

# INAUGURAL – DISSERTATION

zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen  
Gesamtfakultät  
der  
Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

Vorgelegt von  
Diplomchemiker: Sven Riedel  
aus: Mannheim

Tag der mündlichen Prüfung: 13.03.2009

Thema

Kinetische Racematspaltung  
bei der  
intramolekularen Hydroaminierung  
mit Titankatalysatoren

Gutachter: Prof. Dr. Sven Doye

Prof. Dr. Dirk Menche



## ABSTRACT

Intramolekulare Hydroaminierungen von Aminoalkinen mit unterschiedlichen Metallkomplexen sind in einer Vielzahl publiziert worden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass man bei der intramolekularen Hydroaminierung von racemischen Aminoalkinen mit chiralen Titan(IV)-Katalysatoren einen Enantiomerenüberschuss erzielen kann.

Bei den Hydroaminierungen mit den  $\beta$ -chiralen Aminoalkinen wurden keine *ee*-Werte beobachtet, was durch die zu hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und die Entfernung des Chiralitätszentrums in  $\beta$ -Position und dem aktiven Zentrum der entsprechenden Katalysatoren hervorgerufen wurde. Diese hohen Reaktionsgeschwindigkeiten sorgten allerdings dafür, dass die intramolekularen Hydroaminierungen mit den eingesetzten Titan(IV)-Katalysatoren bei sehr geringen Temperaturen sehr schnell mit guten Ausbeuten abliefen.

Die Reaktionen mit den  $\alpha$ -chiralen Aminoalkinen lieferten im Gegensatz zu den  $\beta$ -chiralen Aminoalkinen erheblich bessere Ergebnisse. Erste Enantiomerenüberschüsse wurden mit  $\alpha$ -chiralen Aminoalkin und entsprechenden chiralen Titan(IV)-Katalysatoren erzielt. Die Hydroaminierung zum 5-Ring erwies sich als ausgesprochen viel versprechend, da sich hier die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Enantiomere zum Ringschluss ausreichend unterschieden. Auch hier verliefen die Hydroaminierungen bei niedrigen Reaktionstemperaturen und relativ kurzen Reaktionszeiten. Durch Einsatz entsprechender chiraler Katalysatoren konnte sogar eine teilweise dynamisch kinetische Racematspaltung beobachtet werden.

Reaktionen mit  $\alpha$ -chiralen Aminoalkinen, die zum 6-Ring hydroaminieren, erzielten keine Ergebnisse. Bei diesen Hydroaminierungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering, so dass auch nach mehreren Tagen keine Cyclisierung erzielt wurde.

## ABSTRACT

Works on intramolecular hydroaminations of amino alkynes with different metal complexes have been published several times in the past.

In the thesis at hand it is shown that intramolecular hydroamination of amino alkynes in presence of titan(IV) catalysts an excess of enantiomers may be accomplished.

At hydroaminations of  $\beta$ -chiral amino alkynes no *ee*-values were found due to both the high reaction rate and the distance between the center of chirality in  $\beta$ -position and the active center of the catalyst. However, high reaction rates were the reason for the intramolecular hydroaminations in presence of appropriate titan(IV)-catalysts to run extremely fast at very low temperatures and with high yields.

Reactions with  $\alpha$ -chiral amino alkynes provided substantially better results unlike with  $\beta$ -chiral amino alkynes. An excess of enantiomers was first obtained with  $\alpha$ -chiral amino alkynes in presence of appropriate chiral titan(IV)-catalysts. 5-ring hydroamination proved to be especially promising since in this case there was a sufficient difference in reaction rates until ring closure of each individual enantiomer. These hydroaminations were also running at low reaction temperatures and with relatively short reaction times.

By applying adequate chiral catalysts it was even possible to observe a partly dynamic kinetic racemic scission. Reactions with  $\alpha$ -chiral amino alkynes which hydroaminate to 6-rings showed no results. For these hydroaminations the reaction rate is too low so that even after several days no cyclisation was obtained.

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2003 bis Oktober 2006 am Institut für Organische Chemie der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. S. Doye angefertigt.

Herrn Prof. Dr. S. Doye danke ich für die Unterstützung und seine Geduld, die interessante Themenstellung, die zahlreichen Anregungen, Diskussionen sowie die mir gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Mein weiterer Dank gilt den stets hilfsbereiten Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der analytischen Abteilungen des Instituts für die Geduld und das unermüdliche Engagement bei der Anfertigung der NMR-, Massen-, IR- Spektren und der Elementaranalysen.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des organisch Chemischen Instituts danke ich für die unvergessliche Zeit. Besonders danken möchte ich all meinen ehemaligen Laborkollegen und Mitstreitern (Christian Loos, Klaudia Marczekova, Carsten Müller) auf dem Gebiet der Hydroaminierung, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Gedankt sei auch allen Studenten, die mich während ihres Praktikums in meiner Arbeit unterstützt haben.

Schließlich möchte ich noch meinen Eltern und Ramona Greifenstein, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben, herzlich danken.

Hiermit versichere ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und die verwendeten Quellen und Hilfsmittel angegeben habe.

<b>A Inhaltsverzeichnis</b>	<b>1</b>
<b>B Tabellenverzeichnis</b>	<b>3</b>
<b>C Schemenverzeichnis</b>	<b>5</b>
<b>D Abbildungsverzeichnis</b>	<b>6</b>
<b>E Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>7</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>1.1 Hydroaminierung</b>	<b>9</b>
<b>1.2 Katalytische Hydroaminierungsverfahren für Alkine</b>	<b>10</b>
<b>1.3 Katalytische Hydroaminierung von Alkinen unter Verwendung von     Gruppe IV Metall-Katalysatoren</b>	<b>10</b>
<b>1.4 Intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkinen</b>	<b>14</b>
<b>1.5 Kinetische Racematspaltung</b>	<b>14</b>
<b>2 Aufgabenstellung</b>	<b>20</b>
<b>3 Ergebnisse und Diskussionen</b>	<b>22</b>
<b>3.1 Ausgangsverbindungen</b>	<b>22</b>
<b>3.1.1 Darstellung der Bromalkine 1</b>	<b>24</b>
<b>3.1.2 Darstellung der <math>\beta</math>-chiralen Aminoalkine 4</b>	<b>27</b>
<b>3.1.3 Darstellung der <math>\alpha</math>-chiralen Aminoalkine 6</b>	<b>29</b>
<b>3.2 Hydroaminierungen</b>	<b>36</b>
<b>3.2.1 Hydroaminierung von <math>\beta</math>-chiralen Aminoalkinen 4</b>	<b>36</b>
<b>3.2.2 Hydroaminierung von <math>\alpha</math>-chiralen Aminoalkinen 6</b>	<b>43</b>
<b>4 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>55</b>

<b>5 Experimenteller Teil</b>	<b>59</b>
5.1 Darstellung der Bromalkine 1	61
5.2 Sonogashira-Kupplungen	67
5.3 Darstellung der $\beta$ -chiralen Aminoalkine 4	70
5.3.1 Alkylierung von Benzylnitril (2)	70
5.3.2 Reduktion zum $\beta$ -chiralen Aminoalkin	73
5.4 $\alpha$ -chirale Aminoalkine 6	76
5.4.1 Darstellung der „symmetrischen“ Imine 5	76
5.4.2 Darstellung der Alkinone	80
5.4.3 Reduktion der Alkinone	86
5.4.4 Darstellung der Azidalkine 10	91
5.4.5 Darstellung der $\alpha$ -chiralen Aminoalkine 6	96
5.5 Hydroaminierungen mit den $\beta$ -chiralen Aminoalkinen 4	101
5.6 Hydrominierung mit $\alpha$ -chiralen Aminoalkinen 6	105
5.7 Titankatalysatoren	110
5.7.1 Darstellung der Liganden	110
5.7.2 Darstellung der Titankomplexe	113
<b>6 Anhang</b>	<b>115</b>
6.1 Röntgenstrukturen	115
6.2 HPLC-Chromatogramme	141
6.2.1 Chromatogramme der $\beta$ -chiralen Aminoalkine 4	141
6.2.2 Chromatogramme der $\alpha$ -chiralen Aminoalkine 6	146
<b>7 Literaturverzeichnis</b>	<b>149</b>



## B Tabellenverzeichnis

### 3 Ergebnisse und Diskussionen

#### 3.1 Ausgangsverbindungen

<b>Tabelle 3.1:</b> Darstellung der Bromalkine <b>1</b>	25
<b>Tabelle 3.2:</b> Sonogashira-Kupplung	26
<b>Tabelle 3.3:</b> Alkylierung von <b>2</b>	27
<b>Tabelle 3.4:</b> Reduktion von <b>3</b>	28
<b>Tabelle 3.5:</b> Darstellung von <b>5</b>	29
<b>Tabelle 3.6:</b> Grignard-Reaktion	30
<b>Tabelle 3.7:</b> Reduktion von <b>8</b>	31
<b>Tabelle 3.8:</b> Umwandlung von Alkohol vom Typ <b>9</b> zu den Aziden <b>10a-e</b>	33
<b>Tabelle 3.9:</b> Reduktion von <b>10</b>	34

#### 3.2 Hydroaminierungen

<b>Tabelle 3.10:</b> Hydroaminierung von <b>4</b> mit achiralen Titan(IV)-Komplexen	37
<b>Tabelle 3.11:</b> Hydroaminierung von <b>4c</b> mit <i>S,S</i> -(EBTHI)TiMe <sub>2</sub>	38
<b>Tabelle 3.12:</b> Hydroaminierung von <b>4c</b> mit <b>I</b>	39
<b>Tabelle 3.13:</b> Hydroaminierung von <b>4c</b> mit <b>I</b> bei 45 °C	39
<b>Tabelle 3.14:</b> Hydroaminierung von <b>4b</b> mit <b>I</b> bei 45 °C	40
<b>Tabelle 3.15:</b> Hydroaminierung von <b>4b</b> mit <b>I</b> bei 45 °C und 25 °C	41
<b>Tabelle 3.16:</b> Hydroaminierung von <b>6</b> mit achiralen Titan(IV)-Komplexen	43
<b>Tabelle 3.17:</b> Hydroaminierung von <b>6a</b> mit verschiedenen Katalysatoren	44
<b>Tabelle 3.18:</b> Hydroaminierung von <b>6c</b> mit verschiedenen Katalysatoren	47
<b>Tabelle 3.19:</b> Hydroaminierung von <b>6d</b> mit verschiedenen Katalysatoren	51
<b>Tabelle 3.20:</b> Hydroaminierung von <b>6b</b> mit verschiedenen Katalysatoren	52
<b>Tabelle 3.21:</b> Hydroaminierung von <b>6e</b> mit verschiedenen Katalysatoren	53

### 4 Zusammenfassung und Ausblick

<b>Tabelle 4.1 :</b> <i>ee</i> -Werte bei der intramolekularen Hydroaminierung von <b>6c</b> mit den Katalysatoren <b>I</b> und <b>II</b>	57
---	----

## 6 Anhang

### 6.1.2 Röntgenstruktur von *N,N*((1*R*,2*R*)-Cyclohex-1,2-diyl)bis(4-methylbenzylsulfonamid)

**Tabelle 6.1:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung 115

**Tabelle 6.2:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ).  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. 116

**Tabelle 6.3:** H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ). 117

**Tabelle 6.4:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ). Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$  118

**Tabelle 6.5:** Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ). 119

**Tabelle 6.6:** Bindungswinkel ( $^\circ$ ) 121

### 6.1.2 Röntgenstruktur von *N,N*((1*R*,2*R*)-Cyclohex-1,2-diyl)bis(2,4,6-triisopropylbenzylsulfonamid)

**Tabelle 6.7:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung. 125

**Tabelle 6.8:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ).  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors. 126

**Tabelle 6.9:** H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ). 128

**Tabelle 6.10:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ). Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$ . 130

**Tabelle 6.11:** Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ). 132

**Tabelle 6.12:** Bindungswinkel ( $^\circ$ ) 135

## C Schemenverzeichnis

### 1 Einleitung

<b>Schema 1:</b> Hydroaminierung an Alkinen	9
<b>Schema 2:</b> Mechanismus der $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NH}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ -katalysierten intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen.	11
<b>Schema 3:</b> Hydroaminierung mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NHPH})_2$	12
<b>Schema 4:</b> Hydroaminierung mit $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$	12
<b>Schema 5:</b> Mechanismus der $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$ -katalysierten Hydroaminierung von Alkinen	13
<b>Schema 6:</b> Hydroaminierung mit $\text{CpTiCl}_3$	14
<b>Schema 7:</b> Teilreaktionen einer kinetischen Racematspaltung	15
<b>Schema 8:</b> ee-Wert-Entwicklung aller Komponenten bei der kinetischen Racematspaltung	16
<b>Schema 9:</b> Abhängigkeit des Enantiomerenüberschusses des Umsatzes von der relativen Reaktionsgeschwindigkeit.	17
<b>Schema 10:</b> Kinetische Racematspaltung bei der Veresterung von Menthol mit Mandelsäure	17
<b>Schema 11:</b> Kinetische Racematspaltung des (R,S)-Allylalkohols nach Sharpless et al.	18

### 2 Aufgabenstellung

<b>Schema 12:</b> Kinetische Racematspaltung bei der intramolekularen Hydroaminierung	20
<b>Schema 13:</b> Intramolekulare Hydroaminierung mit chiralem Zentrum in $\beta$ -Position zur Amino-Gruppe	21

### 3 Ergebnisse und Diskussionen

<b>Schema 14:</b> Syntheseplan zur Darstellung der racemischen Aminoalkine <b>4</b> mit Chiralitätszentrum in der $\beta$ -Position zum N-Atom.	22
<b>Schema 15:</b> Eine mögliche Syntheseroute zur Darstellung von racemischen Aminoalkinen <b>6</b> mit Chiralitätszentrum in der $\alpha$ -Position zum N-Atom.	23
<b>Schema 16:</b> Eine weitere mögliche Syntheseroute zur Darstellung von racemischen Aminoalkinen <b>6</b> mit Chiralitätszentrum in der $\alpha$ -Position zum N-Atom.	23
<b>Schema 17:</b> Verwendete Bromalkine <b>1</b>	24
<b>Schema 18:</b> Darstellung von Bromid <b>1d</b>	26
<b>Schema 19:</b> Darstellung von <b>6</b> über die Route von Bergman	29

<b>Schema 20:</b> Reduktive Aminierung	31
<b>Schema 21:</b> Verwendete Titan(IV)-Katalysatoren	36
<b>Schema 22:</b> Möglicher Mechanismus der Racemisierung von Aminoalkinen.	50

#### **4 Zusammenfassung und Ausblick**

<b>Schema 23:</b> Kinetische Racematspaltung von Aminoalkinen durch intramolekulare Hydroaminierung.	55
<b>Schema 24:</b> Hydroaminierungen mit den $\beta$ -chiralen Aminoalkinen <b>4</b>	55
<b>Schema 25:</b> Hydroaminierungen mit den $\alpha$ -chiralen Aminoalkinen <b>6</b>	56
<b>Schema 26:</b> Hydroaminierung mit der Methylgruppe am Aromaten in <i>ortho</i> -Position	58

#### **D Abbildungsverzeichnis**

<b>Abb. 1:</b> HPLC-Chromatogramm von <b>20a</b> nach intramolekularer Hydroaminierung von <b>6a</b>	46
<b>Abb. 2:</b> HPLC-Chromatogramm von <b>20c</b> nach intramolekularer Hydroaminierung von <b>6c</b>	49
<b>Abb. 3:</b> HPLC-Chromatogramm von <b>19a</b> nach intramolekularer Hydroaminierung von <b>4a</b>	143
<b>Abb. 4:</b> HPLC-Chromatogramm von <b>19c</b> nach intramolekularer Hydroaminierung von <b>4c</b>	145
<b>Abb. 5:</b> HPLC-Chromatogramm von <b>20a</b> nach intramolekularer Hydroaminierung von <b>6a</b>	147
<b>Abb. 6:</b> HPLC-Chromatogramm von <b>20d</b> nach intramolekularer Hydroaminierung von <b>6d</b>	148

## E Abkürzungsverzeichnis

<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
<sup>13</sup> C-NMR	<sup>13</sup> C Nuclear Magnetic Resonance
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatografie
dd	Doppeldublett
δ	Chemische Verschiebung
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DPPA	Diphenylphosphorylazid
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
eq.	Äquivalente
FAB <sup>+</sup>	Fast-atom-bombardement
g	Gramm
h	Stunde
Hz	Hertz
<sup>1</sup> H-NMR	<sup>1</sup> H Nuclear Magnetic Resonance
IR	Infrarot-Spektroskopie
J	Kopplungskonstante
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LDA	Lithiumdiisopropylamid
m	Multipllett
M	molar
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
mol %	Prozent pro Mol
mmol	Millimol
MS	Massen-Spektrometrie
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
n	Stoffmenge
N	Normale

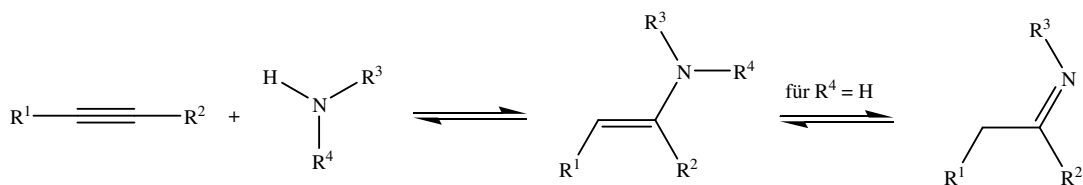
<i>v</i>	Wellenlänge
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
ppm	parts per million
q	Quartett
quint	Quintett
s	Singulett
t	Triplett
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
u.a.	unter anderem
UV	ultraviolett
V	Volumen

# 1 Einleitung

## 1.1 Hydroaminierung

Unter Hydroaminierung versteht man die Addition von Ammoniak oder seinen Derivaten an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen. Demzufolge können primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, Imine und Enamine ohne Nebenprodukte in einem Schritt mit einer Atomeffizienz von 100 % aus Alkenen bzw. Alkinen dargestellt werden. Aus diesem Grund bietet die Hydroaminierung gegenüber anderen Verfahren zur Darstellung von Aminen gravierende Vorteile.<sup>[01]</sup> Mit diesen anderen Verfahren, wie z.B. der Reduktion von Nitrilen, der Aminierung von Alkoholen oder der reduktiven Aminierung von Carbonylverbindungen, erreicht man nur eine Atomeffizienz zwischen 26-88 %.<sup>[02]</sup> Einzig die Michael-Reaktion wie z.B. die Addition von Blausäure an eine Mehrfachbindung mit anschließender Reduktion zum Amin zeigt, wie die Hydroaminierung, eine Atomeffizienz von 100 %. Da auf diesem Wege allerdings nur primäre Amine dargestellt werden können und Blausäure hoch toxisch ist, spricht das Verfahren gegen eine verbreitete Anwendung im Labor. Außerdem können als Startmaterialien  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen eingesetzt werden.

Stickstoffhaltige Moleküle sind in der Natur sehr verbreitet. Man findet sie u.a. als Vitamine, Aminosäuren, Alkaloide und Proteine. Deshalb ist die Hydroaminierung, obwohl sich diese Reaktion trotz ihrer Bekanntheit nicht in der Industrie und in Laboren etablieren konnte, gerade für den synthetisch arbeitenden Chemiker von großer Bedeutung<sup>[03]</sup>. So entstehen bei der Hydroaminierung von Alkinen reaktive Imine oder Enamine, die wertvolle Zwischenprodukte darstellen, welche sich weiter vielfach umsetzen lassen (Schema 1).



**Schema 1:** Hydroaminierung an Alkinen

## 1.2 Katalytische Hydroaminierungsverfahren für Alkine

Die repulsive Wechselwirkung zwischen der elektronenreichen Mehrfachbindung und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs, die bei der Hydroaminierung von Alkinen auftritt, kann durch aktivierende, mit elektronenziehende Gruppen am Alkin vermindert werden. Hierdurch ist die Anwendungsbreite der Reaktion jedoch stark eingeschränkt, weshalb schon früh nach Katalysatoren gesucht wurde, die die Verwendung von nicht aktivierten Alkinen ermöglichen.

Übergangsmetallverbindungen des Quecksilbers,<sup>[04]</sup> Thalliums,<sup>[05]</sup> Palladiums,<sup>[06]</sup> Golds,<sup>[07]</sup> Kupfers<sup>[08]</sup> und Zinks<sup>[09]</sup> finden in der Hydroaminierung bereits seit mehr als 20 Jahren Anwendung.

Marks et al. zeigte 1996 erstmals eine Lanthanoid-katalysierte intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen mit primären Aminen, wobei  $\text{Cp}^*_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{Me}_2\text{SiCp}'_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ,  $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4$ ,  $\text{Ln} = \text{Sm, Lu, Nd}$ ) als Katalysatoren verwendet wurden.<sup>[10]</sup>

Im selben Jahr berichteten Eisen et al. von Actinoid-Komplexen vom Typ  $\text{Cp}^*_2\text{AcMe}_2$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ,  $\text{Ac} = \text{U, Th}$ ), welche die intermolekulare Hydroaminierung von terminalen Alkinen mit aliphatischen Aminen katalysieren.<sup>[11]</sup> Auf Grund der Radioaktivität der Stoffe ist der Einsatz dieser Katalysatoren im Labor ungeeignet.

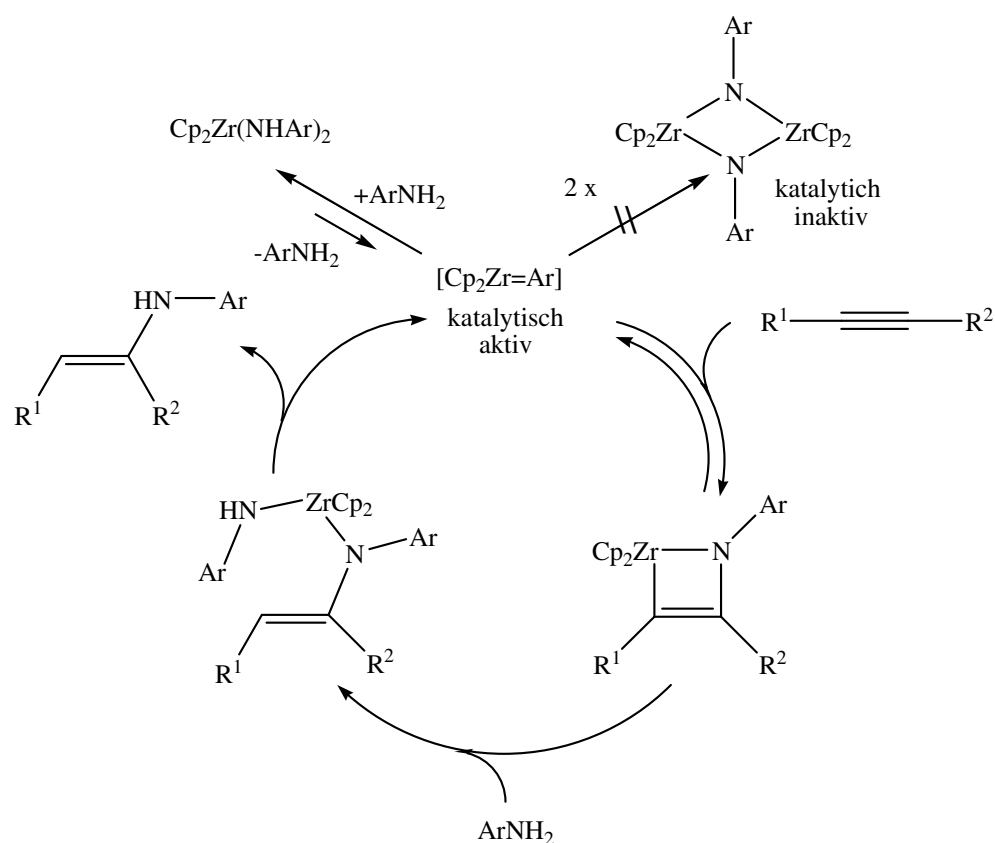
Im Jahre 1999 gelang es Knochel et al. in Anwesenheit von katalytischen Mengen der Base Cäsiumhydroxid substituierte Aniline und heterocyclische Amine mit Phenylacetylen umzusetzen.<sup>[12]</sup>

## 1.2 Katalytische Hydroaminierung von Alkinen unter Verwendung von Gruppe IV Metall-Katalysatoren

In den letzten 50 Jahren wurden zahlreiche Komplexe mit Gruppe IV Metallen wie Titan und Zirkonium in der synthetischen-organischen Chemie, z.B. bei der Polymerisation von Alkenen, eingesetzt.<sup>[13]</sup>



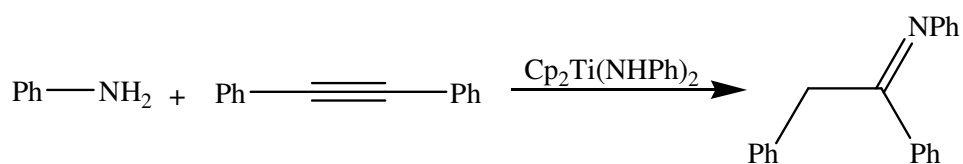
1992 wurde erstmals von Bergman et al. über die Hydroaminierung von Alkinen mit einem Katalysator der Gruppe IVb berichtet.<sup>[14]</sup> Mit einem Zirkonocen-bis(amid)-Komplex gelang es erfolgreich, Alkine und Allene mit 2,6-Dimethylanilin zu hydroaminieren. Mit Hilfe von kinetischen Studien und der Isolierung von Intermediaten konnte der Mechanismus der Hydroaminierungsreaktion aufgeklärt werden (Schema 2). Hierbei fungiert der Zirkoniumimidokomplex  $\text{Cp}_2\text{Zr}=\text{NAr}$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) als katalytisch aktive Spezies, der reversibel unter Eliminierung von  $\text{ArNH}_2$  aus  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NHAr})_2$  bei Temperaturen über  $85^\circ\text{C}$  gebildet wird. Darauf folgt eine reversible  $[2+2]$ -Cycloaddition mit einem Alkin zum Azametallacyclobuten. Hierbei liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion weit auf der Seite des gebildeten Rings. Im nächsten Schritt wird der Ring von überschüssigem Amin irreversibel durch die Spaltung der C-Zr-Bindung geöffnet. Letztendlich kommt es zur Eliminierung des Reaktionsproduktes unter Regenerierung des katalytisch aktiven Zirkoniumimidokomplexes.



