 2 H), 3.41 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H) ppm.

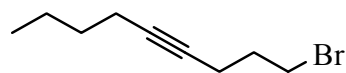
¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 13.6 (CH₃), 18.4 (CH₂), 21.9 (CH₂), 23.4 (CH₂), 30.4 (CH₂), 30.9 (CH₂), 76.9 (C), 82.7 (C) ppm.

IR (KBr): ν = 2959, 2932, 2870, 1463, 1434, 1379, 1334, 1271, 1211, 1104, 643 cm⁻¹.

HRMS (%): calcd. $[\text{C}_8\text{H}_{13}^{81}\text{Br}^+]$ 190.0180, found 190.0171 (3); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_{13}^{79}\text{Br}^+]$ 188.0201, found 188.0181 (3); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_{10}^{81}\text{Br}^+]$ 174.9945, found 174.9984 (9); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_{10}^{79}\text{Br}^+]$ 172.9966, found 172.9960 (4); calcd. $[\text{C}_5\text{H}_7^{81}\text{Br}^+]$ 147.9711, found 147.9729 (100); calcd. $[\text{C}_5\text{H}_7^{79}\text{Br}^+]$ 145.9731, found 145.9740 (100); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_{13}^+]$ 109.1017, found 109.1009 (79).

C₈H₁₃Br (189.1): calcd. C 50.81, H 6.93; found C 50.30, H 6.87.

Bromoalkyne **63**



63

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Br}$

MW = 203.12

At -78°C , a solution of *n*-BuLi in hexane (2.5 M, 40.90 mL, 102.3 mmol) was added dropwise over a period of 20 min to a solution of 1-hexyne (14.11 mL, 10.09 g, 122.70 mmol) in THF (125 mL). Then, the mixture was stirred for 30 min at -78°C . After addition of DMPU (12.40 mL, 13.120 g, 102.3 mmol), the resulting mixture was transferred to a solution of 1,3-dibromopropane (10.40 mL, 20.66 g, 102.3 mmol) in THF (70 mL) and the mixture was allowed to warm to room temperature over a period of 1 h. After this had been stirred for 14 h, a saturated aqueous solution of NH_4Cl (100 mL) was added. The mixture was extracted with diethyl ether (3 x 50 mL) The combined extracts were washed with brine and dried with MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure to give the crude product, which was purified by flashchromatography (SiO_2) using PE/EtOAc, 40:1 to give 1-bromonon-4-yne **63** (12.471 g, 61.39 mmol, 60 %) as a colorless oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, J = Hz, 3 H), 1.32-1.52 (m, 4 H), 2.01 (quint, J = 6.6 Hz, 2 H), 2.14 (tt, J = 7.0, 2.3 Hz, 2 H), 2.34 (tt, J = 6.8, 2.5 Hz, 2 H), 3.52 (t, J = 6.5 Hz, 2 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 13.6 (CH_3), 17.5 (CH_2), 18.4 (CH_2), 21.9 (CH_2), 31.1 (CH_2), 31.9 (CH_2), 32.6 (CH_2), 77.8 (C), 81.5 (C) ppm.

IR (neat): ν = 2957, 2932, 2872, 2861, 2843, 1465, 1457, 1433, 1379, 1351, 1330, 1272, 1248, 853, 749, 651 cm^{-1} .

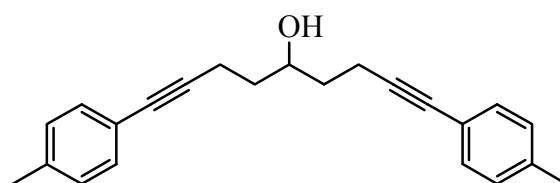
HRMS (%): calcd. $[\text{C}_9\text{H}_{15}^{81}\text{Br}^+]$ 204.0337, found 204.0333 (7); calcd. $[\text{C}_9\text{H}_{15}^{79}\text{Br}^+]$ 202.0357, found 202.0333 (8); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_{11}^{81}\text{Br}^+]$ 176.0024, found 176.0021 (22); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_{11}^{79}\text{Br}^+]$ 174.0044, found 174.0034 (24); calcd. $[\text{C}_4\text{H}_5^{81}\text{Br}^+]$ 133.9554, found 133.9542 (43); calcd. $[\text{C}_4\text{H}_5^{79}\text{Br}^+]$ 131.9575, found 131.9574 (51); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_{11}^+]$ 95.0861, found 95.0868 (83); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_9^+]$ 81.0704, found 81.0704 (100); calcd. $[\text{C}_5\text{H}_7^+]$ 67.0548, found 67.0535 (53).

8. 3. 1. 3 Synthesis of Dialkynoles

General procedure E

Under Argon, in a round-bottomed flask, magnesium turnings (1.1 equiv) were activated by heating and cooling, by crushing of the turnings with a spatula, and by addition of several drops of 1,2-dibromoethane. After Addition of THF (1.0 mL), a solution of the bromoalkyne (1 equiv) in THF (20 mL) was added dropwise at a rate that maintains a modest exothermic reaction. Subsequently, the mixture was refluxed for 1 h and then cooled in an ice bath. Under stirring, a solution of methyl formate (0.5 equiv) in THF (5 mL) was added dropwise over 20 min. After removal of the ice bath, stirring was continued for 30 min. The mixture was then added to a cold (0°C) saturated aqueous solution of NH₄Cl (100 mL) and extracted with diethyl ether (3 x 50 mL). The residue obtained after evaporation of the solvent was dissolved in diethyl ether (20 mL) and added dropwise to a suspension of lithium aluminium hydride (1.1 equiv) in diethyl ether (20 mL) at 25°C. After the resulting mixture had been stirred at 25°C for 12 h, the excess of lithium aluminium hydride was decomposed by slow addition of ice water. The organic layer was separated, the aqueous layer was extracted with diethyl ether (2 x 20 mL), dried (MgSO₄) and filtered. After concentration under vacuum, the residue was purified by flash chromatography (SiO₂).

Dialkynol **64**



64

C₂₃H₂₄O

MW = 316.44

General procedure **E** was used to synthesize 1,9-di-*p*-tolynona-1,8-diyn-5-ol **64** from 1-(4-bromobut-1-ynyl)-4-methylbenzene (**60**, 10.00 g, 45.00 mmol) in THF (20 mL), magnesium turnings (1.20 g, 49.50 mmol) and methyl formate (1.350 g, 22.50 mmol) in THF (20 mL). After purification by flash chromatography (CH₂Cl₂), alcohol **64** (3.490 g, 11.03 mmol, 49 %) was obtained as a yellow powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.68-1.91 (m, 4 H), 2.08 (br. s, 1 H), 2.32 (s, 6 H), 2.58 (t, *J* = 6.9 Hz, 4 H), 4.03-4.11 (m, 1 H), 7.05 (d, *J* = 8.0 Hz, 4 H), 7.26 (d, *J* = 8 Hz, 4 H) ppm.

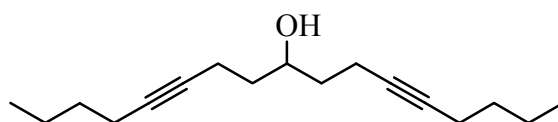
¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 16.0 (CH₂), 21.4 (CH₃), 35.9 (CH₂), 70.1 (CH), 81.4 (C), 88.6 (C), 120.6 (C), 129.0 (CH), 131.4 (CH), 137.6 (C) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3420, 3028, 2945, 2919, 2227, 1909, 1636, 1510, 1478, 1437, 1407, 1378, 1261, 1179, 1119, 1103, 1088, 1002, 883, 817, 710, 526 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}^+]$ 316.1827, found 316.1822 (100); calcd. $[\text{C}_{23}\text{H}_{22}^+]$ 298.1722, found 298.1715 (15); calcd. $[\text{C}_{22}\text{H}_{19}^+]$ 283.1487, found 283.1468 (28); calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_9^+]$ 129.0704, found 129.0688 (78).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}$ (316.4): calcd. C 87.30, H 7.64, O 5.06; found C 86.98, H 7.69.

Dialkynol **65**



65

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}$

MW = 248.40

General procedure **E** was used to synthesize heptadeca-5,12-diyn-9-ol **65** from 1-bromo-3-octyne (**X**, 6.30 g, 33.50 mmol) in THF (20 mL), magnesium turnings (0.90 g, 36.85 mmol) and methyl formate (1.00 g, 16.75 mmol) in THF (20 mL). After purification by flash chromatography (CH_2Cl_2), alcohol **X** (1.789 g, 7.20 mmol, 43 %) was obtained as colourless oil.

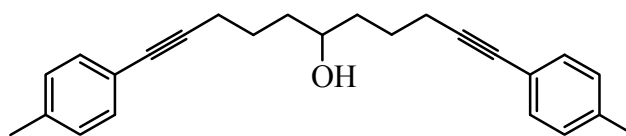
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.90$ (t, $J = 7.2$ Hz, 6 H), 1.30-1.44 (m, 8 H), 1.54-1.62 (m, 4 H), 2.06-2.12 (m, 4 H), 2.22-2.27 (m, 4 H), 2.39 (br. s, 1 H), 3.78-3.87 (m, 1 H) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 13.5$ (CH_3), 15.3 (CH_2), 18.3 (CH_2), 21.9 (CH_2), 31.1 (CH_2), 36.0 (CH_2), 70.3 (CH), 79.4 (C), 80.9 (C) ppm.

IR (neat): $\nu = 3348, 2931, 2861, 1434, 1378, 1329, 1082, 915 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}^+]$ 248.2140, found 248.2162 (2); calcd. $[\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}^+]$ 247.2062, found 247.2093 (5); calcd. $[\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}^+]$ 233.1905, found 233.1933 (3); calcd. $[\text{C}_{17}\text{H}_{26}^+]$ 230.2035, found 230.1986 (4); calcd. $[\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}^+]$ 219.1749, found 219.1776 (27); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}^+]$ 205.1592, found 205.1607 (44); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}^+]$ 191.1436, found 191.1418 (54); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{19}^+]$ 187.1487, found 187.1473 (48); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{17}^+]$ 173.1330, found 173.1341 (44); calcd. $[\text{C}_{11}\text{H}_{13}^+]$ 145.1017, found 145.1003 (68); calcd. $[\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}^+]$ 139.1123, found 139.1134 (100); calcd. $[\text{C}_{10}\text{H}_{11}^+]$ 131.0861, found 131.0867 (100); calcd. $[\text{C}_9\text{H}_9^+]$ 117.0704, found 117.0708 (61); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_7^+]$ 79.0548, found 79.0569 (59); calcd. $[\text{C}_5\text{H}_7^+]$ 67.0548, found 67.0539 (64).

Dialkynol 66



1,11-Di-*p*-tolyl-undeca-1,10-diyn-6-ol

66

$C_{25}H_{28}O$

MW = 344.49

General procedure **E** was used to synthesize 1,11-di-*p*-tolylundeca-1,10-diyn-6-ol **66** from 1-(5-bromopent-1-ynyl)4-methylbenzene (**61**, 6.68 g, 28.00 mmol) in THF (10 mL), magnesium turnings (0.75 g, 30.80 mmol) and methyl formate (0.841 g, 14.00 mmol) in THF (10 mL). After purification by flash chromatography (CH_2Cl_2), alcohol **66** (3.087 g, 8.96 mmol, 61 %) was obtained as a colorless oil.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.52-1.91 (m, 8 H), 2.32 (s, 6 H), 2.44 (t, J = 6.3 Hz, 4 H), 3.71-3.77 (m, 1 H), 7.07 (d, J = 8.1 Hz, 4 H), 7.28 (d, J = 8.1 Hz, 4 H) ppm.

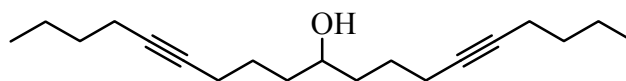
^{13}C NMR (75 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 19.4 (CH_2), 21.4 (CH_3), 24.9 (CH_2), 36.6 (CH_2), 71.1 (CH), 81.0 (C), 89.1 (C), 120.8 (C), 129.0 (CH), 131.4 (CH), 137.5 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3368, 3027, 2942, 2865, 1706, 1607, 1510, 1454, 1376, 1331, 1266, 1211, 1179, 1093, 1020, 986, 817, 738, 707, 527 cm^{-1} .

HRMS (%): calcd. [$C_{25}H_{28}O^+$] 344.2140; found 344.2139 (6), calcd. [$C_{25}H_{26}^+$] 326.2035, found 326.2003 (7); calcd. [$C_{23}H_{22}^+$] 298.1716, found 298.1715 (7); calcd. [$C_{22}H_{19}^+$] 283.1487, found 283.1494 (7); calcd. [$C_{13}H_{15}O^+$] 187.1123, found 187.1120 (43); calcd. [$C_{11}H_{10}^+$] 142.0783, found 142.0800 (72); calcd. [$C_{10}H_9^+$] 129.0704, found 129.0712 (100); calcd. [$C_8H_7O^+$] 119.0497, found 119.0496 (83).

$C_{25}H_{28}O$ (344.5): calcd. C 87.16, H 8.19, O 4.64; found C 87.06, H 8.10.

Dialkynol 67



67

$C_{19}H_{32}O$

MW = 276.46

General procedure **E** was used to synthesize nonadeca-5,14-diyn-10-ol **67** from 1-bromonon-4-yne (**63**, 5.00 g, 24.61 mmol) in THF (10 mL), magnesium turnings (0.66 g, 27.07 mmol) and methyl formate (0.739 g, 12.50 mmol) in THF (10 mL). After purification by flash

chromatography (CH₂Cl₂), alcohol **67** (2.799 g, 10.00 mmol, 81 %) was obtained as a colorless oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H), 1.32-1.60 (m, 17 H), 1.92-2.38 (m, 8H), 3.66 (s, 1 H) ppm.

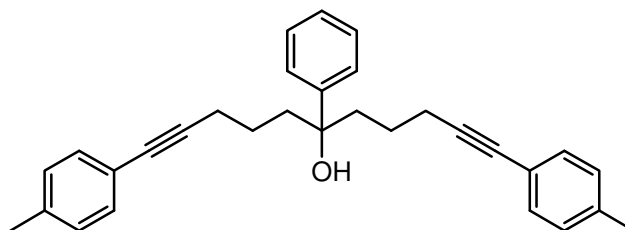
¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 13.6 (CH₃), 18.4 (CH₂), 18.8 (CH₂), 21.8 (CH₂), 25.2 (CH₂), 31.2 (CH₂), 36.6 (CH₂), 71.1 (CH), 79.8 (C), 80.7 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3523, 3358, 2956, 2932, 2869, 2862, 2844, 1458, 1434, 1378, 1364, 1331, 1300, 1252, 1093, 991, 967, 900, 542, 501 cm⁻¹.

HRMS (%): calcd. [C₁₉H₃₃O⁺] 277.2526, found 277.2492 (1); calcd. [C₁₉H₃₂O⁺] 276.2448, found 276.2446 (1); calcd. [C₁₉H₃₁⁺] 259.2420, found 259.2396 (1); calcd. [C₁₆H₂₅O⁺] 233.1900, found 233.1868 (9); calcd. [C₁₇H₂₅⁺] 229.1951, found 229.1941 (8); calcd. [C₁₅H₂₃O⁺] 219.1743, found 219.1770 (18); calcd. [C₁₆H₂₃⁺] 215.1794, found 215.1821 (14); calcd. [C₁₅H₂₁⁺] 201.1683, found 201.1643 (36); calcd. [C₁₂H₁₉O⁺] 179.1430, found 179.1427 (55); calcd. [C₁₀H₁₇O⁺] 153.1274, found 153.1284 (100).

C₁₉H₃₂O (276.5): calcd. C 82.53, H 11.67, O 5.79; found C 82.53, H 11.62.

Dialkynol **72**



72

C₃₁H₃₂O

MW = 420.59

General procedure **E** was used to synthesize 6-phenyl-1,11-di-*p*-tolylundeca-1,10-diyn-6-ol **72** from 1-(5-bromopent-1-ynyl)-4-methylbenzene (**61**, 10.00 g, 42.00 mmol) in THF (20 mL), magnesium turnings (1.123 g, 46.20 mmol) and methyl benzoate (2.856 g, 21.00 mmol) in THF (20 mL). After purification by flash chromatography (CH₂Cl₂), alcohol **72** (5.152 g, 12.25 mmol, 58 %) was obtained as a colorless oil.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.17 (br. s, 1 H), 1.25-1.39 (m, 2 H), 1.48-1.63 (m, 2 H), 1.65-1.87 (m, 4 H), 1.99 (s, 6 H), 2.16 (t, *J* = 7.1 Hz, 4 H), 6.83 (d, *J* = 7.8 Hz, 4 H), 7.04-7.10 (m, 1 H), 7.20 (dd, *J* = 8.0, 7.3 Hz, 2 H), 7.34 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.4 (d, *J* = 8.0 Hz, 4 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, C₆D₆): δ = 20.0 (CH₂), 21.3 (CH₃), 23.4 (CH₂), 43.0 (CH₂), 76.5 (C), 81.8 (C), 89.9 (C), 121.9 (C), 125.7 (CH), 126.6 (CH), 128.4 (CH), 129.4 (CH), 131.9 (CH), 137.6 (C), 146.3 (C) ppm.

IR (neat): $\nu = 3465, 2950, 2920, 1510, 1447, 817 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}^+]$ 420.2453, found 420.2473 (12); calcd. $[\text{C}_{31}\text{H}_{30}^+]$ 402.2348, found 402.2337 (21); calcd. $[\text{C}_{30}\text{H}_{27}^+]$ 387.2113, found 387.2128 (7); calcd. $[\text{C}_{29}\text{H}_{26}^+]$ 374.2035, found 374.2030 (10); calcd. $[\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}^+]$ 263.1436, found 263.1427 (53); calcd. $[\text{C}_{19}\text{H}_{19}^+]$ 247.1487, found 247.1440 (43); calcd. $[\text{C}_{11}\text{H}_{10}^+]$ 142.0783, found 142.0780 (100).

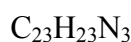
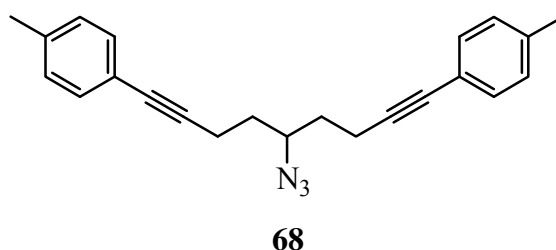
C₃₁H₃₂O (420.6): calcd. C 88.53, H 7.67, O 3.80; found C 88.36, H 7.62.

8. 3. 1. 4 Synthesis of Dialkynazides

General procedure F

A flame-dried round-bottomed flask was charged with the dialkynol (1 equiv) and THF (60 equiv). Triphenylphosphine (1.2 equiv) was added, and the reaction mixture was cooled to 0°C. Then, diphenylphosphoryl azide (1.2 equiv) was added slowly. Subsequently, diisopropyl azodicarboxylate (1.2 equiv) was added slowly over 5 min. The resulting solution was stirred at 0°C for 2 h (TLC analysis showed 100 % consumption of the starting material). The reaction mixture was poured into a mixture of diethyl ether and 5 % aqueous NaHCO₃-solution. The layers were separated, and the organic layer was washed with brine and dried (MgSO₄) After concentration under vacuum, the residue was purified by flash chromatography (SiO₂).

Dialkynazide **68**



MW = 341.45

General procedure **F** was used to synthesize 4,4'-(5-azidonona-1,8-diyne-1,9-diyl)bis-(methylbenzene) **68** from 1,9-di-*p*-tolylnona-1,8-diyne-5-ol (**64**, 1.410 g, 4.40 mmol), Triphenylphosphine (1.390 g, 5.28 mmol), diphenylphosphoryl azide (1.460 g, 1.14 mL, 5.28 mmol) and diisopropyl azodicarboxylate (1.070 g, 1.07 mL, 5.28 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:1), azide **68** (0.966 g, 2.83 mmol, 64 %) was obtained as a colorless oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.73-1.92 (m, 4 H), 2.32 (s, 6 H), 2.58 (t, *J* = 6.9 Hz, 4 H), 3.80-3.88 (m, 1 H), 7.02 (d, *J* = 7.9 Hz, 4 H), 7.25 (d, *J* = 7.9 Hz, 4 H) ppm.

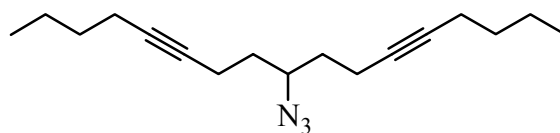
¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 16.5 (CH₂), 21.4 (CH₃), 33.3 (CH₂), 60.8 (CH), 81.8 (C), 87.5 (C), 120.5 (C), 128.9 (CH), 131.5 (CH), 137.7 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3028, 2949, 2922, 2865, 2101, 1700, 1510, 1446, 1433, 1408, 1363, 1342, 1323, 1267, 1213, 1180, 1103, 1040, 817, 527 cm⁻¹.

HRMS (%): calcd. [C₂₃H₂₃N₃⁺] 341.1886, found 341.1838 (5); calcd. [C₂₃H₂₂N₃⁺] 340.1808, found 340.1807 (21); calcd. [C₂₃H₂₂N⁺] 312.1747, found 312.1738 (93); calcd. [C₂₂H₂₀N⁺] 298.1590, found 298.1626 (56); calcd. [C₁₀H₉⁺] 129.0699, found 129.0698 (100).

C₂₃H₂₃N₃ (341.5): calcd. C 80.90, H 6.79, N 12.31; found C 80.89, H 6.93, N 11.94.

Dialkynazide **69**



69

$C_{17}H_{27}N_3$

MW = 273.42

General procedure **F** was used to synthesize 9-azidoheptadeca-5,12-diyne **69** from heptadeca-5,12-diyne-9-ol (**65**, 2.261 g, 9.10 mmol), Triphenylphosphine (2.864 g, 10.92 mmol), diphenylphosphoryl azide (3.005 g, 2.35 mL, 10.92 mmol) and diisopropyl azodicarboxylate (2.208 g, 2.16 mL, 10.92 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 10:1), azide **69** (2.073 g, 7.58 mmol, 83 %) was obtained as a colorless oil.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.81 (t, J = 7.0 Hz, 6 H), 1.26-1.45 (m, 12 H), 2.04-2.16 (m, 8 H), 3.52 (q, J = 6.6 Hz, 1 H) ppm.

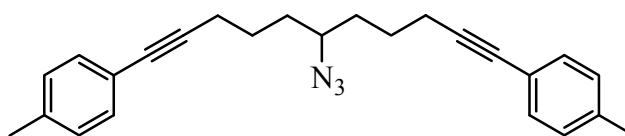
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, C_6D_6): δ = 13.7 (CH_3), 16.0 (CH_2), 18.8 (CH_2), 22.2 (CH_2), 31.5 (CH_2), 33.9 (CH_2), 61.1 (CH), 78.8 (C), 81.4 (C) ppm.

IR (neat): ν = 2932, 2872, 2101, 1457, 1269 cm^{-1} .

HRMS (%): calcd. [$C_{17}H_{27}N_3^+$] 273.2205, found 273.2230 (1); calcd. [$C_{16}H_{24}N_3^+$] 258.1970, found 258.2003 (4); calcd. [$C_{17}H_{25}N_2^+$] 257.2018, found 257.2027 (4); calcd. [$C_{16}H_{24}N^+$] 230.1909, found 230.1888 (22); calcd. [$C_{15}H_{22}N^+$] 216.1752, found 216.1721 (24); calcd. [$C_{14}H_{20}N^+$] 202.1596, found 202.1589 (78); calcd. [$C_{13}H_{18}N^+$] 188.1439, found 188.1431 (37); calcd. [$C_{12}H_{16}N^+$] 174.1283, found 174.1262 (33); calcd. [$C_{11}H_{14}N^+$] 160.1126, found 160.1106 (55); calcd. [$C_{10}H_{16}N^+$] 150.1283, found 150.1273 (37); calcd. [$C_{10}H_{12}N^+$] 146.0970, found 146.0986 (36); calcd. [$C_7H_{10}N^+$] 108.0813, found 108.0827 (99); calcd. [$C_6H_7^+$] 79.0548, found 79.0561 (100).

$C_{17}H_{27}N_3$ (273.4): calcd. C 74.68, H 9.95, N 15.37; found C 75.37, H 9.80, N 13.54.

Dialkynazide **70**



70

$C_{25}H_{27}N_3$

MW = 369.50

General procedure **F** was used to synthesize 4,4'-(6-azidoundeca-1,10-diyne-1,11-diyl)bis(methylbenzene) **70** from 1,11-di-*p*-tolylundeca-1,10-diyne-6-ol (**61**, 3.217 g, 9.30 mmol),

Triphenylphosphine (2.927 g, 11.16 mmol), diphenylphosphoryl azide (3.071 g, 2.40 mL, 11.16 mmol) and diisopropyl azodicarboxylate (2.257 g, 2.21 mL, 11.16 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 40:1), azide **70** (3.203 g, 8.67 mmol, 93 %) was obtained as a colorless oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.65-1.83 (m, 8 H), 2.32 (s, 6 H), 2.45 (t, *J* = 4.4 Hz, 4 H), 3.38 (s, 1 H), 7.07 (d, *J* = 8.1 Hz, 4 H), 7.28 (d, *J* = 8.1 Hz, 4 H) ppm.

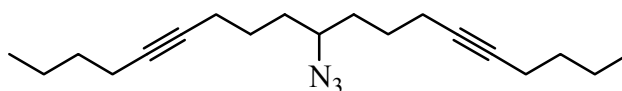
¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 19.2 (CH₂), 21.4 (CH₃), 25.2 (CH₂), 33.5 (CH₂), 62.1 (CH), 81.3 (C), 88.5 (C), 120.7 (C), 129.0 (CH), 131.4 (CH), 137.6 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3080, 3028, 2946, 2866, 2099, 1510, 1455, 1408, 1374, 1332, 1249, 1181, 1106, 1040, 1020, 1004, 945, 817, 527, 412 cm⁻¹.

HRMS (%): calcd. [C₂₅H₂₇N₃⁺] 369.2199, found 369.2198 (28); calcd. [C₂₅H₂₆N⁺] 340.2060, found 340.2066 (100); calcd. [C₂₃H₂₂N⁺] 312.1747, found 312.1751 (29); calcd. [C₂₂H₂₀N⁺] 298.1590, found 298.1595 (24); calcd. [C₁₈H₂₀N⁺] 250.1590, found 250.1590 (43).

C₂₅H₂₇N₃ (369.5): calcd. C 81.26, H 7.37, N 11.37; found C 81.30, H 7.39, N 11.17.

Dialkynazide **71**



71

C₁₉H₃₁N₃

MW = 301.47

General procedure **F** was used to synthesize 10-azidononadeca-5,14-diyne **71** from nonadeca-5,14-diyne-10-ol (**63**, 2.546 g, 9.21 mmol), Triphenylphosphine (2.927 g, 11.16 mmol), diphenylphosphoryl azide (3.071 g, 2.40 mL, 11.16 mmol) and diisopropyl azodicarboxylate (2.257 g, 2.21 mL, 11.16 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 10:1), azide **71** (1.603 g, 5.32 mmol, 58 %) was obtained as a colorless oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H), 1.33-1.51 (m, 8 H), 1.51-1.69 (m, 8 H), 2.13-2.22 (m, 8H), 3.31 (br s, 1 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 13.6 (CH₃), 18.4 (CH₂), 18.6 (CH₂), 22.0 (CH₂), 25.5 (CH₂), 31.2 (CH₂), 33.4 (CH₂), 62.2 (CH), 79.2 (C), 81.0 (C) ppm.

IR (neat): ν = 2962, 2933, 2863, 2098, 1458, 1436, 1378, 1332, 1250, 1104, 747, 558 cm⁻¹.

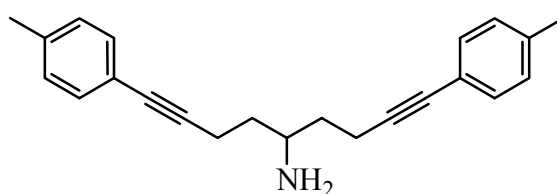
HRMS (%): calcd. [C₁₉H₃₁N₃⁺] 301.2512, found 301.2490 (1); calcd. [C₁₉H₃₀N₃⁺] 300.2434, found 300.2387 (3); calcd. [C₁₉H₃₀N⁺] 272.2373, found 272.2322 (19); calcd. [C₁₈H₂₉N⁺] 259.2295, found 259.2258 (12); calcd. [C₁₇H₂₆N₂⁺] 258.2091, found 258.2142 (28); calcd. [C₁₇H₂₆N⁺] 244.2050, found 244.2048 (37); calcd. [C₁₆H₂₄N⁺] 230.1903, found 230.1909 (100); calcd. [C₁₅H₂₂N⁺] 216.1747, found 216.1769 (66).

C₁₉H₃₁N₃ (301.5): calcd. C 76.14, H 10.54, N 13.32; found C 75.77, H 10.33, N 13.75.

8. 3. 1. 5 Synthesis of Aminodialkynes

General procedure G: Under Ar, a solution of the azide (1 equiv) in diethyl ether (20 mL) was added dropwise to a suspension of lithium aluminium hydride (3.3 equiv) in diethyl ether (20 mL) at 25°C. After the mixture had been stirred for 12 h at room temperature, the excess of lithium aluminium hydride was decomposed by addition of ice water. The organic layer was separated, the aqueous layer was extracted with diethyl ether (4 × 20 mL), dried (MgSO₄) and filtered. After concentration under vacuum, the residue was purified by flash chromatography (SiO₂).

Aminodialkyne **73**



73

C₂₃H₂₅N

MW = 315.45

A mixture of 4,4'-(5-azidonona-1,8-diyne-1,9-diyl)bis-(methylbenzene) (**68**, 3.181 g, 9.30 mmol) and SnCl₂ (2.650 g, 14.00 mmol) in MeOH (30 mL) was stirred at room temperature for 15 h. After addition of saturated aqueous NaHCO₃-solution (40 mL), the mixture was filtered through a pad of Celite and extracted with CH₂Cl₂ (2 × 40 mL). The combined organic layers were washed with brine, dried (MgSO₄), and evaporated. After purification by flash chromatography (EtOAc), aminodialkyne **73** (1.349 g, 4.27 mmol, 46 %) was obtained as a yellow oil.

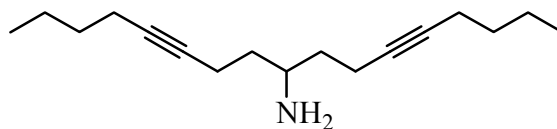
¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.55 (br. s, 2 H), 1.17-1.29 (m, 2 H), 1.47-1.58 (m, 2 H), 1.99 (s, 6 H), 2.34 (t, *J* = 7.5 Hz, 4 H), 2.81-2.89 (m, 1 H), 6.81 (d, *J* = 7.7 Hz, 4 H), 7.44 (d, *J* = 8.1 Hz, 4 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, C₆D₆): δ = 16.6 (CH₂), 21.2 (CH₃), 37.4 (CH₂), 49.8 (CH), 81.6 (C), 89.8 (C), 121.9 (C), 129.3 (CH), 131.9 (CH), 137.4 (C) ppm.

HRMS (%): calcd. [C₂₃H₂₅N⁺] 315.1987, found 315.1986 (34); calcd. [C₂₃H₂₂⁺] 298.1722, found 298.1736 (11); calcd. [C₂₁H₂₀⁺] 272.1565, found 272.1572 (26); calcd. [C₁₂H₁₄N⁺] 172.1126, found 172.1131 (100).

C₂₃H₂₅N (315.5): calcd. C 87.57, H 7.99, N 4.44; found C 87.20, H 8.38, N 4.45.

Aminodialkyne **74**



74

C₁₇H₂₉N

MW = 247.42

General procedure **G** was used to synthesize heptadeca-5,12-diyn-9-amine **74** from 9-azidoheptadeca-5,12-diyne (**69**, 2.073 g, 7.60 mmol) and lithium aluminium hydride (0.952 g, 25.08 mmol) in diethyl ether (20 mL). After purification by flash chromatography (EtOAc), aminoalkyne **74** (1.719 g, 6.95 mmol, 91 %) was obtained as a colorless oil.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, *J* = 7.3 Hz, 6 H), 1.36-1.49 (m, 12 H), 1.60-1.66 (m, 2 H), 2.12-2.16 (m, 4 H), 2.24-2.27 (m, 4 H), 2.93-2.98 (m, 1 H) ppm.

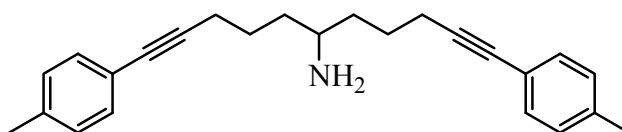
¹³C NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 13.6 (CH₃), 15.7 (CH₂), 18.4 (CH₂), 21.9 (CH₂), 31.2 (CH₂), 37.0 (CH₂), 49.8 (CH), 79.5 (C), 80.7 (C) ppm.

IR (neat): ν = 33.74, 2957, 2931, 2861, 1594, 1465, 1378, 1330, 1106, 822 cm⁻¹.

HRMS (%): calcd. [C₁₇H₂₉N⁺] 247.2300, found 247.2293 (2); calcd. [C₁₇H₂₈N⁺] 246.2222, found 246.2231 (3); calcd. [C₁₆H₂₄N⁺] 230.1909, found 230.1897 (3); calcd. [C₁₅H₂₄N⁺] 218.1909, found 218.1923 (6); calcd. [C₁₄H₂₂N⁺] 204.1752, found 204.1757 (21); calcd. [C₉H₁₆N⁺] 138.1283, found 138.1269 (100).

C₁₇H₂₉N (247.4): calcd. C 82.52, H 11.81, N 5.66; found C 81.82, H 11.74, N 5.68.

Aminodialkyne **75**



75

C₂₅H₂₉N

MW = 343.50

General procedure **G** was used to synthesize 1,11-di-*p*-tolylundeca-1,10-diyn-6-amine **75** from 4,4'-(6-azidoundeca-1,10-diyne-1,11-diyl)bis-(methylbenzene) (**70**, 1.690 g, 4.58 mmol) and lithium aluminium hydride (0.574 g, 15.11 mmol) in diethyl ether (20 mL). After purification by flash chromatography (EtOAc), aminodialkyne **75** (1.390 g, 4.06 mmol, 89 %) was obtained as a colorless oil.

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.54 (br. s, 2 H), 1.12-1.20 (m, 2 H), 1.34-1.41 (m, 2 H), 1.43-1.51 (m, 2 H), 1.54-1.63 (m, 2 H), 1.99 (s, 6 H), 2.27 (t, *J* = 7.3 Hz, 4 H), 2.42-2.47 (m, 1 H), 6.83 (d, *J* = 7.8 Hz, 4 H), 7.47 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H) ppm.

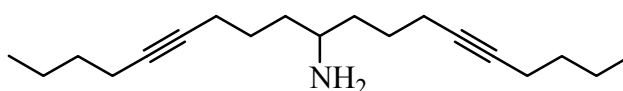
¹³C NMR (125 MHz, DEPT, C₆D₆): δ = 19.9 (CH₂), 21.2 (CH₃), 25.8 (CH₂), 37.9 (CH₂), 50.7 (CH), 81.6 (C), 89.9 (C), 121.9 (C), 129.3 (CH), 131.9 (CH), 137.5 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3675, 3405, 2919, 1658, 1615, 1509, 1433, 1387, 1151, 1114, 1058, 896, 817, 582, 465 cm⁻¹.

HRMS (%): calcd. [C₂₅H₂₉N⁺] 343.2295, found 343.2287 (37); calcd. [C₂₅H₂₆⁺] 326.2029, found 326.1980; calcd. [C₂₃H₂₄N⁺] 314.1903, found 314.1896 (15); calcd. [C₂₂H₂₂N⁺] 300.1747, found 300.1782 (23); calcd. [C₁₇H₂₀N⁺] 238.1590, found 238.1611 (21); calcd. [C₁₅H₁₈N⁺] 212.1434, found 212.1425 (67); calcd. [C₁₃H₁₆N⁺] 186.1277, found 186.1263 (100).

C₂₅H₂₉N (343.5): calcd. C 87.41, H 8.51, N 4.08; found C 87.00, H 8.50, N 4.12.

Aminodilakyne **76**



76

C₁₉H₃₃N

MW = 275.47

General procedure **G** was used to synthesize nonadeca-5,14-diyn-10-amine **76** from 10-azidononadeca-5,14-diyne (**71**, 1.280 g, 4.20 mmol) and lithium aluminium hydride (0.526 g, 13.86 mmol) in diethyl ether (20 mL). After purification by flash chromatography (EtOAc), aminodialkyne **76** (1.073 g, 3.90 mmol, 93 %) was obtained as a colorless oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H), 1.19 (s, 2 H), 1.30-1.63 (m, 16 H), 2.12-2.17 (m, 8 H), 2.71-2.77 (m, 1 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 13.6 (CH₃), 18.4 (CH₂), 18.9 (CH₂), 21.9 (CH₂), 25.8 (CH₂), 31.3 (CH₂), 37.3 (CH₂), 50.6 (CH), 79.8 (C), 80.5 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3372, 2956, 2931, 2861, 1585, 1457, 1435, 1378, 1359, 1332, 1300, 1250, 1105, 999, 807, 748, 539, 512 cm⁻¹.

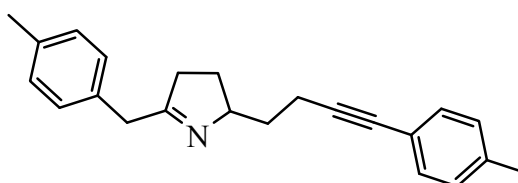
HRMS (%): calcd. [C₁₉H₃₃N⁺] 275.2613, found 275.2592 (7); calcd. [C₁₉H₃₂N⁺] 274.2535, found 274.2533 (8); calcd. [C₁₇H₂₈N⁺] 246.222, found 246.2242 (13); calcd. [C₁₆H₂₆N⁺] 232.2065, found 232.2094 (60); calcd. [C₁₅H₂₄N⁺] 218.1909, found 218.1900 (18); calcd. [C₁₂H₂₀N⁺] 178.1596, found 178.1610 (79); calcd. [C₁₀H₁₈N⁺] 152.1439, found 152.1440 (91); calcd. [C₁₀H₁₅⁺] 135.1174, found 135.1188 (100).

C₁₉H₃₃N (275.5): calcd. C 82.84, H 12.07, N 5.08; found C 82.02, H 11.93, N 5.08.

8.3.2 Hydroaminations of Aminodialkynes

General Procedure H: Under Ar, a Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was charged with $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (0.011 g, 0.05 mmol, 5 mol %) a ligand (0.05 mmol, 5 mol %) and toluene (0.5 mL). After this mixture had been stirred for 10 min at 25°C, the aminodialkyne (1.00 mmol) was added and the resulting mixture had been stirred at 25°C for 48 h and purified by flash chromatography (SiO_2).

Pyrrole 77



77

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}$

MW = 315.45

General procedure **H** (catalyst: *rac*-(EBTHI) TiMe_2 , 0.100 mmol, 0.034 g, 10 mol %, 24 h, 105°C) was used to synthesize 5-(4-methylbenzyl)-2-(4-*p*-tolylbut-3-ynyl)-3,4-dihydro-2*H*-pyrrole **77** from 1,9-di-*p*-tolylnona-1,8-diyn-5-amine (**73**, 0.316 g, 1.00 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 5:1), pyrrole **77** (164 mg, 0.52 mmol, 56 %) was obtained as a colorless oil. 0 % ee

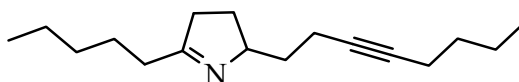
^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.01-1.09 (m, 1 H), 1.60-1.67 (m, 1 H), 1.69-1.76 (m, 1 H), 1.88-1.97 (m, 2 H), 1.99 (s, 3 H), 2.00-2.07 (m, 1 H), 2.09 (s, 3 H), 2.60-2.72 (m, 2 H), 3.52 (s, 2 H), 4.07-4.10 (m, 1 H), 6.82 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 6.95 (d, J = 7.7 Hz, 2 H), 7.07 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 7.44 (d, J = 8.0 Hz, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, C_6D_6): δ = 17.6 (CH_2), 21.0 (CH_3), 21.2 (CH_3), 29.0 (CH_2), 36.4 (CH_2), 36.5 (CH_2), 40.5 (CH_2), 72.0 (CH), 81.5 (C), 90.1 (C), 122.0 (C), 128.3 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 131.9 (CH), 134.7 (C), 136.0 (C), 137.4 (C), 174.9 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3026, 2921, 2865, 1641, 1606, 1511, 1448, 1429, 1328, 1315, 1268, 817 cm^{-1} .

HRMS (%): calcd. [$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}^+$] 315.1987, found 315.1997 (100); calcd. [$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}^+$] 300.1752, found 300.1751 (20); calcd. [$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}^+$] 286.1596, found 286.1609 (11); calcd. [$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}^+$] 210.1283, found 210.1281 (14); calcd. [$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}^+$] 173.1204, found 173.1245 (17); calcd. [$\text{C}_{10}\text{H}_9^+$] 129.0704, found 129.0705 (13); calcd. [C_8H_9^+] 105.0704, found 105.0704 (21).

Pyrrole 78



78

C₁₇H₂₉N

MW = 247.42

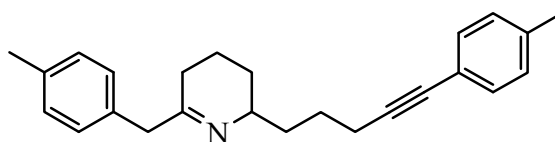
General procedure **H** (catalyst: *rac*-(EBTHI)TiMe₂ 0.100 mmol, 0.034 g, 10 mol %, 105 °C, 24 h) was used to synthesize 2-(oct-3-ynyl)-5-pentyl-3,4-dihydro-2*H*-pyrrole **78** from heptadeca-5,12-diyn-9-amine (**74**, 0.247 g, 1.00 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 5:1), pyrrole **78** (215 mg, 0.87 mmol, 87 %) was obtained as a colourless oil. 0 % ee
¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.80 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 0.85 (t, *J* = 6.9 Hz, 3 H), 1.09-1.44 (m, 10 H), 1.49-1.55 (m, 2 H), 1.66-1.76 (m, 2 H), 1.89-2.01 (m, 2 H), 2.04-2.14 (m, 5 H), 2.45-2.50 (m, 1 H), 4.07-4.10 (m, 1 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, C₆D₆): δ = 13.7 (CH₃), 14.2 (CH₃), 17.0 (CH₂), 18.9 (CH₂), 22.2 (CH₂), 22.8 (CH₂), 26.3 (CH₂), 28.9 (CH₂), 31.6 (CH₂), 32.0 (CH₂), 33.8(CH₂), 37.0 (CH₂), 37.2 (CH₂), 71.9 (CH), 80.3 (C), 80.6 (C), 175.9 (C) ppm.

HRMS (%): calcd. [C₁₇H₂₉N⁺] 247.2300, found 247.2283 (13); calcd. [C₁₇H₂₈N⁺] 246.2222, found 246.2222 (7); calcd. [C₁₆H₂₆N⁺] 232.2065, found 232.2049 (7); calcd. [C₁₅H₂₄N⁺] 218.1908, found 218.1911 (32); calcd. [C₁₄H₂₂N⁺] 204.1753, found 204.1743 (100); calcd. [C₁₃H₂₀N⁺] 191.1683, found 191.1673 (45); calcd. [C₁₃H₂₀N⁺] 190.1595, found 190.1579 (48); calcd. [C₁₂H₁₈N⁺] 176.1439, found 176.1440 (23); calcd. [C₁₁H₁₆N⁺] 162.1283, found 162.1273 (56); calcd. [C₉H₁₇N⁺] 139.1361, found 139.1360 (71); calcd. [C₅H₈N⁺] 82.0657, found 82.0669 (79).

C₁₇H₂₉N (247.4): calcd. C 82.52, H 11.81, N 5.66; found C 82.06, H 11.79, N 5.86.

Tetrahydropyridine 79



79

C₂₅H₂₉N

MW = 343.50

General procedure **H** was used to synthesize 6-(4-methylbenzyl)-2-(5-*p*-tolylpent-4-ynyl)-2,3,4,5-tetra-hydropyridin **79** from 1,11-di-*p*-tolylundeca-1,10-diyn-6-amine (**75**, 0.344 g, 1.00 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 5:1), tetrahydropyridine **79** was

obtained as a colorless oil (Table X). The determination of *ee*-values was achieved by HPLC-analysis.

Catalyst	Mol%	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	Yield X [%]	<i>ee</i> [%]
<i>rac</i> -(EBTHI)TiMe ₂	5	105	48	70	-
(<i>S,S</i>)-(EBTHI)TiMe ₂	5	105	48	66	5
13	5	25	48	21	3
14	10	25	24	31	15
Ti(NMe ₂) ₄ / L1	5	25	48	43	17
Ti(NMe ₂) ₄ / L1	10	25	144	< 5 %	-
Ti(NMe ₂) ₄	5	25	48	20	-
Ti(NMe ₂) ₄	10	80	24	22	-
Ti(NMe ₂) ₄ / L2	5	25	48	27	11
Ti(NMe ₂) ₄ / L3	5	25	48	45	0
Ti(NMe ₂) ₄ / L4	10	105	24	< 5 %	-
Ti(NMe ₂) ₄ / L5	5	25	48	26	2
Ti(NMe ₂) ₄ / L6	5	25	48	29	11
Ti(NMe ₂) ₄ / L7	5	25	48	31	11
Ti(NMe ₂) ₄ / L8	5	25	48	31	3
Ti(NMe ₂) ₄ / L9	5	25	48	99	31

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.07-1.29 (m, 1 H), 1.37-2.07 (m, 9 H), 2.28 (s, 6 H), 2.34-2.38 (m, 1 H), 2.45 (t, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 3.44 (s, 2 H), 7.03-7.10 (m, 6 H), 7.28 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H) ppm.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.75-0.86 (m, 1 H), 1.00-1.16 (m, 1 H), 1.20-1.37 (m, 2 H), 1.51-1.78 (m, 4 H), 1.86-1.92 (m, 1 H), 1.94 (s, 3 H), 2.04 (s, 3 H), 2.34 (t, *J* = 6.7 Hz, 2 H), 3.19 (br. s, 1 H), 3.35 (s, 2 H), 6.76 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 6.90 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 7.07 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.35 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H) ppm.

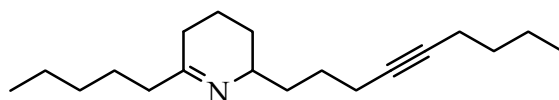
¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 18.3 (CH₂), 19.5 (CH₂), 20.8 (CH₃), 21.1 (CH₃), 25.4 (CH₂), 26.7 (CH₂), 27.7 (CH₂), 36.5 (CH₂), 47.4 (CH₂), 57.1 (CH), 80.6 (C), 89.3 (C), 120.9 (C), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 131.2 (CH), 134.6 (C), 135.6 (C), 137.1 (C), 169.4 (C) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, C₆D₆): δ = 19.2 (CH₂), 20.0 (CH₂), 21.0 (CH₃), 21.2 (CH₃), 26.1 (CH₂), 27.7 (CH₂), 27.9 (CH₂), 47.8 (CH₂), 57.6 (CH), 81.5 (C), 90.2 (C), 122.0 (C), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 131.9 (CH), 135.6 (C), 135.8 (C), 137.3 (C), 168.4 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3026, 2932, 2863, 2279, 1903, 1654, 1510, 1455, 1360, 1330, 1180, 1107, 1021, 817, 526 cm⁻¹.

HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}^+]$ 343.2295, found 343.2297 (100); calcd. $[\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}^+]$ 342.2216, found 342.2245 (58); calcd. $[\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}^+]$ 314.1903, found 314.1944 (16); calcd. $[\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}^+]$ 300.1747, found 300.1768 (9); calcd. $[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}^+]$ 252.1747, found 252.1734 (57); calcd. $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}^+]$ 238.1590, found 238.1582 (15); calcd. $[\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}^+]$ 212.1434, found 212.1411 (33).
C₂₅H₂₉N (343.5): calcd. C 87.41, H 8.51, N 4.08; found C 86.43, H 8.34, N 4.06

Tetrahydropyridine **80**



80

$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{N}$

MW = 275.47

General procedure **H** (catalyst: $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$, 0.011 g, 0.05 mmol, 5 mol, 25°C, 48 h) was used to synthesize 2-(non-4-ynyl)-6-pentyl-2,3,4,5-tetrahydropyridine **80** from nonadeca-5,14-diyn-10-amine (**76**, 0.275 g, 1.00 mmol). After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 5:1), tetrahydropyridine **80** (155 mg, 0.56 mmol, 56 %) was obtained as a colorless oil. 0 % ee

¹H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.80 (t, J = 7.2 Hz, 3 H), 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 3 H), 1.20-2.29 (m, 26 H), 3.25 (br. s, 1 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, C_6D_6): δ = 13.8 (CH₃), 14.3 (CH₃), 18.9 (CH₂), 19.5 (CH₂), 22.2 (CH₂), 23.0 (CH₂), 26.2 (CH₂), 26.5 (CH₂), 28.1 (CH₂), 29.1 (CH₂), 31.6 (CH₂), 32.0 (CH₂), 37.6 (CH₂), 40.7 (CH₂), 57.3 (CH), 80.4 (C), 80.7 (C), 168.1 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3381, 2936, 2860, 1695, 1659, 1458, 1362, 1330, 1174 cm^{-1} .

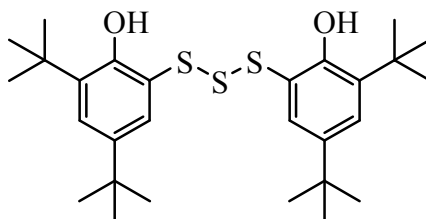
HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{N}^+]$ 275.2613, found 275.2563 (16); calcd. $[\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}^+]$ 274.2535, found 274.2452 (11); calcd. $[\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}^+]$ 260.2378, found 260.2336 (5); calcd. $[\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}^+]$ 246.2222, found 246.2172 (23); calcd. $[\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}^+]$ 232.2065, found 232.2041 (67), calcd. $[\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}^+]$ 218.1909, found 218.1919 (100).

C₁₉H₃₃N (275.5): calcd. C 82.84, H 12.07, N 5.08; found C 81.39, H 11.23, N 4.74.

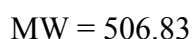
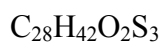
8.4 Experimentelle Daten zu Kapitel 5

General Procedure I: A Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar was charged with $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (27 mg, 0.12 mmol, 5.0 mol %), *rac*-**88** (97 mg, 0.12 mmol, 5.0 mol %) and toluene (1.0 mL). After this mixture had been stirred for 30 minutes at room temperature, the alkyne (2.40 mmol) and the amine (2.64 mmol) were added and the resulting mixture was heated to 105°C for 24 h. Then, the mixture was cooled to room temperature and a mixture of NaBH_3CN (302 mg, 4.80 mmol) and ZnCl_2 (326 mg, 2.40 mmol) in methanol (10 mL) was added. After this had been stirred at 25°C for 20 h, CH_2Cl_2 (50 mL) and saturated Na_2CO_3 solution (20 mL) were added. The resulting mixture was filtered and the solid residue was washed with CH_2Cl_2 (50 mL). After extraction, the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (6×50 mL). The combined organic layers were dried with Na_2SO_4 . After concentration under vacuum, the residue was purified by flash chromatography (SiO_2).

6,6'-Trisulfanediylbis(2,4-di-*tert*-butylphenol) **82**



82



S_2Cl_2 (16.88 g, 125 mmol) was added dropwise to a solution of 2,4-di-*tert*-butylphenol (**81**, 51.58 g, 250 mmol) and TiCl_4 (0.474 g, 2.5 mmol, 2.0 mol %) in toluene (180 mL) at -5°C . The resulting mixture was stirred at -5°C for 30 min and at room temperature for 72 h. Then, the mixture was washed with aqueous HCl (2 × 250 mL, $c = 19\%$), saturated aqueous Na_2CO_3 solution and water. The organic layer was dried with MgSO_4 and concentrated under vacuum. Crystallization from acetonitrile (1000 mL) gave analytically pure trisulfide **82** (32.226 g, 63.58 mmol, 51 %).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.31$ (s, 18 H), 1.43 (s, 18 H), 6.54 (s, 2 H), 7.42 (d, $J = 1.9$ Hz, 2 H), 7.49 (d, $J = 2.2$ Hz, 2 H) ppm.

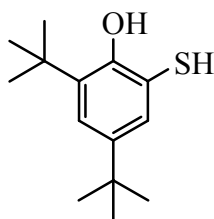
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 29.5$ (CH_3), 31.5 (CH_3), 34.4 (C), 35.4 (C), 120.2 (C), 127.9 (CH), 129.7 (CH), 136.2 (C), 142.8 (C), 152.9 (C) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3464, 2958, 2910, 2871, 1466, 1457, 1441, 1401, 1390, 1362, 1327, 1282, 1241, 1202, 1169, 1138, 1102, 756 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S}_3]^+$ 506.2347, found 506.2335 (66); calcd. $[\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S}_2]^+$ 474.2626, found 474.2656 (64); calcd. $[\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S}^+]$ 442.2906, found 442.2924 (45); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OS}_2]^+$ 268.0956, found 268.0919 (38); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{OS}^+]$ 238.1391, found 238.1353 (74); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{OS}^+]$ 223.1157, found 223.1151 (100).

C₂₈H₄₂O₂S₃ (506.8): calcd. C 66.35, H 8.35, S 18.98; found C 66.40, H 8.31, S 18.81.

2,4-Di-*tert*-butyl-6-mercaptophenol **83**



83

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{OS}$

MW = 238.39

Over a period of 2 days, zinc metal powder (78.50 g, 1.20 mmol) was added portionwise to a mixture of 6,6'-trisulfaneyldibis(2,4-di-*tert*-butylphenol) **82** (11.00 g, 21.70 mmol), 3 M HCl (1000 mL), toluene (250 mL) and EtOH (125 mL). Subsequently, the organic layer was separated, washed with water, dried with MgSO_4 and concentrated under vacuum. Crystallization from acetonitrile (500 mL) gave analytically pure phenol **83** (18.311 g, 76.81 mmol, 87 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.21$ (s, 9 H), 1.41 (s, 9 H), 6.46 (s, 1 H), 7.15 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H), 7.26 (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H) ppm.

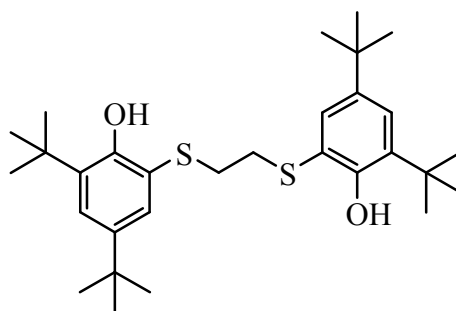
¹³C NMR (125 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 29.5$ (CH_3), 31.4 (CH_3), 34.3 (C), 35.2 (C), 119.0 (C), 125.2 (CH), 127.8 (CH), 136.0 (C), 143.0 (C), 151.8 (C) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3414, 2962, 2911, 2870, 1468, 1405, 1392, 1363, 1338, 1283, 1248, 1202, 1178, 1138, 1101, 873 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{OS}^+]$ 238.1391, found 238.1383 (30); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{OS}^+]$ 223.1157, found 223.1165 (100); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}^+]$ 191.1436, found 191.1441 (26).

C₁₄H₂₂OS (238.4): calcd. C 70.54, H 9.30, S 13.45; found C 70.65, H 9.30, S 13.21.