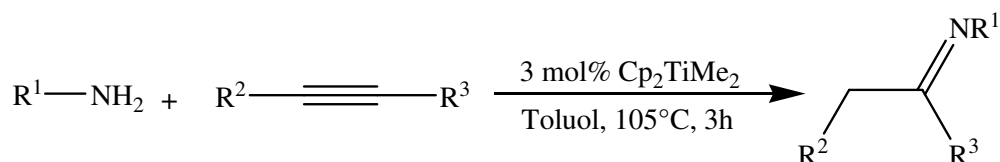
**Schema 2:** Mechanismus der  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NH-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ -katalysierten intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen.

Die Reaktionen an unsymmetrischen Alkinen verliefen regioselektiv und lieferten überwiegend das Anti-Markownikow-Produkt. Ein Nachteil allerdings ist, dass Amine, die sterisch weniger anspruchsvoll als das 2,6-Dimethylanilin sind, sich als Substrate nicht eignen, da die gebildeten Zirkoniumimidokomplexe  $\text{Cp}_2\text{Zr}=\text{NR}$  eine irreversible Dimerisierung zu der katalytisch inaktiven Spezies  $(\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{NR})_2$  eingehen.

Der Gruppe um Doye gelang es 1999 zum ersten Mal, erfolgreich eine intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen mit dem Bisamidkomplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NHPH})_2$  zu realisieren.<sup>[15]</sup> Weiter konnte gezeigt werden, dass sich das Dimethyltitanocen  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  sehr gut als Katalysator-Vorläufer eignet, welcher sich gut in die katalytisch aktiven Titanimidokomplexe  $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{NR}]$  überführen lässt.<sup>[16]</sup> Damit war es möglich, primäre Aryl- und Alkylamine mit symmetrischen und unsymmetrischen internen und terminalen Alkinen umzusetzen. Die so entstandenen Imine können dann einerseits durch Hydrolyse zu Carbonylverbindungen oder durch Reduktion in sekundäre Amine überführt werden (Schema 3 u. 4).

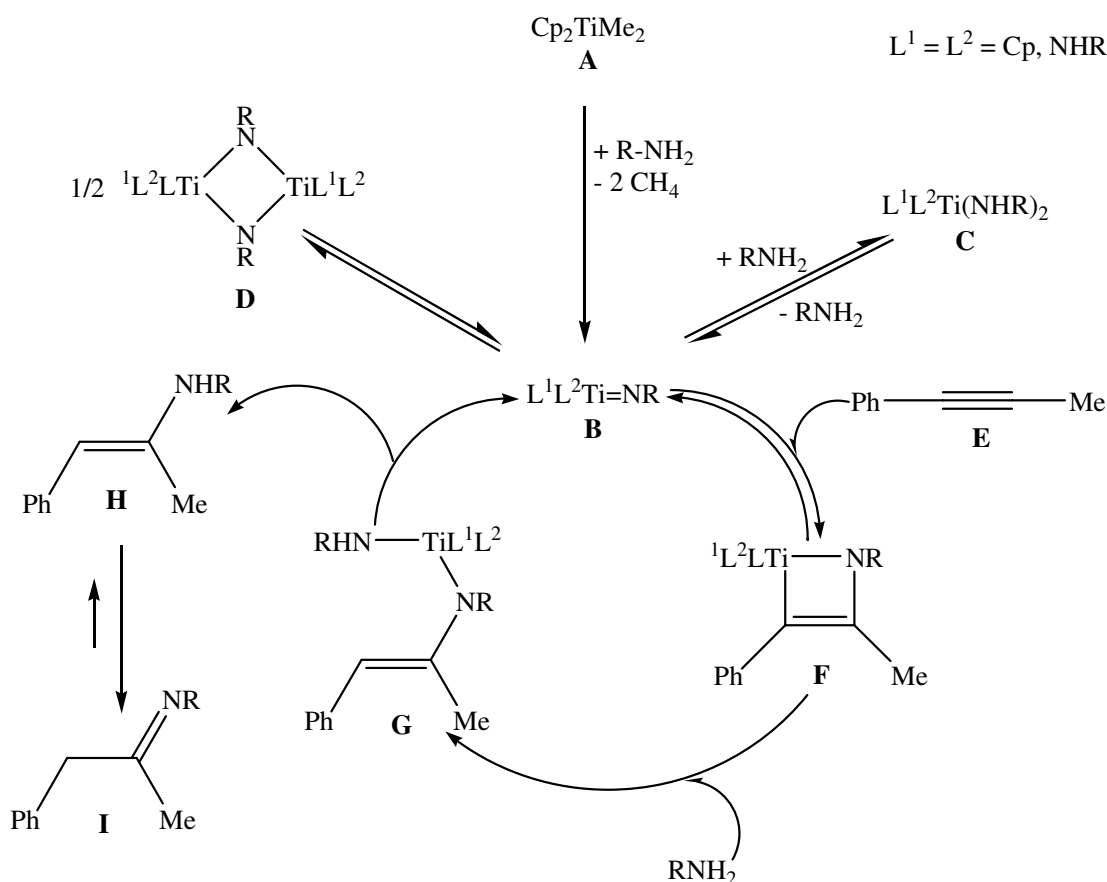


**Schema 3:** Hydroaminierung mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NHPH})_2$



**Schema 4:** Hydroaminierung mit  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$

Im Jahre 2001 formulierten Pohlki und Doye anhand kinetischer Untersuchungen der Reaktion von *p*-Toluidin mit 1-Phenylpropin den Reaktionsmechanismus.<sup>[17]</sup> Als Katalysator diente ihnen  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$ . Die Untersuchungen führten zu folgendem Verständnis des Mechanismus der Ti-katalysierten Hydroaminierung (Schema 5).



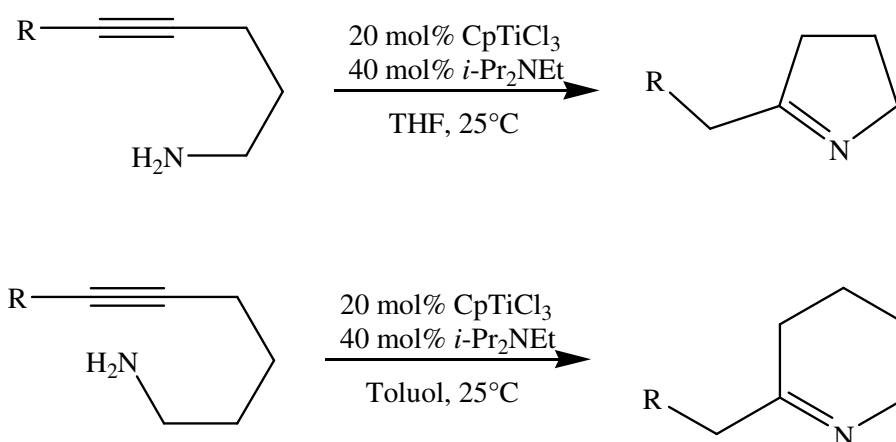
**Schema 5:** Mechanismus der  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$ -katalysierten Hydroaminierung von Alkinen

Der Zyklus verläuft wie der von Bergman beschriebene und beginnt mit der Bildung des Imidokomplexes **B** durch Methanabspaltung und Anlagerung des Stickstoffliganden. Dieser Komplex **B** steht im Gleichgewicht mit seinem Dimer **D** und seinem Bisamid **C**. Beide Gleichgewichte sind reversibel. Die Hydroaminierung wird nun durch eine [2+2]-Cycloaddition des Imidokomplexes **C** mit dem Alkin **E** initiiert, wobei das Methylgruppe-tragende Alkin C-Atom an das Stickstoffatom gebunden wird. Im nächsten Schritt wird das Titanaazacyclobuten **F** protoniert und eine anschließende Eliminierung führt zum Enamin **H** und dem Imidokomplex **B**. Das Enamin **H** steht im Gleichgewicht mit dem Imin **I**.

Die so erhaltenen Imine können durch zahlreiche Folgereaktionen wie z.B. durch Hydrolyse in Ketone, durch Reduktion in cyclische Amine oder Überführung in Indole genutzt werden.

### 1.3 Intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkinen

Livinghouse et al. beschrieben 1992 eine Möglichkeit zur intramolekularen Hydroaminierung von  $\gamma$ - und  $\delta$ -Aminoalkinen (Schema 6).<sup>[18]</sup> Hierfür verwendeten sie  $\text{CpTiCl}_3$  oder  $\text{CpTiCl}(\text{NEt}_2)_2$  als Katalysatorvorstufen, die unter Abspaltung von  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNEt}_2$  den katalytisch aktiven Imidokomplex bildeten. Bei Verwendung von  $\text{CpTiCl}_3$  als Katalysator ist die Anwesenheit einer Base ( $i\text{-Pr}_2\text{NEt}$ ,  $\text{PhNMe}_2$ ) erforderlich. Leider konnte Livinghouse et al. die Katalysatoren nicht für die intermolekulare Hydroaminierung nutzen.<sup>[19]</sup>



**Schema 6:** Hydroaminierung mit  $\text{CpTiCl}_3$

Mit den von Doye et al. untersuchten und neu für die Hydroaminierung entwickelten Titan-Prä-Katalysatoren gelang es auch, vielerlei Aminoalkine in Hydroaminierungsreaktionen einzusetzen.

Im Jahre 2002 haben Bytschkov und Doye untersucht, inwieweit die gebildete Ringgröße Einfluß auf die intramolekulare Hydroaminierung ausübt. Hierbei hat sich herauskristallisiert, dass die Cyclisierungen zu 5- und 6-gliedrigen Ringen am schnellsten und effizientesten ablaufen.<sup>[20]</sup>

### 1.4 Kinetische Racematspaltung

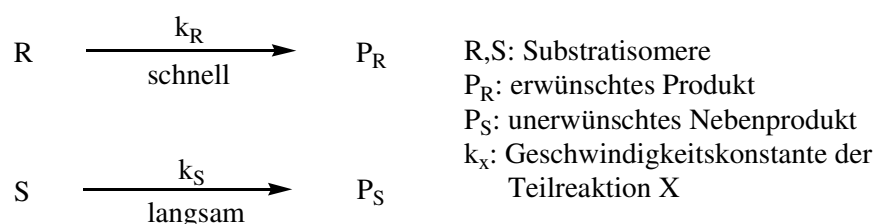
Seit mehr als 150 Jahren ist die Synthese von optisch aktiven Verbindungen ein wichtiger Bestandteil der Organischen Synthese. Bereits 1848 gelang es Louis Pasteur, eine racemische Verbindung in die jeweiligen Enantiomere zu trennen.<sup>[21]</sup> Des Weiteren hat er zwei grundlegende Methoden zur Enantiomerenseparation mit der Diastereomerentrennung<sup>[22]</sup> und

Fermentation<sup>[23]</sup> entwickelt, welche auch heute noch einen wichtigen Stellenwert bei der industriell praktizierten Racematspaltung einnehmen.

Seit wenigen Jahrzehnten kann man nun beobachten, dass es eine Trendwende bei der Synthese von optisch aktiven Verbindungen gibt, da erkannt wurde, dass jedes Enantiomer einer chiralen Verbindung unterschiedliche biologische Aktivitäten aufweisen kann.<sup>[24]</sup>

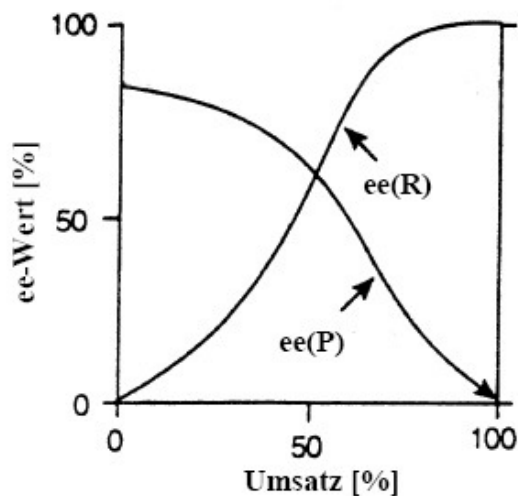
Viele Pestizide oder Pharmaka, welche biologisch aktiv sind, besitzen mindestens ein Chiralitätszentrum. Die biologische Aktivität solcher Wirkstoffe beruht hauptsächlich auf der chiralen Erkennung im Zielorganismus. Da meistens nur eins der Enantiomere für die gewünschte Aktivität verantwortlich ist,<sup>[25]</sup> ist es ein erklärtes Ziel, das aktive Isomer zu identifizieren und in optisch reiner Form einzusetzen.<sup>[26]</sup>

Ein wichtiges Verfahren zur Spaltung von Racematen ist die kinetische Racematspaltung (Schema 7).



**Schema 7:** Teilreaktionen einer kinetischen Racematspaltung

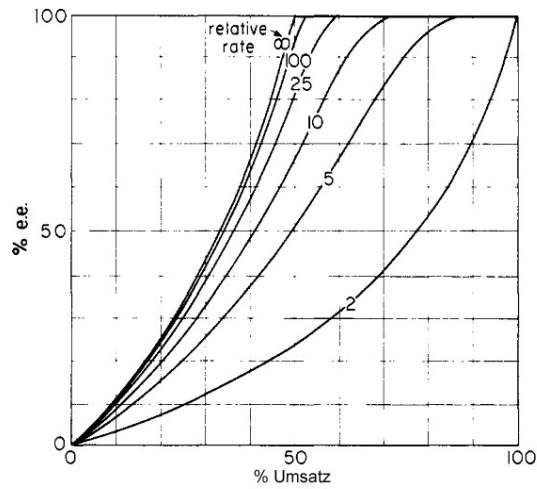
Bei dieser Reaktion werden die beiden Enantiomere R und S in die korrespondierenden Produkte P<sub>R</sub> und P<sub>S</sub> überführt. Unterscheiden sich hierbei die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten deutlich voneinander, handelt es sich um eine kinetische Racematspaltung. Bei einem Umsatz von etwa 50 % wird sich die Reaktion deutlich verlangsamen, da das schneller reagierende Enantiomer R nahezu vollständig zu dem Produkt umgewandelt wurde. Im Idealfall erhält man als einziges Prudukt P<sub>R</sub> und das unveränderte Enantiomer S.



**Schema 8:** ee-Wert-Entwicklung aller Komponenten bei der kinetischen Racematspaltung

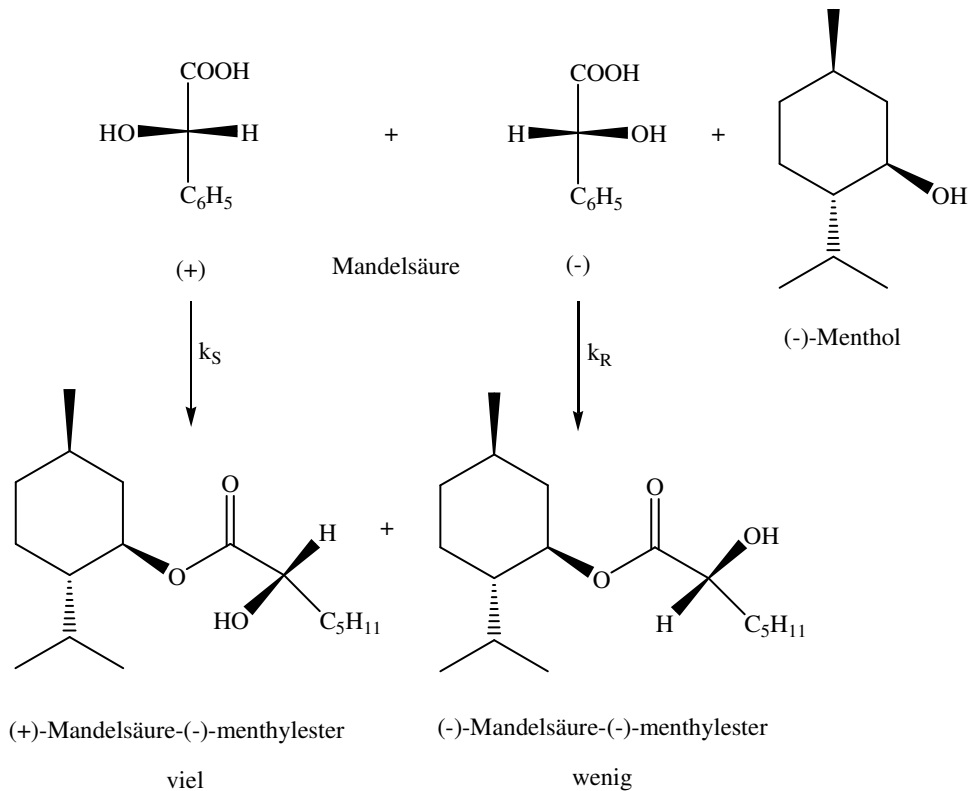
In Schema 8 ist ein Vergleich der umsatzabhängigen Entwicklung der Enantiomerenzusammensetzungen für Edukt (R) und Produkt (P) für die kinetische Racematspaltung ( $ee(R)$  bzw.  $ee(P)$ ) dargestellt. Der Berechnung der Graphen wurde ein S-Wert ( $S = k_R/k_S$ ) von 10 zugrunde gelegt. Zu Beginn der Racematspaltung wird das Produkt in ca. 83 % optischer Reinheit gebildet, mit steigendem Umsatz fällt der ee-Wert des Produktes jedoch zunehmend, bis er bei 50 %-igem Umsatz einen Wert von ca. 68 % ee erreicht. Grundsätzlich ist der E-Wert der Reaktion zwar konstant. Mit fortschreitender Reaktion sinkt die Konzentration an R jedoch und damit die Produktbildungsgeschwindigkeit  $P(t)$ . Aus diesem Grund gewinnt mit steigendem Umsatz  $Q(t)$  die Nebenproduktbildung immer mehr an Bedeutung, was zu der beschriebenen Abnahme von  $ee(P)$  führt.

Betrachtet man nun die Abhängigkeit des Enantiomerenüberschusses des Umsatzes von der relativen Reaktionsgeschwindigkeit, kann man unterschiedlich ansteigende Kurvenverläufe beobachten (Schema 9).



**Schema 9:** Abhängigkeit des Enantiomerenüberschusses des Umsatzes von der relativen Reaktions-geschwindigkeit.

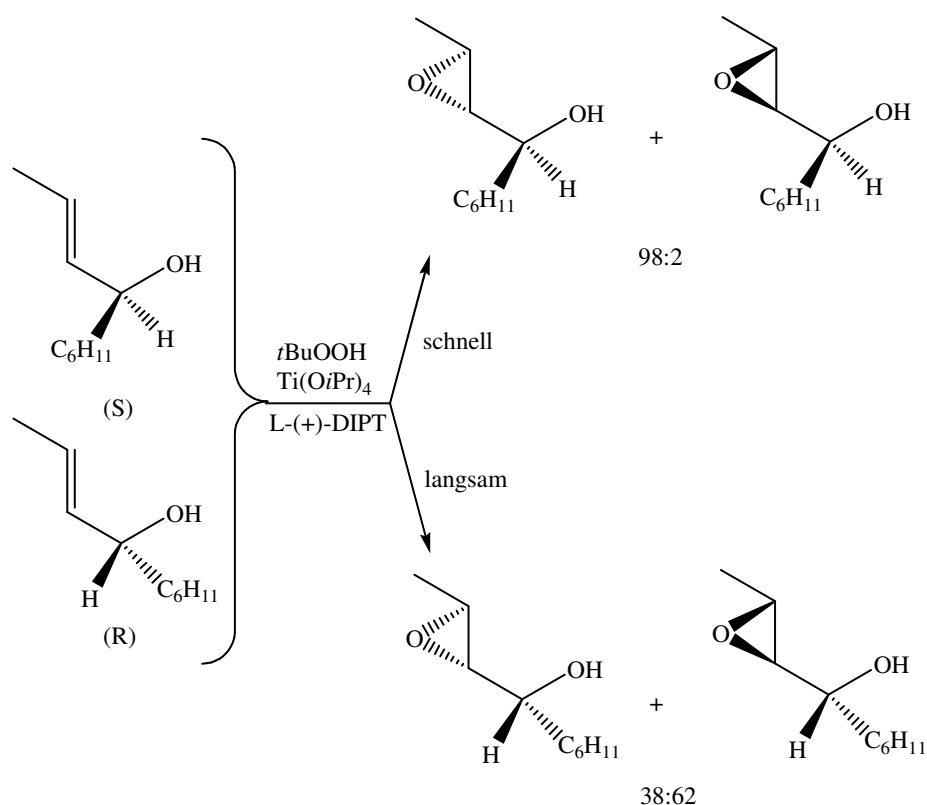
Das Prinzip der kinetischen Racematspaltung lässt sich z.B. bei der Veresterung von Menthol mit Mandelsäure zeigen, wie sie bereits 1899 von Mackward und McKenzie durchgeführt wurde<sup>[27]</sup> (Schema 10).



**Schema 10:** Kinetische Racematspaltung bei der Veresterung von Menthol mit Mandelsäure

Bei der Veresterung können sich die Diastereomere mit verschiedenen Geschwindigkeiten bilden, weil sich die diastereomeren Übergangszustände der Reaktion energetisch unterscheiden. Deshalb kann, wenn man die Reaktion vorzeitig abbricht, z.B. das eine Enantiomerenpaar (+)-(-) in größerer Menge vorhanden sein. In dem in Schema 10 gezeigten Beispiel sollte, wenn die (+)-Mandelsäure schneller reagiert, (+)-Mandelsäure-(-)-methylester bevorzugt gebildet werden. Entsprechend bleibt (-)-Mandelsäure im Überschuss zurück. Je größer die Differenz der Geschwindigkeitskonstanten ist, desto besser erfolgt die Spaltung der Enantiomere.

In den meisten Fällen werden entsprechende Reaktionen heute mit Hilfe chiraler Katalysatoren durchgeführt. Neben Enzymen werden für viele Racematspaltungen chirale Metall-Katalysatoren verwendet. 1981 berichteten z.B. Sharpless et al.<sup>[28]</sup> über die kinetische Racematspaltung von racemischen Allylalkoholen mit Diisopropyltartrat, *tert*-Butylhydroperoxid und  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  und setzten damit einen Meilenstein in der Herstellung hoch enantiomerenangereicherten Substanzen (Schema 11).



**Schema 11:** Kinetische Racematspaltung des (R,S)-Allylalkohols nach Sharpless et al.

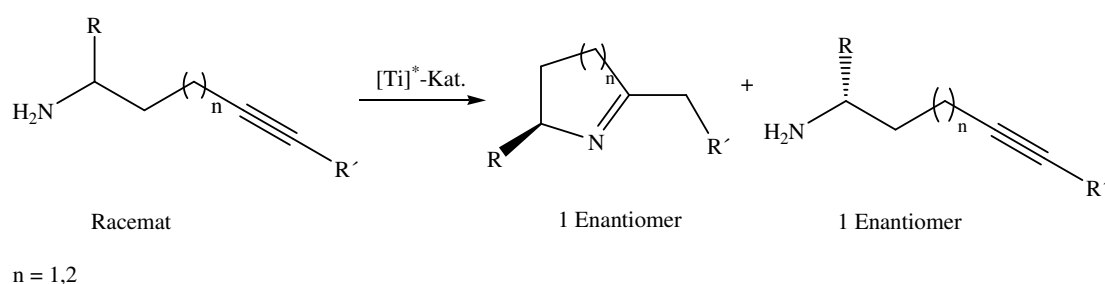


Bei der Sharpless-Epoxidierung werden Allylkohole mit *tert*-Butylhydroperoxid in Gegenwart von Titan(IV) als Katalysator enantioselektiv epoxidiert. Der aktive chirale Katalysator ist ein Titan(IV)-diisopropyltartrat-Komplex, in dem jeweils zwei Isopropylat-Reste durch das Diisopropyltartrat ersetzt wurden. Hierbei wird die Orientierung der reaktiven Liganden durch die Chiralität des Tartrats bestimmt. Während der eigentlichen Reaktion werden die beiden verbleibenden Isopropylat-Reste gegen das Oxidationsmittel *tert*-Butylhydroperoxid und den Allylkohol ausgetauscht. Im Übergangszustand wird ein Sauerstoffatom des Peroxids auf die Doppelbindung übertragen, während das andere Sauerstoffatom eine neue kovalente Bindung zum Titan(IV) ausbildet. Durch Reaktion mit weiteren Edukten werden dann die Produkte freigesetzt.

Neuere Studien erweitern den Anwendungsbereich der nichtenzymatischen kinetischen Racematspaltung und bringen konzeptionelle wie auch technische Entwicklungen hervor, im Besonderen das Hochdurchsatzscreening, bei dem Moleküle im Bezug auf ihre tatsächliche oder vorhergesagte biologische Aktivität schnell untersucht werden können.<sup>[29]</sup>

## 2 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit war es, bisher nicht beschriebene Verfahren der enantioselektiven katalytischen Hydroaminierung von Alkinen zu entwickeln. Hierfür sollten racemische Aminoalkine in einer intramolekularen Hydroaminierung mit chiralen Titan(IV)-Katalysatoren umgesetzt werden (Schema 12).

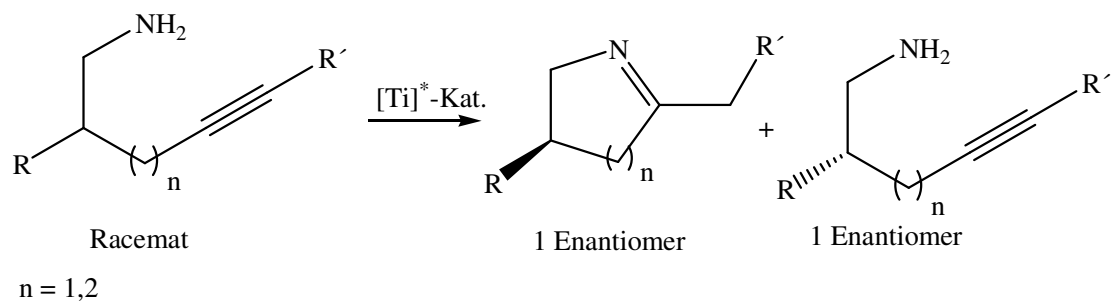


**Schema 12:** Kinetische Racematspaltung bei der intramolekularen Hydroaminierung

Wie bereits erwähnt, sind zahlreiche entsprechende kinetische Racematspaltungen in der Vergangenheit in vielen Bereichen der Organischen Chemie entwickelt und beschrieben worden.<sup>[27-29]</sup> Besonders interessant bei diesem Prozess wäre, dass man sowohl die entstehenden Produkte als auch die zurückbleibenden Edukte für Folgereaktionen nutzen könnte.

Insbesondere sollte untersucht werden, welchen Einfluss sowohl die Kettenlänge ( $n = 1,2$ ) zwischen der Amino- und der Alkin-Gruppe als auch der Rest ( $R'$ ) auf das Ergebnis der kinetischen Racematspaltung haben. Hierfür sollte die Hydroaminierung zu 5- und 6-gliedrigen Produkten mit Alkyl- und Aryl- Resten genauer untersucht werden, da bekannt ist, dass die intramolekulare Hydroaminierung bei diesen Ringgrößen leicht ablaufen.

Analoge Versuche sollten zum Vergleich an Substraten vorgenommen werden, bei denen sich das chirale Zentrum nicht in  $\alpha$ - sondern in  $\beta$ -Position zur Amino-Gruppe befindet (Schema 13).



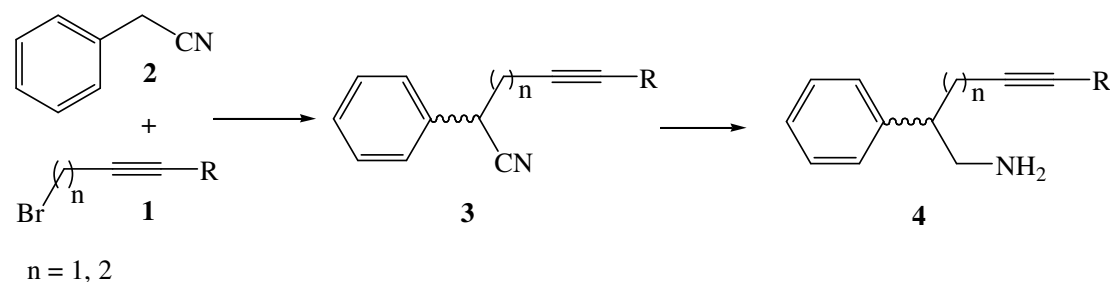
**Schema 13:** Intramolekulare Hydroaminierung mit chiraalem Zentrum in  $\beta$ -Position zur Amino-Gruppe

## 3 Ergebnisse und Diskussionen

### 3.1 Ausgangsverbindungen

Für die Studien zur Untersuchung der kinetischen Racematspaltung von chiralen Aminoalkinen wurden racemische  $\alpha$ - und  $\beta$ -chirale Aminoalkine benötigt. Da die entsprechenden Aminoalkine nicht kommerziell erhältlich sind, bedurfte es der Herstellung aus geeigneten Vorstufen.

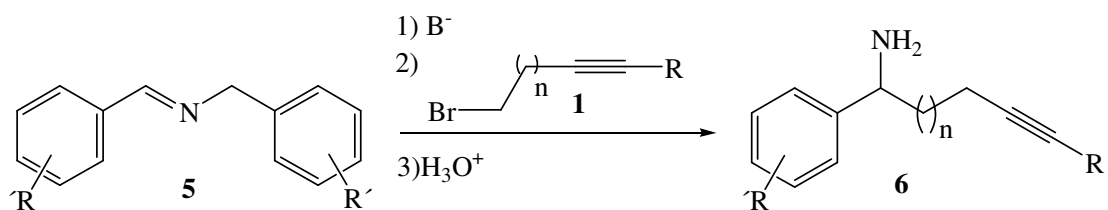
Die Aminoalkine **4**, die in  $\beta$ -Position zum Aminstickstoff das Chiralitätszentrum aufweisen, lassen sich leicht durch Alkylierung von Arylacetonitrilen **2** mit anschließender Reduktion in zwei Schritten synthetisieren (Schema 15).



**Schema 14:** Synthesepfad zur Darstellung der racemischen Aminoalkine **4** mit Chiralitätszentrum in der  $\beta$ -Position zum N-Atom.

Mit dieser Syntheseroute hat Livinghouse<sup>[30]</sup> bereits 1997 entsprechende racemische Aminoalkine hergestellt.

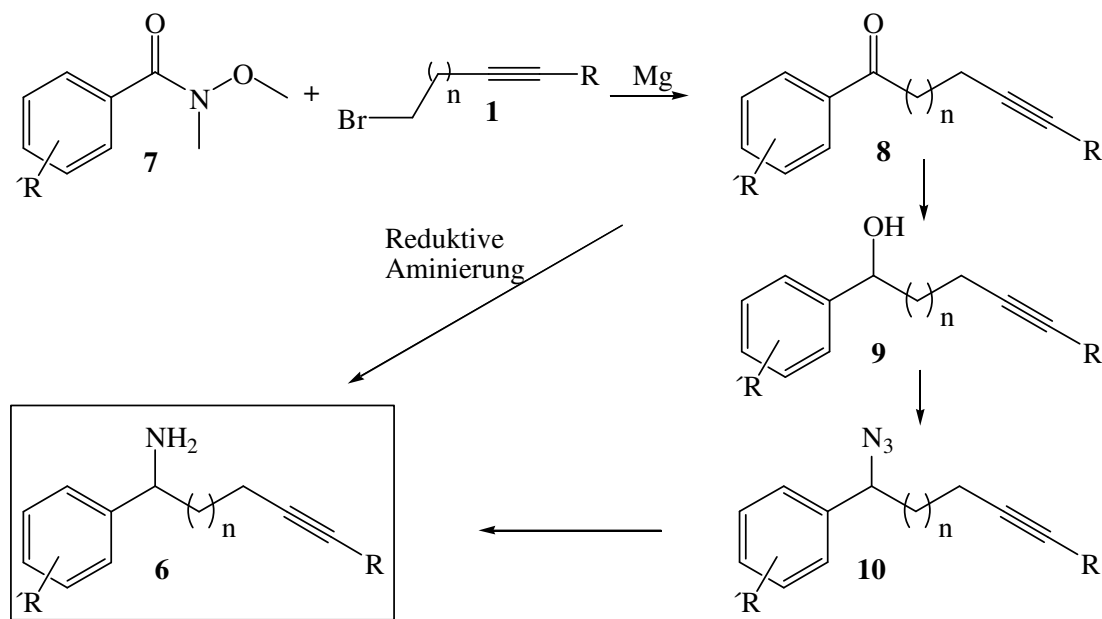
Für die Synthese entsprechender Aminoalkin-Bausteine vom Typ **6**, die in  $\alpha$ -Position zum Aminstickstoff das chirale Zentrum aufweisen, sind mehrere Routen denkbar. Eine effiziente und atomökonomische Möglichkeit wurde bereits 2003 von Bergman<sup>[31]</sup> bei der Darstellung von racemischen Aminoallen verwendet. Hierbei werden „quasi symmetrische“ Imine **5** mit entsprechenden Bromalkinen **1** alkyliert und im nächsten Schritt sauer gespalten (Schema 16).



n = 1, 2

**Schema 15:** Eine mögliche Syntheseroute zur Darstellung von racemischen Aminoalkinen **6** mit Chiralitätszentrum in der  $\alpha$ -Position zum N-Atom.

Bei einer weiteren Synthesemöglichkeit wird von Weinreb-Amiden vom Typ **7** ausgegangen, welche mit Grignard-Reagenzien umgesetzt werden. Die hierbei entstehenden Ketone **8** können dann entweder durch reduktive Aminierung oder über ein Azid **10** in die racemischen Aminoalkine überführt (Schema 17) werden.

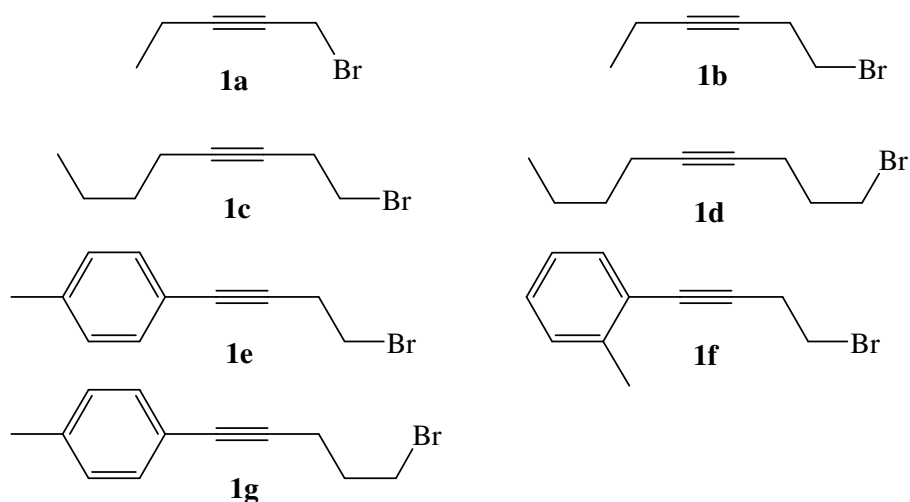


n = 1, 2

**Schema 16:** Eine weitere mögliche Syntheseroute zur Darstellung von racemischen Aminoalkinen **6** mit Chiralitätszentrum in der  $\alpha$ -Position zum N-Atom.

### 3.1.1 Darstellung der Bromalkine **1**

Für die Synthese der einzelnen Aminoalkine wurden zunächst einige Bromalkine (**1a-g**) mit variierenden Substituenten und unterschiedlichen Kettenlängen benötigt (Schema 18).



**Schema 17:** Verwendete Bromalkine **1**

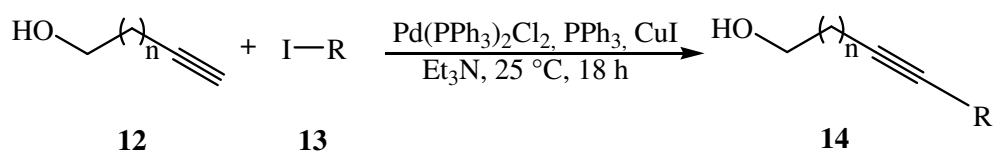
Es gibt eine Vielzahl von Reaktionen, die es ermöglichen, aus kommerziell erhältlichen Alkoholen Bromide zu synthetisieren. Eine mögliche Variante wäre die Anwendung der Appel-Reaktion,<sup>[32]</sup> bei der Alkohole mit einer stöchiometrischen Menge Tetrabromkohlenstoff in Gegenwart von Triphenylphosphin umgesetzt werden. Allerdings entsteht hier während der Reaktion ein Feststoff, der durch Lösungsmittelwechsel aufgenommen und aufgereinigt werden muss. Dies erwies sich als umständlich und zeitaufwändig, weshalb dieses Verfahren nicht weiter durchgeführt wurde.

Letztendlich wurde die Darstellung von **1** über einen von Clive und Cole beschriebenen Weg erreicht. Hierbei werden die Alkohole **11** mit Brom und Triphenylphosphit umgesetzt (Tabelle. 3.1).

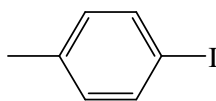
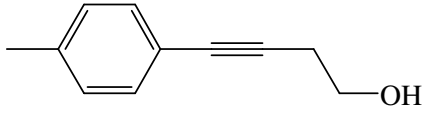
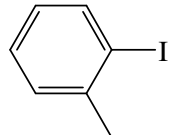
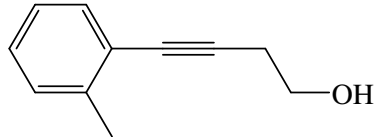
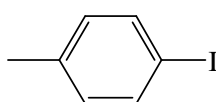
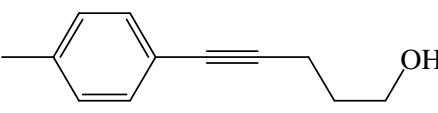


Die Alkohole aus den Einträgen 3 bis 5 sind nicht kommerziell erhältlich und wurden deshalb unter Nutzung der von Sonogashira entwickelten Kupplung synthetisiert.<sup>[34]</sup> Hierbei werden die einzelnen Alkinole **12** mit Triphenylphosphin, Kupferiodid, Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und den entsprechenden aromatischen Iodiden **13** in Triethylamin umgesetzt (Tabelle 3.2).

**Tabelle 3.2:** Sonogashira-Kupplung



n = 1, 2

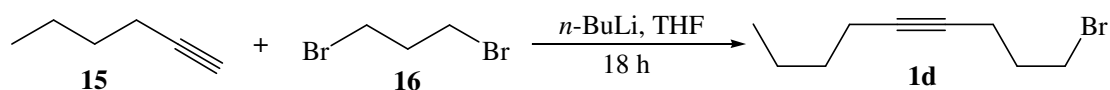
Eintrag	Aryljodid	n	Produkt	Ausbeute
1		1	 <b>14a</b>	97 %
2		1	 <b>14b</b>	91 %
3		2	 <b>14c</b>	99 %

Bei der Darstellung von **14** mit Hilfe der Sonogashira-Kupplung wurden nahezu quantitative Ausbeuten erreicht.

Da der entsprechende Alkohol für Bromid **1d** nicht zu kaufen und auch nicht wegen der eintretenden  $\beta$ -Eliminierung über die Sonogashira-Kupplung herzustellen war, erfolgte die Synthese nach einer Vorschrift von Crandall und Michaely.<sup>[35]</sup> Hierbei wird deprotoniertes 1-



Hexin (**15**) mit 1,3-Dibrompropan (**16**) umgesetzt. Die Ausbeute von **1d** beträgt 41 % (Literaturausbeute 35 %)<sup>[35]</sup>.

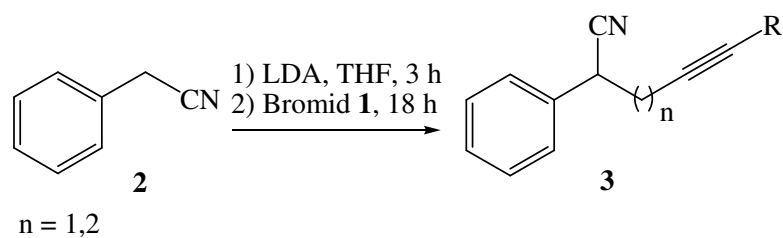


**Schema 18:** Darstellung von Bromid **1d**

### 3.1.2 Darstellung der $\beta$ -chiralen Aminoalkine **4**

Die Synthese der  $\beta$ -chiralen Aminoalkine **4** gelingt am einfachsten durch Alkylierung von Benzylnitril **2** und anschließender Reduktion der Cyanid-Gruppe. Bei der Alkylierung wurde das deprotonierte Benzylnitril **2** mit den hergestellten Bromiden **1a-c** umgesetzt (Tabelle 3.3).

**Tabelle 3.3:** Alkylierung von **2**

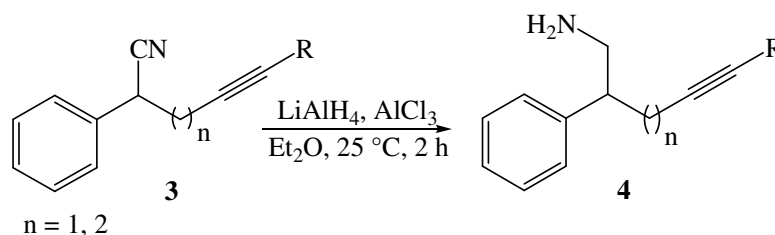


Eintrag	Bromid	Produkt	Ausbeute
1			85 %
2			77 %
3			59 %

Bei der Umsetzung zu Nitril **3a** entsteht bei einem Äquivalenten-Verhältnis von 1:1 (Benzylnitril (**2**):Bromid **1a**) als Hauptprodukt das dialkylierte Produkt. Da dies allerdings nicht erwünscht ist, wurde das Benzylnitril (**2**) mit 1.5 eq im Überschuss eingesetzt und das für **3a** benötigte 1-Brom-2-pentin (**1a**) langsam hinzugegeben. So wurde sichergestellt, dass nach vollständiger Deprotonierung nur eine Monoalkylierung stattfindet. Sämtliche Alkylierungen erzielten gute bis sehr gute Ausbeuten.

Die anschließende Reduktion vom Nitril **3** zum entsprechend gewünschten Amin **4** wurde mit Lithiumaluminiumhydrid und Aluminiumtrichlorid durchgeführt (Tabelle 3.4). Das hier zugesetzte Aluminiumtrichlorid führt zu einer Modifizierung des Lithiumaluminiumhydrids, was zu einer Steigerung der Reduktionseigenschaften führt.<sup>[36]</sup> Die erste so durchgeführte Reduktion gelang Brown<sup>[37]</sup> 1952, im selben Jahr reduzierten Wiberg und Jahn<sup>[38]</sup> weitere organische Verbindungen, unter anderem auch Nitrile.

**Tabelle 3.4:** Reduktion von **3**



Eintrag	Nitril	Produkt	Ausbeute
1	<p style="text-align: center;"><b>3a</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>4a</b></p>	99 %
2	<p style="text-align: center;"><b>3b</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>4b</b></p>	97 %
3	<p style="text-align: center;"><b>3c</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>4c</b></p>	98 %

Das Reduktionsverfahren mit dem modifizierten Lithiumaluminiumhydrid lieferte nahezu quantitative Ausbeuten der gewünschten Aminoalkine.

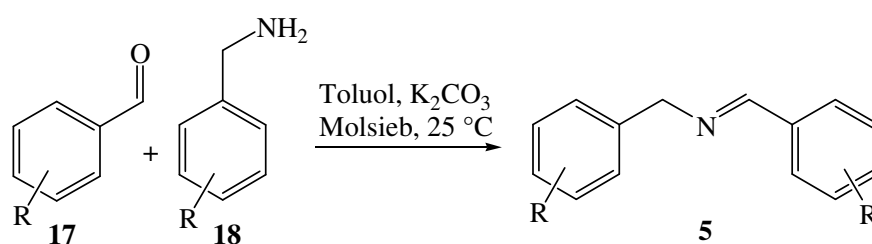
### 3.1.3 Darstellung der $\alpha$ -chiralen Aminoalkine **6**

Um die wesentlich interessanteren  $\alpha$ -chiralen Aminoalkine **6** zu erhalten, welche eine bedeutendere Rolle in der Organischen Synthese spielen, musste von der bisherigen Syntheseroute abgewichen werden und die Alkylierung an Ketone oder mittels Grignardreaktion durchgeführt werden. Die so erhaltenen Ketone **8** können dann reduktiv aminiert oder über ein Azid **10** in die entsprechenden Amine überführt werden. Eine weitere Alternative besteht in der Alkylierung von Iminen **5**, die Bergman et. al.<sup>[31]</sup> zum Beispiel für die Synthese von Aminoallen durchführte. Die hierbei entstehenden alkylierten Imine liefern nach Hydrolyse ebenfalls die gewünschten  $\alpha$ -chiralen Aminoalkine **6**.

Die von Bergman verwendete Route beschreibt die Darstellung von  $\alpha$ -chiralen Aminoallen, die er ebenfalls für die Hydroaminierung eingesetzt hat.

Im Folgenden wurde untersucht, ob dieses Verfahren auch für die Darstellung von Aminoalkinen einzusetzen ist. Zuerst mussten die Imine **5a-e** hergestellt werden, wofür die entsprechenden Amine **18a-e** mit den entsprechenden Aldehyden **17a-e** umgesetzt wurden (Tabelle 3.5).

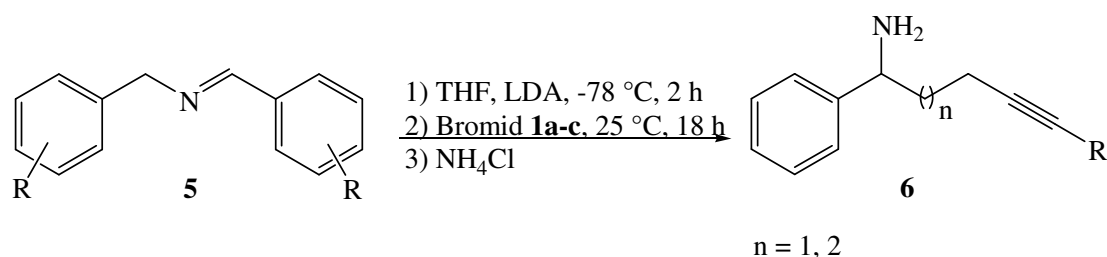
**Tabelle 3.5:** Darstellung von **5**



Eintrag	R	Ausbeute
1	H	90 % <b>5a</b>
2	<i>p</i> -Fluor	89 % <b>5b</b>
3	<i>p</i> -Methyl	95 % <b>5c</b>
4	<i>o</i> -Methoxy	92 % <b>5d</b>
5	<i>m</i> -Trifluormethyl	97 % <b>5e</b>

Die Imine **5** werden in sehr guter Ausbeute erhalten und bedurften keiner aufwendigen Reinigung.