2,2'-[1,2-Ethandiylbis(thio)]bis(4,6-di-*tert*-butylphenol) **84**



84

$C_{30}H_{46}O_2S_2$

MW = 502.29

NaOH (0.45 g, 11.20 mmol) was added to a solution of 2-mercapto-4,6-di-*tert*-butylphenol **83** (2.674 g, 11.20 mmol) in methanol (45 mL) and the mixture was heated until all NaOH had been dissolved. After cooling to 0°C, 1,2-dibromethane (0.48 mL, 1.052 g, 5.60 mmol) was slowly added. Then, the mixture was refluxed for 1 h. After evaporation of the solvent, water was added to dissolve NaBr. The aqueous layer was extracted with diethyl ether (3 x 30 mL) and the combined organic layers were dried with MgSO₄ and concentrated under vacuum. The crude product was crystallized from a 4:1-mixture of acetone and acetonitrile (600 mL) to give **84** (1.435 g, 2.87 mmol, 51 %) as colorless crystals.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.22 (s, 18 H), 1.54 (s, 18 H), 2.44 (s, 4 H), 7.13 (s, 2 H), 7.43 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H), 7.46 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H) ppm.

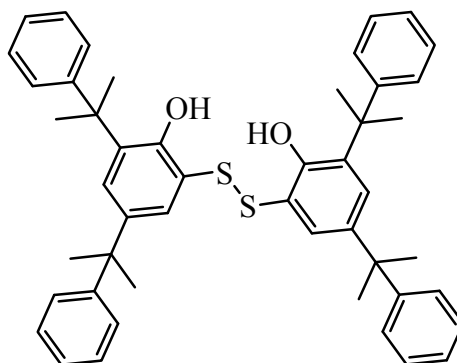
¹³C NMR (75 MHz, DEPT, C₆D₆): δ = 29.7 (CH₃), 31.6 (CH₃), 34.4 (C), 35.5 (C), 36.3 (CH₂), 118.4 (C), 126.2 (CH), 130.8 (CH), 135.7 (C), 142.7 (C), 153.9 (C) ppm.

IR (KBr): ν = 3481, 3387, 2961, 2911, 2871, 1477, 1466, 1438, 1422, 1403, 1390, 1362, 1334, 1284, 1243, 1203, 1175, 884, 761, 541 cm⁻¹.

HRMS (%): calcd. [C₃₀H₄₆O₂S₂⁺] 502.2939, found 502.2951 (50); calcd. [C₁₆H₂₅OS⁺] 265.1626, found 265.1639 (74); calcd. [C₁₄H₂₁OS⁺] 237.1313, found 237.1274 (100).

C₃₀H₄₆O₂S₂ (502.8): calcd. C 71.66, H 9.22, O 6.36, S 12.75; found C 71.65, H 9.24, S 12.53.

6,6'-Disulfanediylbis(2,4-bis(2-phenylpropan-2-yl)phenol) **87**



87

$C_{48}H_{50}O_2S_2$

MW = 723.04

S_2Cl_2 (16.88 g, 125 mmol) was added dropwise to a solution of 2,4-bis(α,α -dimethylbenzyl)phenol (**86**, 82.62 g, 250 mmol) and $TiCl_4$ (0.474 g, 2.5 mmol, 2.0 mol %) in toluene (180 mL) at $-5\text{ }^\circ C$. The resulting mixture was stirred at $-5\text{ }^\circ C$ for 30 min and at room temperature for 72 h. Then, the mixture was washed with aqueous HCl ($2 \times 250\text{ mL}$, $c = 19\%$), saturated aqueous Na_2CO_3 solution and water. The organic layer was dried with $MgSO_4$ and concentrated under vacuum. Crystallization from acetonitrile (1800 mL) gave analytically pure disulfide **87** (49.88 g, 69 mmol, 55 %).

$^1H\text{ NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.97$ (s, 12 H), 1.04 (s, 12 H), 6.49-6.62 (m, 24 H) ppm.

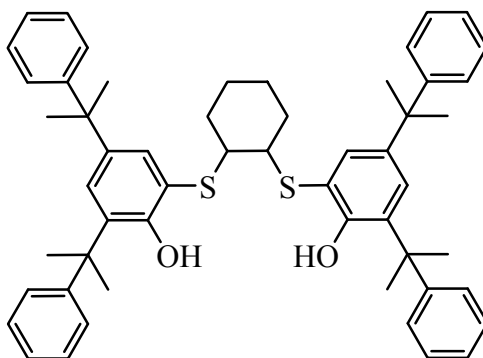
$^{13}C\text{ NMR}$ (75 MHz, DEPT, CD_2Cl_2): $\delta = 29.3$ (CH_3), 30.8 (CH_3), 42.5 (C), 42.6 (C), 120.5 (C), 125.6 (CH), 125.7 (CH), 125.7 (CH), 126.7 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 129.2 (CH), 131.0 (CH), 135.4 (C), 142.4 (C), 150.0 (C), 150.6 (C), 152.5 (C) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3460, 3424, 3023, 2968, 2934, 2872, 1600, 1493, 1460, 1442, 1403, 1383, 1363, 1332, 1241, 1173, 1142, 1030, 765, 700\text{ cm}^{-1}$.

HRMS (%) calcd. [$C_{48}H_{50}O_2S_2^+$] 722.3252, found 722.3259 (100); calcd. [$C_{24}H_{26}OS^+$] 362.1704, found 362.1693 (58); calcd. [$C_{23}H_{23}OS^+$] 347.1470, found 347.1478 (56).

$C_{48}H_{50}O_2S_2$ (723.0): calcd. C 79.73, H 6.97, S 8.87; found C 79.70, H 6.93, S 8.96.

6,6'-(Cyclohexane-1,2-diylbis(sulfanediy))bis(2,4-bis(2-phenylpropan-2-yl)phenol) **88**



88

$C_{54}H_{60}O_2S_2$

MW = 805.18

Cyclohexene (4.6 g, 56 mmol) and $BF_3 \cdot OEt_2$ (0.5 mL) were added to a solution of disulfide **87** (20 g, 28 mmol) in a mixture of nitromethane (15 mL) and CH_2Cl_2 (15 mL) at $-10^\circ C$. The resulting mixture was stirred at $-10^\circ C$ for 3 h and at room temperature for 72 h. Then, the mixture was washed with saturated aqueous $NaHCO_3$ solution. The organic layer was dried with $MgSO_4$ and concentrated under vacuum. Crystallization from a 4:1-mixture of acetonitrile and acetone (200 mL) gave analytically pure bis(phenolate) ligand *rac*-**88** (21.68 g, 27 mmol, 96 %).

1H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.60-0.62 (m, 2 H), 0.91-0.93 (m, 2 H), 1.19-1.20 (m, 2 H), 1.55 (br. s, 1 H), 1.58 (br. s, 1 H), 1.62 (s, 12 H), 1.72 (s, 12 H), 2.41-2.43 (m, 2 H), 7.01-7.07 (m, 6 H), 7.12-7.14 (m, 4 H), 7.15-7.17 (m, 2 H), 7.23 (d, J = 8.5 Hz, 4 H), 7.28 (d, J = 8.4 Hz, 4 H), 7.41 (d, J = 2.3 Hz, 2 H), 7.48 (d, J = 2.3 Hz, 2 H) ppm.

1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.04-1.06 (m, 4 H), 1.55-1.56 (m, 2 H), 1.64 (s, 12 H), 1.70 (s, 14 H), 2.49-2.50 (m, 2 H), 6.83 (s, 2 H), 7.10-7.14 (m, 6 H), 7.15-7.20 (m, 8 H), 7.26-7.29 (m, 8 H), 7.37 (d, J = 2.1 Hz, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, C_6D_6): δ = 25.0 (CH_2), 29.5 (CH_3), 29.6 (CH_3), 31.0 (CH_3), 31.1 (CH_3), 32.8 (CH_2), 42.7 (C), 42.8 (C), 52.0 (CH), 117.0 (C), 125.5 (CH), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 127.0 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 134.3 (CH), 135.4 (C), 141.9 (C), 150.8 (C), 151.0 (C), 154.4 (C) ppm.

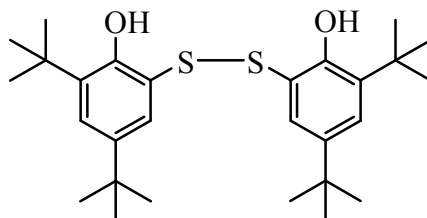
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, CD_2Cl_2): δ = 25.3 (CH_2), 29.2 (CH_3), 29.4 (CH_3), 30.7 (CH_3), 33.0 (CH_2), 42.4 (C), 42.5 (C), 52.2 (CH), 116.2 (C), 125.1 (CH), 125.6 (CH), 125.7 (CH), 126.7 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 134.0 (CH), 134.6 (C), 141.6 (C), 150.7 (C), 151.0 (C), 153.7 (C) ppm.

IR (KBr): ν = 3433, 3084, 3056, 3022, 2966, 2934, 2870, 1799, 1600, 1494, 1458, 1442, 1383, 1363, 1286, 1242, 1179, 1144, 1030, 788, 765, 699 cm^{-1} .

HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{O}_2\text{S}_2^+]$ 804.4035, found 804.3990 (6); calcd. $[\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{OS}^+]$ 444.2487, found 444.2430 (33); calcd. $[\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{OS}^+]$ 443.2409, found 443.2403 (100), calcd. $[\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{OS}^+]$ 361.1626, found 361.1664 (12).

C₅₄H₆₀O₂S₂ (805.2): calcd. C 80.55, H 7.51, S 7.96; found C 80.38, H 7.51, S 7.97.

6,6'-Disulfanediybis(2,4-di-*tert*-butylphenol) **89**



89

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S}_2$

MW = 474.76

2,4-Di-*tert*-butyl-6-mercaptophenol **83** (17.542 g, 74.00 mmol) was added to a stirred solution of NaOH (3.27 g, 81.00 mmol) in water (180 mL). Subsequently, iodine (23.35 g, 92.00 mmol) was added and the mixture was stirred at 25°C for 48 h. The resulting precipitate was separated from the liquid phase and dissolved in CH_2Cl_2 . Then, the solution was extracted with saturated $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -solution and brine. The organic layer was dried with MgSO_4 and concentrated under vacuum. The residue was crystallized from a 4:1-mixture of acetonitrile and acetone (1000 mL) to give phenol **89** (8.113 g, 17.09 mmol, 46 %) as a light yellow solid.

¹H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.21 (s, 18 H), 1.38 (s, 18 H), 6.61 (s, 2 H), 7.18 (d, J = 2.5 Hz, 2 H), 7.36 (d, J = 2.3 Hz, 2 H) ppm.

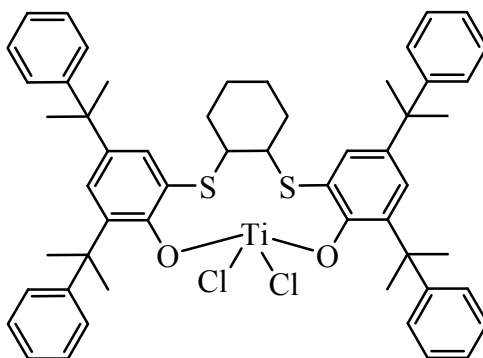
¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CD_2Cl_2): δ = 29.3 (CH_3), 31.3 (CH_3), 34.3 (C), 35.3 (C), 119.5 (C), 127.9 (CH), 130.5 (CH), 135.9 (C), 142.7 (C), 153.4 (C) ppm.

IR (KBr): ν = 3436, 2961, 2909, 2870, 1478, 1467, 1456, 1440, 1401, 1391, 1363, 1337, 1284, 1244, 1202, 1177, 1136, 1102, 879, 756 cm^{-1} .

HRMS (%) calcd. $[\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S}_2^+]$ 474.2626, found 474.2628 (100); calcd. $[\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{S}_2^+]$ 459.2391, found 459.2352 (3); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OS}_2^+]$ 268.0956, found 268.0930 (14); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{OS}^+]$ 238.1391, found 238.1360 (35).

C₂₈H₄₂O₂S₂ (474.8): calcd. C 70.84, H 8.92, S 13.51; found C 71.07, H 8.84, S 13.35.

Komplex **90**



90

$C_{54}H_{58}O_2S_2Cl_2Ti$

MW = 921.94

$TiCl_4$ (95 mg, 0.5 mmol) was added to a solution of bisphenol **88** (402 mg, 0.5 mmol) in toluene (3 mL) at room temperature. After the mixture had been stirred for 3 h at room temperature, the solvent was removed under reduced pressure. The residue was washed with hexane. Crystallization from toluene gave complex **90** (456 mg, 0.49 mmol, 99 %) as red brown crystals.

1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.64-0.72 (m, 2 H), 0.87-0.93 (m, 2 H), 1.46-1.48 (m, 2 H), 1.65 (s, 6 H), 1.68-1.69 (m, 2 H), 1.70 (s, 6 H), 1.73 (s, 6 H), 1.79-1.81 (m, 2 H), 1.85 (s, 6 H), 6.80 (d, J = 2.2 Hz, 2 H), 7.12-7.32 (m, 20 H), 7.56 (d, J = 2.1 Hz, 2 H) ppm.

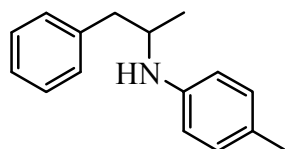
^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, CD_2Cl_2): δ = 25.0 (CH_2), 26.6 (CH_3), 30.2 (CH_3), 30.3 (CH_3), 30.6 (CH_3), 31.5 (CH_2), 42.3 (C), 42.8 (C), 55.2 (CH), 117.4 (C), 125.3 (CH), 125.8 (CH), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 128.1 (CH), 132.1 (CH), 136.5 (C), 143.8 (C), 149.9 (C), 150.6 (C), 166.3 (C) ppm.

IR (KBr): ν = 3430, 3058, 2966, 2938, 1628, 1494, 1433, 1267, 1242, 700 cm^{-1} .

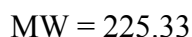
FAB-HRMS (%) calcd. [$C_{54}H_{58}O_2S_2^{35}Cl_2Ti$] 920.2735, found 920.2778 (12); calcd. [$C_{54}H_{58}O_2S_2^{37}ClTi$] 887.3017, found 887.2990 (54); calcd. [$C_{54}H_{59}O_2S_2^{35}ClTi$] 886.3080, found 886.3085 (75); calcd. [$C_{54}H_{58}O_2S_2^{35}ClTi$] 885.3046, found 885.3032 (100).

$C_{54}H_{58}O_2S_2Cl_2Ti$ (921.9): calcd. C 70.35, H 6.34, S 6.96, Cl 7.69; found C 71.35, H 6.46, S 6.71, Cl 7.43.

Amine 91a



91

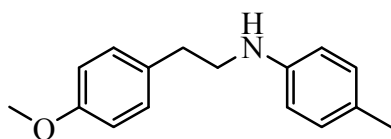


The general procedure **I** was used to synthesize amine **91** from phenylpropyne **11** and *p*-toluidine **4**. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 10:1), amine **91** (427 mg, 1.89 mmol, 79 %) is obtained as colorless oil.

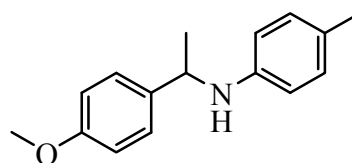
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.11 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H), 2.23 (s, 3 H), 2.65 (dd, *J* = 13.3; 7.3 Hz, 1 H), 2.91 (dd, *J* = 13.4; 4.8 Hz, 1 H), 3.66-3.76 (m, 1 H), 6.54 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.98 (d, 8.1 Hz, 2 H), 7.15-7.34 (m, 5 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 20.1 (CH₃), 20.3 (CH₃), 42.3 (CH₂), 49.6 (CH), 113.6 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (C), 128.2 (CH), 129.4 (CH), 129.8 (CH), 138.6 (C), 144.9 (C) ppm.

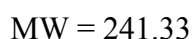
Amines 94a/94b



94a



94b



The general procedure **I** was used to synthesize amines **94a** and **94b** from 1-ethynyl-4-methoxybenzene **50** and *p*-toluidine **4**. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 10:1), amine **94a** (212 mg, 0.88 mmol, 37 %) and **94b** (85 mg, 0.35 mmol, 15 %) were obtained as colorless oils.

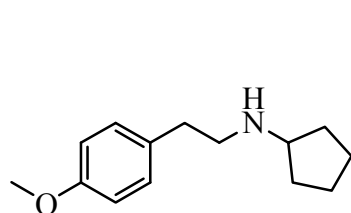
94a: **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.22 (s, 3 H), 2.80 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 3.30 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 3.45 (br. s, 1 H), 3.75 (s, 3 H), 6.51 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.83 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 6.97 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.10 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 20.3 (CH₃), 34.5 (CH₂), 49.5 (CH₂), 55.1 (CH₃), 113.1 (CH), 113.9 (CH), 126.5 (C), 129.6 (CH), 126.7 (CH), 131.3 (C), 145.7 (C), 158.1 (C) ppm.

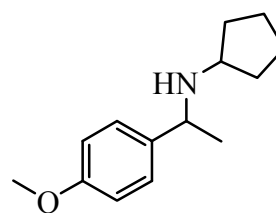
94b: **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.47 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.18 (s, 3 H), 3.77 (s, 3 H), 3.84 (br. s, 1 H), 4.41 (q, *J* = 6.7 Hz, 1 H), 6.43 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.84 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.89 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.27 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 20.3 (CH_3), 25.0 (CH_3), 53.0 (CH), 55.2 (CH_3), 113.4 (CH), 114.0 (CH), 126.3 (C), 126.9 (CH), 129.6 (CH), 137.5 (C), 145.1 (C), 158.4 (C) ppm.

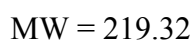
Amines **95a/95b**



95a



95b



The general procedure **I** was used to synthesize amines **95a** and **95b** from 1-ethynyl-4-methoxybenzene **50** and cyclopentylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1), amine **95a** (293 mg, 1.34 mmol, 56 %) and **95b** (42 mg, 0.19 mmol, 6 %) were obtained as colorless oils.

95a: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.23-1.34 (m, 2 H), 1.48-1.57 (m, 2 H), 1.59-1.71 (m, 2 H), 1.78-1.89 (m, 2 H), 2.72-2.85 (m, 4 H), 3.06 (q, J = 6.8 Hz, 1 H), 3.79 (s, 3 H), 6.83 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 7.13 (d, J = 8.5 Hz, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 24.1 (CH_2), 33.2 (CH_2), 35.7 (CH_2), 50.2 (CH_2), 55.3 (CH_3), 59.8 (CH), 113.9 (CH), 129.6 (CH), 132.3 (C), 158.0 (C) ppm.

IR (neat): ν = 2953, 2865, 2834, 1612, 1584, 1512, 1463, 1348, 1301, 1246, 1177, 1111, 1038, 830 cm^{-1} .

HRMS (%) calcd. [$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}^+$] 219.1623, found 219.1612 (4); calcd. [$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}^+$] 204.1388, found 204.1409 (75); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}^+$] 135.0810, found 135.0793 (66); calcd. [$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^+$] 98.0970, found 98.0965 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}$ (219.3): calcd. C 76.67, H 9.65, N 6.39; found C 76.31, H 9.44, N 6.67.

95b: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.18-1.31 (m, 1 H), 1.34 (d, J = 6.6 Hz, 3 H), 1.37-1.53 (m, 2 H), 1.57-1.76 (m, 3 H), 1.77-1.86 (m, 2 H), 2.89 (q, J = 7.0 Hz, 1 H), 3.76-3.83 (m, 4 H), 6.86 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 7.23 (d, J = 8.7 Hz, 2 H) ppm.

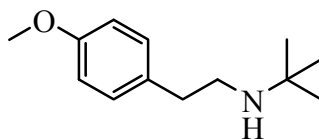
^{13}C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 23.9 (CH_2), 24.0 (CH_2), 24.5 (CH_3), 32.7 (CH_2), 33.6 (CH_2), 55.2 (CH_3), 56.0 (CH), 57.2 (CH), 113.8 (CH), 127.7 (CH), 137.7 (C), 158.5 (C) ppm.

IR (neat): ν = 2955, 2866, 2834, 1611, 1512, 1463, 1367, 1301, 1245, 1178, 1130, 1107, 1038, 832 cm^{-1} .

HRMS (%) calcd. [$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}^+$] 219.1623, found 219.1630 (5); calcd. [$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}^+$] 204.1388, found 204.1381 (100); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}^+$] 135.0810, found 135.0812 (88).

$C_{14}H_{21}NO$ (219.3): calcd. C 76.67, H 9.65, N 6.39; found C 76.21, H 9.50, N 6.49.

Amine 96



96

$C_{13}H_{21}NO$

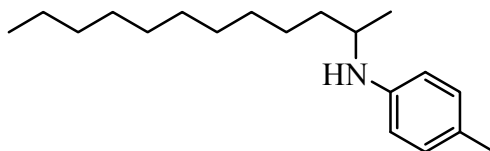
MW = 207.31

The general procedure **I** was used to synthesize amine **96** from 1-ethynyl-4-methoxybenzene **50** and *tert*-butylamine. After purification by flash chromatography (EtOAc/MeOH, 2:1), amine **96** (137 mg, 0.66 mmol, 28 %) was obtained as a colorless oil.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.08 (s, 9 H), 2.06 (br. s, 1 H), 2.70-2.83 (m, 4 H), 3.78 (s, 3 H), 6.83 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 7.13 (d, J = 8.7 Hz, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 28.7 (CH_3), 35.9 (CH_2), 44.1 (CH_2), 50.5 (C), 55.2 (CH_3), 113.8 (CH), 129.5 (CH), 132.0 (C), 158.0 (C) ppm.

Amines 97a/97b



97b

$C_{19}H_{33}N$

MW = 275.47

The general procedure **I** was used to synthesize amines **97a** and **97b** from 1-dodecyne **52** and *p*-toluidine **4**. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 10:1), amine **97a** (93 mg, 0.34 mmol, 14 %) and **97b** (559 mg, 2.03 mmol, 85 %) were obtained as colorless oils.

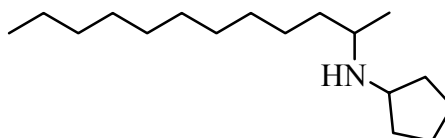
97a: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, J = 6.4 Hz, 3 H), 1.25-1.39 (m, 18 H), 1.59 (quin, J = 7.0 Hz, 2 H), 2.22 (s, 3 H), 3.07 (t, J = 7.2 Hz, 2 H), 3.42 (br. s, 1 H), 6.50 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 6.96 (d, J = 8.3 Hz, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, DEPT, $CDCl_3$): δ = 14.1 (CH_3), 20.3 (CH_3), 22.7 (CH_2), 26.2 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.7 (CH_2), 31.9 (CH_2), 44.4 (CH_2), 113.4 (CH), 126.1 (C), 129.8 (CH), 145.4 (C) ppm.

97b: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, $J = 6.4$ Hz, 3 H), 1.15 (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H), 1.26-1.37 (m, 19 H), 2.22 (s, 3 H), 3.40 (sext, $J = 6.2$ Hz, 1 H), 6.50 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 6.96 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 14.1$ (CH_3), 20.3 (CH_3), 20.8 (CH_3), 22.7 (CH_2), 26.2 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.7 (CH_2), 31.9 (CH_2), 37.3 (CH_2), 48.9 (CH), 113.4 (CH), 126.1 (C), 129.8 (CH), 145.4 (C) ppm.

Amine 98



98

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{N}$

MW = 253.47

The general procedure **I** was used to synthesize amine **98** from 1-dodecyne **52** and cyclopentylamine. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 10:1), amine **98** (602 mg, 2.37 mmol, 99 %) was obtained as a colorless oil.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, $J = 6.4$ Hz, 3 H), 1.02 (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H), 1.20-1.27 (m, 20 H), 1.39-1.46 (m, 1 H), 1.48-1.58 (m, 2 H), 1.61-1.72 (m, 2 H), 1.80-1.93 (m, 2 H), 2.62-2.68 (m, 1 H), 3.13 (quint, $J = 7.2$ Hz, 1 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 14.1$ (CH_3), 20.8 (CH_3), 22.7 (CH_2), 23.9 (CH_2), 26.2 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.9 (CH_2), 32.0 (CH_2), 33.4 (CH_2), 34.0 (CH_2), 37.6 (CH_2), 51.4 (CH), 57.0 (CH) ppm

8.5 Experimentelle Daten zu Kapitel 6

General Procedure J

Under Ar, the amine (23.5 mmol), the alkene (4.70 mmol), toluene (0.5 mL), and aqueous HI solution (0.03 mL, $c = 57\%$ in H₂O, 0.235 mmol, 5 mol-%) were placed in a Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar. The resulting mixture was stirred at 135 °C for 24 h. After the mixture had been cooled to room temperature, a crude mixture of products was obtained by filtration through SiO₂ (40 g, PE/EtOAc, 2:1). The product-ratio was determined by GC-MS. Purification by flash chromatography (SiO₂, 200 g) gave the isolated pure products.

General Procedure K

Under Ar, the amine (23.50 mmol), the alkene (4.70 mmol), toluene (0.5 mL), and aqueous HI solution (0.03 mL, $c = 57\%$ in H₂O, 0.235 mmol, 5 mol-%) were placed in a Schlenk tube equipped with a Teflon stopcock and a magnetic stirring bar. The resulting mixture was stirred at 135 °C for 24 h. After the mixture had been cooled to room temperature, purification by flash chromatography (SiO₂, 200 g) gave the isolated pure products.

Amines 104a/104b



$$\text{MW} = 197.28$$

The general procedure **J** was used to synthesize amines **104a** and **104b** from styrene **102** and aniline **103**. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 5:1), amine **104a** (495 mg, 2.51 mmol, 53 %) and amine **104b** (258 mg, 1.31 mmol, 28 %) were obtained as brown oils.

104a: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.51$ (d, $J = 6.8$ Hz, 3 H), 4.04 (br. s, 1 H), 4.48 (q, $J = 6.8$ Hz, 1 H), 6.51 (d, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 6.64 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.08 (t, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.19–7.38 (m, 5 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = 25.0$ (CH₃), 53.5 (CH), 113.3 (CH), 117.2 (CH), 125.8 (CH), 126.9 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 145.2 (C), 147.2 (C) ppm.

IR (neat): $\nu = 3411, 3053, 3023, 2968, 2924, 2867, 1602, 1505, 1450, 1352, 1280, 750 \text{ cm}^{-1}$.
HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}^+]$ 197.1204, found 197.1196 (68); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}^+]$ 182.0970, found 182.0960 (100); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}^+]$ 120.0813, found 120.0812 (11); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_9^+]$ 105.0704, found 105.0713 (82); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}^+]$ 93.0578, found 93.0579 (42); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_5^+]$ 77.0391, found 77.0401 (28).

C₁₄H₁₅N (197.3): calcd. C 85.24, H 7.66, N 7.10; found C 85.22, H 7.71, N 7.02.

104b: **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.62$ (d, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 4.08 (q, $J = 7.0$ Hz, 1 H), 6.64 (dd, $J = 7.9, 1.3$ Hz, 1 H), 6.85 (dt, $J = 7.5, 1.3$ Hz, 1 H), 7.09 (dt, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1 H), 7.18-7.31 (m, 6 H) ppm.

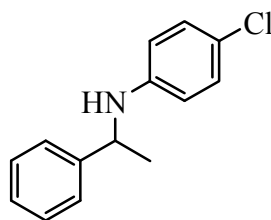
¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = 21.8$ (CH₃), 40.2 (CH), 116.2 (CH), 118.8 (CH), 126.4 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 128.8 (CH), 129.8 (C), 144.2 (C), 145.6 (C) ppm.

IR (neat): $\nu = 3444, 3367, 3060, 3024, 2967, 2931, 1621, 1495, 1452, 1296, 1026, 751 \text{ cm}^{-1}$.

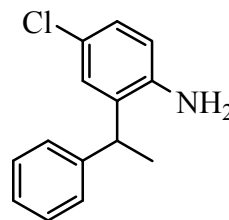
HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}^+]$ 197.1204, found 197.1214 (94); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}^+]$ 182.0970, found 182.0971 (100); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_9^+]$ 165.0704, found 165.0692 (13); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}^+]$ 120.0813, found 120.0810 (9).

C₁₄H₁₅N (197.3): calcd. C 85.24, H 7.66, N 7.10; found C 85.12, H 7.72, N 7.12.