Die so gewonnenen Imine **5** können in  $\alpha$ -Position zum Stickstoff deprotoniert und mit den bereits für die  $\beta$ -chiralen Aminoalkinen hergestellten Bromalkinen **1a-c** alkyliert werden. Durch saure Spaltung von **5** sollten sich die Aminoalkine vom Typ **6** bilden (Schema 20).

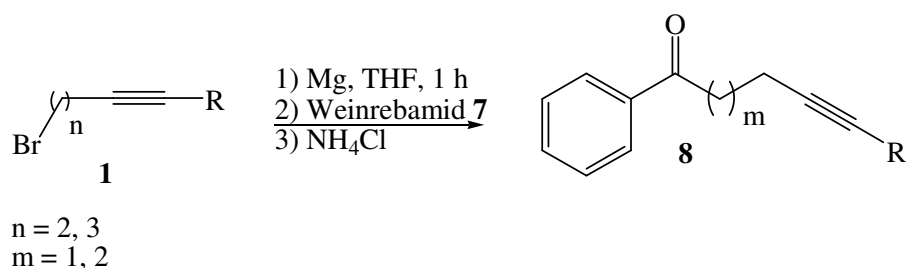


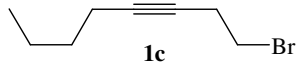
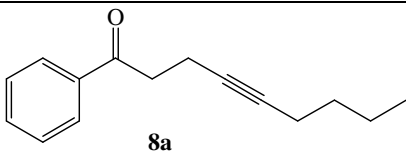
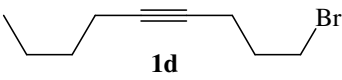
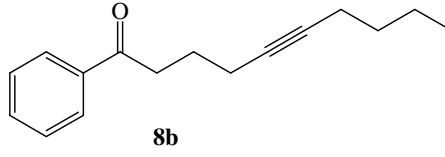
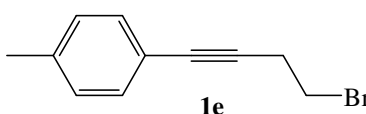
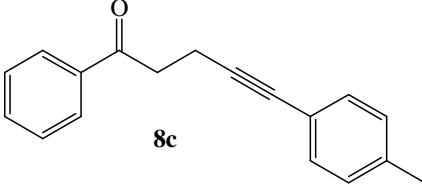
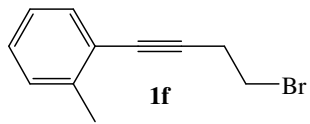
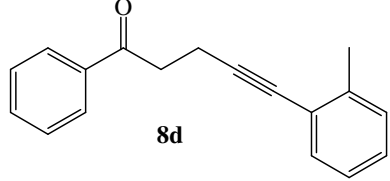
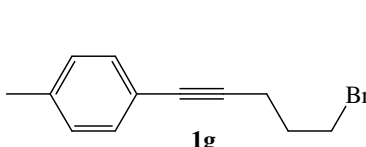
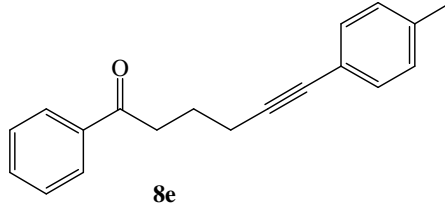
**Schema 19:** Darstellung von **6** über die Route von Bergman

Allerdings zeigte sich, dass auf diesem Weg keine gewünschten Produkte von **6** isoliert werden konnten.

Nachdem die Darstellung von **6** über die Route von Bergman allerdings keine positiven Resultate brachte, wurde eine andere Syntheseroute für die Darstellung der Aminoalkine **6** ausgearbeitet. Hierbei wurden Alkylierungsmittel der gleichen Art, wie oben beschrieben, verwendet und in einer Grignard-Reaktion mit einem Weinrebamid **7** umgesetzt<sup>[33]</sup> (Tabelle 3.6). Das hierbei entstehende Keton wird in weiteren Schritten in das gewünschte Amin **6** überführt.

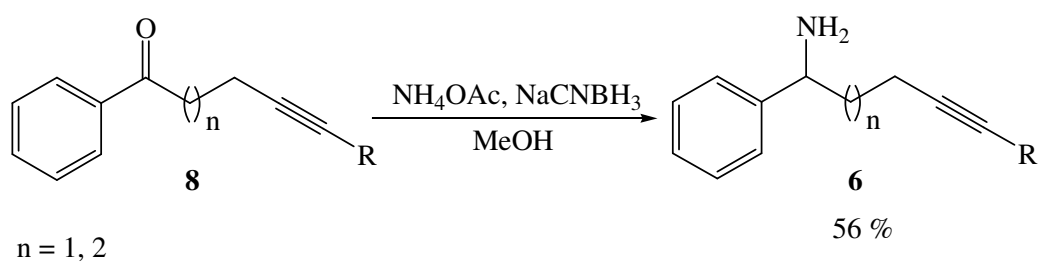
**Tabelle 3.6:** Grignard-Reaktion



Eintrag	Bromid	Produkt	Ausbeute
1			51 %
2			72 %
3			60 %
4			60 %
5			86 %

Die Darstellung der Ketone **8** verlief mit guten bis sehr guter Ausbeute.

Nach der Darstellung von **8a-e** bestanden mehrere Möglichkeiten, um die gewünschten  $\alpha$ -chiralen Aminoalkine **6** zu synthetisieren. Eine gängige Methode, um aus Ketonen Amine zu generieren, ist die reduktive Aminierung.<sup>[39]</sup> Hierbei werden Ketone mit Ammoniumacetat und Natriumcyanoborhydrid umgesetzt (Schema 21).

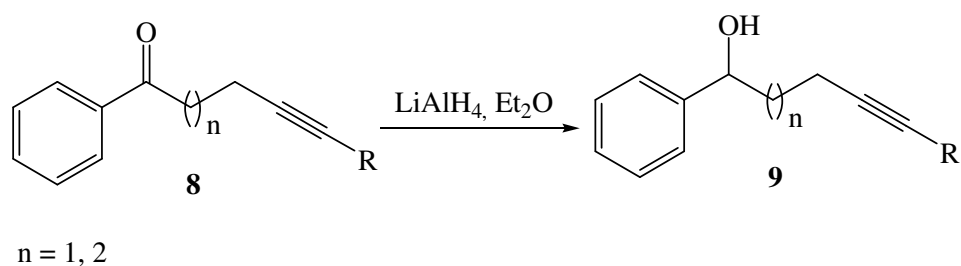


**Schema 20:** Reduktive Aminierung

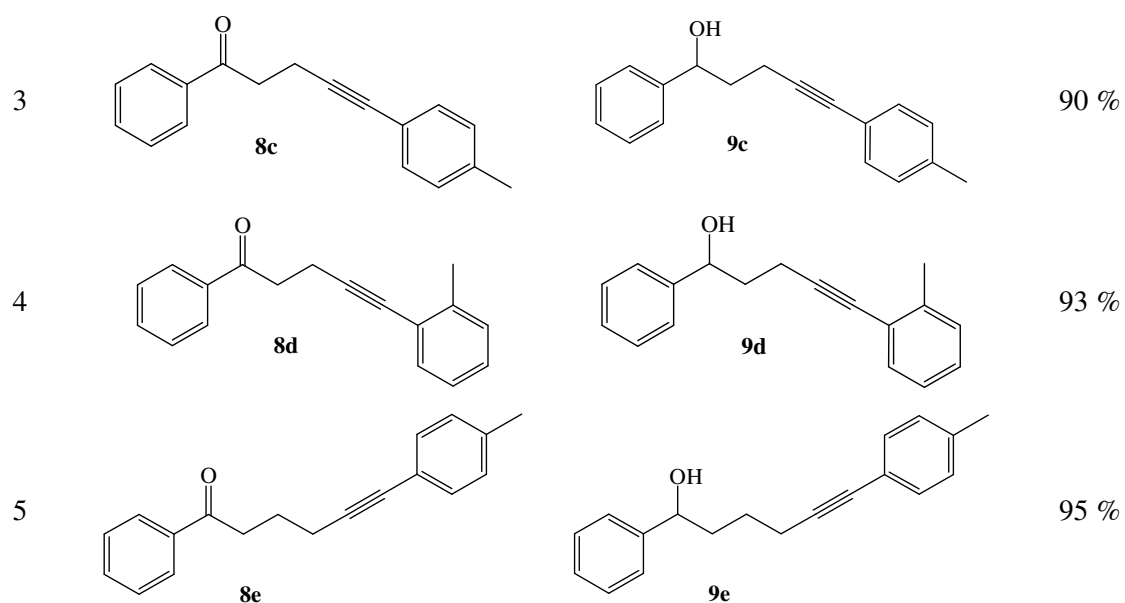
Allerdings erhielt man unter diesen Konditionen eine sehr schlechte Ausbeute. Auch nach Modifizierung des Reduktionsmittels mit Zinkchlorid und längeren Reaktionszeiten erhielt man maximal 56 % Ausbeute.

Deshalb wurde sich für eine andere Syntheseroute zu den racemischen Aminen vom Typ **6** entschieden. Die Ketone **8a-e** wurden im ersten Schritt mit Lithiumaluminiumhydrid als Reduktionsmittel zu den entsprechenden Alkoholen reduziert (Tabelle 3.7).

**Tabelle 3.7:** Reduktion von **8**



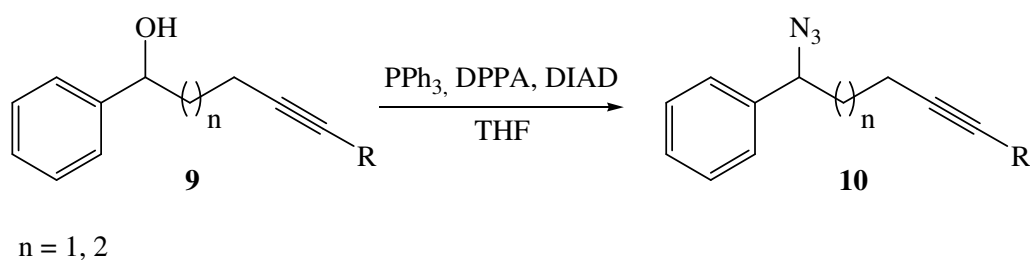
Eintrag	Keton	Produkt	Ausbeute
1	<p style="text-align: center;"><b>8a</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>9a</b></p>	95 %
2	<p style="text-align: center;"><b>8b</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>9b</b></p>	91 %

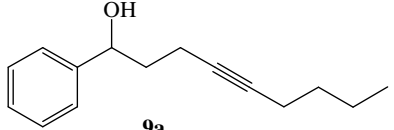
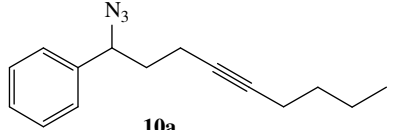
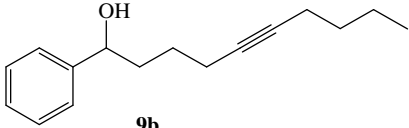
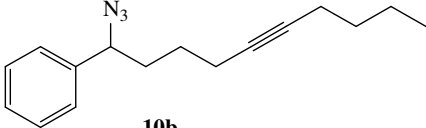
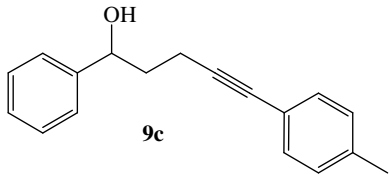
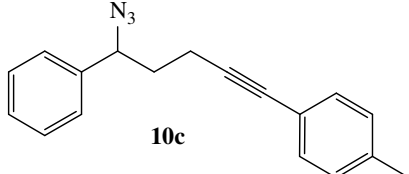
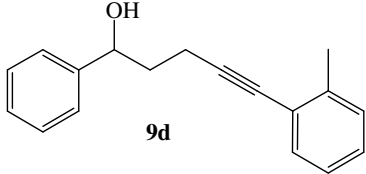
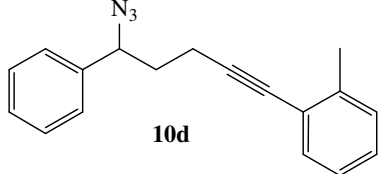
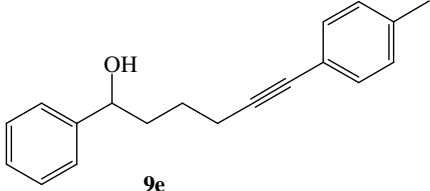
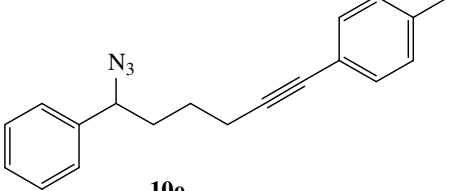


Die Reduktionen zu den entsprechenden Alkoholen **9a-e** gelangen mit nahezu quantitative Ausbeuten.

Die Alkohole **9a-e** wurden dann nach einem von Young<sup>[40]</sup> beschriebenen Verfahren in die jeweiligen Azide **10** umgewandelt. Hierbei wurden **9a-e** mit Triphenylphosphin, Diisopropylazodicarboxylat und Diphenylphosphorylazid in einer der Mitsunobu-Reaktion verwandten Reaktion umgesetzt (Tabelle 3.8).

**Tabelle 3.8:** Umwandlung von Alkohol vom Typ **9** zu den Aziden **10a-e**



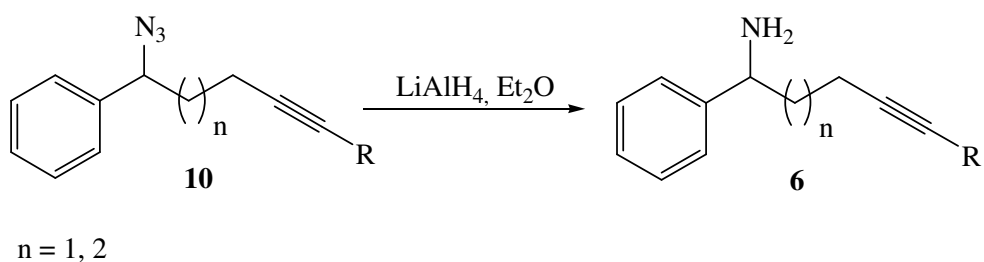
Eintrag	Alkohol	Produkt	Ausbeute
1	 <b>9a</b>	 <b>10a</b>	63 %
2	 <b>9b</b>	 <b>10b</b>	58 %
3	 <b>9c</b>	 <b>10c</b>	63 %
4	 <b>9d</b>	 <b>10d</b>	88 %
5	 <b>9e</b>	 <b>10e</b>	67 %

Die Synthese zu den einzelnen Aziden **10** erfolgte mit guter bis sehr guter Ausbeute.

Durch eine weitere Reduktion konnten die einzelnen Azide **10a-e** in die  $\alpha$ -chiralen Aminoalkine **6a-e** überführt werden. Hierfür wurden sie wieder mit Lithiumaluminiumhydrid umgesetzt (Tabelle 3.9).



**Tabelle 3.9: Reduktion von 10**



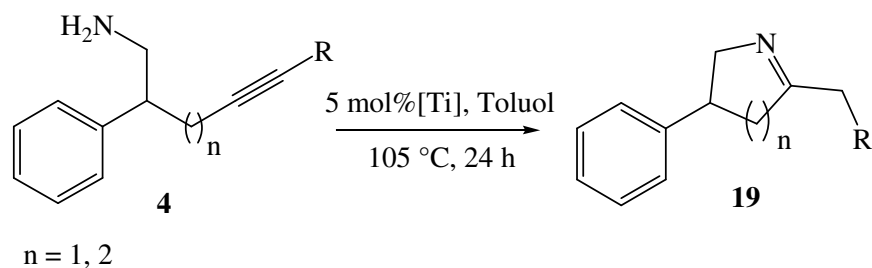
Eintrag	Azid	Produkt	Ausbeute
1	<p style="text-align: center;"><b>10a</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>6a</b></p>	90 %
2	<p style="text-align: center;"><b>10b</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>6b</b></p>	97 %
3	<p style="text-align: center;"><b>10c</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>6c</b></p>	97 %
4	<p style="text-align: center;"><b>10d</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>6d</b></p>	71 %
5	<p style="text-align: center;"><b>10e</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>6e</b></p>	67 %

Die Darstellung der einzelnen racemischen Aminoalkine **6** verlief in guter bis sehr guter Ausbeute.



ablaufen, wurden 105 °C als Reaktionstemperatur und 24 Stunden als Reaktionszeit verwendet. Hierbei wurden die racemischen Imine **19** erzeugt, die als Referenzgemisch für spätere HPLC-Untersuchungen dienen sollten.

**Tabelle 3.10:** Hydroaminierung von **4** mit achiralen Titan(IV)-Komplexen

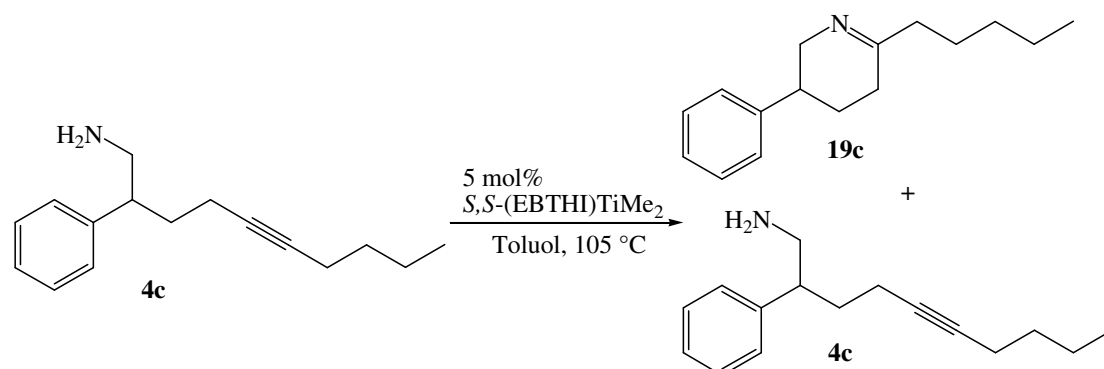


Eintrag	Amin	Titankomplex	Produkt	Ausbeute
1		$\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$		99 %
2		$(\text{EBTHI})\text{TiMe}_2$		98 %
3		$\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$		95 %

Die Hydroaminierungen bei 105 °C und 24 Stunden haben wie erwartet gezeigt, dass die Reaktionen mit den  $\beta$ -chiralen Aminoalkinen **4** sowohl mit  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  als auch mit  $(\text{EBTHI})\text{TiMe}_2$  einen vollständigen Umsatz liefern.

Als erster chiraler Katalysator für die kinetische Racematspaltung wurde  $S,S$ - $(\text{EBTHI})\text{TiMe}_2$  bei der Reaktion mit **4c** eingesetzt. Hierbei wurde die Reaktion bei unterschiedlichen Reaktionszeiten abgebrochen (Tabelle 3.11). Dabei sollte beobachtet werden, wie sich die Reaktion auf den Umsatz und die eventuell entstehenden  $ee$ -Werte auswirkt.

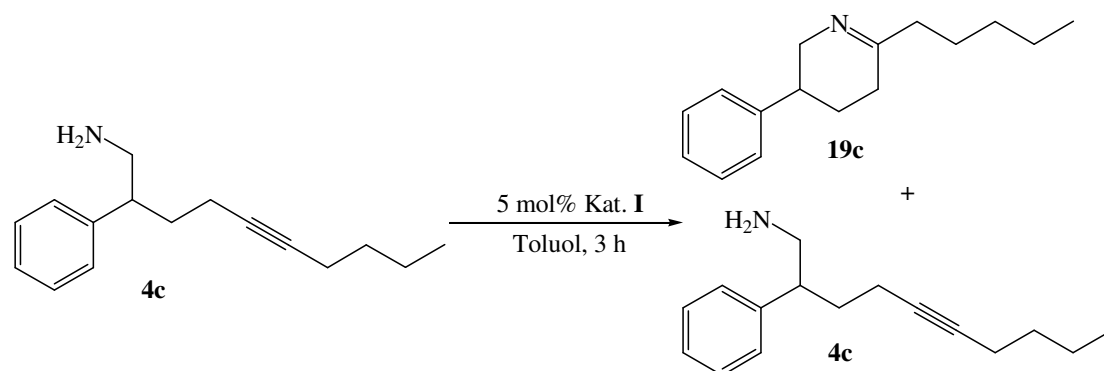
**Tabelle 3.11:** Hydroaminierung von **4c** mit *S,S*-(EBTHI)TiMe<sub>2</sub>



Eintrag	Reaktionszeit	Ausbeute <b>19c</b>	Zurückisoliertes Amin <b>4c</b>
1	1 h	61 %	36 %
2	2 h	83 %	14 %
3	3 h	92 %	5 %
4	4 h	96 %	0 %

Diese Versuche haben gezeigt, dass dieser Katalysator nach einer Stunde Reaktionszeit bereits eine Ausbeute von 61 % liefert und die Reaktion nach 4 Stunden einen vollständigen Umsatz zeigt. Allerdings erhält man bei dieser Reaktionsführung keinerlei Enantiomerenüberschuss, wie man ihn bei einer kinetischen Racematspaltung erwartet hätte. Deshalb war es erwünscht eine geeignete Reaktionstemperatur zu finden, welche die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroaminierung herabsetzt. Allerdings hydroaminierte *S,S*-(EBTHI)TiMe<sub>2</sub> nur bei 105 °C. Vom Komplex **I** ist bekannt, dass er Hydroaminierungen bei geringeren Temperaturen katalysiert.<sup>[41]</sup> Deshalb wurde **I** für das gleiche System mit variierenden Temperaturen eingesetzt (Tabelle 3.12).

**Tabelle 3.12:** Hydroaminierung von **4c** mit **I**

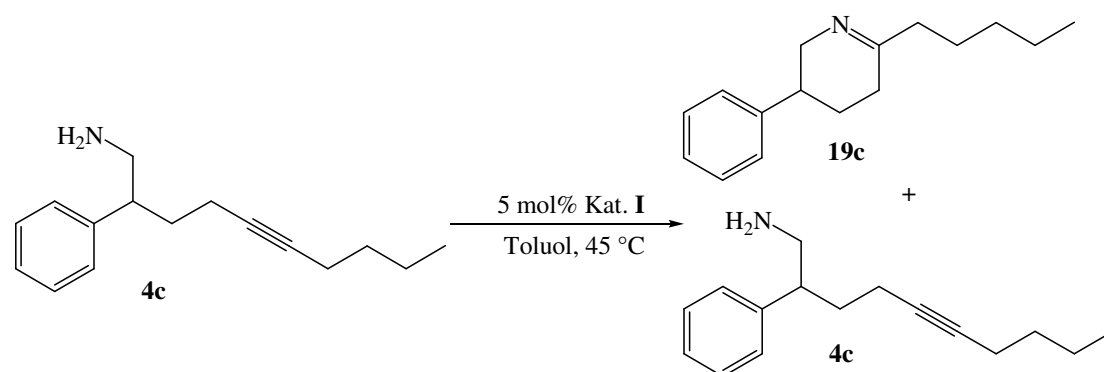


Eintrag	Temperatur	Ausbeute <b>19c</b>	Zurückisoliertes Amin <b>4c</b>
1	105 °C	97 %	0 %
2	75 °C	98 %	0 %
3	55 °C	71 %	23 %
4	45 °C	49 %	50 %

Bei einer Reaktionstemperatur von 45 °C (Eintrag 4) erhält man ein Verhältnis von **19c** zu zurückisoliertem **4c** von ca. 50:50 %. Dies weist auf eine geeignete Reaktionsführung hin.

Nachdem nun die geeignete Reaktionstemperatur gefunden wurde, wurde die Reaktion erneut durchgeführt und nach unterschiedlichen Reaktionszeiten abgebrochen. Hierbei sollte überprüft werden, inwiefern sich ein Enantiomerenüberschuss mit dem Verlauf der Reaktion ändert (Tabelle 3.13).