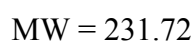
Amines **112a/112b**



112a



112b



The general procedure **K** was used to synthesize amines **112a** and **112b** from styrene **102** and 4-chlorobenzenamine **109**. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 5:1), amine **112a** (299 mg, 1.29 mmol, 27 %), a mixture of isomers **112a** and **112b** (192 mg, 0.83 mmol, 18 %), and amine **112b** (446 mg, 1.92 mmol, 41 %) were obtained as brown oils.

112a: **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.51$ (d, $J = 6.8$ Hz, 3 H), 4.06 (br. s, 1 H), 4.43 (q, $J = 6.8$ Hz, 1 H), 6.41 (d, $J = 8.9$ Hz, 2 H), 7.02 (d, $J = 8.9$ Hz, 2 H), 7.18-7.34 (m, 5 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = 25.0$ (CH₃), 53.6 (CH), 114.4 (CH), 121.9 (C), 125.8 (CH), 127.0 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 144.7 (C), 145.7 (C) ppm.

IR (neat): $\nu = 3418, 3026, 2967, 1600, 1500, 1450, 1316, 1295, 1253, 1206, 1178, 1142, 1090, 815, 762, 701 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 233.0785, found 233.0772 (14); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 231.0815, found 231.0813 (46); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 218.0551, found 218.0558 (15); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 216.0580, found 216.0563 (49); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 129.0159, found 129.0152 (9); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 127.0189, found 127.0198 (25); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_9^+]$ 105.0704, found 105.0715 (100).

C₁₄H₁₄NCl (231.7): calcd. C 72.57, H 6.09, N 6.04; found C 72.80, H 6.11, N 6.02.

112b: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.60 (d, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 3.42 (br. s, 2 H), 4.01 (q, *J* = 7.0 Hz, 1 H), 6.55 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.04 (dd, *J* = 8.3, 2.3 Hz, 2 H), 7.16-7.33 (m, 6 H) ppm.

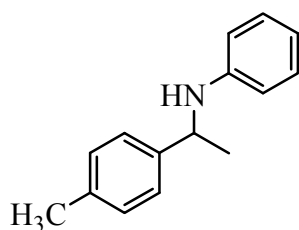
¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 21.8 (CH₃), 40.3 (CH), 117.2 (CH), 123.5 (C), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 128.9 (CH), 131.4 (C), 142.9 (C), 144.8 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3448, 3372, 2968, 1622, 1600, 1490, 1451, 1413, 1282, 1147, 1080, 877, 816, 760, 702 cm⁻¹.

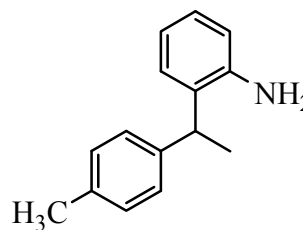
HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 233.0785, found 233.0789 (29); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 231.0815, found 231.0809 (95); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 218.0551, found 218.0573 (31); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 216.0580, found 216.0560 (100); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}^+]$ 181.0891, found 181.0875 (31); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}^+]$ 180.0813, found 180.0820 (46).

C₁₄H₁₄NCl (231.7): calcd. C 72.57, H 6.09, N 6.04; found C 72.83, H 6.17, N 5.97.

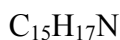
Amines **113a**/**113b**



113a



113b



MW = 211.30

The general procedure **K** was used to synthesize amines **113a** and **113b** from 1-methyl-4-vinylbenzene **105** and aniline **103**. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 5:1), amine **113a** (435 mg, 2.06 mmol, 44 %) and amine **113b** (357 mg, 1.69 mmol, 36 %) were obtained as brown oils.

113a: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.45 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H), 2.29 (s, 3 H), 3.93 (br. s, 1 H), 4.42 (q, *J* = 6.6 Hz, 1 H), 6.48 (d, *J* = 6.7 Hz, 2 H), 6.61 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.03-7.24 (m, 6 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 21.0 (CH₃), 25.0 (CH₃), 53.1 (CH), 113.2 (CH), 117.1 (CH), 125.7 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 136.3 (C), 142.2 (C), 147.3 (C) ppm.

IR (neat): $\nu = 3410, 3050, 3018, 2966, 2923, 1603, 1504, 1449, 1429, 1318, 1277, 1257, 817, 749, 692 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}^+]$ 211.1361, found 211.1356 (38); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}^+]$ 196.1126, found 196.1143 (51); calcd. $[\text{C}_9\text{H}_{11}^+]$ 119.0861, found 119.0869 (100); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}^+]$ 93.0578, found 93.0582 (26); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ 91.0548, found 91.0562 (33); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_5^+]$ 77.0391, found 77.0412 (34).

C₁₅H₁₇N (211.3): calcd. C 85.26, H 8.11, N 6.63; found C 85.50, H 8.16, N 6.41.

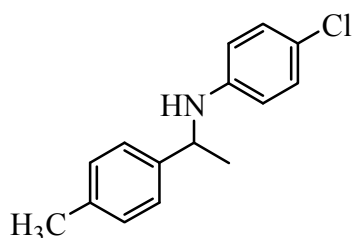
113b: **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.59$ (d, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 2.29 (s, 3 H), 3.38 (br. s, 2 H), 4.01 (q, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 6.60 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 6.83 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.00-7.11 (m, 5 H), 7.27 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl₃): $\delta = 20.1$ (CH₃), 21.8 (CH₃), 39.8 (CH), 116.1 (CH), 118.6 (CH), 127.1 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 129.4 (CH), 129.9 (C), 135.8 (C), 142.6 (C), 144.3 (C) ppm.

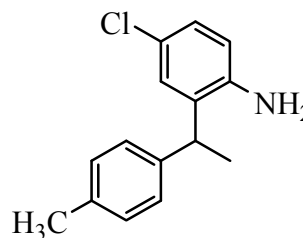
IR (neat): $\nu = 3442, 3367, 3020, 2966, 2929, 2872, 1622, 1581, 1511, 1495, 1453, 1295, 1266, 820, 750, 529 \text{ cm}^{-1}$. **HRMS** (%): calcd. $[\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}^+]$ 211.1361, found 211.1359 (51); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}^+]$ 196.1126, found 196.1116 (100); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}^+]$ 180.0813, found 180.0822 (26); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ 91.0548, found 91.0547 (13).

C₁₅H₁₇N (211.3): calcd. C 85.26, H 8.11, N 6.63; found C 85.36, H 8.15, N 6.44.

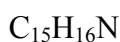
Amine 114b



114a



114b



MW = 245.75

The general procedure **K** was used to synthesize amine **114b** from 1-methyl-4-vinylbenzene **105** and 4-chlorobenzeneamine **109**. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 10:1), amine **114a** (102 mg, 0.42 mmol, 9 %) and amine **114b** (758 mg, 3.08 mmol, 66 %) were obtained as brown oils.

114b: **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.58$ (d, $J = 7.1$ Hz, 3 H), 2.30 (s, 3 H), 3.42 (br. s, 2 H), 3.97 (q, $J = 7.1$ Hz, 1 H), 6.54 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.01-7.25 (m, 6 H) ppm.

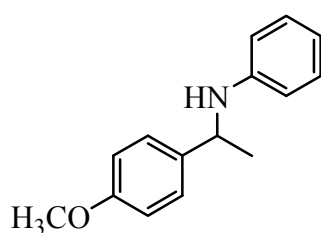
^{13}C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 21.0 (CH_3), 21.8 (CH_3), 39.9 (CH), 117.2 (CH), 123.4 (C), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 129.6 (CH), 131.6 (C), 136.2 (C), 141.7 (C), 142.9 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3448, 3371, 3022, 2968, 2931, 2876, 1731, 1622, 1512, 1489, 1454, 1413, 1281, 1147, 1104, 1049, 876, 817, 650, 557 cm^{-1} .

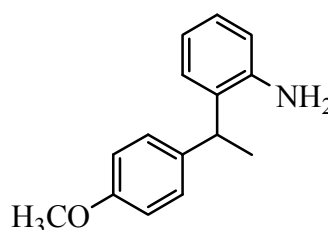
HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 247.0942, found 247.0959 (33); calcd. $[\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 245.0971, found 245.0947 (93); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 232.0707, found 232.0691 (36); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 230.0737, found 230.0726 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}$ (245.7): calcd. C 73.31, H 6.56, N 5.70; found C 73.07, H 6.71, N 5.40.

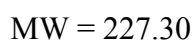
Amine **115b**



115a



115b



The general procedure **K** was used to synthesize amine **115b** from 1-methoxy-4-vinylbenzene **106** and aniline **103**. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 10:1), amine **115b** (282 mg, 1.24 mmol, 26 %) was obtained as a colorless oil.

115b: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.59 (d, J = 7.2 Hz, 3 H), 3.40 (br. s, 2 H), 3.76 (s, 3 H), 4.02 (q, J = 7.0 Hz, 1 H), 6.63 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1 H), 6.79-6.86 (m, 3 H), 7.04-7.13 (m, 3 H), 7.26 (d, J = 7.7 Hz, 1 H) ppm.

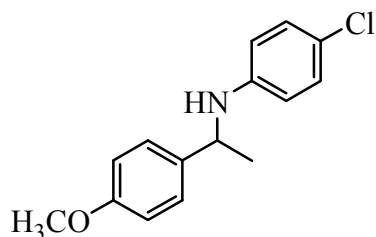
^{13}C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 21.9 (CH_3), 39.4 (CH), 55.2 (CH_3), 114.1 (CH), 116.2 (CH), 118.7 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 128.4 (CH), 130.1 (C), 137.6 (C), 144.3 (C), 158.1 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3444, 3366, 2964, 2932, 1621, 1581, 1511, 1495, 1455, 1300, 1246, 1177, 1030, 832, 751 cm^{-1} .

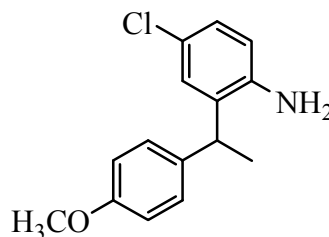
HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}^+]$ 227.1310, found 227.1309 (69); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}^+]$ 213.1154, found 213.1106 (17); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NO}^+]$ 212.1075, found 212.1065 (100); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}^+]$ 180.0813, found 180.0823 (15); calcd. $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}^+]$ 168.0813, found 168.0825 (12); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^+]$ 118.0657, found 118.0641 (8); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ 91.0548, found 91.0561 (10).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}$ (227.3): calcd. C 79.26, H 7.54, N 6.16; found C 79.05, H 7.55, N 6.14.

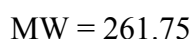
Amine 116b



116a



116b



The general procedure **K** was used to synthesize amine **116b** from 1-methoxy-4-vinylbenzene **106** and 4-chlorobenzeneamine **109**. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 5:1), amine **116b** (1.018 g, 3.89 mmol, 83 %) was obtained as a brown oil.

116b: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.57 (d, J = 7.3 Hz, 3 H), 3.43 (br. s, 2 H), 3.77 (s, 3 H), 3.96 (q, J = 6.8 Hz, 1 H), 6.54 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 6.82 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 7.02 (dd, J = 8.3, 2.0 Hz, 1 H), 7.09 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.22 (d, J = 2.0 Hz, 1 H) ppm.

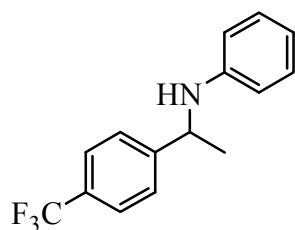
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 21.8 (CH_3), 39.5 (CH), 55.2 (CH_3), 114.2 (CH), 117.2 (CH), 123.4 (C), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 128.3 (CH), 131.7 (C), 136.7 (C), 142.9 (C), 158.3 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3448, 3369, 2966, 2933, 2853, 1732, 1614, 1511, 1489, 1460, 1413, 1245, 1178, 1033, 877, 833, 815 cm^{-1} .

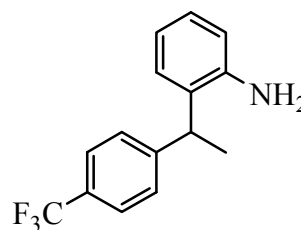
HRMS (%): calcd. [$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}^{37}\text{Cl}^+$] 263.0891, found 263.0908 (17); calcd. [$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}^{35}\text{Cl}^+$] 261.0920, found 261.0916 (55); calcd. [$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}^{37}\text{Cl}^+$] 248.0656, found 248.0679 (29); calcd. [$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}^{35}\text{Cl}^+$] 246.0686, found 246.0686 (100).

C₁₅H₁₆NOCl (261.8): calcd. C 68.83, H 6.16, N 5.35; found C 68.68, H 6.26, N 5.40.

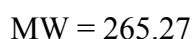
Amine 117a



117a



117b



The general procedure **K** was used to synthesize amine **117a** from 1-(trifluoromethyl)-4-vinylbenzene **107** and aniline **103**. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 10:1), amine **117a** (125 mg, 0.47 mmol, 10 %) was obtained as a colorless oil.

117a: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.52 (d, J = 6.9 Hz, 3 H), 4.05 (br. s, 1 H), 4.53 (q, J = 6.9 Hz, 1 H), 6.47 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 6.67 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.09 (dd, J = 8.3, 7.3 Hz, 2 H), 7.48 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.57 (d, J = 7.8 Hz, 2 H) ppm.

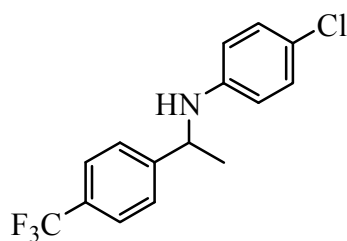
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 25.1 (CH_3), 53.3 (CH), 113.3 (CH), 117.7 (CH), 124.2 (C, q, J = 272.2 Hz), 125.7 (CH, q, J = 3.8 Hz), 126.2 (CH), 129.2 (CH), 129.2 (C, q, J = 32.0 Hz), 146.8 (C), 149.5 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3410, 3053, 2971, 2929, 2871, 1619, 1603, 1506, 1419, 1327, 1258, 1209, 1164, 1123, 1016, 841, 751, 693 cm^{-1} .

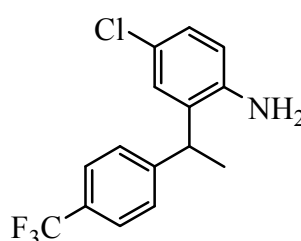
HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NF}_3]^+$ 265.1078, found 265.1084 (45); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NF}_3]^+$ 250.0844, found 250.0858 (100); calcd. $[\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_3]^+$ 173.0578, found 173.0569 (18); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}^+]$ 93.0578, found 93.0577 (33).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NF}_3$ (265.3): calcd. C 67.91, H 5.32, N 5.28; found C 67.63, H 5.34, N 4.95.

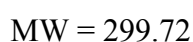
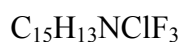
Amines 118a/118b



118a



118b



The general procedure **K** was used to synthesize amines **118a** and **118b** from 1-(trifluoromethyl)-4-vinylbenzene **107** and 4-chlorobenzeneamine **109**. After purification by flash

chromatography (PE/EtOAc, 5:1), amine **118a** (213 mg, 0.71 mmol, 15 %) and amine **118b** (245 mg, 0.82 mmol, 17 %) were obtained as brown oils.

118a: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.50 (d, J = 6.8 Hz, 3 H), 4.10 (br. s, 1 H), 4.46 (q, J = 6.6 Hz, 1 H), 6.37 (d, J = 9.0 Hz, 2 H) 7.02 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 7.44 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.56 (d, J = 8.1 Hz, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 24.9 (CH_3), 53.4 (CH), 114.4 (CH), 122.3 (C), 124.3 (C, q, J = 247.0 Hz), 125.8 (CH, q, J = 3.8 Hz), 126.1 (CH), 129.0 (CH), 129.4 (C, q, J = 32.4 Hz), 145.3 (C), 149.0 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3422, 2971, 2928, 2871, 1619, 1601, 1500, 1418, 1325, 1164, 1127, 1067, 1017, 841, 816 cm^{-1} .

HRMS (%): calcd. [$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}^{37}\text{ClF}_3^+$] 301.0659, found 301.0677 (24); calcd. [$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}^{35}\text{ClF}_3^+$] 299.0689, found 299.0683 (65); calcd. [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}^{37}\text{ClF}_3^+$] 286.0424, found 286.0453 (32); calcd. [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}^{35}\text{ClF}_3^+$] 284.0454, found 284.0468 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NClF}_3$ (299.7): calcd. C 60.11, H 4.37, N 4.67; found C 60.05, H 4.41, N 4.63.

118b: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.60 (d, J = 7.2 Hz, 3 H), 3.38 (br. s, 2 H), 4.07 (q, J = 7.2 Hz, 1 H), 6.56 (d, J = 8.3 Hz, 1 H) 7.05 (dd, J = 8.3, 2.5 Hz, 1 H), 7.22 (d, J = 2.3 Hz, 1 H), 7.29 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.54 (d, J = 8.3 Hz, 2 H) ppm.

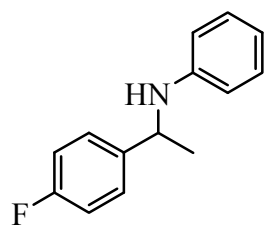
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 21.6 (CH_3), 40.0 (CH), 117.5 (CH), 123.7 (C), 124.2 (C, q, J = 272.2 Hz), 125.9 (CH, q, J = 3.8 Hz), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 129.0 (C, q, J = 32.4 Hz), 130.4 (C), 142.8 (C), 149.0 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3447, 3372, 3040, 2976, 2933, 2876, 1620, 1491, 1421, 1414, 1327, 1283, 1161, 1115, 1070, 1018, 885, 875, 843, 816, 614 cm^{-1} .

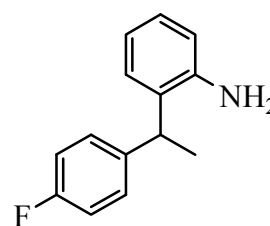
HRMS (%): calcd. [$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}^{37}\text{ClF}_3^+$] 301.0659, found 301.0675 (30); calcd. [$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}^{35}\text{ClF}_3^+$] 299.0689, found 299.0707 (100); calcd. [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}^{37}\text{ClF}_3^+$] 286.0424, found 286.0447 (27); calcd. [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}^{35}\text{ClF}_3^+$] 284.0454, found 284.0465 (89), calcd. [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NF}_3^+$] 249.0765, found 249.0744 (25); calcd. [$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NF}_3^+$] 248.0687, found 248.0681 (28).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NClF}_3$ (299.7): calcd. C 60.11, H 4.37, N 4.67; found C 60.14, H 4.48, N 4.73.

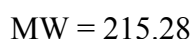
Amines 119a/119b



119a



119b



The general procedure **K** was used to synthesize amines **119a** and **119b** from 1-fluoro-4-vinylbenzene **108** and aniline **103**. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 5:1), amine **18a** (576 mg, 2.68 mmol, 57 %) and amine **18b** (254 mg, 1.18 mmol, 25 %) were obtained as colorless oils.

119a: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.45$ (d, $J = 6.8$ Hz, 3 H), 3.98 (br. s, 1 H), 4.43 (q, $J = 6.8$ Hz, 1 H), 6.47 (d, $J = 7.7$ Hz, 2 H), 6.64 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 6.97 (t, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.08 (dd, $J = 8.7, 7.4$ Hz, 2 H), 7.29 (dd, $J = 7.4, 5.5$ Hz, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 25.1$ (CH_3), 52.8 (CH), 113.3 (CH), 115.4 (CH, d, $J = 21.4$ Hz), 117.4 (CH), 127.3 (CH, d, $J = 8.2$ Hz), 129.1 (CH), 140.9 (C, d, $J = 3.3$ Hz), 147.1 (C), 161.7 (C, d, $J = 244.3$ Hz) ppm.

IR (neat): $\nu = 3407, 3053, 2967, 2931, 2870, 1604, 1508, 1451, 1429, 1340, 1257, 1180, 1093, 835, 751, 693$ cm^{-1} .

HRMS (%): calcd. [$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NF}^+$] 215.1110, found 215.1099 (55); calcd. [$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NF}^+$] 200.0876, found 200.0868 (89); calcd. [$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}^+$] 123.0610, found 123.0615 (100); calcd. [C_8H_7^+] 103.0548, found 103.0539 (35); calcd. [$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}^+$] 93.0578, found 93.0584 (47); calcd. [C_6H_5^+] 77.0391, found 77.0405 (45).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NF}$ (215.3): calcd. C 78.11, H 6.56, N 6.51; found C 78.08, H 6.55, N 6.47.

119b: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.59$ (d, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 3.40 (br. s, 2 H), 4.05 (q, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 6.64 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H), 6.84 (dd, $J = 7.5, 7.4$ Hz, 1 H), 6.95 (t, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.07 (dd, $J = 7.5, 1.3$ Hz, 1 H), 7.14 (dd, $J = 8.7, 5.5$ Hz, 2 H), 7.25 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H) ppm.

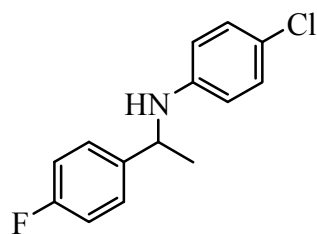
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 21.9$ (CH_3), 39.4 (CH), 115.5 (CH, d, $J = 20.9$ Hz), 116.3 (CH), 118.8 (CH), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 128.8 (CH, d, $J = 7.7$ Hz), 129.5 (C), 141.3 (C, d, $J = 3.3$ Hz), 144.1 (C), 161.4 (C, d, $J = 244.3$ Hz) ppm.

IR (neat): $\nu = 3453, 3373, 3064, 3035, 2968, 2932, 2874, 1622, 1602, 1508, 1496, 1453, 1295, 1221, 1158, 1097, 1015, 751, 553$ cm^{-1} .

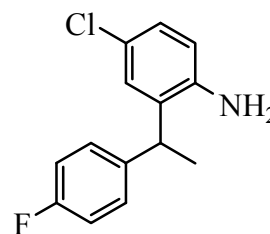
HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NF}^+]$ 215.1110, found 215.1094 (44); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NF}^+]$ 200.0876, found 200.0870 (100); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}^+]$ 183.0610, found 183.0602 (19); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}^+]$ 180.0813, found 180.0824 (12).

C₁₄H₁₄NF (215.3): calcd. C 78.11, H 6.56, N 6.51; found C 77.99, H 6.58, N 6.54.

Amines **120a/120b**



120a



120b

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NCIF}$

MW = 249.71

The general procedure **K** was used to synthesize amines **120a** and **120b** from 1-fluoro-4-vinylbenzene **108** and 4-chlorobenzeneamine **109**. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 2:1), amine **120a** (550 mg, 2.20 mmol, 47 %) and amine **120b** (433 mg, 1.73 mmol, 37 %) were obtained as brown oils.

120a: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.48 (d, J = 6.7 Hz, 3 H), 4.02 (br. s, 1 H), 4.41 (q, J = 6.7 Hz, 1 H), 6.21 (d, J = 8.9 Hz, 2 H), 6.96-7.05 (m, 4 H), 7.29 (dd, J = 8.4, 5.3 Hz, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 25.1 (CH_3), 53.0 (CH), 114.4 (CH), 115.5 (CH, d, J = 21.5 Hz), 122.1 (C), 127.3 (CH, d, J = 8.3 Hz), 129.0 (CH), 140.3 (C, d, J = 3.5 Hz), 145.6 (C), 161.8 (C, d, J = 245.0 Hz) ppm.

IR (neat): ν = 3421, 2969, 2926, 2870, 1729, 1600, 1507, 1316, 1253, 1093, 836, 816, 506 cm^{-1} .

HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}^{37}\text{ClF}^+]$ 251.0691, found 251.0725 (15); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}^{35}\text{ClF}^+]$ 249.0721, found 249.0735 (51); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}^{37}\text{ClF}^+]$ 236.0456, found 236.0444 (10); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}^{35}\text{ClF}^+]$ 234.0486, found 234.0480 (36); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_8\text{F}^+]$ 123.0610, found 123.0615 (100).

C₁₄H₁₃NCIF (249.7): calcd. C 67.34, H 5.25, N 5.61; found C 67.82, H 5.35, N 5.32.

120b: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.58 (d, J = 6.8 Hz, 3 H), 3.41 (br. s, 2 H), 4.00 (q, J = 6.9 Hz, 1 H), 6.56 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 6.97 (dd, J = 8.8, 8.3 Hz, 2 H), 7.04 (dd, J = 8.3, 2.5 Hz, 1 H), 7.13 (dd, J = 8.3, 5.4 Hz, 2 H), 7.21 (d, J = 2.0 Hz, 1 H) ppm.

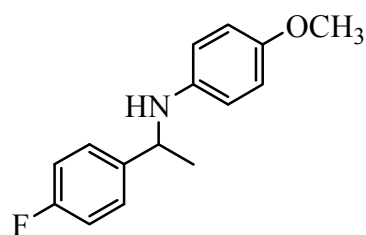
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 21.8 (CH_3), 39.5 (CH), 115.7 (CH, d, J = 21.7 Hz), 117.3 (CH), 123.6 (C), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 128.8 (CH, d, J = 8.5 Hz), 131.1 (C), 140.4 (C, d, J = 2.8 Hz), 142.8 (C), 161.5 (C, d, J = 244.9 Hz) ppm.

IR (neat): $\nu = 3458, 3381, 2970, 2932, 2876, 1890, 1730, 1623, 1602, 1507, 1489, 1455, 1413, 1282, 1222, 1158, 1096, 878, 837, 819, 650, 555, 502 \text{ cm}^{-1}$.

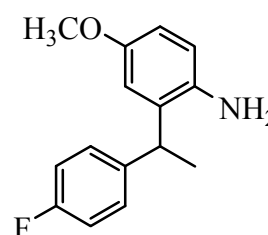
HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}^{37}\text{ClF}^+]$ 251.0691, found 251.0705 (23); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}^{35}\text{ClF}^+]$ 249.0721, found 249.0733 (75); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}^{37}\text{ClF}^+]$ 236.0456, found 236.0466 (36); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}^{35}\text{ClF}^+]$ 234.0486, found 234.0495 (100); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NF}^+]$ 198.0719, found 198.0725 (67).

C₁₄H₁₃NCIF (249.7): calcd. C 67.34, H 5.25, N 5.61; found C 67.53, H 5.28, N 5.60.

Amines **121a**/**121b**



121a



121b

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NOF}$

MW = 245.29

The general procedure **K** was used to synthesize amines **121a** and **121b** from 1-fluoro-4-vinylbenzene **108** and 4-methoxybenzenamine **110**. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 2:1), amine **121a** (168 mg, 0.68 mmol, 15 %), a mixture of isomers **121a** and **121b** (36 mg, 0.15 mmol, 3 %), and amine **121b** (227 mg, 0.93 mmol, 20 %) were obtained as brown oils.

121a: **¹H NMR** (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.46$ (d, $J = 6.8$ Hz, 3 H), 3.68 (s, 3 H), 4.38 (q, $J = 6.6$ Hz, 1 H), 6.44 (d, $J = 6.8$ Hz, 2 H), 6.69 (d, $J = 6.8$ Hz, 2 H), 6.98 (t, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.31 (dd, $J = 8.5, 5.3$ Hz, 2 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 25.2$ (CH_3), 53.7 (CH), 55.7 (CH_3), 114.7 (CH), 114.8 (CH), 115.4 (CH, d, $J = 21.4$ Hz), 127.4 (CH, d, $J = 7.7$ Hz), 141.9 (C, d, $J = 3.3$ Hz), 141.3 (C), 152.1 (C), 161.7 (C, d, $J = 244.3$ Hz) ppm.

IR (neat): $\nu = 3398, 2964, 2931, 2833, 1603, 1511, 1464, 1373, 1236, 1038, 1016, 835, 820 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NOF}^+]$ 245.1216, found 245.1210 (100); calcd. $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NOF}^+]$ 230.0981, found 230.0975 (57); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_8\text{F}^+]$ 123.0610, found 123.0642 (83); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}^+]$ 108.0449, found 108.0484 (27).

C₁₅H₁₆NOF (245.1): calcd. C 73.45, H 6.57, N 5.71; found C 73.58, H 6.65, N 5.63.

121b: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.58$ (d, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 3.23 (br. s, 2 H), 3.78 (s, 3 H), 4.08 (q, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 6.61 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 6.68 (dd, $J = 8.7, 2.8$ Hz, 1 H), 6.87 (d, $J = 2.8$ Hz, 1 H), 6.96 (t, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.15 (dd, $J = 8.7, 5.5$ Hz, 2 H) ppm.

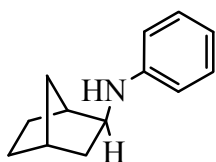
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 21.9$ (CH_3), 39.5 (CH), 55.7 (CH_3), 111.8 (CH), 114.1 (CH), 115.5 (CH, d, $J = 20.9$ Hz), 117.3 (CH), 128.9 (CH, d, $J = 7.7$ Hz), 131.7 (C), 137.7 (C), 141.1 (C, d, $J = 2.7$ Hz), 153.1 (C), 161.4 (C, d, $J = 244.8$ Hz) ppm.

IR (neat): $\nu = 3430, 3359, 2966, 2934, 2832, 1892, 1604, 1506, 1464, 1430, 1285, 1221, 1159, 1016, 875, 838$ cm^{-1} .

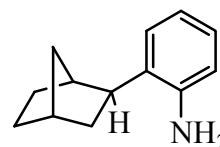
HRMS (%): calcd. [$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NOF}^+$] 245.1216, found 245.1197 (100); calcd. [$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NOF}^+$] 230.0981, found 230.0989 (68); calcd. [$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NF}^+$] 198.0719, found 198.0745 (16).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NOF}$ (245.1): calcd. C 73.45, H 6.57, N 5.71; found C 73.08, H 6.64, N 5.90.

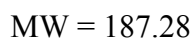
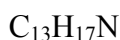
Amines **124a/124b**



124a



124b



The general procedure **J** was used to synthesize amines **124a** and **124b** from norbornene **123** and aniline **103**. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 5:1), amine **124a** (510 mg, 2.72 mmol, 58 %) and amine **124b** (136 mg, 0.73 mmol, 15 %) were obtained as brown oils.

124a: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.12$ -1.26 (m, 4 H), 1.44 (d, $J = 9.8$ Hz, 1 H), 1.50-1.61 (m, 2 H), 1.82 (ddd, $J = 12.8, 7.7, 2.3$ Hz, 1 H), 2.28 (m, 2 H), 3.23 (dd, $J = 7.5, 4.1$ Hz, 1 H), 3.56 (br. s, 1 H), 6.57 (d, $J = 7.7$ Hz, 2 H), 6.67 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.16 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 26.4$ (CH_2), 28.5 (CH_2), 35.3 (CH_2), 35.6 (CH), 41.1 (CH_2), 41.2 (CH), 56.6 (CH), 113.1 (CH), 116.9 (CH), 129.2 (CH), 147.6 (C) ppm.

IR (neat): $\nu = 3407, 3049, 2952, 2869, 1601, 1604, 1452, 1427, 1356, 1305, 1277, 1254, 1180, 1155, 1115, 1032, 992, 747, 692$ cm^{-1} .

HRMS (%): calcd. [$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}^+$] 187.1361, found 187.1351 (100); calcd. [$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}^+$] 158.0970, found 158.0953 (27); calcd. [$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}^+$] 146.0970, found 146.0977 (20); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}^+$] 132.0813, found 132.0832 (27); calcd. [$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}^+$] 120.0813, found 120.0795 (8); calcd. [$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}^+$] 106.0657, found 106.0647 (29); calcd. 93.0578, found 93.0593 (36).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$ (187.3): calcd. C 83.37, H 9.15, N 7.48; found C 83.25, H 9.16, N 7.52.

124b: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.25 (d, J = 9.8 Hz, 1 H), 1.30-1.40 (m, 2 H), 1.52-1.72 (m, 4 H), 1.80 (ddd, J = 11.5, 8.9, 2.1 Hz, 1 H), 2.36 (br. s, 1 H), 2.47-2.48 (m, 1 H), 2.58 (dd, J = 8.9, 5.5 Hz, 1 H), 3.63 (br. s, 2 H), 6.68 (d, J = 7.7 Hz, 1 H), 6.75 (t, J = 7.4 Hz, 1 H), 7.01 (t, J = 7.7 Hz, 1 H), 7.15 (d, J = 7.7 Hz, 1 H) ppm.

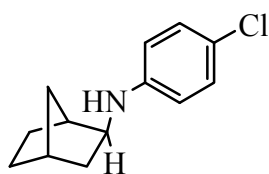
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 26.3 (CH_2), 30.3 (CH_2), 36.3 (CH_2), 36.9 (CH), 37.8 (CH_2), 40.4 (CH), 42.0 (CH), 115.5 (CH), 118.3 (CH), 125.3 (CH), 126.3 (CH), 131.5 (C), 144.0 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3470, 3378, 3022, 2951, 2868, 1619, 1581, 1495, 1454, 1296, 1260, 1034, 747 cm^{-1} .

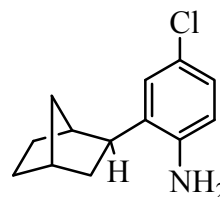
HRMS (%): calcd. [$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}^+$] 187.1361, found 187.1356 (100); calcd. [$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}^+$] 158.0970, found 158.0975 (16); calcd. [$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}^+$] 144.0813, found 144.0784 (18); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}^+$] 130.0657, found 130.0667 (22); calcd. [$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}^+$] 119.0735, found 119.0737 (27); calcd. [$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}^+$] 106.0657, found 106.0654 (80); calcd. 93.0578, found 93.0583 (23).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$ (187.3): calcd. C 83.37, H 9.15, N 7.48; found C 83.21, H 9.18, N 7.47.

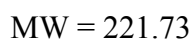
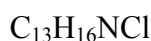
Amines **125a/125b**



125a



125b



The general procedure **J** was used to synthesize amines **125a** and **125b** from norbornene **123** and 4-chlorobenzenamine **109**. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 10:1), amine **125a** (675 mg, 3.04 mmol, 65 %) and amine **125b** (125 mg, 0.56 mmol, 12 %) were obtained as brown oils.

125a: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.13-1.22 (m, 4 H), 1.42 (d, J = 9.8 Hz, 1 H), 1.47-1.57 (m, 2 H), 1.80 (ddd, J = 12.2, 7.3, 2.0 Hz, 1 H), 2.24 (br. s, 1 H), 2.28 (br. s, 1 H), 3.16-3.17 (m, 1 H), 3.55 (br. s, 1 H), 6.46 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 7.08 (d, J = 8.8 Hz, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 26.3 (CH_2), 28.4 (CH_2), 35.3 (CH_2), 35.6 (CH), 41.0 (CH_2), 41.1 (CH), 56.7 (CH), 114.1 (CH), 121.4 (C), 129.0 (CH), 146.1 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3412, 2953, 2910, 2870, 1600, 1498, 1322, 1314, 1305, 1278, 1263, 1251, 1178, 1121, 1090, 814 cm^{-1} .

HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 223.0942, found 223.0949 (35); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 221.0971, found 221.0961 (100); calcd. $[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 208.0707, found 208.0655 (3); calcd. $[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 206.0737, found 206.0734 (5); calcd. $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 194.0551, found 194.0541 (8); calcd. $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 192.0580, found 192.0563 (26); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 155.0316, found 155.0309 (33); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 153.0345, found 153.0350 (92); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 129.0159, found 127.0139 (27); calcd. $[\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 127.0189, found 127.0205 (78).

C₁₃H₁₆NCl (221.7): calcd. C 70.42, H 7.27, N 6.32; found C 70.95, H 7.37, N 6.14.

125b: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.25-1.36 (m, 3 H), 1.48-1.51 (m, 2 H), 1.53-1.70 (m, 2 H), 1.77-1.81 (m, 1 H), 2.37 (br. s, 1 H), 2.43 (br. s, 1 H), 2.51-2.53 (m, 1 H), 3.62 (br. s, 2 H), 6.58 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 6.95 (dd, J = 8.3, 1.2 Hz, 1 H), 7.08 (d, J = 1.2 Hz, 1 H) ppm.

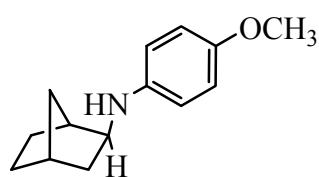
¹³C NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 29.1 (CH₂), 30.2 (CH₂), 36.2 (CH₂), 36.9 (CH), 37.8 (CH₂), 40.3 (CH), 42.0 (CH), 116.5 (CH), 123.1 (C), 125.5 (CH), 126.0 (CH), 133.2 (C), 142.6 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3478, 3389, 2956, 2869, 1620, 1489, 1453, 1413, 1315, 1298, 1279, 1143, 1092, 880, 850, 813, 650, 551 cm⁻¹.

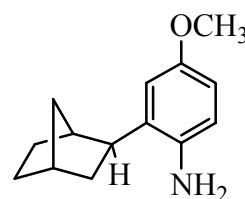
HRMS (%): calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 223.0942, found 223.0940 (28); calcd. $[\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 221.0971, found 221.0972 (100); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 155.0316, found 155.0302 (13); calcd. $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 153.0345, found 153.0335 (40); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}^{37}\text{Cl}^+]$ 142.0238, found 142.0244 (18); calcd. $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}^{35}\text{Cl}^+]$ 140.0267, found 140.0259 (72).

C₁₃H₁₆CIN (221.7): calcd. C 70.42, H 7.27, N 6.32; found C 70.76, H 7.30, N 6.31.

Amines **126a/126b**



126a



126b

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$

MW = 217.31

The general procedure **J** was used to synthesize amines **126a** and **126b** from norbornene **123** and 4-methoxybenzenamine **110**. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 5:1), amine **126a** (344 mg, 1.58 mmol, 34 %) and amine **126b** (204 mg, 0.94 mmol, 20 %) were obtained as brown oils.

126a: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.12-1.22 (m, 4 H), 1.43 (d, J = 9.7 Hz, 1 H), 1.46-1.55 (m, 2 H), 1.78 (ddd, J = 12.7, 7.7, 2.3 Hz, 1 H), 2.25 (m, 2 H), 3.15-3.17 (m, 1 H), 3.25 (br. s, 1 H), 3.72 (s, 3 H), 6.52 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 6.76 (d, J = 8.7 Hz, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 26.5 (CH_2), 28.5 (CH_2), 35.2 (CH_2), 35.6 (CH), 41.0 (CH_2), 41.1 (CH), 55.8 (CH_3), 57.4 (CH), 114.4 (CH), 114.9 (CH), 141.9 (C), 151.8 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3397, 2951, 2909, 2869, 2830, 1620, 1511, 1464, 1452, 1441, 1356, 1302, 1235, 1179, 1156, 1118, 1103, 1040, 818, 749 cm^{-1} .

HRMS (%): calcd. [$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}^+$] 217.1467, found 217.1460 (100); calcd. [$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NO}^+$] 202.1232, found 202.1223 (10); calcd. [$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}^+$] 188.1075, found 188.1065 (12); calcd. [$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO}^+$] 176.1075, found 176.1065 (17); calcd. [$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}^+$] 162.0919, found 162.0912 (27); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}^+$] 149.0841, found 149.0851 (94); calcd. [$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}^+$] 136.0762, found 136.0753 (43); calcd. [$\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}^+$] 134.0606, found 134.0592 (50); calcd. [$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}^+$] 123.0684, found 123.0674 (38).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$ (217.3): calcd. C 77.38, H 8.81, N 6.45; found C 77.61, H 8.89, N 6.48.

126b: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.24 (d, J = 9.4 Hz, 1 H), 1.29-1.38 (m, 2 H), 1.51-1.68 (m, 4 H), 1.77-1.82 (m, 1 H), 2.36 (br. s, 1 H), 2.43 (br. s, 1 H), 2.58-2.60 (m, 1 H), 3.35 (br. s, 2 H), 3.75 (s, 3 H), 6.58 (dd, J = 8.4, 2.4 Hz, 1 H), 6.62 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 6.77 (d, J = 2.7 Hz, 1 H) ppm.

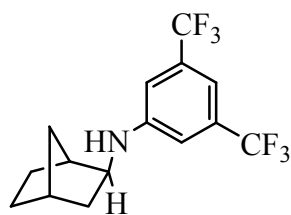
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 29.2 (CH_2), 30.2 (CH_2), 36.3 (CH_2), 36.9 (CH), 38.0 (CH_2), 40.6 (CH), 42.1 (CH), 55.7 (CH_3), 110.6 (CH), 112.6 (CH), 116.3 (CH), 133.6 (C), 137.7 (C), 152.7 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3443, 3362, 2951, 2869, 2830, 1607, 1585, 1499, 1466, 1453, 1430, 1285, 1245, 1225, 1156, 1137, 1040, 876, 809 cm^{-1} .

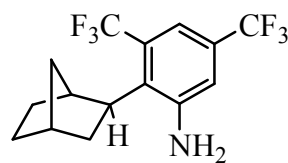
HRMS (%): calcd. [$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}^+$] 217.1467, found 217.1491 (100); calcd. [$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NO}^+$] 202.1232, found 202.1227 (25); calcd. [$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}^+$] 137.0841, found 137.0833 (36); calcd. [$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}^+$] 136.0762, found 136.0764 (47); calcd. [$\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}^+$] 134.0606, found 134.0605 (51); calcd. [$\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}^+$] 122.0606, found 122.0615 (46).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$ (217.3): calcd. C 77.38, H 8.81, N 6.45; found C 77.61, H 8.89, N 6.48.

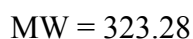
Amine 127a



127a



127b



The general procedure **J** was used to synthesize amine **127a** from norbornene **123** and 3,5-bis(trifluoromethyl)aniline **111**. After purification by flash chromatography (PE/EtOAc, 10:1), amine **127a** (976 mg, 3.02 mmol, 64 %) was obtained as a colorless oil.

127a: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.19\text{-}1.24$ (m, 4 H), 1.44 (d, $J = 9.5$ Hz, 1 H), 1.50-1.62 (m, 2 H), 1.86 (ddd, $J = 12.2, 7.3, 2.0$ Hz, 1 H), 2.25 (br. s, 1 H), 2.32 (br. s, 1 H), 3.25 (m, 1 H), 4.00 (br. s, H), 6.87 (s, 2 H), 7.11 (s, 1 H) ppm.

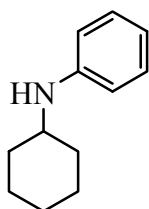
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DEPT, CDCl_3): $\delta = 26.4$ (CH_2), 28.4 (CH_2), 35.5 (CH_2), 35.8 (CH), 41.0 (CH_2), 41.4 (CH), 56.5 (CH), 109.7 (CH, q , $J = 3.8$ Hz), 112.1 (CH), 112.2 (CH), 123.8 (C, q , $J = 272.2$ Hz), 132.4 (C, q , $J = 33.0$ Hz), 148.2 (C) ppm.

IR (neat): $\nu = 3437, 2959, 2879, 1622, 1516, 1474, 1429, 1395, 1358, 1327, 1308, 1276, 1175, 1131, 1103, 1095, 1030, 861, 845, 701, 683$ cm^{-1} .

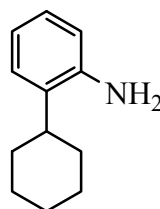
HRMS (%): calcd. [$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NF}_6^+$] 323.1109, found 323.1155 (53); calcd. [$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NF}_5^+$] 304.1125, found 304.1154 (100); calcd. [$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NF}_6^+$] 294.0717, found 294.0685 (35); calcd. [$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NF}_6^+$] 268.0561, found 268.0564 (49); calcd. [$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NF}_6^+$] 255.0483, found 255.0473 (60).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NF}_6$ (323.3): calcd. C 55.73, H 4.68, N 4.33; found C 56.04, H 4.77, N 4.62.

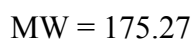
Amines 129a/129b



129a



129b



The general procedure **J** was used to synthesize amine **129a** from cyclohexene **128** and aniline **103**. The reaction time was 7 days (168 h). After purification by flash chromatography

(PE/EtOAc, 100:1), amine **129a** (145 mg, 0.83 mmol, 18 %) and amine **129b** (20 mg, 0.11 mmol, 2 %) were obtained as orange oils.

129a: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.08-1.26 (m, 3 H), 1.31-1.39 (m, 2 H), 1.62-1.76 (m, 3 H), 2.02-2.05 (m, 2 H), 3.23 (ddd, J = 17.6, 10.3, 4.0 Hz, 1 H), 3.47 (br. s, 1 H), 6.56 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 6.64 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.13 (t, J = 8.3 Hz, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 25.0 (CH_2), 25.9 (CH_2), 33.4 (CH_2), 51.6 (CH), 113.1 (CH), 116.7 (CH), 129.2 (CH), 147.3 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3398, 3050, 3019, 2929, 2853, 1601, 1505, 1449, 1431, 1319, 1255, 1178, 1149, 1117, 748, 692 cm^{-1} .

HRMS (%): calcd. [$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}^+$] 175.1361, found 175.1368 (48); calcd. [$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}^+$] 146.0970, found 146.0980 (4); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}^+$] 132.0813, found 132.0823 (100); calcd. [$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^+$] 118.0657, found 118.0649 (11).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$ (175.3): calcd. C 82.23, H 9.78, N 7.99; found C 82.45, H 9.47, N 8.32.

129b: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.33-1.49 (m, 5 H), 1.70-1.98 (m, 5 H), 2.40-2.55 (m 1 H), 3.66 (br. s, 2 H), 6.68 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 6.77 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.01 (br. t, J = 7.6 Hz, 1 H), 7.11 (d, J = 7.8 Hz, 1 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 26.4 (CH_2), 27.2 (CH_2), 32.8 (CH_2), 38.4 (CH), 115.9 (CH), 119.1 (CH), 126.0 (CH), 126.5 (CH), 132.0 (C), 143.3 (C) ppm.

IR (neat): ν = 3466, 3375, 3022, 2926, 2852, 1620, 1582, 1496, 1452, 1293, 1255, 748 cm^{-1} .

HRMS (%): calcd. [$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}^+$] 175.1361, found 175.1347 (100); calcd. [$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}^+$] 132.0813, found 132.0825 (69); calcd. [$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}^+$] 106.0657, found 106.0666 (58).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$ (175.3): calcd. C 82.23, H 9.78, N 7.99; found C 82.51, H 9.38, N 8.28.

9. Anhang

9.1 Spektroskopische Daten zu den NMR-Experimenten

Ti(NMe₂)₄:

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.04 (s, 24 H) ppm.

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 3.10 (s, 24 H) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, DEPT, CD₂Cl₂): δ = 43.9 (CH₃) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, DEPT, C₆D₆): δ = 44.0 (CH₃) ppm

Dimethylamin:

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.34 (s, 6 H), 5.06 (br. s, 1 H) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 38.6 ppm.

Ligand **84**:

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.22 (s, 18 H), 1.54 (s, 18 H), 2.44 (s, 4 H), 7.13 (s, 2 H), 7.43 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H), 7.46 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DEPT, C₆D₆): δ = 29.7 (CH₃), 31.6 (CH₃), 34.4 (C), 35.5 (C), 36.3 (CH₂), 118.4 (C), 126.2 (CH), 130.8 (CH), 135.7 (C), 142.7 (C), 153.9 (C) ppm.

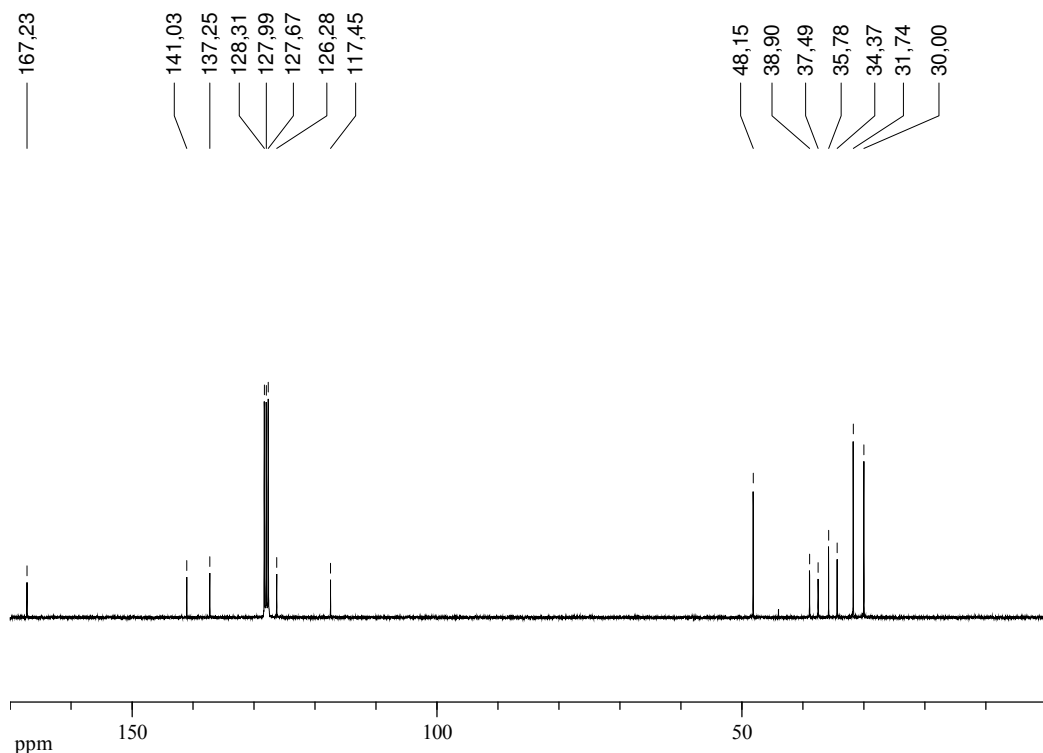


Abbildung 8. ¹³C NMR-Spektrum (500 MHz, C₆D₆) der in situ Bildung von {2,2'-[1,2-Ethandiy]bis(thio)]bis(4,6-di-*tert*-butylphenolato)}Ti(NMe₂)₂ (**85**) aus Ti(NMe₂)₄ und **84**.

Ligand **rac-88**:

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.60-0.62 (m, 2 H), 0.91-0.93 (m, 2 H), 1.19-1.20 (m, 2 H), 1.55 (br. s, 1 H), 1.58 (br. s, 1 H), 1.62 (s, 12 H), 1.72 (s, 12 H), 2.41-2.43 (m, 2 H), 7.01-7.07 (m, 6 H), 7.12-7.14 (m, 4 H), 7.15-7.17 (m, 2 H), 7.23 (d, J = 8.5 Hz, 4 H), 7.28 (d, J = 8.4 Hz, 4 H), 7.41 (d, J = 2.3 Hz, 2 H), 7.48 (d, J = 2.3 Hz, 2 H) ppm.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.04-1.06 (m, 4 H), 1.55-1.56 (m, 2 H), 1.64 (s, 12 H), 1.70 (s, 14 H), 2.49-2.50 (m, 2 H), 6.83 (s, 2 H), 7.10-7.14 (m, 6 H), 7.15-7.20 (m, 8 H), 7.26-7.29 (m, 8 H), 7.37 (d, J = 2.1 Hz, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DEPT, C_6D_6): δ = 25.0 (CH_2), 29.5 (CH_3), 29.6 (CH_3), 31.0 (CH_3), 31.1 (CH_3), 32.8 (CH_2), 42.7 (C), 42.8 (C), 52.0 (CH), 117.0 (C), 125.5 (CH), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 127.0 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 134.3 (CH), 135.4 (C), 141.9 (C), 150.8 (C), 151.0 (C), 154.4 (C) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DEPT, CD_2Cl_2): δ = 25.3 (CH_2), 29.2 (CH_3), 29.4 (CH_3), 30.7 (CH_3), 33.0 (CH_2), 42.4 (C), 42.5 (C), 52.2 (CH), 116.2 (C), 125.1 (CH), 125.6 (CH), 125.7 (CH), 126.7 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 134.0 (CH), 134.6 (C), 141.6 (C), 150.7 (C), 151.0 (C), 153.7 (C) ppm.

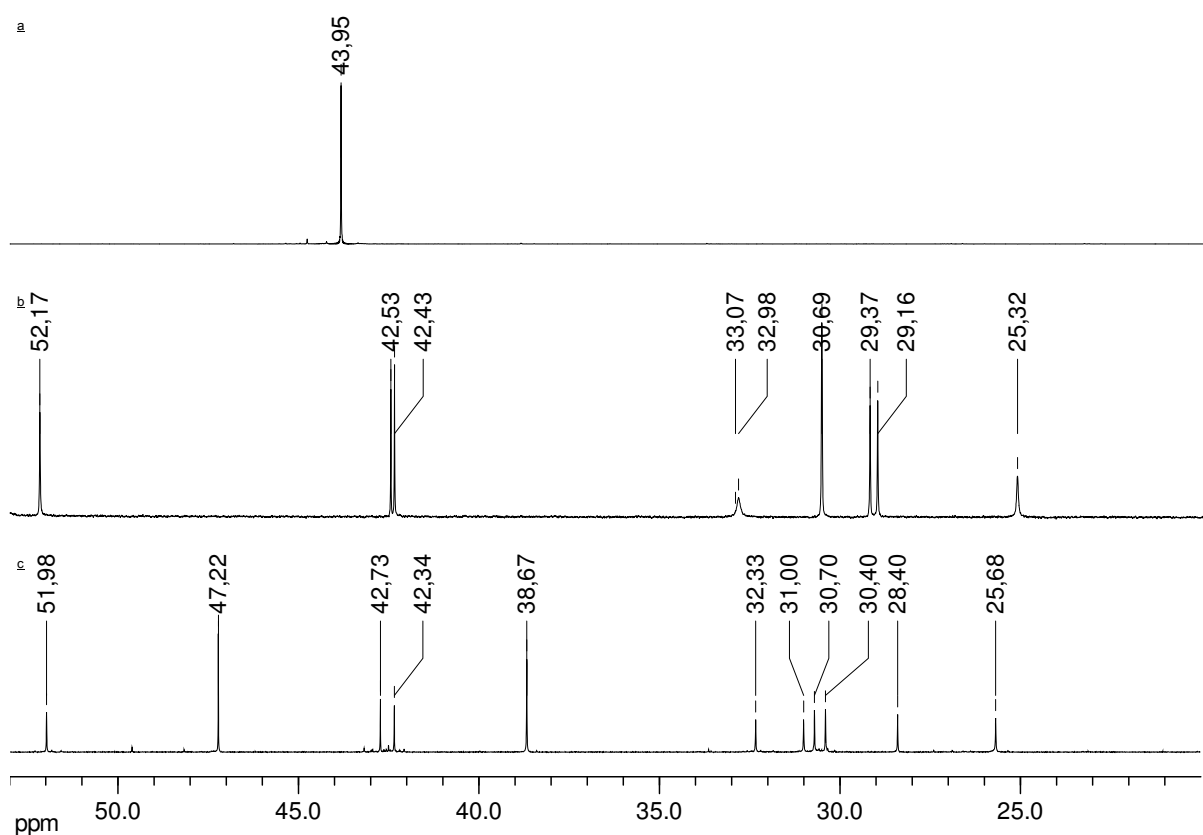


Abbildung 9: $^{13}\text{C NMR}$ -Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2) der in situ Bildung eines Hydroaminierungskatalysators aus *rac-88* und $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$; a: $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$, b: Ligand *rac-88*, c: Hydroaminierungskatalysator

9.2 Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse

Tetrahydropyridin **79**:

Gerät: HP 1090 Liquid Chromatograph

Säule: Chiralpak AD-H 250 x 4.6 x 5 μm , kombiniert mit Vorsäule Chiralpak AD-H 10 x 4 mm, 5 μm

Bedingungen: Durchfluß 0.5 ml/min, Druck ca. 20-25 bar, *n*-Hexan/Isopropanol 99 : 1

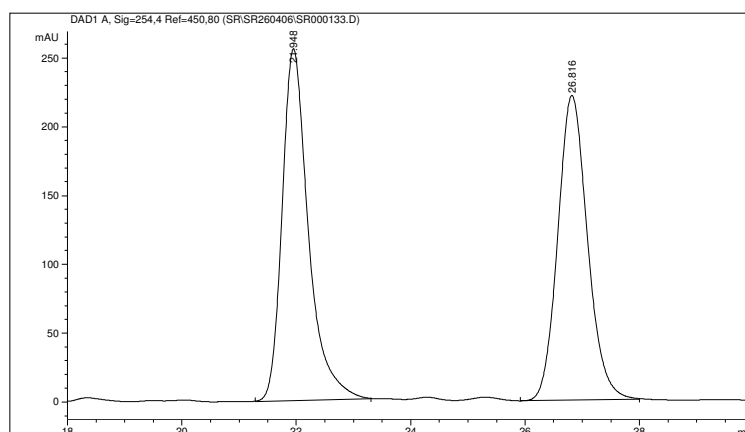


Abbildung 10. HPLC-Chromatogramm des racemischen Tetrahydropyridins **79** (Schema 17).