**Tabelle 3.13:** Hydroaminierung von **4c** mit **I** bei 45 °C



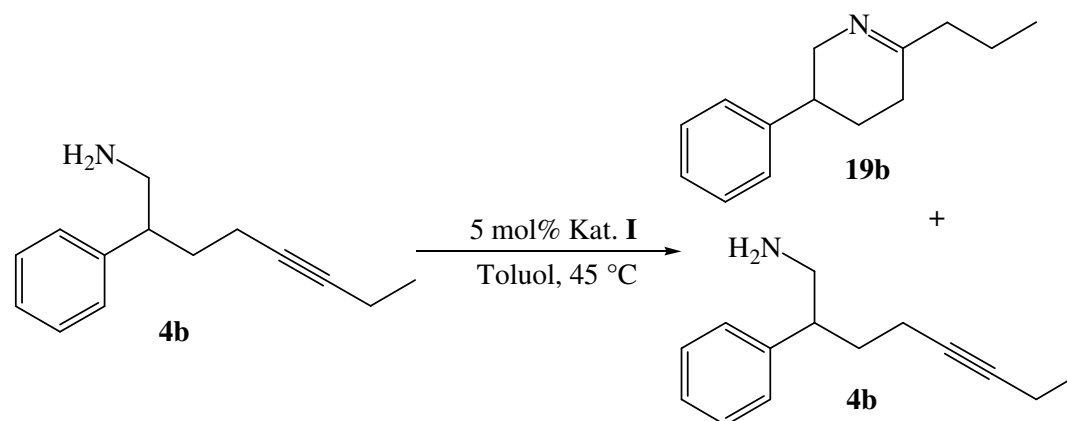
Eintrag	Reaktionszeit	Ausbeute 19c	Zurückisoliertes Amin 4c
1	0.5 h	11 %	86 %
2	1 h	31 %	68 %
3	2 h	41 %	57 %
4	3 h	49 %	50 %
5	4 h	79 %	18 %

Bei der intramolekularen Hydroaminierung von **4c** mit Katalysator **I** kann man beobachten, dass bei dieser Reaktion keinerlei Nebenprodukt entsteht. Die Summe der Ausbeute von **19c** und dem zurückisoliertem Amin **4c** ergibt immer nahezu 100 %.

Allerdings zeigten HPLC-Untersuchungen mit chiraler Säule (chirale Normalphasen-Polysaccharid-Säule Chirapak AD-H (250 x 4.6 mm, 5  $\mu$ m) mit der Vorsäule AD-H (10 x 4 mm, 5  $\mu$ m), Hexan:2-Propanol = 99:1), dass sowohl das cyclische Imin **19c** als auch das zurück gewonnene Edukt **4c** weiterhin als Racemate vorliegen (Anhang 6.2.1).

Als nächstes wurde die intramolekulare Hydroaminierung bei der Reaktion vom Aminoalkin **4b** unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Hierbei sollte untersucht werden, inwiefern die Länge der Alkylkette neben der Dreifachbindung Einfluss auf die Cyclisierung und die Entwicklung eines Enantiomerenüberschusses ausübt (Tabelle 3.14).

**Tabelle 3.14:** Hydroaminierung von **4b** mit **I** bei 45 °C



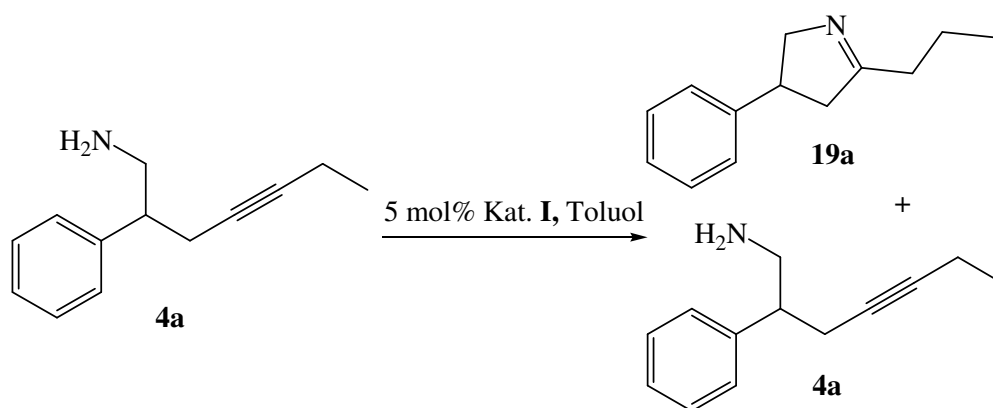
Eintrag	Reaktionszeit	Ausbeute 19b	Zurückisoliertes Amin 4b
1	1 h	30 %	68 %
2	2 h	55 %	43 %
3	3 h	59 %	39 %
4	4 h	67 %	29 %

Wenn man den Umsatz im Verlauf der Hydroaminierung von **4b** mit dem von **4c** vergleicht, beobachtet man keinen gravierenden Unterschied. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Cyclisierungen sind unabhängig von der jeweiligen Länge der Alkylsubstituenten an der Dreifachbindung.

Identisch mit der Reaktion von **4c** zeigten HPLC-Untersuchungen, dass auch die intramolekulare Hydroaminierung mit Aminoalkin **4b** keinen Enantiomerenüberschuss erzeugten (Anhang 6.2.1).

Da die Reaktionsgeschwindigkeiten für die jeweiligen Enantiomere von **4b** und **4c** bei der intramolekularen Hydroaminierung mit dem chiralen Katalysator **I** offensichtlich sehr ähnlich sind und deshalb keine kinetische Racematentrennung durchzuführen war, sollten diese Reaktionsbedingungen nun bei der Cyclisierung zum 5-Ring untersucht werden (Tabelle 3.15).

**Tabelle 3.15:** Hydroaminierung von **4a** mit **I** bei 45 °C und 25 °C



Eintrag	Reaktions- temperatur	Reaktions- zeit	Ausbeute 19a	Zurückisoliertes Amin 4a
1	45 °C	1 h	25 %	73 %
2	45 °C	3 h	58 %	39 %
3	25 °C	1 h	8 %	91 %
4	25 °C	5 h	29 %	71 %
5	25 °C	24 h	66 %	32 %

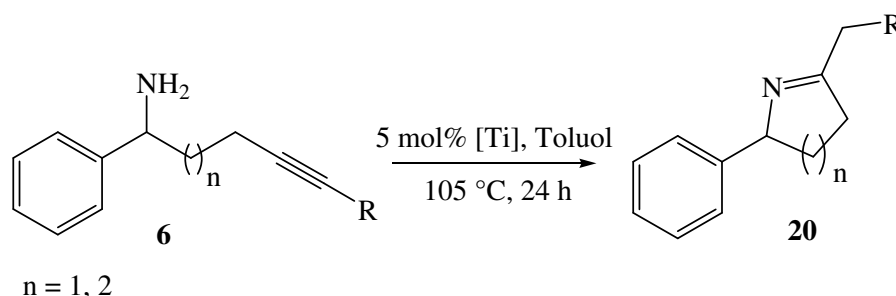
Von der intramolekularen Hydroaminierung zum 5-Ring ist bekannt, dass sie schneller verläuft als die zum 6-Ring. Trotzdem wurden in den ersten Versuchen die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt wie bei den Reaktionen von **4b** und **4c**. Die Ausbeuten der Einträge 1 und 2 weisen ähnliche Ergebnisse wie bei den vorherigen Cyclisierungen auf. Des Weiteren wurden auch hier keine Enantiomerenüberschüsse beobachtet. Nachdem man hier nun keine Unterschiede zur Hydroaminierung zum 6-Ring beobachten konnte, wurden die Reaktionen bei einer Temperatur von 25 °C und mit längeren Reaktionszeiten durchgeführt. Die niedrigere Reaktionstemperatur bewirkte, dass die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt wurde. Dies hätte einen Vorteil für die kinetische Racematspaltung hervorrufen müssen. Allerdings bewirkte diese Verlangsamung keine Änderung bei der Erzeugung von einem Enantiomerenüberschuss. Trotz milder Reaktionstemperatur und der daraus resultierenden Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeiten blieben sämtliche Produkte racemisch. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei diesen Systemen die jeweiligen chiralen Informationen vom Aminoalkin und vom Katalysator zu weit voneinander entfernt sind. Dies hat zur Folge, dass die Chiralität des Titan-Katalysators keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den intramolekularen Hydroaminierungen der jeweiligen Enantiomere ausüben kann.



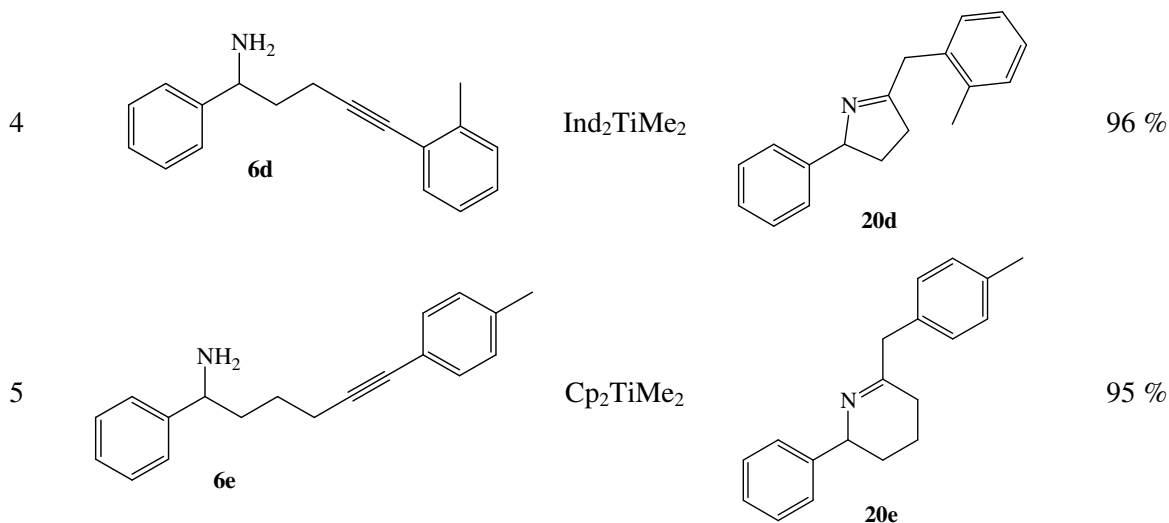
### 3.2.2 Hydroaminierung von $\alpha$ -chiralen Aminoalkinen **6**

Nachdem die kinetische Racematspaltung mit den  $\beta$ -chiralen Aminoalkinen **4a-c** keinen Erfolg brachte, wurden die  $\alpha$ -chiralen Aminoalkine **6** in dieses System eingesetzt. Hierbei ist von Vorteil, dass das Chiralitätszentrum der Aminoalkine **6** nach der Bildung der katalytisch aktiven Imidospezies näher an der „chiralen Information“ des Titan-Komplexes ist. Zuerst wurden alle  $\alpha$ -chiralen Aminoalkine **6** mit achiralen Titan(IV)-Komplexen unter Standardbedingungen umgesetzt (Tabelle 3.16).

**Tabelle 3.16:** Hydroaminierung von **6** mit achiralen Titan(IV)-Komplexen



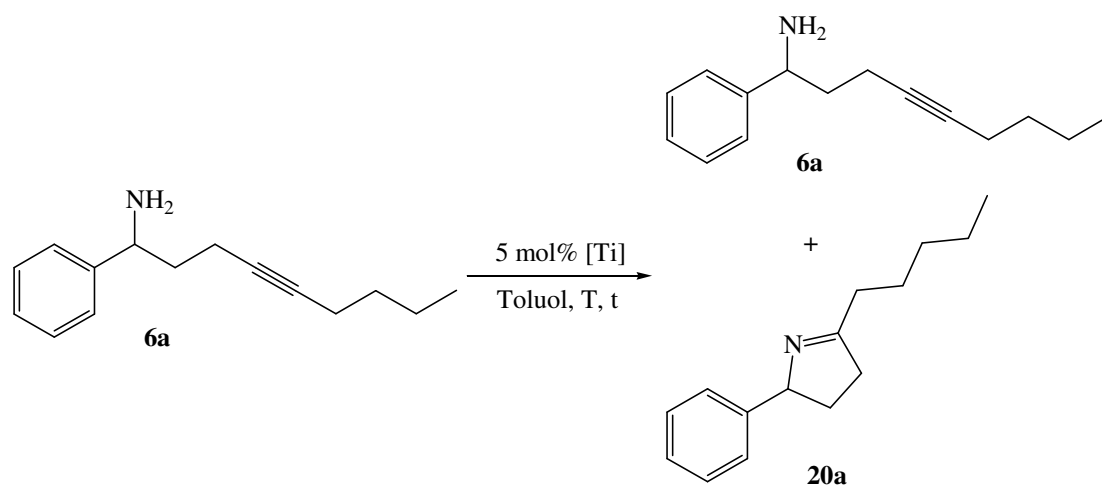
Eintrag	Amin	[Ti]	Produkt	Ausbeute
1		$\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$		99 %
2		$\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$		92 %
3		$\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$		96 %



Genauso wie bei der intramolekularen Hydroaminierung der  $\beta$ -chiralen Aminoalkine **4a-c** liefern die Reaktionsbedingungen 105 °C und 24 Stunden für die  $\alpha$ -chiralen Aminoalkine **6** mit den achiralen Titan(IV)-Katalysatoren vollständigen Umsatz.

Da die intramolekulare Hydroaminierung zu den 5-Ringen bei den  $\beta$ -chiralen Aminoalkinen **4a-c** bereits bei 25 °C durchführbar war, wurden erste Untersuchungen an diesem System für die  $\alpha$ -chiralen Aminoalkine **6** getestet. Allerdings wurde neben Katalysator **I** auch Katalysator **II** und *S,S*-(EBTHI)TiMe<sub>2</sub> für die Katalyse zum cyclischen Imin **20a** verwendet (Tabelle 3.17).

**Tabelle 3.17:** Hydroaminierung von **6a** mit verschiedenen Katalysatoren



Eintrag	[Ti]	T	<i>t</i>	Ausbeute <b>20a</b> ( <i>ee</i> )	Zurückisoliertes Amin <b>6a</b> ( <i>ee</i> )
1	<i>S,S</i> -(EBTHI)	105 °C	4 h	27 %	72 %
2	<i>S,S</i> -(EBTHI)	105 °C	8 h	49 %	48 %
3	<i>S,S</i> -(EBTHI)	105 °C	16 h	59 %	38 %
4	<i>S,S</i> -(EBTHI)	105 °C	24 h	70 %	28 %
5	<b>I</b>	25 °C	24 h	10 % (15) <sup>a</sup>	89 % (7) <sup>a</sup>
6	<b>I</b>	25 °C	48 h	34 % (11) <sup>a</sup>	65 % (5) <sup>a</sup>
7	<b>II</b>	25 °C	24 h	11 % (9) <sup>a</sup>	87 % (9) <sup>a</sup>

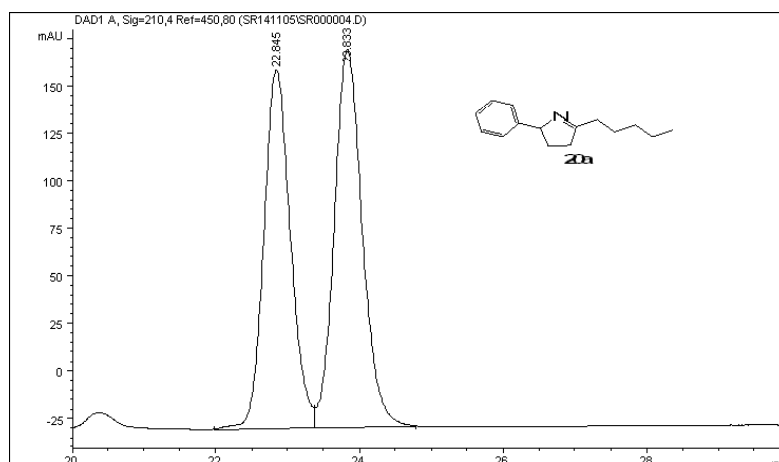
a) Enantiomerenüberschuss [%]: gemessen mittels HPLC-Analytik an einer chiralen Säule (chirale Normalphasen-Polysaccharid-Säule Chirapak AD-H (250 x 4.6 mm, 5 µm) mit der Vorsäule AD-H (10 x 4 mm, 5 µm), Hexan:2-Propanol = 99:1, 0.5mL/min, RT).

Die Reaktionen mit *S,S*-(EBTHI)TiMe<sub>2</sub> wurden bei einer Reaktionstemperatur von 105 °C und unterschiedlichen Reaktionszeiten durchgeführt. In den Einträgen 1-4 kann man sehen, dass sich das Aminoalkin **6a** unter diesen Reaktionsbedingungen genau so verhält, wie es bei den entsprechenden  $\beta$ -chiralen Aminoalkinen **4** beobachtet wurde. Als einzigen Unterschied beobachtet man, dass **6a** längere Reaktionszeiten für die Cyclisierung benötigt. Des Weiteren liefern die Reaktionsbedingungen auch hier keinen Enantiomerenüberschuss, also keine Racematspaltung (Anhang 6.2.2).

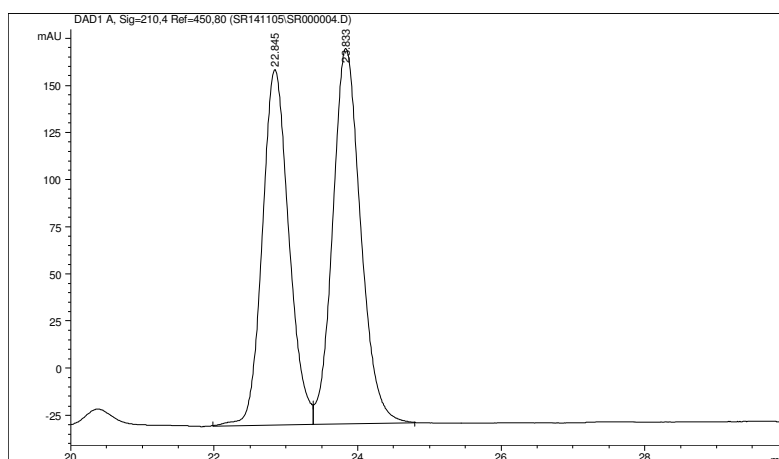
Bei den Reaktionen mit Katalysator **I** hingegen beobachtete man erstmals das Auftreten eines Enantiomerenüberschusses. Die niedrige Reaktionstemperatur von 25 °C bewirkt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten offenbar signifikant unterscheiden. Wenn man Eintrag 5 und 6 miteinander vergleicht, sieht man einen antiproportionalen Verlauf der Reaktionszeit zum Enantiomerenüberschuss. D.h. je mehr sich vom Imin **20a** bildet, desto kleiner werden die *ee*-Werte.

Unter den gleichen Bedingungen wie in Eintrag 5 wurde nun der Katalysator **II** eingesetzt. Katalysator **II** unterscheidet sich von **I** in der Größe der Reste am Aromaten. Diese Veränderung soll bewirken, dass der räumliche Anspruch in dem Maße zunimmt, dass eins der Enantiomere des Aminoalkins **6a** bei der Cyclisierung sterisch stärker gehindert wird. Daraus folgend wird ein Anstieg des Enantiomerenüberschusses erwartet. Betrachtet man nun Eintrag 7, beobachtet man allerdings *ee*-Werte in ähnlicher Größenordnung wie bei der

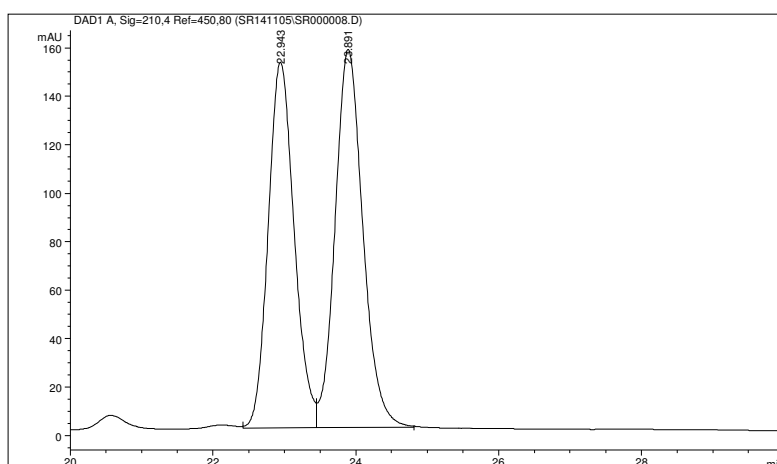
Reaktion mit Katalysator **I**. Demzufolge hat die sterische Zunahme am Liganden des Katalysators keine Auswirkungen auf die Hydroaminierung vom Aminoalkin **6a** gezeigt (s. Abb. 1).



Hydroaminierung mit *rac*-(EBTHI)TiMe<sub>2</sub> bei 105 °C und 24 h (50 %:50 %)



Hydroaminierung mit **I** bei 25 °C und 24 h (42 %: 57 %, 15 % *ee*)

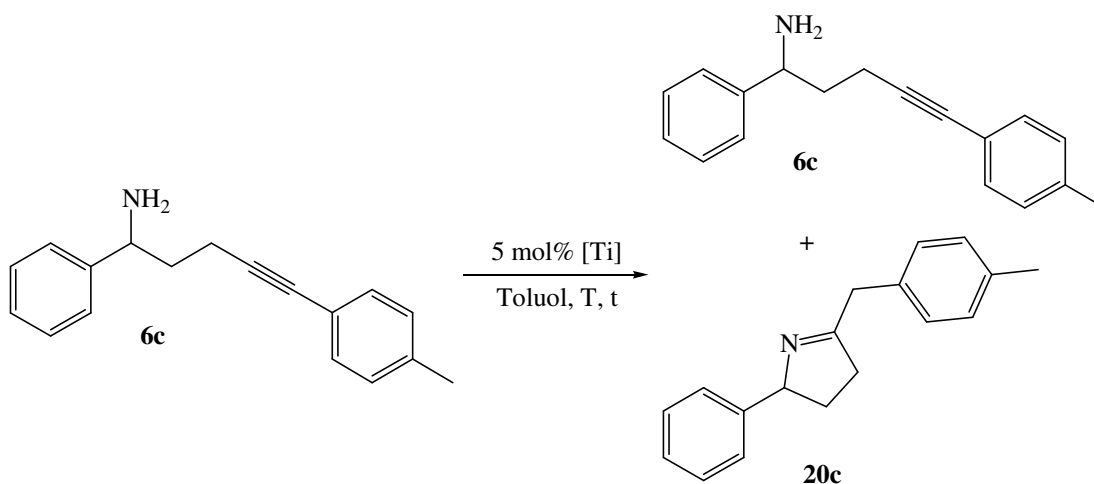


Hydroaminierung mit **I** bei 25 °C und 48 h (44 %: 55 %, 11 % ee)

**Abb. 1:** HPLC-Chromatogramm von **20a** nach intramolekularer Hydroaminierung von **6a**

Um dieses erste Erfolg versprechende System genauer zu untersuchen, wurde im Anschluss Aminoalkin **6c** eingesetzt. Hierbei versprach man sich, dass der aromatische Rest neben der Alkinfunktion einen sterischen Effekt auf das System auswirkt und somit die Cyclisierung von einem Enantiomer zum 5-Ring begünstigt (Tabelle 3.18).