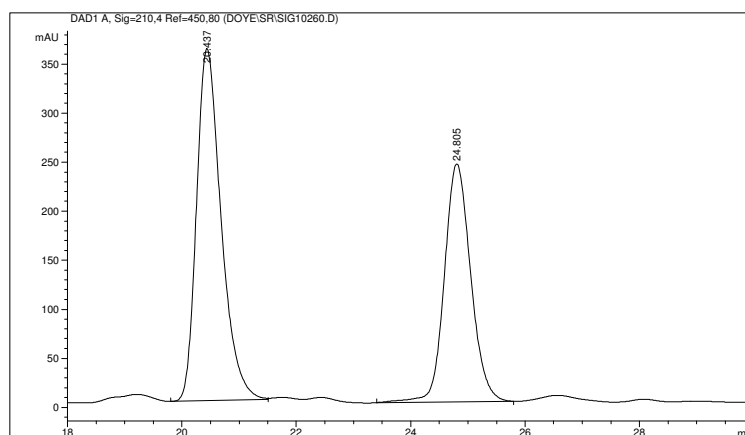


Abbildung 11 HPLC-Chromatogramm des Tetrahydropyridins **79**, Hydroaminierungsreaktion katalysiert durch $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4/\mathbf{L1}$ (Tabelle 4, Eintrag 4)

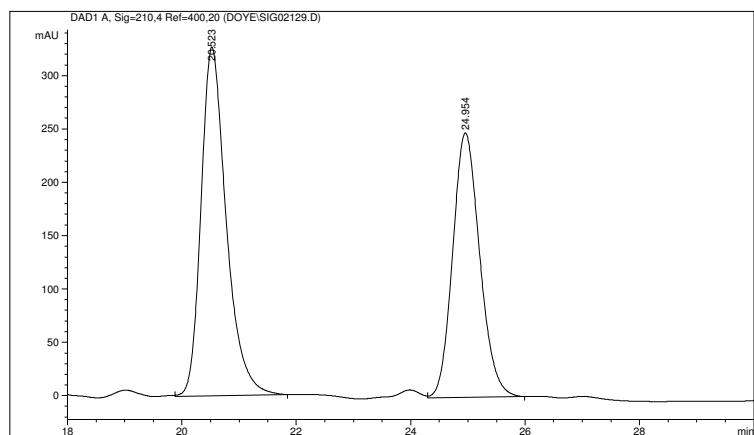


Abbildung 12 HPLC-Chromatogramm des Tetrahydropyridins **79**, Hydroaminierungsreaktion katalysiert durch $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4/\text{L6}$ (Tabelle 4, Eintrag 9)

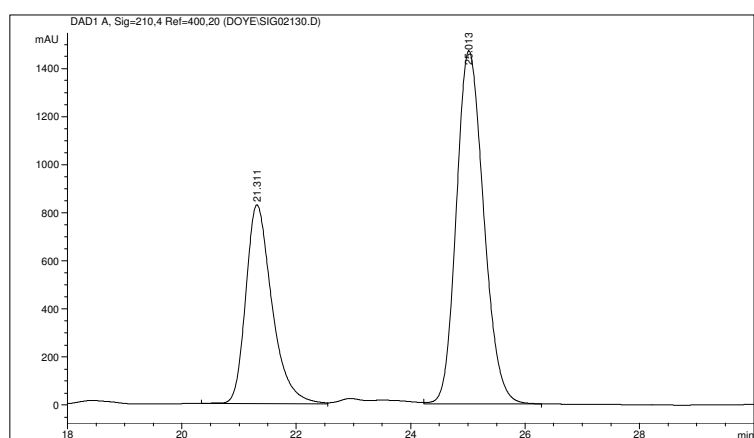


Abbildung 13 HPLC-Chromatogramm des Tetrahydropyridins **79**, Hydroaminierungsreaktion katalysiert durch $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4/\text{L9}$ (Tabelle 4, Eintrag 12)

Ligand *rac*-**88**

Gerät: HP 1090 Liquid Chromatograph

Säule: Chiralcel OD-H 250 x 4.6 x 5 μm , kombiniert mit Vorsäule Chiralcel OD-H 10 x 4 mm, 5 μm

Bedingungen: Durchfluß 0.5 ml/min, Druck ca. 20-25 bar, *n*-Hexan/Isopropanol 99 : 1

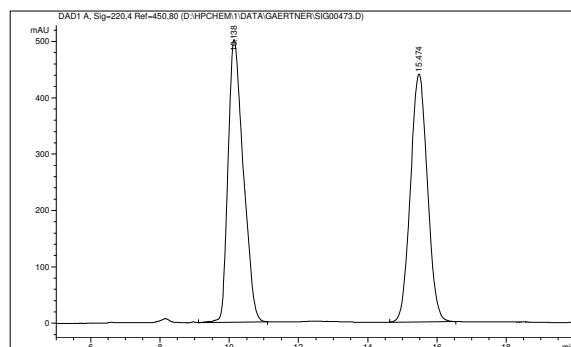
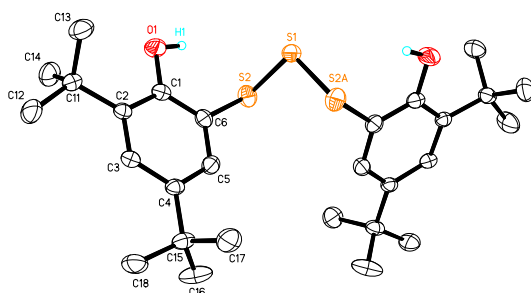


Abbildung 14 HPLC-Chromatogramm von *rac*-**88**

9.3 Röntgenstrukturdaten / Crystallographic Data

9.3.1 Kristallstrukturanalyse von 82



Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 82

Strukturkennzeichen	kma1	
Summenformel	C ₂₈ H ₄₂ O ₂ S ₃	
Molmasse	506.80	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbcn	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 9.8986(1) Å	α = 90 °
	b = 9.1611(1) Å	β = 90 °
	c = 31.9372(4) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	2896.13(6) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.162 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.278 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.4 x 0.2 x 0.12 mm ³	
Gemessener Theta-Bereich	1.28 bis 27.42 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 11, -41 ≤ l ≤ 40	
Gemessene Reflexe	27715	
Unabhängige Reflexe	3295 (R(int) = 0.0506)	
Beobachtete Reflexe	2492 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	3295 / 0 / 160	
Goodness-of-fit an F ²	1.20	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.056, wR2 = 0.149	
Max/min Restelektronendichte	0.53 und -0.41 eÅ ⁻³	

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²)

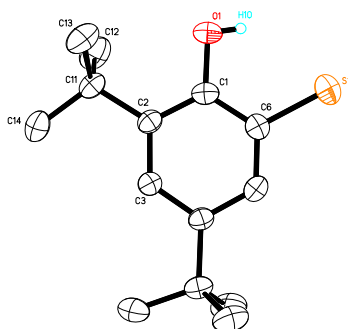
Atom	x	y	z	U _{eq}
S1	0.5000	0.1066(1)	0.2500	0.0324(2)
S2	0.6532(1)	0.2423(1)	0.2708(1)	0.0341(2)
O1	0.6735(2)	0.1036(2)	0.3566(1)	0.0360(5)
H1	0.702(3)	0.091(4)	0.3295(10)	0.053(9)
C1	0.6111(2)	0.2376(3)	0.3564(1)	0.0246(5)
C2	0.5648(2)	0.2961(2)	0.3945(1)	0.0224(5)
C3	0.5004(2)	0.4323(2)	0.3925(1)	0.0236(5)

C4	0.4793(2)	0.5118(3)	0.3557(1)	0.0240(5)
C5	0.5273(2)	0.4504(3)	0.3187(1)	0.0278(5)
C6	0.5916(2)	0.3137(3)	0.3189(1)	0.0254(5)
C11	0.5866(3)	0.2160(3)	0.4364(1)	0.0280(5)
C12	0.5271(4)	0.3019(3)	0.4735(1)	0.0484(8)
C13	0.5160(3)	0.0665(3)	0.4352(1)	0.0404(7)
C14	0.7382(3)	0.1944(3)	0.4445(1)	0.0421(7)
C15	0.4060(2)	0.6598(3)	0.3548(1)	0.0295(5)
C16	0.4952(3)	0.7750(3)	0.3332(1)	0.0522(9)
C17	0.2720(3)	0.6410(3)	0.3312(1)	0.0468(8)
C18	0.3724(3)	0.7157(3)	0.3989(1)	0.0408(7)

Bindungslängen (Å) und -winkel (°)

S1-S2	2.0709(9)	C4-C3-C2	124.7(2)	C15-C17-H17A	109.5
S1-S2#1	2.0709(9)	C4-C3-H3	117.7	C15-C17-H17B	109.5
S2-C6	1.777(2)	C2-C3-H3	117.7	H17A-C17-H17B	109.5
O1-C1	1.374(3)	C5-C4-C3	116.8(2)	C15-C17-H17C	109.5
O1-H1	0.92(3)	C5-C4-C15	120.1(2)	H17A-C17-H17C	109.5
C1-C6	1.399(3)	C3-C4-C15	123.0(2)	H17B-C17-H17C	109.5
C1-C2	1.406(3)	C4-C5-C6	120.7(2)	C15-C18-H18A	109.5
C2-C3	1.403(3)	C4-C5-H5	119.6	C15-C18-H18B	109.5
C2-C11	1.541(3)	C6-C5-H5	119.6	H18A-C18-H18B	109.5
C3-C4	1.399(3)	C1-C6-C5	120.7(2)	C15-C18-H18C	109.5
C3-H3	0.9500	C1-C6-S2	120.63(18)	H18A-C18-H18C	109.5
C4-C5	1.392(3)	C5-C6-S2	118.63(18)	H18B-C18-H18C	109.5
C4-C15	1.538(3)	C14-C11-C13	109.5(2)		
C5-C6	1.405(3)	C14-C11-C12	108.0(2)		
C5-H5	0.9500	C13-C11-C12	107.5(2)		
C11-C14	1.536(4)	C14-C11-C2	110.2(2)		
C11-C13	1.538(3)	C13-C11-C2	109.8(2)		
C11-C12	1.539(4)	C12-C11-C2	111.8(2)		
C12-H12A	0.9800	C11-C12-H12A	109.5		
C12-H12B	0.9800	C11-C12-H12B	109.5		
C12-H12C	0.9800	H12A-C12-H12B	109.5		
C13-H13A	0.9800	C11-C12-H12C	109.5		
C13-H13B	0.9800	H12A-C12-H12C	109.5		
C13-H13C	0.9800	H12B-C12-H12C	109.5		
C14-H14A	0.9800	C11-C13-H13A	109.5		
C14-H14B	0.9800	C11-C13-H13B	109.5		
C14-H14C	0.9800	H13A-C13-H13B	109.5		
C15-C18	1.534(4)	C11-C13-H13C	109.5		
C15-C17	1.536(4)	H13A-C13-H13C	109.5		
C15-C16	1.540(4)	H13B-C13-H13C	109.5		
C16-H16A	0.9800	C11-C14-H14A	109.5		
C16-H16B	0.9800	C11-C14-H14B	109.5		
C16-H16C	0.9800	H14A-C14-H14B	109.5		
C17-H17A	0.9800	C11-C14-H14C	109.5		
C17-H17B	0.9800	H14A-C14-H14C	109.5		
C17-H17C	0.9800	H14B-C14-H14C	109.5		
C18-H18A	0.9800	C18-C15-C17	107.5(2)		
C18-H18B	0.9800	C18-C15-C4	112.3(2)		
C18-H18C	0.9800	C17-C15-C4	108.5(2)		
S2-S1-S2#1	106.20(5)	C18-C15-C16	107.9(2)		
C6-S2-S1	104.31(8)	C17-C15-C16	110.6(2)		
C1-O1-H1	104(2)	C4-C15-C16	110.0(2)		
O1-C1-C6	120.7(2)	C15-C16-H16A	109.5		
O1-C1-C2	118.9(2)	C15-C16-H16B	109.5		
C6-C1-C2	120.4(2)	H16A-C16-H16B	109.5		
C3-C2-C1	116.7(2)	C15-C16-H16C	109.5		
C3-C2-C11	121.8(2)	H16A-C16-H16C	109.5		
C1-C2-C11	121.6(2)	H16B-C16-H16C	109.5		

9. 3. 2 Kristallstrukturanalyse von 83



Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 83

Strukturkennzeichen	kma9	
Summenformel	C ₁₄ H ₂₂ OS	
Molmasse	238.38	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 11.8264(3) Å	α = 90 °
	b = 19.3217(5) Å	β = 90 °
	c = 6.0533(2) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	1383.22(7) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.145 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.214 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.48 x 0.30 x 0.08 mm ³	
Kristallfarbe	colorless	
Gemessener Theta-Bereich	2.11 bis 27.51 °	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -25 ≤ k ≤ 25, -7 ≤ l ≤ 7	
Gemessene Reflexe	12833	
Unabhängige Reflexe	1638 (R(int) = 0.0693)	
Beobachtete Reflexe	1309 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.90	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restriktions/Parameter	1638 / 0 / 91	
Goodness-of-fit an F ²	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.043, wR2 = 0.117	
Extinktionskoeffizient	0.008(3)	
Max/min Restelektronendichte	0.32 und -0.20 eÅ ⁻³	

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²)

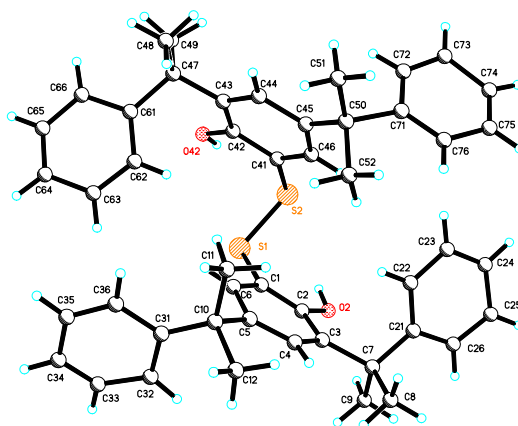
Atom	x	y	z	U _{eq}
S1	0.1190(1)	0.2500	-0.3765(1)	0.0519(2)
C1	-0.0177(1)	0.1873(1)	-0.0675(2)	0.0327(3)
O1	0.0204(2)	0.1260(1)	-0.1539(4)	0.0421(5)
H1O	0.066(4)	0.139(2)	-0.232(8)	0.067(14)
C2	-0.0945(1)	0.1860(1)	0.1092(2)	0.0293(3)
C3	-0.1298(2)	0.2500	0.1914(3)	0.0289(4)
C6	0.0199(2)	0.2500	-0.1533(3)	0.0341(4)

C11	-0.1375(1)	0.1173(1)	0.2044(3)	0.0356(3)
C12	-0.0384(2)	0.0738(1)	0.2899(4)	0.0559(5)
C13	-0.2006(2)	0.0763(1)	0.0256(3)	0.0490(4)
C14	-0.2203(2)	0.1293(1)	0.3966(3)	0.0512(4)

Bindungslängen (Å) und -winkel (°)

S1-C6	1.789(2)	C11-C14-H14B	109.5
C1-C6	1.3910(17)	H14A-C14-H14B	109.5
C1-C2	1.403(2)	C11-C14-H14C	109.5
C1-H1	0.9500	H14A-C14-H14C	109.5
O1-H1O	0.76(5)	H14B-C14-H14C	109.5
C2-C3	1.3963(16)		
C2-C11	1.5341(18)		
C3-C2#1	1.3963(16)		
C3-H3	0.9500		
C6-C1#1	1.3910(17)		
C11-C12	1.533(2)		
C11-C13	1.535(2)		
C11-C14	1.538(2)		
C12-H12A	0.9800		
C12-H12B	0.9800		
C12-H12C	0.9800		
C13-H13A	0.9800		
C13-H13B	0.9800		
C13-H13C	0.9800		
C14-H14A	0.9800		
C14-H14B	0.9800		
C14-H14C	0.9800		
C6-C1-C2	120.44(13)		
C6-C1-H1	119.8		
C2-C1-H1	119.8		
C3-C2-C1	116.71(13)		
C3-C2-C11	122.22(12)		
C1-C2-C11	121.07(12)		
C2#1-C3-C2	124.57(17)		
C2#1-C3-H3	117.7		
C2-C3-H3	117.7		
C1-C6-C1#1	121.13(18)		
C1-C6-S1	119.44(9)		
C1#1-C6-S1	119.43(9)		
C12-C11-C2	110.33(12)		
C12-C11-C13	109.08(14)		
C2-C11-C13	110.11(12)		
C12-C11-C14	108.28(14)		
C2-C11-C14	111.40(12)		
C13-C11-C14	107.56(13)		
C11-C12-H12A	109.5		
C11-C12-H12B	109.5		
H12A-C12-H12B	109.5		
C11-C12-H12C	109.5		
H12A-C12-H12C	109.5		
H12B-C12-H12C	109.5		
C11-C13-H13A	109.5		
C11-C13-H13B	109.5		
H13A-C13-H13B	109.5		
C11-C13-H13C	109.5		
H13A-C13-H13C	109.5		
H13B-C13-H13C	109.5		
C11-C14-H14A	109.5		

9. 3. 3 Kristallstrukturanalyse von 87



Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 87

Strukturkennzeichen	kma6	
Summenformel	$C_{48}H_{50}O_2S_2$	
Molmasse	723.00	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	Cc	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 15.561(5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 21.876(7) Å	$\beta = 113.712(7)^\circ$
	c = 12.455(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3882(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.237 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.176 mm ⁻¹	
Kristallform	Säulen	
Kristallgröße	0.23 x 0.08 x 0.05 mm ³	
Kristallfarbe	farblos	
Gemessener Theta-Bereich	1.71 bis 23.25 °	
Indexgrenzen	-17 ≤ h ≤ 17, -24 ≤ k ≤ 24, -13 ≤ l ≤ 13	
Gemessene Reflexe	12397	
Unabhängige Reflexe	5546 (R(int) = 0.0560)	
Beobachtete Reflexe	3972 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	5546 / 482 / 500	
Goodness-of-fit on F ²	1.00	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.052, wR2 = 0.088	
Flack-Parameter	0.15(19)	
Max/min Restelektronendichte	0.30 und -0.20 eÅ ⁻³	

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

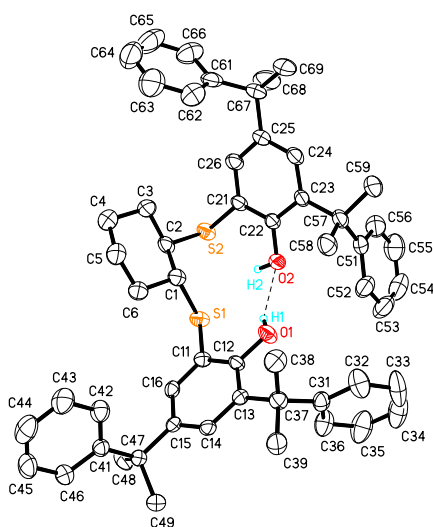
Atom	x	y	z	U_{eq}
S1	0.9826(1)	0.5127(1)	0.5869(1)	0.0153(4)
S2	0.9336(1)	0.5136(1)	0.4051(2)	0.0306(5)
C1	0.9250(5)	0.4477(3)	0.6174(7)	0.0164(17)
O2	0.7706(7)	0.5001(4)	0.5374(8)	0.027(2)
C2	0.8310(5)	0.4497(3)	0.5901(6)	0.0127(16)
C6	0.9812(6)	0.3980(4)	0.6715(7)	0.0217(19)
O2A	1.0788(9)	0.3973(7)	0.7014(13)	0.029(4)
C2A	0.8310(5)	0.4497(3)	0.5901(6)	0.0127(16)
C6A	0.9812(6)	0.3980(4)	0.6715(7)	0.0217(19)
C3	0.7852(7)	0.3994(4)	0.6083(8)	0.033(2)
C4	0.8436(6)	0.3492(4)	0.6615(7)	0.0244(19)
C5	0.9379(6)	0.3467(3)	0.6986(6)	0.0164(17)
C7	0.6762(5)	0.3974(4)	0.5675(7)	0.0144(17)
C8	0.6409(6)	0.3374(4)	0.5967(7)	0.028(2)
C9	0.6502(6)	0.4489(4)	0.6330(7)	0.0198(19)
C10	1.0024(6)	0.2925(4)	0.7593(7)	0.0217(19)
C11	1.0223(6)	0.2607(3)	0.6616(7)	0.0243(19)
C12	0.9442(5)	0.2435(4)	0.8000(7)	0.0155(16)
C21	0.6262(6)	0.4051(4)	0.4348(7)	0.0229(19)
C22	0.6708(7)	0.3909(4)	0.3628(9)	0.040(2)
C23	0.6268(7)	0.3971(4)	0.2416(8)	0.030(2)
C24	0.5397(7)	0.4148(4)	0.1949(8)	0.037(2)
C25	0.4874(7)	0.4276(5)	0.2655(9)	0.037(2)
C26	0.5366(6)	0.4233(4)	0.3841(8)	0.027(2)
C31	1.0811(6)	0.3108(4)	0.8635(7)	0.0161(17)
C32	1.0667(7)	0.3447(5)	0.9516(8)	0.036(2)
C33	1.1492(7)	0.3637(4)	1.0513(8)	0.044(2)
C34	1.2324(6)	0.3478(4)	1.0727(7)	0.029(2)
C35	1.2476(6)	0.3128(4)	0.9866(8)	0.029(2)
C36	1.1764(6)	0.2955(4)	0.8882(7)	0.0230(18)
C41	0.9887(6)	0.4505(3)	0.3748(7)	0.0207(18)
O42	1.1389(6)	0.4977(4)	0.4560(8)	0.023(2)
C42	1.0893(6)	0.4495(4)	0.4061(7)	0.0228(19)
C46	0.9384(5)	0.3991(4)	0.3198(6)	0.0154(17)
O42A	0.8446(9)	0.3978(5)	0.2882(11)	0.018(3)
C42A	1.0893(6)	0.4495(4)	0.4061(7)	0.0228(19)
C46A	0.9384(5)	0.3991(4)	0.3198(6)	0.0154(17)
C43	1.1314(5)	0.3975(3)	0.3837(6)	0.0049(15)
C44	1.0771(5)	0.3485(3)	0.3263(6)	0.0096(16)
C45	0.9772(5)	0.3482(3)	0.2930(7)	0.0154(16)
C47	1.2380(6)	0.3975(4)	0.4235(7)	0.025(2)
C48	1.2663(7)	0.4492(5)	0.3603(9)	0.044(3)
C49	1.2723(5)	0.3353(4)	0.3962(6)	0.026(2)
C50	0.9207(5)	0.2906(3)	0.2389(6)	0.0133(17)
C51	0.9704(6)	0.2445(4)	0.2011(8)	0.035(2)
C52	0.8852(5)	0.2616(4)	0.3251(6)	0.028(2)
C61	1.2854(6)	0.4058(4)	0.5576(7)	0.0186(18)
C62	1.2422(6)	0.3925(4)	0.6330(7)	0.0197(18)
C63	1.2909(8)	0.3974(5)	0.7531(9)	0.043(3)
C64	1.3882(6)	0.4155(4)	0.8039(8)	0.030(2)
C65	1.4268(7)	0.4277(4)	0.7319(8)	0.033(2)
C66	1.3826(7)	0.4233(4)	0.6108(8)	0.033(2)
C71	0.8299(6)	0.3119(4)	0.1234(7)	0.0183(18)
C72	0.8463(6)	0.3453(4)	0.0431(7)	0.0233(19)
C73	0.7808(6)	0.3622(4)	-0.0603(7)	0.0243(18)
C74	0.6816(6)	0.3487(4)	-0.0757(8)	0.033(2)
C75	0.6661(6)	0.3156(5)	0.0008(8)	0.033(2)
C76	0.7422(7)	0.2948(4)	0.1051(8)	0.031(2)

Bindungslängen (Å) und -winkel (°)

S1-C1	1.802(7)	C46-C45	1.370(12)	C4-C3-C7	122.8(8)
S1-S2	2.0781(15)	C46-H46	0.9500	C5-C4-C3	126.7(8)
S2-C41	1.744(8)	O42A-H42A	0.8400	C5-C4-H4	116.7
C1-C2	1.363(11)	C43-C44	1.375(10)	C3-C4-H4	116.7
C1-C6	1.387(11)	C43-C47	1.529(11)	C4-C5-C6	116.2(7)
O2-C2	1.425(12)	C44-C45	1.439(11)	C4-C5-C10	127.0(7)
O2-H2	0.8400	C44-H44	0.9500	C6-C5-C10	116.6(7)
C2-C3	1.380(12)	C45-C50	1.530(11)	C8-C7-C21	106.1(6)
C6-C5	1.418(12)	C47-C48	1.539(12)	C8-C7-C9	107.9(6)
C6-H6	0.9500	C47-C61	1.541(12)	C21-C7-C9	111.4(7)
O2A-H2A	0.8400	C47-C49	1.548(12)	C8-C7-C3	113.2(7)
C3-C4	1.410(13)	C48-H48A	0.9800	C21-C7-C3	111.4(6)
C3-C7	1.563(12)	C48-H48B	0.9800	C9-C7-C3	106.9(7)
C4-C5	1.351(11)	C48-H48C	0.9800	C7-C8-H8A	109.5
C4-H4	0.9500	C49-H49A	0.9800	C7-C8-H8B	109.5
C5-C10	1.541(11)	C49-H49B	0.9800	H8A-C8-H8B	109.5
C7-C8	1.524(12)	C49-H49C	0.9800	C7-C8-H8C	109.5
C7-C21	1.526(12)	C50-C51	1.458(12)	H8A-C8-H8C	109.5
C7-C9	1.538(11)	C50-C52	1.528(11)	H8B-C8-H8C	109.5
C8-H8A	0.9800	C50-C71	1.628(10)	C7-C9-H9A	109.5
C8-H8B	0.9800	C51-H51A	0.9800	C7-C9-H9B	109.5
C8-H8C	0.9800	C51-H51B	0.9800	H9A-C9-H9B	109.5
C9-H9A	0.9800	C51-H51C	0.9800	C7-C9-H9C	109.5
C9-H9B	0.9800	C52-H52A	0.9800	H9A-C9-H9C	109.5
C9-H9C	0.9800	C52-H52B	0.9800	H9B-C9-H9C	109.5
C10-C31	1.437(11)	C52-H52C	0.9800	C31-C10-C5	112.3(7)
C10-C11	1.538(11)	C61-C62	1.388(12)	C31-C10-C11	118.1(7)
C10-C12	1.612(11)	C61-C66	1.438(13)	C5-C10-C11	105.0(6)
C11-H11A	0.9800	C62-C63	1.382(14)	C31-C10-C12	106.5(6)
C11-H11B	0.9800	C62-H62	0.9500	C5-C10-C12	109.2(6)
C11-H11C	0.9800	C63-C64	1.442(15)	C11-C10-C12	105.4(7)
C12-H12A	0.9800	C63-H63	0.9500	C10-C11-H11A	109.5
C12-H12B	0.9800	C64-C65	1.293(14)	C10-C11-H11B	109.5
C12-H12C	0.9800	C64-H64	0.9500	H11A-C11-H11B	109.5
C21-C26	1.339(13)	C65-C66	1.387(14)	C10-C11-H11C	109.5
C21-C22	1.373(13)	C65-H65	0.9500	H11A-C11-H11C	109.5
C22-C23	1.391(14)	C66-H66	0.9500	H11B-C11-H11C	109.5
C22-H22	0.9500	C71-C72	1.342(12)	C10-C12-H12A	109.5
C23-C24	1.300(15)	C71-C76	1.344(13)	C10-C12-H12B	109.5
C23-H23	0.9500	C72-C73	1.334(12)	H12A-C12-H12B	109.5
C24-C25	1.445(15)	C72-H72	0.9500	C10-C12-H12C	109.5
C24-H24	0.9500	C73-C74	1.507(13)	H12A-C12-H12C	109.5
C25-C26	1.367(14)	C73-H73	0.9500	H12B-C12-H12C	109.5
C25-H25	0.9500	C74-C75	1.294(14)	C26-C21-C22	117.6(8)
C26-H26	0.9500	C74-H74	0.9500	C26-C21-C7	121.7(8)
C31-C32	1.414(12)	C75-C76	1.435(13)	C22-C21-C7	120.7(8)
C31-C36	1.428(12)	C75-H75	0.9500	C21-C22-C23	122.0(10)
C32-C33	1.443(13)	C76-H76	0.9500	C21-C22-H22	119.0
C32-H32	0.9500	C1-S1-S2	104.0(3)	C23-C22-H22	119.0
C33-C34	1.261(13)	C41-S2-S1	103.4(3)	C24-C23-C22	118.9(10)
C33-H33	0.9500	C2-C1-C6	123.4(7)	C24-C23-H23	120.5
C34-C35	1.413(13)	C2-C1-S1	119.7(6)	C22-C23-H23	120.5
C34-H34	0.9500	C6-C1-S1	116.8(6)	C23-C24-C25	121.8(9)
C35-C36	1.334(13)	C1-C2-C3	120.4(7)	C23-C24-H24	119.1
C35-H35	0.9500	C1-C2-O2	125.7(8)	C25-C24-H24	119.1
C36-H36	0.9500	C3-C2-O2	113.9(8)	C26-C25-C24	115.8(9)
C41-C46	1.384(11)	C1-C6-C5	118.0(7)	C26-C25-H25	122.1
C41-C42	1.453(12)	C1-C6-H6	121.0	C24-C25-H25	122.1
O42-C42	1.307(13)	C5-C6-H6	121.0	C21-C26-C25	123.8(9)
O42-H42	0.8400	C2-C3-C4	115.0(8)	C21-C26-H26	118.1
C42-C43	1.395(11)	C2-C3-C7	122.2(7)	C25-C26-H26	118.1

C32-C31-C36	115.5(7)	H51A-C51-H51C	109.5
C32-C31-C10	120.2(8)	H51B-C51-H51C	109.5
C36-C31-C10	124.3(7)	C50-C52-H52A	109.5
C31-C32-C33	117.1(9)	C50-C52-H52B	109.5
C31-C32-H32	121.5	H52A-C52-H52B	109.5
C33-C32-H32	121.5	C50-C52-H52C	109.5
C34-C33-C32	125.8(9)	H52A-C52-H52C	109.5
C34-C33-H33	117.1	H52B-C52-H52C	109.5
C32-C33-H33	117.1	C62-C61-C66	116.7(7)
C33-C34-C35	117.4(8)	C62-C61-C47	123.9(8)
C33-C34-H34	121.3	C66-C61-C47	119.2(8)
C35-C34-H34	121.3	C63-C62-C61	120.8(9)
C36-C35-C34	121.3(8)	C63-C62-H62	119.6
C36-C35-H35	119.3	C61-C62-H62	119.6
C34-C35-H35	119.3	C62-C63-C64	121.2(10)
C35-C36-C31	122.6(8)	C62-C63-H63	119.4
C35-C36-H36	118.7	C64-C63-H63	119.4
C31-C36-H36	118.7	C65-C64-C63	116.9(8)
C46-C41-C42	117.0(7)	C65-C64-H64	121.6
C46-C41-S2	121.4(6)	C63-C64-H64	121.6
C42-C41-S2	121.6(6)	C64-C65-C66	125.1(10)
O42-C42-C43	121.2(8)	C64-C65-H65	117.5
O42-C42-C41	118.8(8)	C66-C65-H65	117.5
C43-C42-C41	120.1(7)	C65-C66-C61	119.3(9)
C45-C46-C41	124.3(7)	C65-C66-H66	120.3
C45-C46-H46	117.8	C61-C66-H66	120.3
C41-C46-H46	117.8	C72-C71-C76	120.7(8)
C44-C43-C42	120.0(7)	C72-C71-C50	117.2(7)
C44-C43-C47	121.9(7)	C76-C71-C50	122.1(7)
C42-C43-C47	118.1(7)	C73-C72-C71	124.7(8)
C43-C44-C45	121.3(7)	C73-C72-H72	117.6
C43-C44-H44	119.4	C71-C72-H72	117.6
C45-C44-H44	119.4	C72-C73-C74	114.5(8)
C46-C45-C44	117.3(7)	C72-C73-H73	122.7
C46-C45-C50	123.1(7)	C74-C73-H73	122.7
C44-C45-C50	119.5(7)	C75-C74-C73	120.1(8)
C43-C47-C48	109.2(7)	C75-C74-H74	120.0
C43-C47-C61	109.6(7)	C73-C74-H74	120.0
C48-C47-C61	110.9(7)	C74-C75-C76	120.9(9)
C43-C47-C49	110.7(7)	C74-C75-H75	119.6
C48-C47-C49	109.8(8)	C76-C75-H75	119.6
C61-C47-C49	106.6(7)	C71-C76-C75	118.5(9)
C47-C48-H48A	109.5	C71-C76-H76	120.7
C47-C48-H48B	109.5	C75-C76-H76	120.7
H48A-C48-H48B	109.5		
C47-C48-H48C	109.5		
H48A-C48-H48C	109.5		
H48B-C48-H48C	109.5		
C47-C49-H49A	109.5		
C47-C49-H49B	109.5		
H49A-C49-H49B	109.5		
C47-C49-H49C	109.5		
H49A-C49-H49C	109.5		
H49B-C49-H49C	109.5		
C51-C50-C52	109.2(7)		
C51-C50-C45	115.3(7)		
C52-C50-C45	109.8(6)		
C51-C50-C71	107.3(6)		
C52-C50-C71	108.0(6)		
C45-C50-C71	107.0(6)		
C50-C51-H51A	109.5		
C50-C51-H51B	109.5		
H51A-C51-H51B	109.5		
C50-C51-H51C	109.5		

9.3.4 Kristallstrukturanalyse von 88



Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 88

Strukturkennzeichen	kma7	
Summenformel	$C_{56}H_{63}NO_2S_2$	
Molmasse	846.19	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	$a = 8.5820(2)$ Å	$\alpha = 73.171(1)^\circ$
	$b = 16.3662(4)$ Å	$\beta = 83.357(1)^\circ$
	$c = 18.3078(5)$ Å	$\gamma = 77.989(1)^\circ$
Zellvolumen	$2403.18(10)$ Å ³	
Dichte (berechnet)	1.169 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.152 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	$0.42 \times 0.18 \times 0.10$ mm ³	
Kristallfarbe	colorless	
Gemessener Theta-Bereich	1.99 bis 25.42 °	
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10, -19 \leq k \leq 19, -22 \leq l \leq 22$	
Gemessene Reflexe	21011	
Unabhängige Reflexe	8802 (R(int) = 0.0883)	
Beobachtete Reflexe	4564 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.94	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restraints/Parameter	8802 / 0 / 577	
Goodness-of-fit on F^2	0.98	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.062, wR2 = 0.115$	
Max/min Restelektronendichte	0.24 und -0.30 eÅ ⁻³	

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²)

Atom	x	y	z	U _{eq}
S1	0.0248(1)	0.5220(1)	0.0993(1)	0.0353(2)
S2	0.0406(1)	0.3239(1)	0.0973(1)	0.0377(2)
O1	-0.0574(3)	0.5370(2)	0.2614(1)	0.0390(8)
H1	-0.068(4)	0.505(2)	0.2388(18)	0.024(11)
O2	-0.1204(3)	0.3765(2)	0.2344(2)	0.0355(8)
H2	-0.110(4)	0.396(2)	0.184(2)	0.051(13)
C1	0.2087(4)	0.4417(2)	0.1265(2)	0.0326(8)
C2	0.2201(4)	0.3711(2)	0.0860(2)	0.0358(8)
C3	0.3718(4)	0.3029(2)	0.1073(2)	0.0442(9)
C4	0.5205(4)	0.3437(2)	0.0872(2)	0.0567(11)
C5	0.5103(4)	0.4164(2)	0.1245(2)	0.0512(10)
C6	0.3573(4)	0.4836(2)	0.1061(2)	0.0425(9)
C11	0.0474(3)	0.6076(2)	0.1368(2)	0.0283(7)
C12	0.0012(3)	0.6054(2)	0.2128(2)	0.0280(7)
C13	0.0154(3)	0.6733(2)	0.2417(2)	0.0284(7)
C14	0.0710(3)	0.7439(2)	0.1897(2)	0.0289(8)
C15	0.1151(3)	0.7492(2)	0.1132(2)	0.0291(8)
C16	0.1031(3)	0.6791(2)	0.0881(2)	0.0291(8)
C21	0.0414(4)	0.2584(2)	0.1933(2)	0.0310(8)
C22	-0.0439(3)	0.2918(2)	0.2516(2)	0.0293(8)
C23	-0.0519(4)	0.2400(2)	0.3265(2)	0.0306(8)
C24	0.0303(4)	0.1543(2)	0.3410(2)	0.0360(8)
C25	0.1161(4)	0.1191(2)	0.2845(2)	0.0370(8)
C26	0.1185(4)	0.1718(2)	0.2105(2)	0.0374(8)
C31	-0.1976(4)	0.6595(2)	0.3508(2)	0.0349(8)
C32	-0.2424(5)	0.6131(3)	0.4233(2)	0.0629(11)
C33	-0.4015(6)	0.6130(3)	0.4466(3)	0.0811(15)
C34	-0.5186(5)	0.6582(3)	0.3981(3)	0.0780(14)
C35	-0.4763(5)	0.7029(3)	0.3260(3)	0.0721(13)
C36	-0.3175(4)	0.7046(2)	0.3027(2)	0.0522(10)
C37	-0.0232(4)	0.6681(2)	0.3268(2)	0.0331(8)
C38	0.0952(4)	0.5918(2)	0.3733(2)	0.0460(9)
C39	0.0003(4)	0.7502(2)	0.3453(2)	0.0423(9)
C41	0.3627(4)	0.8128(2)	0.0592(2)	0.0315(8)
C42	0.4517(4)	0.7378(2)	0.1032(2)	0.0409(9)
C43	0.6170(4)	0.7254(3)	0.1008(2)	0.0542(10)
C44	0.6954(5)	0.7890(3)	0.0554(2)	0.0603(11)
C45	0.6090(5)	0.8632(3)	0.0110(2)	0.0588(11)
C46	0.4445(4)	0.8758(2)	0.0125(2)	0.0462(9)
C47	0.1792(3)	0.8277(2)	0.0588(2)	0.0307(8)
C48	0.1312(4)	0.8431(2)	-0.0230(2)	0.0433(9)
C49	0.1072(4)	0.9109(2)	0.0834(2)	0.0470(10)
C51	-0.3171(4)	0.3187(2)	0.3672(2)	0.0373(8)
C52	-0.3788(5)	0.4067(2)	0.3570(2)	0.0512(10)
C53	-0.5332(5)	0.4412(3)	0.3383(2)	0.0659(12)
C54	-0.6335(5)	0.3887(3)	0.3304(2)	0.0666(12)
C55	-0.5757(5)	0.3018(3)	0.3391(2)	0.0660(12)
C56	-0.4183(5)	0.2673(2)	0.3565(2)	0.0535(10)
C57	-0.1466(4)	0.2770(2)	0.3900(2)	0.0358(8)
C58	-0.0556(4)	0.3413(2)	0.4061(2)	0.0461(9)
C59	-0.1581(4)	0.2059(2)	0.4659(2)	0.0496(10)
C61	0.3669(4)	0.0159(2)	0.2623(2)	0.0447(9)
C62	0.4687(5)	0.0659(3)	0.2743(2)	0.0636(12)
C63	0.6254(5)	0.0580(3)	0.2439(3)	0.0834(14)
C64	0.6839(6)	-0.0010(3)	0.2035(3)	0.0843(15)
C65	0.5858(7)	-0.0505(3)	0.1912(3)	0.0857(16)
C66	0.4294(5)	-0.0423(2)	0.2206(2)	0.0657(12)
C67	0.1970(4)	0.0233(2)	0.3003(2)	0.0486(10)
C68	0.0905(5)	-0.0215(2)	0.2676(3)	0.0803(14)

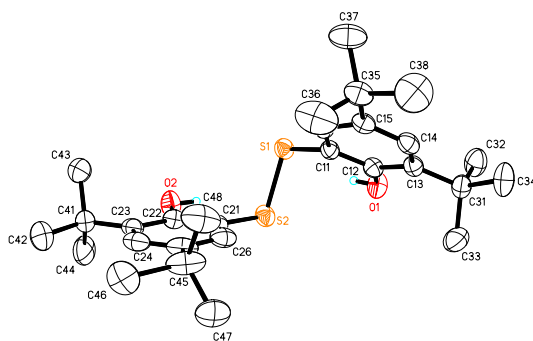
C69	0.2099(5)	-0.0216(2)	0.3854(2)	0.0855(16)
N80	0.7468(11)	-0.0189(6)	0.4426(4)	0.234(4)
C80	0.6940(9)	-0.0768(6)	0.4455(4)	0.129(2)
C81	0.6193(6)	-0.1449(4)	0.4453(4)	0.124(2)
O1B	0.182(7)	0.677(4)	0.028(3)	0.04(2)
O2B	0.174(2)	0.1413(12)	0.1480(11)	0.043(7)

Bindungslängen (Å) und -winkel (°)

S1-C11	1.781(3)	C54-C55	1.373(5)	C26-C25-C24	117.9(3)
S1-C1	1.846(3)	C55-C56	1.386(5)	C26-C25-C67	119.2(3)
S2-C21	1.773(3)	C57-C59	1.542(4)	C24-C25-C67	122.7(3)
S2-C2	1.828(3)	C57-C58	1.543(4)	O2B-C26-C25	123.4(8)
O1-C12	1.361(3)	C61-C66	1.376(5)	O2B-C26-C21	114.9(8)
O2-C22	1.367(4)	C61-C62	1.388(5)	C25-C26-C21	121.0(3)
C1-C2	1.525(4)	C61-C67	1.538(5)	C36-C31-C32	117.3(3)
C1-C6	1.530(4)	C62-C63	1.389(5)	C36-C31-C37	120.7(3)
C2-C3	1.535(4)	C63-C64	1.362(6)	C32-C31-C37	121.8(3)
C3-C4	1.521(5)	C64-C65	1.361(6)	C31-C32-C33	121.1(4)
C4-C5	1.519(5)	C65-C66	1.382(6)	C34-C33-C32	120.7(4)
C5-C6	1.527(4)	C67-C69	1.524(5)	C35-C34-C33	118.9(4)
C11-C16	1.387(4)	C67-C68	1.546(5)	C34-C35-C36	120.7(4)
C11-C12	1.394(4)	N80-C80	1.119(8)	C31-C36-C35	121.3(4)
C12-C13	1.393(4)	C80-C81	1.397(8)	C31-C37-C39	106.2(2)
C13-C14	1.399(4)	C11-S1-C1	102.43(14)	C31-C37-C13	111.6(2)
C13-C37	1.536(4)	C21-S2-C2	103.42(14)	C39-C37-C13	111.7(2)
C14-C15	1.390(4)	C2-C1-C6	110.6(3)	C31-C37-C38	112.4(3)
C15-C16	1.379(4)	C2-C1-S1	108.3(2)	C39-C37-C38	106.8(3)
C15-C47	1.540(4)	C6-C1-S1	111.8(2)	C13-C37-C38	108.0(2)
C16-O1B	1.23(6)	C1-C2-C3	109.9(3)	C42-C41-C46	117.7(3)
C21-C26	1.394(4)	C1-C2-S2	115.0(2)	C42-C41-C47	122.8(3)
C21-C22	1.401(4)	C3-C2-S2	113.2(2)	C46-C41-C47	119.5(3)
C22-C23	1.391(4)	C4-C3-C2	111.5(3)	C41-C42-C43	121.4(3)
C23-C24	1.397(4)	C5-C4-C3	111.5(3)	C44-C43-C42	120.0(4)
C23-C57	1.537(4)	C4-C5-C6	111.4(3)	C45-C44-C43	119.3(4)
C24-C25	1.391(4)	C5-C6-C1	111.9(3)	C44-C45-C46	121.0(4)
C25-C26	1.380(4)	C16-C11-C12	120.2(3)	C45-C46-C41	120.5(3)
C25-C67	1.535(4)	C16-C11-S1	118.9(2)	C48-C47-C15	110.6(3)
C26-O2B	1.375(19)	C12-C11-S1	120.7(2)	C48-C47-C41	109.3(2)
C31-C36	1.378(4)	O1-C12-C13	117.7(3)	C15-C47-C41	110.4(2)
C31-C32	1.381(4)	O1-C12-C11	121.5(3)	C48-C47-C49	107.1(3)
C31-C37	1.534(4)	C13-C12-C11	120.8(3)	C15-C47-C49	110.4(2)
C32-C33	1.382(5)	C12-C13-C14	116.3(3)	C41-C47-C49	108.9(3)
C33-C34	1.366(6)	C12-C13-C37	121.0(3)	C56-C51-C52	117.2(3)
C34-C35	1.361(6)	C14-C13-C37	122.7(3)	C56-C51-C57	119.5(3)
C35-C36	1.384(5)	C15-C14-C13	124.5(3)	C52-C51-C57	123.2(3)
C37-C39	1.534(4)	C16-C15-C14	116.8(3)	C53-C52-C51	121.4(4)
C37-C38	1.540(4)	C16-C15-C47	120.8(3)	C52-C53-C54	120.5(4)
C41-C42	1.385(4)	C14-C15-C47	122.4(3)	C55-C54-C53	119.4(4)
C41-C46	1.393(4)	O1B-C16-C15	113(3)	C54-C55-C56	120.0(4)
C41-C47	1.543(4)	O1B-C16-C11	123(3)	C55-C56-C51	121.3(4)
C42-C43	1.388(4)	C15-C16-C11	121.3(3)	C51-C57-C23	110.3(3)
C43-C44	1.373(5)	C26-C21-C22	119.6(3)	C51-C57-C59	107.4(3)
C44-C45	1.371(5)	C26-C21-S2	120.2(2)	C23-C57-C59	111.9(3)
C45-C46	1.382(5)	C22-C21-S2	120.1(2)	C51-C57-C58	112.8(3)
C47-C48	1.535(4)	O2-C22-C23	119.7(3)	C23-C57-C58	108.4(3)
C47-C49	1.543(4)	O2-C22-C21	119.4(3)	C59-C57-C58	106.0(3)
C51-C56	1.392(5)	C23-C22-C21	120.9(3)	C66-C61-C62	117.0(4)
C51-C52	1.394(4)	C22-C23-C24	117.2(3)	C66-C61-C67	123.6(4)
C51-C57	1.530(4)	C22-C23-C57	120.6(3)	C62-C61-C67	119.3(3)
C52-C53	1.368(5)	C24-C23-C57	122.2(3)	C61-C62-C63	120.9(4)
C53-C54	1.382(5)	C25-C24-C23	123.3(3)	C64-C63-C62	120.6(5)

C65-C64-C63	119.3(5)
C64-C65-C66	120.4(5)
C61-C66-C65	121.9(4)
C69-C67-C25	112.5(3)
C69-C67-C61	107.6(3)
C25-C67-C61	110.0(3)
C69-C67-C68	108.5(3)
C25-C67-C68	106.3(3)
C61-C67-C68	111.9(3)
N80-C80-C81	175.6(10)

9. 3. 5 Kristallstrukturanalyse von 89



Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 89

Strukturkennzeichen	kma11	
Summenformel	C ₂₈ H ₄₂ O ₂ S ₂	
Molmasse	474.74	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 10.0286(2) Å	$\alpha = 73.317(1)^\circ$
	b = 10.1973(1) Å	$\beta = 83.099(1)^\circ$
	c = 14.9385(2) Å	$\gamma = 76.436(1)^\circ$
Zellvolumen	1420.27(4) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.110 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.208 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.22 x 0.16 x 0.12 mm ³	
Kristallfarbe	yellow	
Gemessener Theta-Bereich	2.22 bis 27.50 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	14658	
Unabhängige Reflexe	6454 (R(int) = 0.0543)	
Beobachtete Reflexe	3869 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	6454 / 132 / 373	
Goodness-of-fit an F ²	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.057, wR2 = 0.115	
Max/min Restelektronendichte	0.24 und -0.25 eÅ ⁻³	

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²)

Atom	x	y	z	U _{eq}
S1	0.3768(1)	0.1492(1)	0.4169(1)	0.0362(2)
S2	0.4872(1)	0.2544(1)	0.4716(1)	0.0398(2)
O1	0.6536(3)	0.0280(4)	0.3402(2)	0.0427(9)
O2	0.2869(7)	0.3380(5)	0.6163(3)	0.0477(14)
C11	0.4356(3)	0.1782(3)	0.2972(2)	0.0305(6)
C12	0.5671(3)	0.1105(3)	0.2724(2)	0.0325(7)
C13	0.6105(3)	0.1250(3)	0.1781(2)	0.0332(7)

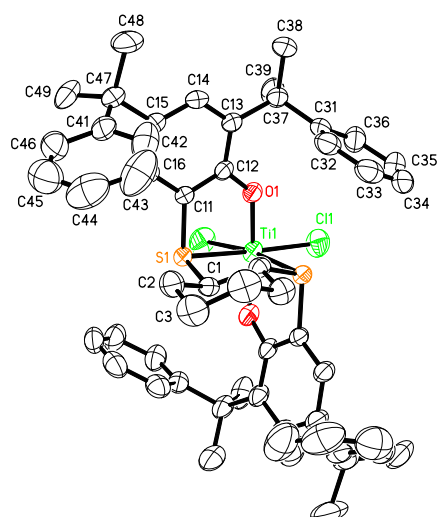
C14	0.5151(3)	0.2055(3)	0.1127(2)	0.0358(7)
C15	0.3832(3)	0.2721(3)	0.1348(2)	0.0355(7)
C16	0.3451(3)	0.2587(3)	0.2288(2)	0.0341(7)
C21	0.3781(3)	0.4207(3)	0.4620(2)	0.0332(7)
C22	0.2939(3)	0.4452(3)	0.5390(2)	0.0344(7)
C23	0.2107(3)	0.5764(3)	0.5365(2)	0.0369(7)
C24	0.2165(3)	0.6797(3)	0.4530(2)	0.0436(8)
C25	0.2983(3)	0.6602(3)	0.3729(2)	0.0452(8)
C26	0.3791(3)	0.5281(3)	0.3792(2)	0.0418(8)
C31	0.7557(3)	0.0549(3)	0.1485(2)	0.0404(7)
C32	0.7808(4)	-0.1040(3)	0.1890(3)	0.0567(10)
C33	0.8623(3)	0.1154(4)	0.1804(3)	0.0599(10)
C34	0.7759(4)	0.0843(4)	0.0412(2)	0.0621(10)
C35	0.2806(3)	0.3545(3)	0.0589(2)	0.0448(8)
C36	0.2317(10)	0.5009(7)	0.0646(6)	0.079(3)
C37	0.1638(8)	0.2751(8)	0.0716(6)	0.066(3)
C38	0.3486(8)	0.3566(11)	-0.0417(4)	0.088(3)
C41	0.1158(3)	0.6037(3)	0.6205(2)	0.0465(8)
C42	0.0419(4)	0.7575(4)	0.6043(3)	0.0781(13)
C43	0.0060(4)	0.5150(4)	0.6382(3)	0.0656(11)
C44	0.1999(4)	0.5655(5)	0.7075(3)	0.0724(12)
C45	0.2944(4)	0.7792(4)	0.2822(2)	0.0603(11)
C46	0.1956(7)	0.9260(5)	0.3059(4)	0.061(2)
C47	0.4285(7)	0.8175(7)	0.2561(4)	0.061(2)
C48	0.2197(11)	0.7585(17)	0.2118(9)	0.068(3)
C36B	0.2454(11)	0.2565(9)	0.0121(7)	0.065(3)
C37B	0.3395(10)	0.4724(10)	-0.0088(7)	0.075(4)
C38B	0.1405(9)	0.4294(13)	0.1013(6)	0.078(4)
C46B	0.4212(9)	0.7188(10)	0.2026(6)	0.056(3)
C47B	0.3341(14)	0.8994(10)	0.2863(7)	0.064(4)
C48B	0.1729(14)	0.782(3)	0.2313(13)	0.058(5)
O1B	0.232(2)	0.318(2)	0.2449(16)	0.047(8)
O2B	0.4443(5)	0.5136(5)	0.3028(3)	0.0450(17)
C12B	0.5671(3)	0.1105(3)	0.2724(2)	0.00(5)
C16B	0.3451(3)	0.2587(3)	0.2288(2)	0.03(5)
C22B	0.2939(3)	0.4452(3)	0.5390(2)	0.038(15)
C26B	0.3791(3)	0.5281(3)	0.3792(2)	0.049(14)

Bindungslängen (Å) und -winkel (°)

S1-C11	1.776(3)	C31-C33	1.533(4)	O1-C12-C11	120.2(3)
S1-S2	2.0792(11)	C31-C34	1.540(4)	O1-C12-C13	119.5(3)
S2-C21	1.767(3)	C35-C36	1.482(7)	C11-C12-C13	120.3(3)
O1-C12	1.365(4)	C35-C36B	1.496(8)	C14-C13-C12	116.5(3)
O2-C22	1.351(5)	C35-C37B	1.519(9)	C14-C13-C31	121.9(3)
C11-C16	1.390(4)	C35-C37	1.539(7)	C12-C13-C31	121.6(3)
C11-C12	1.398(4)	C35-C38	1.571(7)	C15-C14-C13	124.6(3)
C12-C13	1.400(4)	C35-C38B	1.587(8)	C16-C15-C14	117.3(3)
C13-C14	1.393(4)	C41-C42	1.533(5)	C16-C15-C35	120.8(3)
C13-C31	1.538(4)	C41-C43	1.537(5)	C14-C15-C35	121.9(3)
C14-C15	1.387(4)	C41-C44	1.539(5)	C15-C16-C11	120.6(3)
C15-C16	1.386(4)	C45-C47B	1.393(9)	C22-C21-C26	120.1(3)
C15-C35	1.541(4)	C45-C48	1.451(9)	C22-C21-S2	119.2(2)
C21-C22	1.389(4)	C45-C47	1.465(6)	C26-C21-S2	120.7(2)
C21-C26	1.398(4)	C45-C48B	1.502(13)	O2-C22-C21	119.5(3)
C22-C23	1.394(4)	C45-C46	1.694(6)	O2-C22-C23	119.0(3)
C23-C24	1.387(4)	C45-C46B	1.761(9)	C21-C22-C23	121.4(3)
C23-C41	1.532(4)	C11-S1-S2	104.52(10)	C24-C23-C22	116.2(3)
C24-C25	1.403(5)	C21-S2-S1	103.93(10)	C24-C23-C41	122.0(3)
C25-C26	1.383(4)	C16-C11-C12	120.7(3)	C22-C23-C41	121.8(3)
C25-C45	1.535(4)	C16-C11-S1	119.0(2)	C23-C24-C25	124.7(3)
C31-C32	1.529(4)	C12-C11-S1	120.1(2)	C26-C25-C24	116.8(3)