**Tabelle 3.18:** Hydroaminierung von **6c** mit verschiedenen Katalysatoren

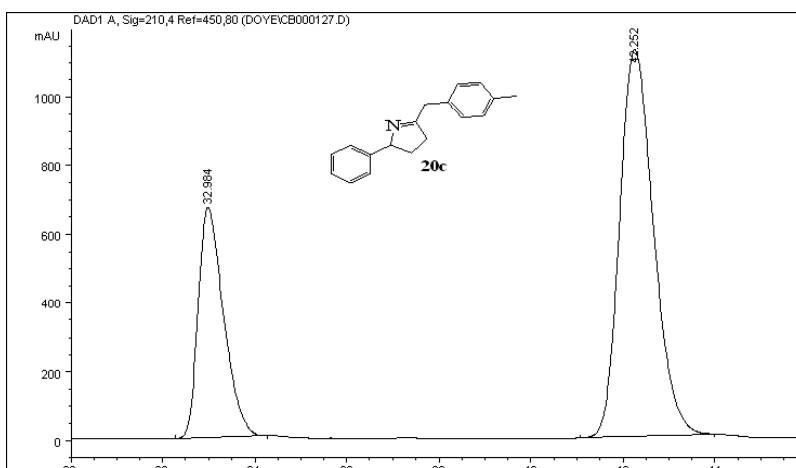


Eintrag	[Ti]	T	<i>t</i>	Ausbeute <b>20c</b> ( <i>ee</i> )	Zurückisoliertes Amin <b>6c</b> ( <i>ee</i> )
1	<b>I</b>	25 °C	24 h	20 % (43) <sup>a</sup>	75 % (0) <sup>a</sup>
2	<b>I</b>	25 °C	168 h	97 % (35) <sup>a</sup>	0 %
3	<b>II</b>	25 °C	24 h	25 % (63) <sup>a</sup>	72 % (0) <sup>a</sup>
4	<b>II</b>	25 °C	168 h	98 % (7) <sup>a</sup>	0 %

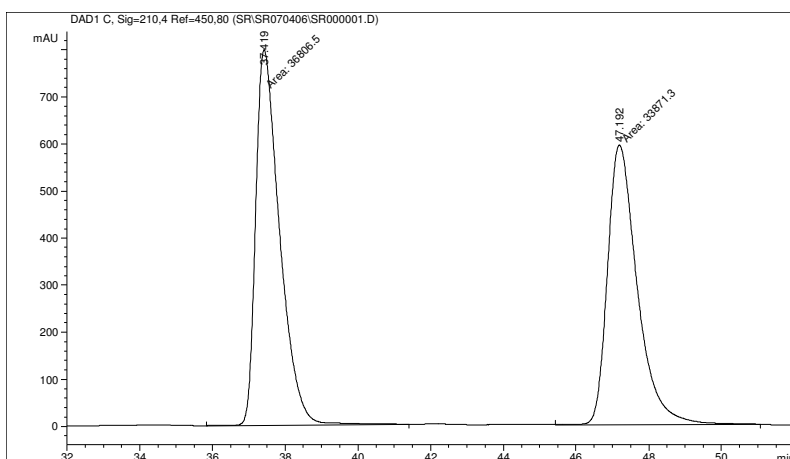
a) Enantiomerenüberschuss [%]: gemessen mittels HPLC-Analytik an einer chiralen Säule (chirale Normalphasen-Polysaccharid-Säule Chirapak AD-H (250 x 4.6 mm, 5 µm) mit der Vorsäule AD-H (10 x 4 mm, 5 µm), Hexan:2-Propanol = 99:1, 0.5mL/min, RT).

Bei der intramolekularen Hydroaminierung von **6c** kann man beobachten, dass die Bildung des Imins **20c** bei gleichen Reaktionsbedingungen in etwa doppelt so schnell verläuft wie die von **20a** (Eintrag 1). Allerdings erhält man bei der Hydroaminierung von Aminoalkin **6c** mit dem Titan-Katalysator **I** einen erheblich höheren *ee*-Wert (43 %) für das Imin **20c**. Bei einer kinetischen Racematspaltung wird erwartet, dass das zurückisolierte Amin **6c** ebenfalls einen Enantiomerenüberschuss aufweist. Zu beobachten war aber, dass **20c** einen *ee*-Wert von 0 % hat. Dies lässt vermuten, dass in diesem Fall keine kinetische sondern eine dynamisch kinetische Racematspaltung vorgelegen hat. Um das zu bekräftigen, wurde die Reaktionszeit auf 168 h erhöht, so dass man davon ausgehen kann, dass die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Eintrag 2 zeigt, dass man nach dieser Zeit eine Ausbeute von 97 % erhält. Durch Untersuchungen mittels HPLC-Analytik erhält man für das Imin **20c** einen Enantiomerenüberschuss von 35 % (s. Abb. 2). Mehrmaliges Reproduzieren der Reaktionen brachte immer die gleichen Ergebnisse.

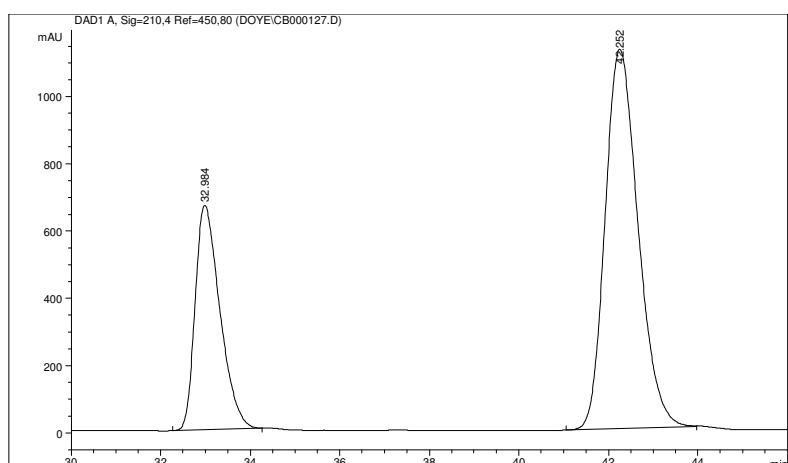
Um auch hier die Effektivität von Katalysator **II** zu untersuchen, wurde er in das gleiche System mit den gleichen Bedingungen wie **I** eingesetzt. Die Reaktion mit einer Reaktionsdauer von 24 h (Eintrag 3) brachte eine Ausbeute von 25 % des Imins **20c**. Untersuchungen zur Enantiomerenüberschussbestimmung wiesen einen *ee*-Wert von 63 % auf, was auf eine gleiche Tendenz wie mit Katalysator **I** hindeutet. Denn auch hier beobachtet man bei den 72 % des zurückisolierten Amins **6c** einen *ee*-Wert von 0 %. In Eintrag 4 wurde die Reaktion mit 168 h durchgeführt. Hierbei erhielt man 98 % des Imins **20c** mit einem *ee*-Wert von nur 7 %.



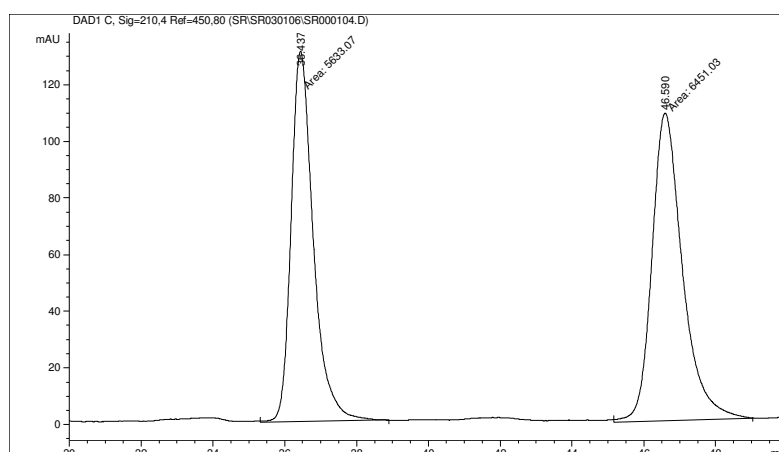
Hydroaminierung mit **I** bei 25 °C und 24 h (28 %:71 %, 43% ee)



Hydroaminierung mit **I** bei 25 °C und 7 d (32 %: 67 %, 35% ee)



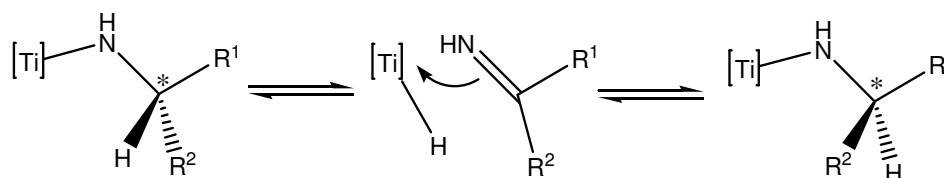
Hydroaminierung mit **II** bei 25 °C und 24 h (18 %: 81 %, 63% ee)



Hydroaminierung mit **II** bei 25 °C und 7 d (46 %: 53 %, 7% ee)

**Abb. 2:** HPLC-Spektren von **20c** nach intramolekularer Hydroaminierung von **6c**

Auch die intramolekularen Hydroaminierungen von **6c** mit Katalysator **II** deuten auf eine dynamisch kinetische Racematspaltung hin. Genau wie bei den vorangegangenen Versuchen mit **I** lässt sich hier vermuten, dass die chiralen Aminoalkine **6c** nach der Kupplung an das Titan zum Imidokomplex racemisieren (Schema 22), z.B. über eine Folge von  $\beta$ -H-Eliminierung und Insertion des gebildeten Imins in die Ti-H-Bindung.



$R^1, R^2 =$  Reste zu **6c**

**Schema 22:** Möglicher Mechanismus der Racemisierung von Aminoalkinen.

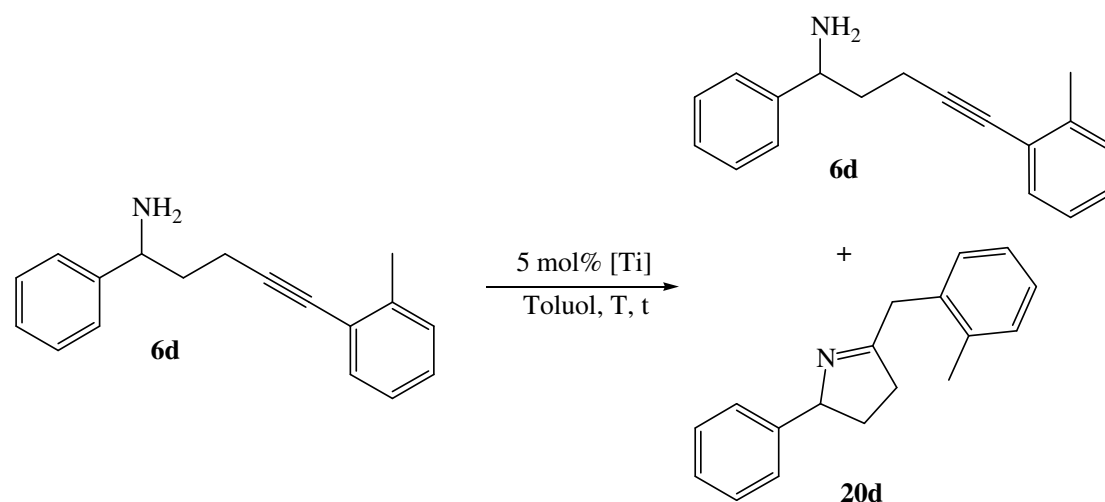
Demzufolge wird das Enantiomer, was schneller zum 5-Ring cyclisiert, immer wieder nachproduziert. Als Hinweis dafür dient die Tatsache, dass das zurückisolierte Aminoalkin **6c** einen *ee*-Wert von 0 % aufweist, also racemisch ist. Bereits 2004 haben Doye et al. untersucht, dass einige Titankatalysatoren dazu neigen, chirale Amine teilweise zu racemisieren.<sup>[42]</sup> Hierbei wurden unterschiedliche Katalysatoren bei der Hydroaminierung von (*S*)-1-Phenylethylamin mit Diphenylacetylen eingesetzt. Was allerdings interessant zu



beobachtet ist, ist die Tatsache, dass bei komplettem Umsatz beide Katalysatoren einen umgekehrten Überschuss der Enantiomeren hervorrufen.

Um die erhaltenen Ergebnisse genauer zu untersuchen, wurde das Amin **6d** analogen Untersuchungen unterzogen. Das Amin **6d** unterscheidet sich von **6c** nur in der Stellung der Methylgruppe am Aromaten, der sich neben der Dreifachbindung befindet. Durch den Wechsel der Methylgruppe von der *para*- in die *ortho*-Stellung soll der sterische Einfluss des aromatischen Restes für die Cyclisierung erhöht werden. Dieser Effekt soll dazu führen, dass die intramolekulare Hydroaminierung des einen Enantiomers verlangsamt wird und man so eine Erhöhung der *ee*-Werte erreicht (Tabelle 3.19).

**Tabelle 3.19:** Hydroaminierung von **6d** mit verschiedenen Katalysatoren

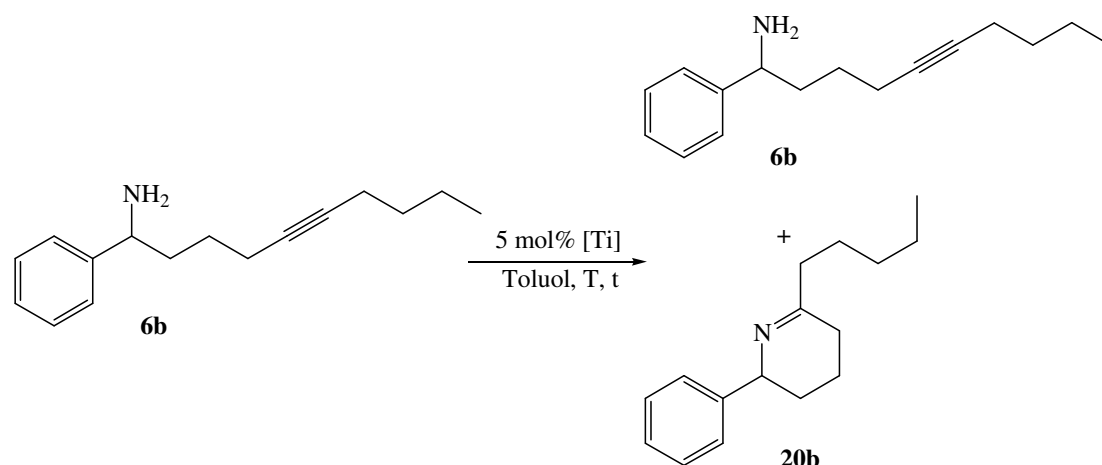


Eintrag	[Ti]	T	<i>t</i>	Ausbeute <b>20d</b>	Zurückisoliertes Amin <b>6d</b>
1	<b>I</b>	25 °C	24 h	84 %	0 %
2	<b>I</b>	25 °C	5 h	97 %	0 %
3	<b>I</b>	25 °C	1 h	76 %	22 %
4	<b>II</b>	25 °C	24 h	86 %	0 %

Der Wechsel der Methylgruppe von der *para*- in die *ortho*-Stellung hat nicht den gewünschten Effekt gezeigt. Anstatt die Selektivität der Reaktion zu erhöhen, wurde diese drastisch herabgesetzt, einhergehend mit einer drastischen Beschleunigung der Cyclisierung. Dieses ist in Tabelle 3.19 verdeutlicht. Selbst nach einer Stunde Reaktionszeit wurde bereits ein Umsatz von 76 % des Imins **20d** ermittelt. Die Reaktionen waren zu schnell, um einen Enantiomerenüberschuss zu erzeugen (s. Anhang 6.2.2).

Da eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit allerdings nicht gewünscht ist, wurden für weitere Untersuchungen die Amine **6b** und **6e** eingesetzt. **6b** und **6e** sind Amine, die nach der Hydroaminierung zu einem 6-Ring cyclisieren. Bereits durch die Versuche mit den racemischen Aminoalkinen **4**, die ihr chirales Zentrum in  $\beta$ -Position zum Aminstickstoff besitzen, ist bekannt, dass die Cyclisierung zum 6-Ring langsamer verläuft als zum 5-Ring.

**Tabelle 3.20:** Hydroaminierung von **6b** mit verschiedenen Katalysatoren

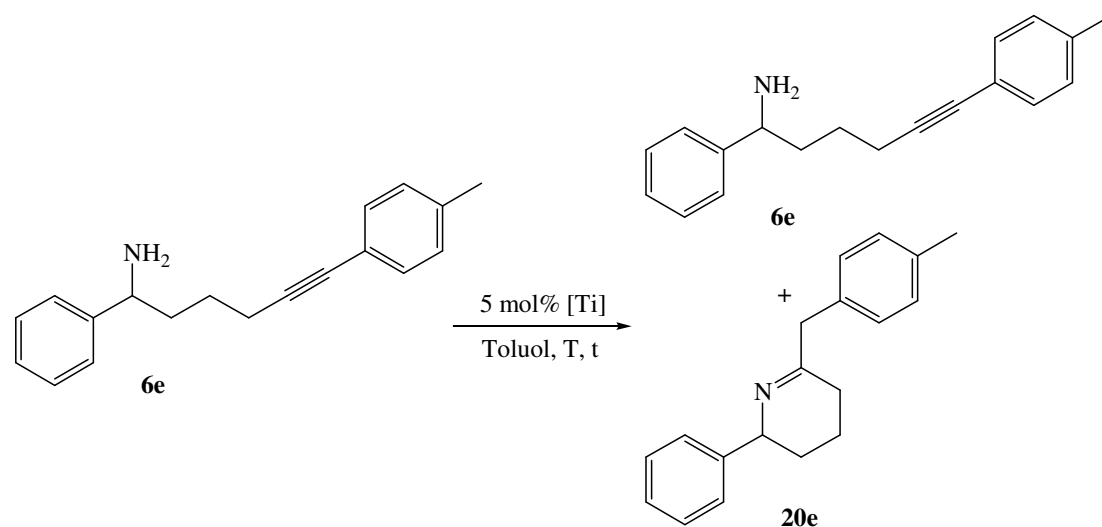


Eintrag	[Ti]	T	t	Ausbeute <b>20d</b>	Zurückisoliertes
					Amin <b>6d</b>
1	<b>I</b>	25 °C	24 h	0 %	97 %
2	<b>I</b>	45 °C	2 h	0 %	96 %
3	<b>I</b>	60 °C	2 h	0 %	98 %
4	<b>I</b>	60 °C	24 h	56 %	43 %
5	<b>I</b>	60 °C	48 h	68 %	31 %

Tabelle 3.20 gibt die Ergebnisse der intramolekularen Hydroaminierung vom Aminoalkin **6d** wieder. Wie den Einträgen 1 und 2 entnommen werden kann, läuft die Reaktion weder bei 25 °C noch bei 45 °C ab. Dies ist nicht verwunderlich, da ein ähnliches Verhalten bereits bei den Reaktionen mit den entsprechenden  $\beta$ -chiralen Aminen **4** beobachtet wurde. Erst bei einer Temperatur von 60 °C fand die intramolekulare Hydroaminierung statt. Einträge 4 und 5 zeigen die entsprechende Ausbeute nach 24 und 48 Stunden. Trotz dieser relativ langsamen Reaktionsgeschwindigkeit wurde kein Enantiomerenüberschuss beobachtet.

Bei der Hydroaminierung zum 5-Ring konnte man beobachten, dass die Reaktionen von Aminen mit aromatischem Rest an der Dreifachbindung gute *ee*-Werte liefern. Amin **6d**, bei dem man keine *ee*-Werte erhält, weist als Rest eine Alkylkette auf. Das Aminoalkin **6e** hat die entsprechende aromatische Gruppe, so dass man hier bei der intramolekularen Hydroaminierung von einer Generierung eines Enantiomerenüberschusses ausgehen könnte.

**Tabelle 3.21:** Hydroaminierung von **6e** mit verschiedenen Katalysatoren



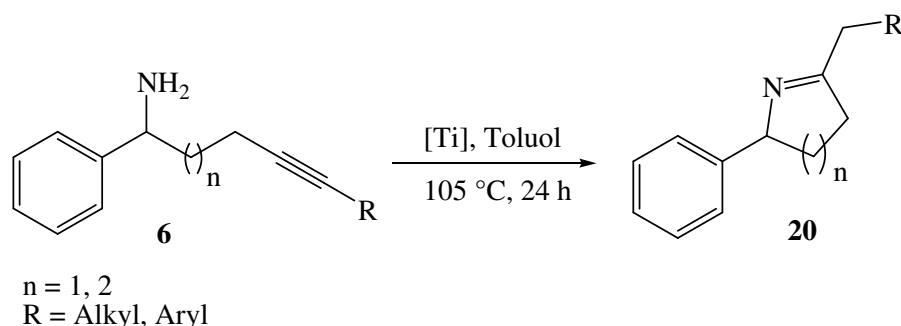
Eintrag	[Ti]	T	<i>t</i>	Ausbeute <b>20e</b>	Zurückisoliertes Amin <b>6e</b>
1	<b>I</b>	25 °C	24 h	0 %	98 %
2	<b>I</b>	60 °C	24 h	0 %	97 %
3	<b>I</b>	105 °C	24 h	10 %	87 %

Aus Tabelle 3.21 kann man entnehmen, dass die intramolekulare Hydroaminierung von **6e** selbst bei einer Reaktionstemperatur von 105 °C schlecht abläuft. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist so langsam, dass selbst unter Standardbedingungen kein geeigneter Umsatz erzielt wird. Auch eine Untersuchung auf einen Enantiomerenüberschuss brachte keine Ergebnisse. Die Reaktion von **6e** mit Titankatalysator **I** läuft von allen gezeigten Hydroaminierungen am langsamsten ab.



Aminoalkinen **4** viel schneller und unter viel mildereren Bedingungen verläuft als bisher in der Literatur beschrieben. So gelangen die Cyclisierungen zum 6-Ring bereits bei einer Reaktionstemperatur von 45 °C. Nach bereits vier Stunden konnte bei vielen der Ausgangsaminoalkinen einen quantitativen Umsatz beobachten werden. Dies wurde bisher bei einer Reaktionstemperatur von 105 °C berichtet. Die Hydroaminierung zu den 5-Ringen war mit Katalysator **I** und **II** sogar bei 25 °C möglich. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktionsgeschwindigkeit allerdings soweit herabgesetzt, dass man einen vollständigen Umsatz erst nach mehreren Tagen verzeichnen konnte.

Die Reaktionen mit den  $\alpha$ -chiralen Aminoalkinen **6** (Schema 25) lieferten im Gegensatz zu den  $\beta$ -chiralen Aminoalkinen **4** bessere Ergebnisse. Erste Enantiomerenüberschüsse zeigten die Reaktionen mit dem  $\alpha$ -chiralen Aminoalkin **6a** und den chiralen Titan(IV)-Katalysatoren **I** und **II**.



**Schema 25:** Hydroaminierungen mit den  $\alpha$ -chiralen Aminoalkinen **6**

Dieses Amin cyclisiert zum 5-Ring und wurde unter den gleichen Bedingungen wie die entsprechenden  $\beta$ -chiralen bei 25 °C hydroaminiert. Hierbei wurden *ee*-Werte bis zu 15 % für die Imine **20a** erreicht. Eine Steigerung des Enantiomerenüberschusses wurde erzielt, als ein aromatischer Rest neben der Dreifachbindung eingeführt wurde. Aminoalkin **6c** erreichte unter diesen Reaktionsbedingungen mit den Katalysatoren **I** und **II** einen *ee*-Wert von bis zu 63 % für das entsprechende Imin **20c**. Erstaunlicherweise wies das zurückisolierte Amin **6c** keinen *ee*-Wert auf. Nach vollständigem Umsatz dieser Reaktion erhielt man für das Imin weiterhin *ee*-Werte bis zu 35 %. Bei dieser intramolekularen Hydroaminierung wird deutlich, dass hier keine kinetische Racematspaltung vorliegt. Stattdessen erhält man bei diesen Reaktionsbedingungen, den entsprechenden chiralen Titan(IV)-Katalysatoren **I** und **II** und

den elektronischen Gegebenheiten von **6c** eine teilweise dynamisch kinetische Racematspaltung.

**Tabelle 4.1** : *ee*-Werte bei der intramolekularen Hydroaminierung von **6c** mit den Katalysatoren **I** und **II**

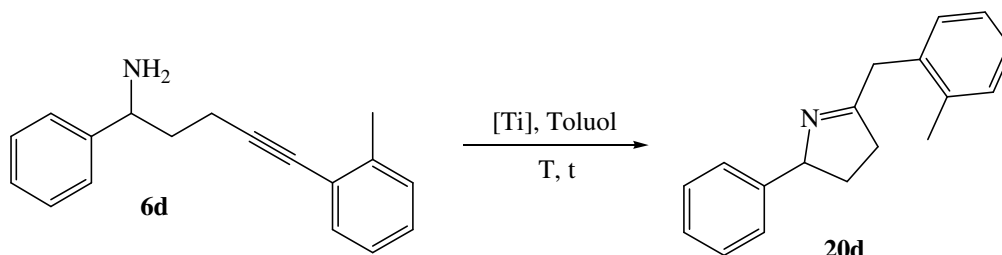
Eintrag	[Ti]	<i>t</i>	Ausbeute <b>20c</b>	Zurückisoliertes Amin <b>6c</b>
1	<b>I</b>	24 h	20 % (43) <sup>a</sup>	75 % (0) <sup>a</sup>
2	<b>I</b>	168 h	97 % (35) <sup>a</sup>	0 %
3	<b>II</b>	24 h	25 % (63) <sup>a</sup>	72 % (0) <sup>a</sup>
4	<b>II</b>	168 h	98 % (7) <sup>a</sup>	0 %

a) *ee*-Werte gemessen mittels HPLC-Technik an einer chiralen Säule.