C26-C25-C45	122.0(3)
C24-C25-C45	121.2(3)
C25-C26-C21	120.8(3)
C32-C31-C33	110.9(3)
C32-C31-C13	110.8(3)
C33-C31-C13	109.5(2)
C32-C31-C34	107.3(3)
C33-C31-C34	107.1(3)
C13-C31-C34	111.2(3)
C36-C35-C36B	139.0(5)
C36-C35-C37B	59.3(5)
C36B-C35-C37B	113.3(6)
C36-C35-C37	113.1(5)
C36B-C35-C37	44.9(4)
C37B-C35-C37	142.0(5)
C36-C35-C15	110.5(4)
C36B-C35-C15	109.7(4)
C37B-C35-C15	109.6(4)
C37-C35-C15	107.6(3)
C36-C35-C38	108.6(6)
C36B-C35-C38	63.1(5)
C37B-C35-C38	53.2(5)
C37-C35-C38	105.8(5)
C15-C35-C38	111.2(4)
C36-C35-C38B	49.1(5)
C36B-C35-C38B	106.8(6)
C37B-C35-C38B	105.1(6)
C37-C35-C38B	66.4(6)
C15-C35-C38B	112.2(4)
C38-C35-C38B	136.1(5)
C23-C41-C42	112.6(3)
C23-C41-C43	108.7(3)
C42-C41-C43	107.9(3)
C23-C41-C44	110.0(3)
C42-C41-C44	107.3(3)
C43-C41-C44	110.4(3)
C47B-C45-C48	129.5(8)
C47B-C45-C47	51.4(5)
C48-C45-C47	119.4(6)
C47B-C45-C48B	123.4(12)
C48-C45-C48B	22.0(9)
C47-C45-C48B	136.1(9)
C47B-C45-C25	117.0(5)
C48-C45-C25	111.9(7)
C47-C45-C25	111.5(3)
C48B-C45-C25	107.5(10)
C47B-C45-C46	51.3(6)
C48-C45-C46	102.7(6)
C47-C45-C46	102.3(4)
C48B-C45-C46	84.0(9)
C25-C45-C46	107.5(3)
C47B-C45-C46B	101.5(6)
C48-C45-C46B	74.6(6)
C47-C45-C46B	53.3(4)
C48B-C45-C46B	96.5(7)
C25-C45-C46B	107.3(4)
C46-C45-C46B	143.2(4)

9. 3. 6 Kristallstrukturanalyse von 90



Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 90

Strukturkennzeichen	kma8	
Summenformel	$C_{68}H_{74}Cl_2O_2S_2Ti$	
Molmasse	1106.19	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 28.177(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.1949(13)$ Å	$\beta = 105.392(3)^\circ$
	$c = 19.892(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$6049.5(12)$ Å ³	
Dichte (berechnet)	1.215 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.342 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	$0.20 \times 0.16 \times 0.05$ mm ³	
Kristallfarbe	red-brown	
Gemessener Theta-Bereich	1.97 bis 28.40 °	
Indexgrenzen	$-37 \leq h \leq 37, -14 \leq k \leq 14, -26 \leq l \leq 26$	
Gemessene Reflexe	31295	
Unabhängige Reflexe	7545 ($R(\text{int}) = 0.0531$)	
Beobachtete Reflexe	5283 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.93	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restraints/Parameter	7545 / 1033 / 488	
Goodness-of-fit an F^2	1.03	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.057, wR2 = 0.117$	
Max/min Restelektronendichte	0.38 und -0.20 eÅ ⁻³	

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti1	0.0000	-0.2335(1)	0.7500	0.0363(1)
Cl1	0.0119(1)	-0.3593(1)	0.6678(1)	0.0614(2)
S1	-0.0195(1)	-0.0561(1)	0.8242(1)	0.0335(1)
O1	-0.0651(1)	-0.1967(1)	0.7054(1)	0.0377(3)
C1	0.0055(1)	0.0759(2)	0.7896(1)	0.0342(4)
C2	-0.0121(1)	0.1902(2)	0.8173(1)	0.0498(5)
C3	0.0076(1)	0.3008(2)	0.7894(1)	0.0640(7)
C11	-0.0827(1)	-0.0487(2)	0.7795(1)	0.0350(4)
C12	-0.0975(1)	-0.1196(2)	0.7196(1)	0.0360(4)
C13	-0.1451(1)	-0.1084(2)	0.6761(1)	0.0422(5)
C14	-0.1771(1)	-0.0323(2)	0.6979(1)	0.0498(6)
C15	-0.1638(1)	0.0336(2)	0.7592(1)	0.0482(5)
C16	-0.1156(1)	0.0249(2)	0.7997(1)	0.0420(5)
C31	-0.1220(1)	-0.1475(2)	0.5658(1)	0.0413(5)
C32	-0.1104(1)	-0.0296(2)	0.5560(1)	0.0501(6)
C33	-0.0775(1)	-0.0006(3)	0.5176(1)	0.0607(7)
C34	-0.0563(1)	-0.0888(3)	0.4879(1)	0.0654(8)
C35	-0.0674(1)	-0.2045(3)	0.4963(1)	0.0646(7)
C36	-0.0998(1)	-0.2340(2)	0.5351(1)	0.0533(6)
C37	-0.1596(1)	-0.1761(2)	0.6067(1)	0.0472(5)
C38	-0.2100(1)	-0.1363(3)	0.5610(1)	0.0704(8)
C39	-0.1618(1)	-0.3098(2)	0.6223(1)	0.0658(8)
C41	-0.1751(1)	0.2413(2)	0.7960(1)	0.0524(6)
C42	-0.1575(1)	0.2955(3)	0.7448(2)	0.0771(9)
C43	-0.1351(1)	0.4053(3)	0.7547(2)	0.0970(12)
C44	-0.1299(1)	0.4649(3)	0.8160(2)	0.0913(10)
C45	-0.1472(1)	0.4151(3)	0.8668(2)	0.0812(9)
C46	-0.1692(1)	0.3038(3)	0.8574(1)	0.0634(7)
C47	-0.1989(1)	0.1180(3)	0.7838(1)	0.0557(6)
C48	-0.2488(1)	0.1304(3)	0.7293(2)	0.0928(12)
C49	-0.2083(1)	0.0635(3)	0.8501(2)	0.0706(8)
C50	-0.2110(6)	-0.737(2)	0.4944(16)	0.147(8)
C51	-0.1605(6)	-0.702(3)	0.4961(12)	0.098(5)
C52	-0.1406(7)	-0.743(2)	0.4436(10)	0.090(5)
C53	-0.0936(8)	-0.708(2)	0.4420(12)	0.087(5)
C54	-0.0665(5)	-0.632(2)	0.4929(14)	0.090(5)
C55	-0.0864(8)	-0.5901(18)	0.5454(11)	0.101(5)
C56	-0.1334(9)	-0.625(2)	0.5470(10)	0.109(5)
C60	-0.1362(6)	-0.7793(14)	0.3867(7)	0.108(5)
C61	-0.1256(5)	-0.7072(14)	0.4523(7)	0.070(3)
C62	-0.0780(4)	-0.663(2)	0.4775(9)	0.074(4)
C63	-0.0660(5)	-0.594(2)	0.5375(10)	0.083(4)
C64	-0.1015(6)	-0.5682(16)	0.5724(7)	0.083(4)
C65	-0.1490(5)	-0.6121(16)	0.5472(8)	0.096(4)
C66	-0.1611(4)	-0.6816(16)	0.4872(8)	0.091(4)
C70	-0.0402(5)	-0.5763(12)	0.5157(7)	0.101(4)
C71	-0.0896(4)	-0.6342(13)	0.4991(7)	0.083(3)
C72	-0.1050(5)	-0.6984(16)	0.4373(7)	0.095(4)
C73	-0.1509(6)	-0.7534(15)	0.4200(7)	0.108(4)
C74	-0.1814(5)	-0.7442(14)	0.4644(8)	0.120(4)
C75	-0.1660(5)	-0.6801(17)	0.5262(7)	0.122(5)
C76	-0.1201(5)	-0.6251(14)	0.5436(6)	0.101(4)
C80	-0.1977(8)	-0.645(3)	0.5457(16)	0.138(9)
C81	-0.1543(8)	-0.652(3)	0.5176(14)	0.099(5)
C82	-0.1107(10)	-0.595(3)	0.5514(14)	0.083(5)
C83	-0.0696(8)	-0.605(3)	0.5258(18)	0.076(5)
C84	-0.0720(9)	-0.673(4)	0.4663(18)	0.085(5)
C85	-0.1155(11)	-0.730(3)	0.4325(12)	0.095(6)
C86	-0.1567(8)	-0.720(2)	0.4581(13)	0.102(5)

Bindungslängen (Å) und -winkel (°)

Ti1-O1#1	1.8587(14)	C80-C81	1.476(15)	C46-C41-C47	123.0(2)
Ti1-O1	1.8587(13)	C81-C82	1.3900	C42-C41-C47	120.5(2)
Ti1-Cl1	2.2482(7)	C81-C86	1.3900	C43-C42-C41	121.9(3)
Ti1-Cl1#1	2.2482(7)	C82-C83	1.3900	C44-C43-C42	120.2(3)
Ti1-S1	2.6187(6)	C83-C84	1.3900	C45-C44-C43	119.4(3)
Ti1-S1#1	2.6187(6)	C84-C85	1.3900	C44-C45-C46	120.5(3)
S1-C11	1.7695(18)	C85-C86	1.3900	C41-C46-C45	121.4(3)
S1-C1	1.8460(19)	O1#1-Ti1-O1	154.40(9)	C41-C47-C48	108.2(2)
O1-C12	1.340(2)	O1#1-Ti1-Cl1	99.67(4)	C41-C47-C49	113.0(2)
C1-C1#1	1.523(4)	O1-Ti1-Cl1	96.28(4)	C48-C47-C49	108.0(2)
C1-C2	1.527(3)	O1#1-Ti1-Cl1#1	96.28(4)	C41-C47-C15	108.26(18)
C2-C3	1.522(3)	O1-Ti1-Cl1#1	99.67(4)	C48-C47-C15	112.12(19)
C3-C3#1	1.511(5)	Cl1-Ti1-Cl1#1	102.46(4)	C49-C47-C15	107.4(2)
C11-C16	1.377(3)	O1#1-Ti1-S1	83.70(4)	C52-C51-C56	120.0
C11-C12	1.400(3)	O1-Ti1-S1	76.92(4)	C52-C51-C50	118.4(12)
C12-C13	1.396(3)	Cl1-Ti1-S1	168.16(2)	C56-C51-C50	121.6(12)
C13-C14	1.392(3)	Cl1#1-Ti1-S1	88.35(2)	C51-C52-C53	120.0
C13-C37	1.532(3)	O1#1-Ti1-S1#1	76.92(4)	C54-C53-C52	120.0
C14-C15	1.389(3)	O1-Ti1-S1#1	83.70(4)	C53-C54-C55	120.0
C15-C16	1.387(3)	Cl1-Ti1-S1#1	88.35(2)	C56-C55-C54	120.0
C15-C47	1.539(3)	Cl1#1-Ti1-S1#1	168.16(2)	C55-C56-C51	120.0
C31-C36	1.379(3)	S1-Ti1-S1#1	81.32(3)	C62-C61-C66	120.0
C31-C32	1.385(3)	C11-S1-C1	101.97(9)	C62-C61-C60	117.1(9)
C31-C37	1.533(3)	C11-S1-Ti1	94.90(6)	C66-C61-C60	122.8(9)
C32-C33	1.387(3)	C1-S1-Ti1	103.83(6)	C61-C62-C63	120.0
C33-C34	1.367(4)	C12-O1-Ti1	133.05(12)	C64-C63-C62	120.0
C34-C35	1.353(4)	C1#1-C1-C2	112.17(13)	C63-C64-C65	120.0
C35-C36	1.382(3)	C1#1-C1-S1	113.17(10)	C66-C65-C64	120.0
C37-C38	1.532(3)	C2-C1-S1	110.09(14)	C65-C66-C61	120.0
C37-C39	1.533(3)	C3-C2-C1	111.40(19)	C72-C71-C76	120.0
C41-C46	1.379(3)	C3#1-C3-C2	110.34(18)	C72-C71-C70	118.3(8)
C41-C42	1.384(4)	C16-C11-C12	121.12(17)	C76-C71-C70	121.7(8)
C41-C47	1.526(4)	C16-C11-S1	123.13(14)	C73-C72-C71	120.0
C42-C43	1.372(5)	C12-C11-S1	115.70(14)	C72-C73-C74	120.0
C43-C44	1.363(5)	O1-C12-C13	121.56(17)	C75-C74-C73	120.0
C44-C45	1.354(5)	O1-C12-C11	118.68(17)	C74-C75-C76	120.0
C45-C46	1.382(4)	C13-C12-C11	119.76(18)	C75-C76-C71	120.0
C47-C48	1.537(3)	C14-C13-C12	117.23(18)	C82-C81-C86	120.0
C47-C49	1.539(4)	C14-C13-C37	122.91(19)	C82-C81-C80	120.2(13)
C50-C51	1.467(14)	C12-C13-C37	119.84(18)	C86-C81-C80	119.7(13)
C51-C52	1.3900	C15-C14-C13	123.53(19)	C83-C82-C81	120.0
C51-C56	1.3900	C16-C15-C14	117.92(19)	C82-C83-C84	120.0
C52-C53	1.3900	C16-C15-C47	118.15(18)	C85-C84-C83	120.0
C53-C54	1.3900	C14-C15-C47	123.91(19)	C84-C85-C86	120.0
C54-C55	1.3900	C11-C16-C15	120.20(18)	C85-C86-C81	120.0
C55-C56	1.3900	C36-C31-C32	117.1(2)		
C60-C61	1.497(13)	C36-C31-C37	123.1(2)		
C61-C62	1.3900	C32-C31-C37	119.7(2)		
C61-C66	1.3900	C31-C32-C33	121.1(2)		
C62-C63	1.3900	C34-C33-C32	120.1(2)		
C63-C64	1.3900	C35-C34-C33	119.7(2)		
C64-C65	1.3900	C34-C35-C36	120.5(3)		
C65-C66	1.3900	C31-C36-C35	121.5(2)		
C70-C71	1.491(13)	C13-C37-C38	111.97(19)		
C71-C72	1.3900	C13-C37-C39	108.46(19)		
C71-C76	1.3900	C38-C37-C39	108.9(2)		
C72-C73	1.3900	C13-C37-C31	108.48(16)		
C73-C74	1.3900	C38-C37-C31	106.66(19)		
C74-C75	1.3900	C39-C37-C31	112.44(19)		
C75-C76	1.3900	C46-C41-C42	116.5(3)		

10. Literaturverzeichnis

- [1] Allgemeine Übersichten zu Hydroaminierungen: a) I. A. Chekulaeva, L. V. Kondratjeva, *Russ. Chem. Rev.* **1965**, *34*, 669; b) D. Steinborn, R. Taube, *Z. Chem.* **1986**, *26*, 349; c) R. Taube, In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; B. Cornils, W. A. Herrmann, Hrsg.; VCH: Weinheim, **1996**, 507; d) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675; e) T. E. Müller, M. Beller, In *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 2; M. Beller, C. Bolm, Hrsg.; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**, 316; f) E. Haak, S. Doye, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*, 296; g) M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3983; h) J. J. Brunet, D. Neibecker, In *Catalytic Heterofunctionalization*; A. Togni, H. Grützmacher, Hrsg.; Wiley-VCH: Weinheim, **2001**, 91; i) P. W. Roesky, T. E. Müller, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2812; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 2708; j) I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935; k) J. F. Hartwig, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 507; l) F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *M. Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079; m) S. Doye, *Synlett* **2004**, 1653; n) A. L. Odom, *Dalton Trans.* **2005**, 225; o) K. C. Hultsch, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 367; p) K. C. Hultsch, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1819; q) I. Aillaud, J. Collin, J. Hannedouche, E. Schulz, *Dalton Trans.* **2007**, 5105; r) J.-J. Brunet, N.-C. Chu, M. Rodriguez-Zubiri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4711; s) A. V. Lee, L. L. Schafer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2243; t) T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795; u) S. Doye, *Science of Synthesis* **2008**, *40a*, 241.
- [2] a) W. S. Saari, W. Halczenko, D. W. Cochran, M. R. Dobrinska, W. C. Vincek, D. C. Titus, S. L. Gaul, C. S. Sweet, *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 713; b) C. A. Krueger, K. W. Kuntz, C. D. Dzierba, W. G. Wirschun, J. D. Gleason, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4284; c) M. Mori, H. Imma, T. Nakai, *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, 6229; d) M. S. Sigmann, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5315; e) J. J. Byrne, M. Chavarot, P.-Y. Chavant, Y. Vallée, *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 873; f) P. Vachal, E. N. Jacobsen, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 867; g) F. Huguenot, T. Grigaud, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7075; h) N. Gaidzik, *Diplomarbeit Universität Heidelberg*, **2006**; i) M. Rueping, E. Sugiono, S. A. Moreth, *Adv. Synth. Cat.* **2007**, *349*, 759; j) J. Wang, X. Hu, J. Jiang, S. Gou, X. Huang, X. Liu, X. Feng, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8468; k) C. Becker, C.

- Hoben, H. Kunz, *Adv. Synth. Cat.* **2007**, 349, 417; l) S. J. Connon, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1194.
- [3] a) J. Barluenga, F. Aznar, *Synthesis* **1975**, 704; b) J. Barluenga, F. Aznar, *Synthesis* **1977**, 195; c) J. Barluenga, F. Aznar, F. Liz, R. Rodes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 2732.
- [4] D. Tzalis, C. Koradin, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 6193.
- [5] a) A. M. Baranger, P. J. Walsh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2753; b) P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1708.
- [6] Y. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1996**, 40, 6193.
- [7] a) M. Tokunaga, M. Eckert, Y. Wakatsuki, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3416; b) I. Kadota, A. Shibuya, L. Mpaka Lutete, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4570.
- [8] C. G. Hartung, A. Tillack, H. Trautwein, M. Beller, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6339.
- [9] a) A. Haskel, T. Straub, M. S. Eisen, *Organometallics* **1996**, 15, 3773; b) T. Straub, A. Haskel, T. G. Neyroud, M. Kapon, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *Organometallics* **2001**, 20, 5017.
- [10] a) F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 104; b) R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1407.
- [11] a) J. A. Bexrud, J. D. Beard, D. C. Leitch, L. L. Schafer, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1959; b) H. Kim, P. H. Lee, T. Livinghouse, *Chem. Commun.* **2005**, 5205; c) C. Müller, C. Loos, N. Schulenberg, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2499; d) R. K. Thomson, J. A. Bexrud, L. L. Schafer, *Organometallics* **2006**, 25, 4069; e) A. V. Lee, L. L. Schafer, *Organometallics* **2006**, 25, 5249; f) H. Kim, Y. K. Kim, J. H. Shim, M. Han, T. Livinghouse, P. H. Lee, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 2609; g) M. C. Wood, D. C. Leitch, C. S. Yeung, J. A. Kozak, L. L. Schafer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 358; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 354; h) D. A. Watson, M. Chiu, R. G. Bergman, *Organometallics* **2006**, 25, 4731; i) B. D. Stubbert, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6149; j) A. L. Gott, A. J. Clarke, G. J. Clarkson, P. Scott, *Organometallics* **2007**, 26, 1729; k) J. A. Bexrud, C. Li, L. L. Schafer, *Organometallics* **2007**, 26, 6366; l) S. Majumder, A. L. Odom, *Organometallics* **2008**, 27, 1174; m) A. L. Gott, A. J. Clarke, G. J. Clarkeson, P. Scott, *Chem. Commun.* **2008**, 1422; n) C. Müller, W. Saak, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2731.
- [12] a) E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3584; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3389; b) N. A. Petasis in *Encyclopedia of Reagents for Organics Synthesis, Vol. 1*; L. A. Paquette, Hrsg.; Wiley, New York, **1995**, 470; c) H.

- Siebeneicher, S. Doye, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 102; d) I. Bytschkov, S. Doye, *Tetrahedron. Lett.* **2002**, *43*, 3715; e) E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3584; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3389.
- [13] A. Heutling, S. Doye, *J. Org. Chem.* **2003**, *67*, 1961.
- [14] a) A. Heutling, F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3059; b) A. Heutling *Dissertation*, **2004**, Universität Heidelberg; c) F. Pohlki, *Diplomarbeit*, **2000**, Universität Hannover; d) F. Pohlki, S. Doye, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2305.
- [15] K. Marcseková, *Diplomarbeit*, **2004**, Universität Heidelberg.
- [16] a) B. W. Howk, E. I. Linde, S. L. Scott, G. M. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1899; b) L. Uhlmann, *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg* **1963**, *5*, 263; c) D. R. Coulson, *Tetrahedron Letters* **1971**, *5*, 429.
- [17] M. Beller, C. Breindl, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6359.
- [18] a) A. Ates, C. Quinet, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1623; b) R. Lebeuf, F. Robert, K. Schenk, Y. Landais, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4755; c) P. Horrillo-Martinez, K. C. Hultsch, A. Gil, V. Branchadell, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3311; d) C. Quinet, P. Jourdain, C. Hermans, A. Ates, I. Lucas, I. E. Marcò, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1077.
- [19] P. Horrillo-Martinez, K. C. Hultsch, F. Hampel, *Chem. Commun.* **2006**, 2221.
- [20] M. R. Gagné, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275.
- [21] M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10241.
- [22] Y. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1996**, *15*, 3770.
- [23] a) B. D. Stubbert, C. I. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2003**, *22*, 4836; b) J. S. Ryu, T. J. Marks, F. E. McDonald, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1038; c) S. Hong, T. J. Marks, *Accts. Chem. Res.*, **2004**, *37*, 673; d) X. Yu, T. J. Marks, *Organometallics* **2007**, *26*, 364; e) A. Motta, I. L. Fragala, T. J. Marks, *Organometallics*, **2006**, *25*, 5533; f) B. D. Stubbert, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4253; f) B. D. Stubbert, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6149; g) H. F. Yuen, T. J. Marks, *Organometallics*, **2008**, *27*, 155; h) H. F. Yuen, T. J. Marks, *Organometallics*, **2009**, *28*, 2423.
- [24] a) Y. K. Kim, T. Livinghouse, J. E. Bercaw, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2933; b) Y. K. Kim, T. Livinghouse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3645; c) Y. K. Kim, T. Livinghouse, Y. Horino, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9560.

- [25] a) D. V. Gribkov, F. Hampel, K. C. Hultzsch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4091; b) K. C. Hultzsch, D. V. Gribkov, F. Hampel, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4441; c) D. V. Gribkov, K. C. Hultzsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3748.
- [26] a) T. K. Panda, A. Zulys, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5078; b) N. Meyer, A. Zulys, P. W. Roesky, *Organometallics* **2006**, 25, 4179; c) M. Rastatter, A. Zulys, P. W. Roesky, *Chem. Comm.* **2006**, 874; d) M. Rastatter, A. Zulys, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3606.
- [27] a) R. Heck, E. Schulz, J. Collin, J. F. Carpentier, *J. Mol. Catal. A* **2007**, 268, 163; b) G. A. Molander, J. A. C. Romero, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2161.
- [28] A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6738.
- [29] R. Dorta, P. Egli, F. Zürcher, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10857.
- [30] J. Zhou, J. F. Hartwig *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12220.
- [31] a) M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9546; b) O. Löber, M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4366; c) K. Li, K. K. Hii, *Chem. Commun.* **2003**, 1132.
- [32] Allgemeiner Überblick zum Thema ADS: C.-H. Wong, G. M. Whitesides in *Enzymes in Synthetic Organic Chemistry* (Hrsg.: J. E. Baldwin, P. D. Magnus), Elsevier, Oxford, **1994**; Neuere Publikationen: a) S. Bergeron, D. A. Chaplin, J. H. Edwards, B. S. W. Ellis, C. L. Hill, K. Holt-Tiffin, J. R. Knight, T. Mahoney, A. P. Osborne, G. Rucroft, *Org. Process Res. Dev.* **2006**; 10, 661.
- [33] a) Übersicht über enzymatische ADS: E. Garcia-Urdiales, I. Alfonso, V. Gotor, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 313; Neuere Publikationen: b) C. A. Lewis, J. L. Gustafson, A. Chiu, J. Balsells, D. Pollard, J. Murry, R. A. Reamer, K. B. Hansen, S. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16358; c) H. Zhu, F. R. Clemente, K. N. Houk, M. P. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1632; d) M. T. Reetz, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 5767.
- [34] a) Übersicht über nichtenzymatische ADS: M. C. Willis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1999**, 175. Neuere Publikation: b) K. Arai, S. Lucarini, M. M. Salter, K. Ohta, Y. Yamashita, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 8103
- [35] a) C. S. Poss, S. L. Schreiber, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 9; b) S. R. Magnuson, *Tetrahedron* **1995**, 51, 2167.
- [36] T.-L. Ho, *Symmetry: A Basis for Synthesis Design*, Wiley Interscience, New York, **1995**.
- [37] A. Fürstner, R. O. Thiel, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1738.
- [38] A. Heutling, R. Severin, S. Doye, *Synthesis* **2005**, 1200.

- [39] Y. Shi, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001**, *20*, 3967.
- [40] a) A. Tillack, I. Garcia Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2541; b) A. Tillack, H. Jiao, I. Garcia Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2409; c) A. Tillack, V. Khedkar, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8875.
- [41] K. Marcšeková, B. Wegener, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4843.
- [42] a) P. Horillo-Martinez, K. C. Hultsch, A. Gil, V. Branchadell, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 3311; b) P. Horillo-Martinez, K. C. Hultsch, F. Hampel, *Chem. Commun.* **2006**, 2221; c) D. V. Gribkov, K. C. Hultsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5542.
- [43] H. M. R. Hoffmann, J. Frackenhohl, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 4293.
- [44] A. Bermejo, I. Andreu, F. Suvire, S. Léonce, D. H. Caignard, P. Renard, A. Pierré, R. D. Enriz, D. Cortes, N. Cabedo, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 5058.
- [45] C. Capacchione, A. Proto, H. Ebeling, R. Mülhaupt, K. Möller, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4964.
- [46] H. Ma, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7982; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7818.
- [47] S. D. Pastor, D. Z. Denney, *J. Heterocyclic Chem.* **1988**, *25*, 681.
- [48] M. C. Caserio, C. L. Fisher, J. K. Kim, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4390.
- [49] a) K. Beckerle, R. Manivannan, B. Lian, G.-J. M. Meppelder, G. Raabe, T. P. Spaniol, H. Ebeling, F. Pelascini, R. Mülhaupt, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4874; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4790; b) G.-J. M. Meppelder, K. Beckerle, R. Manivannan, B. Lian, G. Raabe, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1312.
- [50] K. Marcšeková, C. Loos, F. Rominger, S. Doye, *Synlett*, **2007**, 2564.
- [51] B. Lian, T. P. Spaniol, P. Horillo-Martínez, K. C. Hultsch, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 429.
- [52] a) B. Schlummer, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1471; b) Die CF₃SO₃H-katalysierte Hydroarylierung von Styrol wurde ebenfalls beschrieben: A. E. Cherian, G. J. Domski, J.M. Rose, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5135; c) L. Ackermann, A. Althammer, *Synlett* **2008**, 995.
- [53] L. L. Anderson, J. Arnold, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14542.
- [54] a) M. Beller, O. R. Thiel, H. Trauthwein, *Synlett* **1999**, 243; b) M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9546; c) J. Takaya, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem.*

- Soc.* **2005**, *127*, 5756; d) N. Sakai, A. Ridder, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8134.
- [55] a) L. Ackermann, L. T. Kaspar, C. J. Gschrei, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2515; b) L. T. Kaspar, B. Fingerhut, L. Ackermann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5972.
- [56] a) M. Beller, J. Seayad, A. Tillack, H. Jiao, H. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3368, und dort zitierte Literatur; b) V. Taglieber, W. Hölderich, R. Kummer, W. D. Mross, G. Saladin, DE 3 327 000, (1985); *Chem. Abstr.* **1985**, *103*, 160091; c) W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 226.
- [57] a) W. J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.* **1932**, 2646; b) W. J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.* **1934**, 319-323.
- [58] H. Hart, J. R. Kosak, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 116.
- [59] B. Kanner, *Heterocycles* **1982**, *18*, 411.
- [60] K. Marcseková, S. Doye, *Synthesis* **2007**, 145.