Reaktionen mit  $\alpha$ -chiralen Aminoalkinen, die zum 6-Ring hydroaminieren, erzielten keine Ergebnisse. Bei diesen Hydroaminierungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering, so dass keine Cyclisierung erzielt wurde.

Da die Racematspaltung bei der intramolekularen Hydroaminierung mit  $\alpha$ -chiralen Aminoalkinen zum 5-Ring erfolgreich war, sollten diese Amine noch genauer untersucht werden. Vorstellbar wäre ein geeigneterer Katalysator als **I** und **II**, welcher die chiralen Informationen noch näher ans reaktive Zentrum des Imidokomplexes bringt, oder ein Komplex, der durch räumliche Anordnung eine geeignete sterische Hinderung aufbaut, so dass nur ein Enantiomer reagieren kann.

Des Weiteren sollte der Einfluss unterschiedlicher Reste am Aromaten neben der Dreifachbindung untersucht werden. Erste Untersuchungen wurden mit dem Aminoalkin **6d** unternommen. Hierbei wurde die Methylgruppe von der *para*- in die *ortho*-Position des Aromaten transferiert (Schema 26).



**Schema 26:** Hydroaminierung mit der Methylgruppe am Aromaten in *ortho*-Position

Diese neue räumliche Anordnung hat zur Folge, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei der intramolekularen Hydroaminierung mit den Katalysatoren **I** und **II** in die Richtung entwickelte, dass man bereits nach einer Stunde und einer Reaktionstemperatur von 25 °C einen Umsatz von 76 % beobachten konnte. Dies war leider viel zu schnell.

Demzufolge müssten andere Substituenten gefunden werden, die durch ihren elektronischen Einfluss die Reaktion so beeinflussen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit optimiert wird und man entsprechend hohe *ee*-Werte erhält.

Die bei der intramolekularen Hydroaminierung entstandenen Iminverbindungen können durch ihre Analogie zu den entsprechenden Ketoverbindungen in zahlreichen weiteren Folgereaktionen eingesetzt werden. Denkbar wäre z.B. eine Aldol-Reaktion analog zu Aldehyden und Ketonen. Durch das Chiralitätszentrum im Molekül könnten bei einer Umsetzung mit nucleophilen Enolverbindungen biologisch interessante Aminoalkohole synthetisiert werden. Bei einer entsprechenden Reaktion mit Dienen wäre auch eine Aza-Diels-Alder-Reaktion denkbar. Bereits diese zwei Beispiele allein zeigen eindeutig die Möglichkeiten, dass ein Aufbau stickstoffhaltiger Verbindungen durch die intramolekulare Hydroaminierung als ein schneller und effizienter Schlüsselschritt denkbar ist.



## 5 Experimenteller Teil

### Allgemeine Angaben

Alle Arbeiten wurden mittels Schlenklinien- und Glovebox-Techniken unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft unter Argon oder Stickstoff durchgeführt. Das benötigte Inertgas wurde ohne weitere Trocknung oder Aufarbeitung aus kommerziell erhältlichen Gasflaschen verwendet. Die für die Hydroaminierung eingesetzten Schlenkrohre mit Teflonverschluss wurden im Trockenschrank getrocknet und dann nach dem Ausheizen an der Schlenklinie bei  $p < 10^{-1}$  mbar in die Glovebox eingeschleust.

Ausgangsverbindungen wurden nach angegebenen Literaturzitate hergestellt. Kommerziell erhältliche Verbindungen zur Synthese der Edukte wurden bei den Firmen Acros und Aldrich gekauft. Alle Reinheiten lagen bei  $>95\%$ . Absolute Lösungsmittel wurden nach den gängigen Verfahren innerhalb des Arbeitskreises getrocknet oder über Molsieb bei den entsprechenden Firmen erworben.

Alle hergestellten Aminoalkine wurden nach der Aufreinigung unter Stickstoff-Atmosphäre in der Glovebox gelagert und eingesetzt.

**NMR-Spektren** wurden auf den Geräten Bruker Avance ARX (250MHz  $^1\text{H}$ -NMR), Bruker Avance DRX 300 oder AC 300 (300MHz  $^1\text{H}$ -NMR, 75MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR) und Bruker Avance DRX 500 (500 MHz  $^1\text{H}$ -NMR, 125MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR) gemessen. Als Lösungsmittel diente  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Wurde als interner Standard bei  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren kein TMS beigelegt, wurden zur Kalibrierung die Lösungsmittelpeaks bei 7.26 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) und 7.16 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) verwendet. Für  $^{13}\text{C}$ -NMR Messungen wurde auf den mittleren Peak des Lösungsmitteltripletts von  $\text{CDCl}_3$  bei 77.0 ppm oder von  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 128.0 ppm kalibriert. Folgende Abkürzungen zur Beschreibung der NMR-Signale wurden verwendet: s = Singulett; d = Duplett; dd = Doppelduplett; t = Triplet; q = Quartett; quint = Quintett; se = Sextett; m = Multiplett. Alle Verschiebungen sind in ppm relativ zum jeweiligen Kalibrierungssignal angegeben.

**IR-Spektren** wurden auf dem Gerät Bruker Vektor 22 FT-IR des Organischen-Chemischen Institut der Universität Heidelberg gemessen. Alle Angaben sind in Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ] angegeben.

**Massen-Spektren** wurden mit den Geräten JEOL JMS-700 (FAB) und ZAB-2F (EI) des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg aufgenommen. Die relativen Intensitäten sind bezogen auf das Basissignal (%) angegeben.

**Elementaranalysen** wurden auf dem Gerät Elementa vario EL der Firma elementar Analysesysteme GmbH des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg aufgenommen.

**GC/MS-Chromatogramme** wurden mittels eines Hewlett Packard HP 5890 Serie II Gaschromatographen mit angeschlossenem Hewlett Packard HP 5972 Serie I Mass Selective Detector aufgenommen.

**GC-Chromatogramme** wurden mit dem Gas Chromatographen GC-2010 mit FID von der Firma SHIMADZU aufgenommen. Als Säule wurde der Säulentyp FS-SE-54-CB-0.25 (30 m x 0.32 mm, 0.25  $\mu$ m) verwendet. Die Auswertung der Chromatogramme wurde mit dem Programm GCsolution von SHIMADZU durchgeführt.

**HPLC-Analytik** wurde mit den Geräten HP1090 oder HP1100 von der Firma Hewlett-Packard durchgeführt. Als Laufmittel wurden HPLC-reines Hexan und 2-Propanol der Firma Acros verwendet. Für die Trennung der Enantiomeregemische wurde eine chirale Normalphasen-Polysaccharid-Säule Chirapak AD-H (250 x 4.6 mm, 5  $\mu$ m) mit der Vorsäule AD-H (10 x 4 mm, 5  $\mu$ m) verwendet. Detektion erfolgte über UV/Vis-Diodenarray. Die Auswertung wurde mit dem Programm HP Chemstation von Hewlett-Packard durchgeführt.

**Röntgenstrukturen** wurden mit den Geräten Bruker Smart APEX oder Bruker Smart CCD von der Firma Bruker gemessen.

**Dünnschichtchromatographie** wurde auf Dünnschichtplatten Polygram<sup>®</sup> SIL G/UV<sub>254</sub> der Firma Macherey-Nagel durchgeführt. Die Detektion der Spots erfolgte durch Anfärben der Dünnschichtplatte und durch UV-Licht. Als Färbereagenzien wurden Cer und Ninhydrin verwendet.

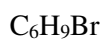
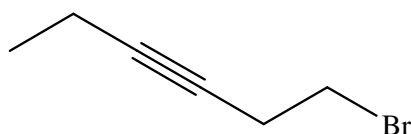
**Säulenchromatographische Trennungen** wurden nach dem Prinzip der Flash-Chromatografie mit Kieselgel der Firma Baker (Korngröße 30-60  $\mu$ m) bei leichtem Überdruck durchgeführt. Die verwendeten Laufmittel werden jeweils angegeben.

## 5.1 Darstellung der Bromalkine 1

### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 1):

Man legt 1.5 Äquivalente  $P(O\text{Ph})_3$  in Diethylether vor und tropft langsam 1.4 Äquivalente Brom in dem Maße zu, dass die Reaktionsmischung nicht zu dampfen beginnt. Nach 20 Minuten Rühren kühlt man die Reaktion auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  ab und rührt weitere 1.5 Stunden. Nun tropft man langsam eine Mischung aus 1 Äquivalent Pyridin und 1 Äquivalent des jeweiligen Alkinols **11**, gelöst in Diethylether, bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  zu. Man rührt 30 Minuten und erwärmt dann auf  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Nach 24 Stunden Rühren wird das Reaktionsgemisch mit 80 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 80 mL 2N HCl versetzt. Man extrahiert die wässrige Phase dreimal mit 80 mL MTBE. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die Lösungsmittel abkondensiert. Die erhaltene braune Flüssigkeit wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, Petrolether/Essigester 10:1).

### Darstellung von 1-Bromhex-3-in (1b)

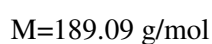
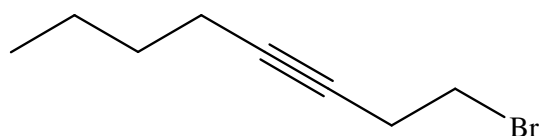


$$M=161.04\text{ g/mol}$$

**AAV 1:** Man legt 44.5 mL (52.63 g, 169.60 mmol)  $P(O\text{Ph})_3$  in 150 mL Diethylether vor und tropft langsam 7.8 mL (24.49 g, 153.20 mmol) Brom in dem Maße zu, dass die Reaktionsmischung nicht zu dampfen beginnt. Es bildet sich ein roter Niederschlag an der Kolbenwand. Nach 20 Minuten Rühren kühlt man auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  ab und rührt weitere 1.5 Stunden. Der Niederschlag färbt sich hierbei gelb. Nun tropft man langsam eine Mischung aus 9.23 mL (8.95 g, 113.10 mmol) Pyridin und 11.1 g (113.10 mmol) Hex-3-in-1-ol, gelöst in 50 mL Diethylether, bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  zu. Man rührt 30 Minuten und erwärmt dann auf  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Nach 24 Stunden Rühren, Aufarbeiten und Reinigen erhält man 12.385 g (76.91 mmol, 68 %) 1-Bromhex-3-in (**1b**) als gelbe Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.10 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H), 2.09-2.20 (m, 2 H), 2.65-2.73 (m, 2 H), 3.39 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.3 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>2</sub>), 76.2 (C), 83.9 (C) ppm. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  = 2975, 2937, 2919, 2848, 2232, 1430, 1334, 1315, 1267, 1209, 1056, 639 cm<sup>-1</sup>. MS (25°C): (m/z) (%) = 162.0 (49) [M<sup>+</sup>], 160.0 (50) [M<sup>+</sup>], 94.0 (92), 81.1 (100), 79.0 (23), 65.0 (26), 53.0 (23), 41.0 (20), 28.0 (27). C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>Br (159.99): ber. C 44.75, H 5.63, Br 49.62, gef. C 44.34, H 5.56.

### Darstellung von 1-Brom-3-octin (1c)

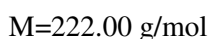
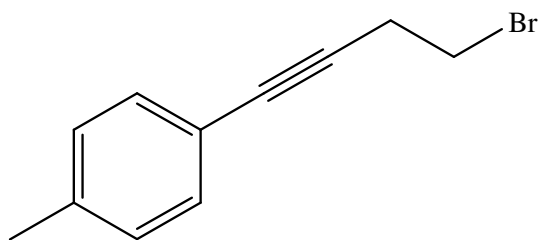


**AAV 1:** Man legt 75.0 mL (88.56 g, 285.00 mmol) P(OPh)<sub>3</sub> in 325 mL Diethylether vor und tropft langsam 13.6 mL (42.56 g, 266.00 mmol) Brom in dem Maße zu, dass die Reaktionsmischung nicht zu dampfen beginnt. Es bildet sich ein roter Niederschlag an der Kolbenwand. Nach 20 Minuten Rühren kühlt man auf 0 °C ab und rührt weitere 1.5 Stunden. Der Niederschlag färbt sich hierbei gelb. Nun tropft man langsam eine Mischung aus 15.4 mL (190.00 mmol) Pyridin und 23.86 g (190.00 mmol) Oct-3-in-1-ol, gelöst in 75 mL Diethylether, bei 0 °C zu. Man rührt noch 30 Minuten und erwärmt dann auf 25 °C. Nach 24 Stunden Rühren, Aufarbeiten und Reinigen erhält man 28.741 g (152.00 mmol, 80 %) 1-Bromoct-3-in (1c) als gelbe Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.91 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 1.34-1.52 (m, 4 H), 2.12-2.18 (m, 2 H), 2.67-2.74 (m, 2 H), 3.41 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.5 (CH<sub>3</sub>), 18.2 (CH<sub>2</sub>), 21.8 (CH<sub>2</sub>), 23.3 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>2</sub>), 30.8 (CH<sub>2</sub>), 76.8 (C), 82.5 (C) ppm. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  = 2958, 2932, 2872, 2862, 2357, 2229, 1465, 143, 1379, 1363, 1334, 1271, 1211, 1104, 920, 883, 751, 728, 642, 571, 498, 432 cm<sup>-1</sup>. MS (25°C): (m/z) (%) = [M<sup>+</sup>] 188.0

(2), 107.1 (77), 91.0 (20), 79.0 (44), 65.0 (35), 51.0 (41), 39.0 (80), 27.0 (100). **C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>Br** (188.02): ber. C 50.81, H 6.93, Br 42.26, gef. C 50.47, H 6.85, Br 42.24.

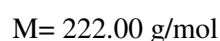
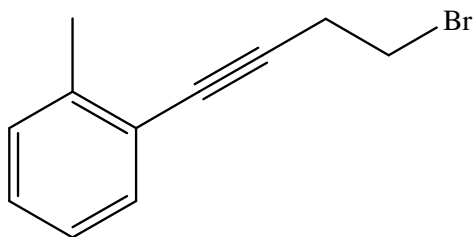
#### Darstellung von 4-Brom-1-*p*-tolylbut-1-in (1e)



**AAV 1:** Man legt 15.75 mL (16.29 g, 52.50 mmol) P(OPh)<sub>3</sub> in 140 mL Diethylether vor und tropft langsam 2.88 mL (7.83 g, 49.00 mmol) Brom in dem Maße zu, dass die Reaktionsmischung nicht zu dampfen beginnt. Nach 20 Minuten Rühren kühlt man auf 0 °C ab und rührt weitere 1.5 Stunden. Nun tropft man langsam eine Mischung aus 2.83 mL (2.77 g, 35.00 mmol) Pyridin und 5.6 g (35.00 mmol) 4-*p*-Tolylbut-3-in-1-ol (**14a**), gelöst in 35 mL Diethylether, bei 0 °C zu. Man rührt noch 30 Minuten und erwärmt dann auf 25 °C. Nach 24 Stunden Rühren, Aufarbeiten und Reinigen erhält man 6.529 g (29.40 mmol, 84 %) 4-Brom-1-*p*-tolylbut-1-in (**1e**) als gelben Feststoff.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.34 (s, 3 H), 2.96 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 3.52 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.08 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.29 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.4 (CH<sub>2</sub>), 23.9 (CH<sub>3</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 82.5 (C), 85.7 (C), 120.0 (C), 129.0 (CH), 131.5 (CH), 138.1 (C) ppm. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3084, 3030, 2968, 2918, 1912, 1630, 1510, 1438, 1272, 1260, 1211, 1107, 1020, 819, 685, 615, 569, 530, 448, 406 cm<sup>-1</sup>. **MS** (25°C): (m/z) (%) = 224.1 (33) [M<sup>+</sup>], 222.1 (35) [M<sup>+</sup>], 143.1 (24), 141.1 (24), 129.1 (100), 128.1 (96), 115.0 (30), 102.0 (6), 89.0 (5), 77.0 (5), 63.0 (7), 51.0 (5), 28.1 (5). **C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>Br** (222.0): ber. C 59.22, H 4.97, Br 35.81, gef. C 59.05, H 4.96.

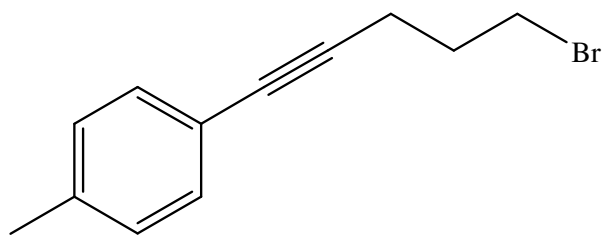
### Darstellung von 4-Brom-1-*o*-tolylbut-1-in (**1f**)



**AAV 1:** Man legt 43.8 mL (51.7 g, 166.50 mmol)  $\text{P}(\text{OPh})_3$  in 200 mL Diethylether vor und tropft langsam 7.9 mL (24.8 g, 155.40 mmol) Brom in dem Maße zu, dass die Reaktionsmischung nicht zu dampfen beginnt. Nach 20 Minuten Rühren kühlt man auf 0 °C ab und rührt weitere 1.5 Stunden. Nun tropft man langsam eine Mischung aus 9.1 mL (8.8 g, 111.00 mmol) Pyridin und 17.9 g (111.00 mmol) 4-*o*-Tolylbut-3-in-1-ol (**14b**), gelöst in 60 mL Diethylether, bei 0 °C zu. Man rührt noch 30 Minuten und erwärmt dann auf 25 °C. Nach 24 Stunden Rühren, Aufarbeiten und Reinigen erhält man 14.797 g (66.3 mmol, 60 %) 4-Brom-1-*o*-tolylbut-1-in (**1f**) als gelben Feststoff.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.42$  (s, 3 H), 2.98 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 3.50 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 7.06-7.12 (m 1 H), 7.13-7.21 (m 2H), 7.36 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.6$  ( $\text{CH}_3$ ), 24.0 ( $\text{CH}_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 81.3 (C), 90.4 (C), 122.8 (C), 125.4 (CH), 128.0 (CH), 129.3 (CH), 131.8 (CH), 140.1 (C) ppm. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3022, 2969, 2919, 1486, 1456, 1437, 1333, 1271, 1211, 1115, 757, 716, 705, 654 \text{ cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): ( $m/z$ ) (%) = 224.0 (50) [ $\text{M}^+$ ], 222.0 (51) [ $\text{M}^+$ ], 141.1 (21), 128.1 (100), 115.0 (31), 89.0 (4), 77.0 (3), 63.0 (4), 39.0 (2), 28.1 (4).  **$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Br}$**  (222.0): ber. C 59.22, H 4.97, gef. C 58.60, H 4.93.

### Darstellung von 5-Brom-1-p-tolylpent-1-in (1g)

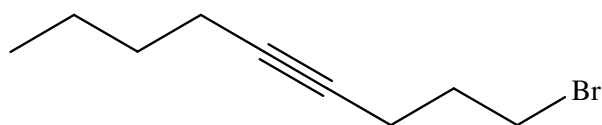


$$M = 236.02 \text{ g/mol}$$

**AAV 1:** Man legt 34.3 mL (40.5 g, 130.50 mmol)  $\text{P}(\text{OPh})_3$  in 145 mL Diethylether vor und tropft langsam 6.22 mL (19.46 g, 121.80 mmol) Brom in dem Maße zu, dass die Reaktionsmischung nicht zu dampfen beginnt. Nach 20 Minuten Rühren kühlt man auf 0 °C ab und rührt weitere 1.5 Stunden. Nun tropft man langsam eine Mischung aus 7.1 mL (6.88 g, 87.00 mmol) Pyridin und 15.1 g (87.00 mmol) 5-*p*-Tolylpent-4-in-1-ol (**14c**) gelöst in 40 mL Diethylether bei 0 °C zu. Man rührt noch 30 Minuten und erwärmt dann auf 25 °C. Nach 24 Stunden Rühren, Aufarbeiten und Reinigen erhält man 18.473 g (77.90 mmol, 90 %) 4-*p*-Tolylpent-3-in-1-in (**1g**) als gelben Feststoff.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.09$  (quin,  $J = 6.8$  Hz, 2 H), 2.30 (s, 3 H), 2.56 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2 H), 3.54 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 7.05 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.26 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H) ppm.  
 $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.1$  ( $\text{CH}_2$ ), 21.3 ( $\text{CH}_3$ ), 31.5 ( $\text{CH}_2$ ), 32.4 ( $\text{CH}_2$ ), 81.6 (C), 87.0 (C), 120.4 (C), 128.9 (CH), 131.3 (CH), 137.6 (C) ppm. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3027, 2919, 1905, 1509, 1431, 1351, 1272, 1247, 1208, 1107, 1020, 961, 817, 762, 710, 657, 570, 536, 416 \text{ cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 238.0 (39) [ $\text{M}^+$ ], 236.0 (40) [ $\text{M}^+$ ], 157.1 (53), 142.1 (59), 129.1 (100), 128.1 (37), 115.1 (13), 102.1 (7), 77.0 (8), 63.0 (7).  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Br}$  (236.0): ber. C 60.78, H 5.53, Br 33.70, gef. C 60.40, H 5.55.

### Darstellung von 1-Brom-4-nonin (**1d**)



$$M = 202.04 \text{ g/mol}$$

Zu einer Lösung aus 40 mL *n*-Butyllithium in Hexan (100.00 mmol, 2.5 M) werden 13.80 mL (120.00 mmol) 1-Hexin (**15**) und 40 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden lang, bis keine Gasentwicklung mehr auftritt, refluxiert. Nach Zugabe von 14,21 mL (140.00 mmol) 1,3-Dibrompropan (**16**) wird weitere 18 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen werden 2 mL Wasser vorsichtig hinzugegeben. Die Lösung wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert und man erhält 9.89 g (48.95 mmol, 41 %) des Bromids **1d** als Ausbeute.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.91$  (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 1.33-1.51 (m, 4 H), 2.00 (quin,  $J = 6.7$  Hz, 2 H), 2.11-2.17 (m, 2 H), 2.31-2.37 (m, 2 H), 3.52 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.5$  ( $\text{CH}_3$ ), 17.4 ( $\text{CH}_2$ ), 18.3 ( $\text{CH}_2$ ), 21.9 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 32.5 ( $\text{CH}_2$ ), 77.7 (C), 81.4 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu} = 2958, 2932, 2872, 1457, 1433, 1379, 1351, 1330, 1272, 1248, 1206, 962, 853, 749, 651, 573 \text{ cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 204.0 (2) [ $\text{M}^+$ ], 202.0 (2) [ $\text{M}^+$ ], 187.0 (4), 176.0 (20), 174.0 (20), 162.0 (8), 160.0 (8), 134.0 (35), 132.0 (37), 123.1 (15), 107.0 (7), 95.1 (88), 81.1 (100), 67.1 (48), 53.0 (17), 41.0 (14).

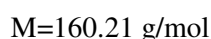
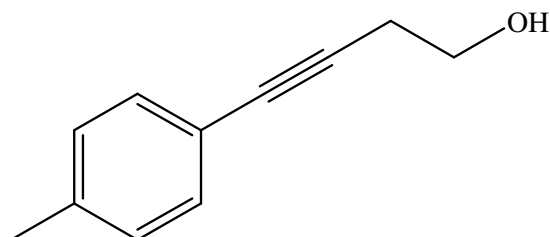


## 5. 2 Sonogashira-Kupplungen

### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 2):

2 mol % Kupferiodid, 2 mol % PPh<sub>3</sub> und 1 mol % Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden in Et<sub>3</sub>N bei 25 °C vorgelegt. Anschließend gibt man 1 Äquivalent *o*- oder *p*-Iodtoluol **13** hinzu und rührt eine Stunde. Nach Zugabe von 1.1 Äquivalenten des jeweiligen Alkinols **12** rührt man für 24 Stunden. Das Reaktionsgemisch wird mit 90 mL H<sub>2</sub>O und 90 mL MTBE versetzt. Die organische Phase wird solange mit H<sub>2</sub>O extrahiert, bis die charakteristische Blaufärbung des Kupferkomplexes ausbleibt. Die vereinten wässrigen Phasen werden dreimal mit MTBE extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die Lösungsmittel abkondensiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Petrolether/Essigester 1:1).

### Darstellung von 4-*p*-Tolylbut-3-in-1-ol (**14a**)

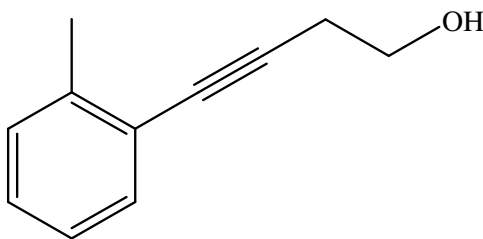


**AAV 2:** 0.475 g (2.47 mmol) Kupferiodid, 0.647 g (2.47 mmol) PPh<sub>3</sub> und 0.871 g (1.24 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden in 275 mL Et<sub>3</sub>N bei 25 °C vorgelegt. Anschließend gibt man 26.95 g (123.60 mmol) *p*-Iodtoluol hinzu und rührt eine Stunde. Nach Zugabe von 9.55 g (136.00 mmol) But-3-in-1-ol rührt man für 24 Stunden. Nach Aufarbeiten und Reinigen erhält man 19.278 g (120.30 mmol, 97 %) 4-*p*-Tolylbut-3-in-1-ol (**14a**) als gelben Feststoff.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.33 (s, 3 H), 2.68 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 3.80 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 7.08 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.29 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.4 (CH<sub>2</sub>), 23.8 (CH<sub>3</sub>), 61.2 (CH<sub>2</sub>), 82.6 (C), 85.5 (C), 120.2 (C), 129.0 (CH), 131.5 (CH),

138.0 (C) ppm. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3416, 3082, 3027, 2947, 2917, 1910, 1635, 1510, 1408, 1377, 1289, 1210, 1180, 1119, 1107, 1044, 1022, 817, 709, 647, 530 \text{ cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 160.0 (70) [M<sup>+</sup>], 159.0 (23), 130.0 (30), 129.0 (100), 128.0 (27), 115.0 (21), 102.0 (5), 77.0 (8), 28.0 (11). **C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O** (160.1): ber. C 82.46, H 7.55, O 9.99, gef. C 82.12, H 7.41.

#### Darstellung von 4-*o*-Tolylbut-3-in-1-ol (**14b**)

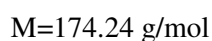
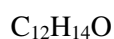
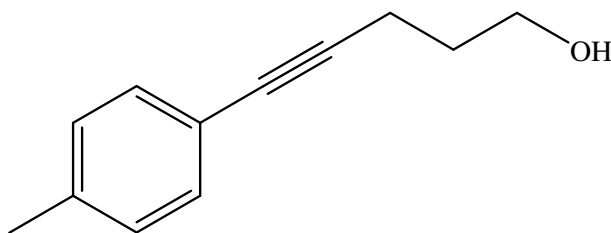


M=160.21 g/mol

**AAV 2:** 0.475 g (2.47 mmol) Kupferiodid, 0.647 g (2.47 mmol) PPh<sub>3</sub> und 0.871 g (1.24 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden in 275 mL Et<sub>3</sub>N bei 25 °C vorgelegt. Anschließend gibt man 26.95 g (123.60 mmol) *p*-Iodtoluol hinzu und rührt eine Stunde. Nach Zugabe von 9.55 g (136.00 mmol) But-3-in-1-ol rührt man für 24 Stunden. Nach Aufarbeiten und Reinigen erhält man 17.907 g (112.00 mmol, 91 %) 4-*o*-Tolylbut-3-in-1-ol (**14b**) als gelben Feststoff.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.16$  (s, 1 H), 2,41 (s, 3 H), 2,71 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2 H), 3,81 (t,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 7,07-7,18 (m, 3 H), 7,36-7,39 (m, 2 H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 20.6$  (CH<sub>3</sub>), 23.9 (CH<sub>2</sub>), 61.2 (CH<sub>2</sub>), 81.3 (C), 90.2 (C), 123.0 (C), 125.4 (CH), 127.9 (CH), 129.3 (CH), 131.9 (CH), 139.9 (C) ppm. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3354, 3063, 3021, 2946, 1486, 1457, 1379, 1334, 1116, 1043, 755, 717 \text{ cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 160.1 (100) [M<sup>+</sup>], 129.0 (97), 115.0 (32), 77.0 (6), 63.0 (4), 51.0 (2). **C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O** (174.1): ber. C 82.46, H 7.55, gef. C 81.80, H 7.55.

### Darstellung von 5-*p*-Tolylpent-4-in-1-ol (**14c**)



**AAV 2:** 0.322 g (1.80 mmol) Kupferiodid, 0.472 g (1.80 mmol)  $\text{PPh}_3$  und 0.632 g (0.90 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$  werden in 200 mL  $\text{Et}_3\text{N}$  bei 25 °C vorgelegt. Anschließend gibt man 19.62 g (90.00 mmol) *p*-Iodtoluol hinzu und rührt eine Stunde. Nach Zugabe von 8.33 g (99.00 mmol) Pent-4-in-1-ol rührt man für 24 Stunden. Nach Aufarbeiten und Reinigen erhält man 15.507 g (89.00 mmol, 99 %) 5-*p*-Tolylpent-4-in-1-ol (**14c**) als gelben Feststoff.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.66 (s, 1 H), 1.85 (quin,  $J$  = 7.0 Hz, 2 H), 2.32 (s, 3 H), 2.52 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 2 H), 3.81 (t,  $J$  = 6.1 Hz, 2 H), 7.07 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2 H), 7.27 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 16.0 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 61.8 ( $\text{CH}_2$ ), 81.2 (C), 88.5 (C), 120.6 (C), 128.9 (CH), 131.4 (CH), 137.6 (C) ppm. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3335, 3028, 2947, 2875, 2232, 1905, 1653, 1510, 1432, 1379, 1350, 1327, 1179, 1106, 1059, 961, 923, 817, 709, 526  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): ( $m/z$ ) (%) = 174.1 (100) [ $\text{M}^+$ ], 159.1 (47), 155.1 (22), 141.1 (51), 131.01 (34), 129.0 (82), 128.0 (72), 118.1 (51), 115.0 (50), 105.1 (28), 91.0 (18), 77.0 (11), 63.0 (8), 51.0 (8), 39.0 (5), 28.0 (34).  **$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$**  (174.1): ber. C 82.72, H 8.10, O 9.18, gef. C 82.75, H 8.01.

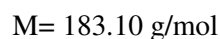
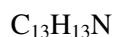
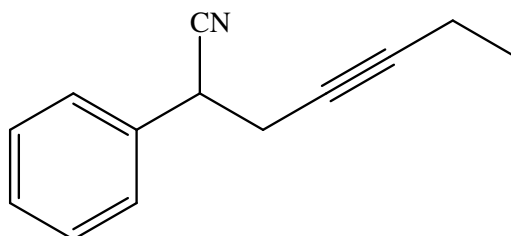
## 5.3 Darstellung der $\beta$ -chiralen Aminoalkine 4

### 5.3.1 Alkylierung von Benzylnitril (2)

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 3):

Man legt 1.1 Äquivalente Diisopropylamin bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  vor und tropft langsam 1,1 Äquivalente *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) zu. Die Reaktion wird auf  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt und 15 min gerührt. Man kühlt wieder auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  ab und gibt langsam Benzylnitril (2) gelöst in Tetrahydrofuran zu. Anschließend erwärmt man auf  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  und rührt für 3 Stunden, wobei sich das Reaktionsgemisch rot färbt. Nach erneutem Abkühlen auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  tropft man 1 Äquivalent des jeweiligen Bromalkins **1** zu, erwärmt auf  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  und rührt 18 Stunden. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser gequentscht. Man extrahiert die wässrige Phase dreimal mit MTBE. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die Lösungsmittel abkondensiert. Die erhaltene braune Flüssigkeit wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, Petrolether/Essigester 10:1).

#### Darstellung von 2-Phenylhept-4-innitril (3a)

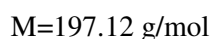
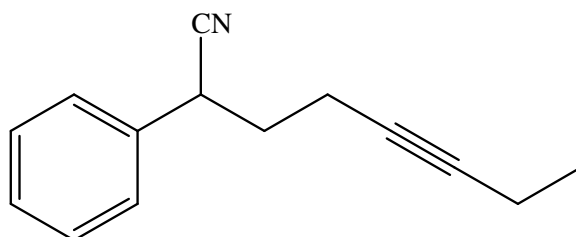


**AAV 3:** Man legt 4.17 mL (3.01 g, 29.70 mmol) Diisopropylamin bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  vor und tropft langsam 18.56 mL (29.70 mmol) *n*-Butyllithium zu. Die Reaktion wird auf  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt und 15 min gerührt. Man kühlt wieder auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  ab und gibt langsam 5.3 g (39.90 mmol) Benzylnitril (2) gelöst in 40 mL THF zu. Anschließend erwärmt man auf  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  und rührt für 3 Stunden. Nach erneutem Abkühlen auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  tropft man 3.9 g (26,50 mmol) 1-Brompent-2-in (**1a**) gelöst in 40 mL THF zu, erwärmt auf  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  und rührt 18 Stunden. Nach Aufarbeiten

und Reinigen erhält man 4.140 g (22.61 mmol, 85 %) 2-Phenyldec-5-innitril (**3a**) als gelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.10 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3 H), 2.11-2.21 (m, 2 H), 2.70-2.75 (m, 2 H), 3.95 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 1 H), 7.30-7.45 (m, 5 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 12.3 ( $\text{CH}_3$ ), 13.8 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 37.6 ( $\text{CH}$ ), 73.9 (C), 85.9 (C), 119.9 (C), 127.4 ( $\text{CH}$ ), 128.4 ( $\text{CH}$ ), 128.9 ( $\text{CH}$ ), 134.7 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3068, 3037, 2977, 2937, 2919, 2878, 2244, 1497, 1455, 1433, 1320, 1080, 1063, 1031, 1017, 914, 756, 698, 677, 609, 572, 561  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{MS}$  (25°C): (m/z) (%) = 183.1 (48) [ $\text{M}^+$ ], 168.1 (16), 154.1 (12), 141.1 (6), 128.1 (4), 117.1 (100), 116.0 (46), 90.0 (10), 89.0 (19), 67.0 (34), 65.0 (20), 41.0 (26), 39.0 (11), 28.1 (7).  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}$  (183.1): ber. C 85.21, H 7.15, N 7.64, gef. C 85.49, H 7.25, N 7.77.

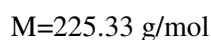
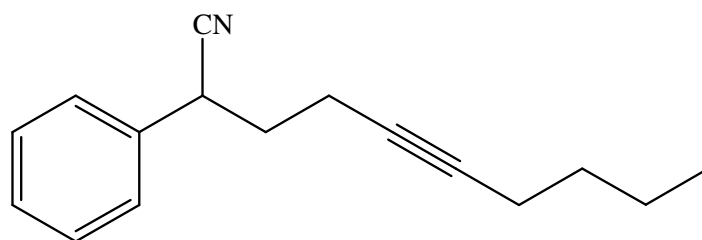
#### Darstellung von 2-Phenyldec-5-innitril (**3b**)



**AAV 3:** Man legt 4.16 mL (2.99 g, 29.60 mmol) Diisopropylamin bei  $-78^\circ\text{C}$  vor und tropft langsam 18.12 mL (29.60 mmol) *n*-Butyllithium zu. Die Reaktion wird auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt und 15 min gerührt. Man kühlt wieder auf  $-78^\circ\text{C}$  ab und gibt langsam 3.11 g (26.60 mmol) Benzylnitril (**2**) gelöst in 20 mL THF zu. Anschließend erwärmt man auf  $25^\circ\text{C}$  und rührt für 3 Stunden. Nach erneutem Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  tropft man 2.855 g (17.70 mmol) 1-Bromhex-3-in (**1b**) zu, erwärmt auf  $25^\circ\text{C}$  und rührt 18 Stunden. Nach Aufarbeiten und Reinigen erhält man 2.687 g (13.63 mmol, 77 %) 2-Phenyldec-5-in-nitril (**3b**) als gelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.14 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3 H), 1.93-2.09 (m, 1 H), 2.17-2.28 (m, 4 H), 2.31-2.42 (m, 1 H), 4.02 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1 H), 7.29-7.36 (m, 5 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 12.3 ( $\text{CH}_2$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 16.4 ( $\text{CH}_2$ ), 35.0 ( $\text{CH}_2$ ), 35.7 (CH), 76.5 (C), 83.9 (C), 120.5 (C), 127.3 (CH), 128.1 (CH), 129.0 (CH), 135.2 (C) ppm. **MS (25°C):** (m/z) (%) = 197.1 (100) [ $\text{M}^+$ ], 1821.08 (34), 168.1 (46), 155.1 (40), 129.0 (75), 117.0 (63), 103.0 (33), 68.1 (44), 41.0 (29).  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$  (197.1): ber. C 85.24, H 7.66, N 7.10, gef. C 84.70, H 7.56, N 6.98.

### Darstellung von 2-Phenyldec-5-in-nitril (**3c**)



**AAV 3:** Man legt 4.17 mL (3.01 g, 29.70 mmol) Diisopropylamin bei  $-78^\circ\text{C}$  vor und tropft langsam 18.56 mL (29.70 mmol) *n*-Butyllithium zu. Die Reaktion wird auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt und 15 min gerührt. Man kühlt wieder auf  $-78^\circ\text{C}$  ab und gibt langsam 5.3 g (39.90 mmol) Benzylnitril (**2**) gelöst in 40 mL THF zu. Anschließend erwärmt man auf  $25^\circ\text{C}$  und rührt für 3 Stunden. Nach erneutem Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  tropft man 5.0 g (26.60 mmol) 1-Bromoct-3-in (**1c**) gelöst in 40 mL THF zu, erwärmt auf  $25^\circ\text{C}$  und rührt 18 Stunden. Nach Aufarbeiten und Reinigen erhält man 3.536 g (15.69 mmol, 59 %) 2-Phenyldec-5-ynitril (**3c**) als gelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.93 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3 H), 1.36-1.54 (m, 4 H), 1.90-2.03 (m, 1 H), 2.06-2.28 (m, 4 H), 2.29-2.43 (m, 1 H), 4.02 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1 H), 7.31-7.38 (m, 5 H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.5 ( $\text{CH}_3$ ), 16.5 ( $\text{CH}_2$ ), 18.3 ( $\text{CH}_2$ ), 21.8 ( $\text{CH}_2$ ), 31.0 ( $\text{CH}_2$ ), 35.1 ( $\text{CH}_2$ ), 35.8 (CH), 77.4 (C), 82.6 (C), 120.5 (C), 127.3 (CH), 128.1 (CH), 129.0 (CH), 135.2 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3065, 3032, 2958, 2933, 2862, 2242, 1601, 1495, 1454, 1434, 1379, 1341, 1080, 1030, 759, 699, 588, 552, 515, 439  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) =

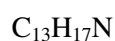
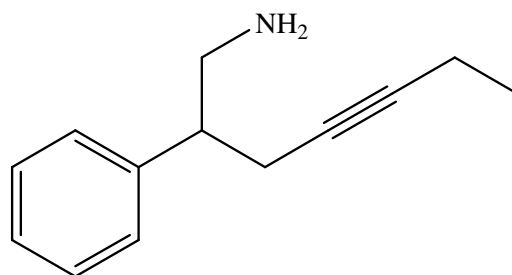
225.2 (50) [M<sup>+</sup>], 210.1 (17), 196.1 (100), 182.1 (100), 168.0 (51), 155.0 (74), 141.0 (38), 129.0 (87), 117.0 (57), 103.0 (35), 91.0 (31), 81.0 (61), 67.0 (50), 54.0 (46), 41.0 (26), 39.0 (16), 27.1 (9). C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N (225,15): ber. C 85.28, H 8.50, N 6.22, gef. C 85.15, H 8.46, N 6.26.

### 5.3.2 Reduktion zum $\beta$ -chiralen Aminoalkin

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 4):

Man legt 1 Äquivalent Lithiumaluminiumhydrid unter Argon in Diethylether vor, gibt 1 Äquivalent AlCl<sub>3</sub> gelöst in Diethylether hinzu und tropft langsam 1 Äquivalent des jeweiligen Nitrils **3** gelöst in Diethylether zu dem Gemisch. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 25 °C gerührt. Anschließend gibt man solange Wasser zu, bis es keine Gasentwicklung mehr gibt. Nun gibt man 2N Kaliumhydroxid-Lösung zu, bis der entstandene Feststoff gelöst ist. Man extrahiert die wässrige Phase dreimal mit MTBE. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die Lösungsmittel abkondensiert. Die erhaltene Flüssigkeit wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, Petrolether/Essigester 1:1) und destilliert.

#### Darstellung von 2-Phenylhept-4-in-1-amin (**4a**)



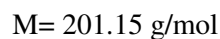
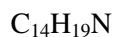
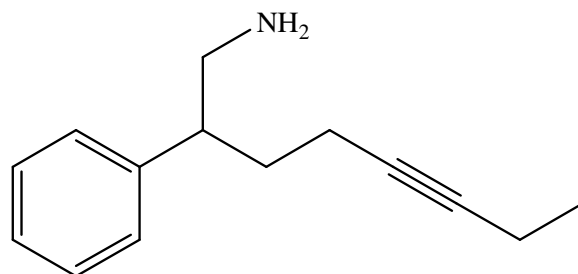
$$M = 187.14 \text{ g/mol}$$

**AAV 4:** Man legt 0.34 g (9.00 mmol) Lithiumaluminiumhydrid unter Argon in 10 mL Diethylether vor, gibt 1.2 g (9.00 mmol) AlCl<sub>3</sub> gelöst in 10 mL Diethylether hinzu und tropft langsam 1.56 g (9.00 mmol) 2-Phenylhept-5-innitril (**3a**) gelöst in 20 mL Diethylether zu dem Gemisch. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 25 °C gerührt. Nach Aufarbeiten und

Reinigen erhält man 1.667 g (8.91 mmol, 99 %) 2-Phenylhept-4-in-1-amin (**4a**) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.98 (s, 2 H), 1.08 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3 H), 2.08-2.17 (m, 2 H), 2.44-2.47 (m, 2 H), 2.74-2.84 (m, 1 H), 2.91-2.98 (m, 1 H), 3.13 (dd,  $J$  = 5.4 Hz,  $J$  = 12.7 Hz, 1 H), 7.20-7.24 (m, 3 H), 7.27-7.34 (m, 2 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 12.3 ( $\text{CH}_2$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 23.6 ( $\text{CH}_2$ ), 46.4 ( $\text{CH}_2$ ), 48.4 ( $\text{CH}$ ), 76.6 (C), 83.1 (C), 126.6 ( $\text{CH}$ ), 127.6 ( $\text{CH}$ ), 128.3 ( $\text{CH}$ ), 142.5 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3377, 3306, 3062, 3027, 2974, 2916, 2876, 2847, 1949, 1873, 1807, 1603, 1583, 1494, 1453, 1434, 1375, 1320, 1078, 1063, 968, 24, 761, 701, 546  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 187.1 (17) [ $\text{M}^+$ ], 172.1 (14), 158.1 (54), 141.1 (27), 129.1 (27), 115.0 (23), 91.0 (41), 77.0 (17), 65.0 (8), 51.0 (7), 39.0 (7), 30.0 (100).  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$  (187.1): ber. C 83.37, H 9.15, N 7.48, gef. C 82.66, H 9.32, N 7.44.

#### Darstellung von 2-Phenylhept-5-in-1-amin (**4b**)

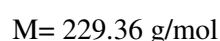
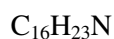
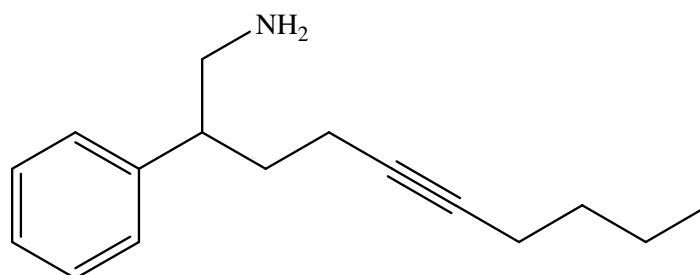


**AAV 4:** Man legt 0.34 g (9.00 mmol) Lithiumaluminiumhydrid unter Argon in 10 mL Diethylether vor, gibt 1.2 g (9.00 mmol)  $\text{AlCl}_3$  gelöst in 10 mL Diethylether hinzu und tropft langsam 1.77 g (9.00 mmol) 2-Phenylhept-5-innitril (**3b**) gelöst in 20 mL Diethylether zu dem Gemisch. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 25 °C gerührt. Nach Aufarbeiten und Reinigen erhält man 1.756 g (8.73 mmol, 97 %) 2-Phenylhept-5-in-1-amin (**4b**) als farblose Flüssigkeit.



**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.03 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H), 1.60-1.67 (m, 1 H), 1.74-1.84 (m, 1 H), 1.90-1.95 (m, 1 H), 2.02-2.04 (m, 1 H), 2.09-2.10 (m, 2 H), 2.64-2.70 (m, 1 H), 2.76-2.87 (m, 2 H), 7.10-7.16 (m, 3 H), 7.22-7.25 (m, 2 H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.3 (CH<sub>2</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>), 16.7 (CH<sub>2</sub>), 33.2 (CH<sub>2</sub>), 47.8 (CH<sub>2</sub>), 48.7 (CH), 78.8 (C), 82.0 (C), 126.5 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 142.6 (C) ppm. **IR**: 3300, 3087, 3060, 3059, 3027, 2974, 2934, 2874, 2855, 1950, 1880, 1808, 1602, 1493, 1453, 1377, 1322, 1081, 841, 763, 703, 533 cm<sup>-1</sup>. **MS** (25°C): (m/z) (%) = [M<sup>+</sup> + 1] 202.3 (19), 172.2 (6), 141.1 (6), 132.2 (23), 129.1 (9), 115.1 (7), 104.1 (22), 97.2 (41), 91.1 (24), 77.1 (10), 65.1 (7), 41.2 (9), 30.3 (100). **C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N (201.2)**: ber. C 83.53, H 9.51, N 6.96, gef. C 82.95, H 9.67, N 6.34.

#### Darstellung von 2-Phenyldec-5-in-1-amin (4c)



**AAV 4:** Man legt 0.34 g (9.00 mmol) Lithialuminiumhydrid unter Argon in 10 mL Diethylether vor, gibt 1.2 g (9.00 mmol) AlCl<sub>3</sub> gelöst in 10 mL Diethylether hinzu und tropft langsam 2.0 g (9.00 mmol) 2-Phenyldec-5-in-nitril (**3c**) gelöst in 20 mL Diethylether zu dem Gemisch. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 25 °C gerührt. Nach Aufarbeiten und Reinigen erhält man 2.023 g (8.82 mmol, 98 %) 2-Phenyldec-5-in-1-amin (**4c**) als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.91 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 1.33-1.51 (m, 4 H), 1.64-1.79 (m, 1 H), 1.92-1.93 (m, 1 H), 2.00-2.02 (m, 1 H), 2.08-2.10 (m, 1 H), 2.11-2.14 (m, 2 H), 2.69-2.79 (m, 1 H), 2.81-2.95 (m, 2 H), 7.16-7.28 (m, 3 H), 7.31-7.33 (m, 2 H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.5 (CH<sub>3</sub>), 16.7 (CH<sub>2</sub>), 18.3 (CH<sub>2</sub>), 21.8 (CH<sub>2</sub>), 31.1 (CH<sub>2</sub>), 33.1 (CH<sub>2</sub>), 47.7 (CH<sub>2</sub>), 48.6 (CH), 79.4 (C), 80.5 (C), 126.4 (CH), 127.9 (CH), 128.4 (CH), 142.5 (C)

ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3377, 3061, 3027, 2956, 2931, 2860, 1602, 1583, 1493, 1465, 1453, 1433, 1379, 1351, 1330, 1080, 827, 762, 702, 535, 442  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 230.2 (21) [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ], 186.1 (16), 160.1 (33), 155.1 (8), 143.1 (11), 132.1 (23), 129.1 (11), 125.1 (24), 124.1 (17), 104.0 (42), 91.0 (37), 77.0 (12), 41.0 (7), 30.1 (100).  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$  (229.18): ber. C 83.79, H 10.11, N 6.11, gef. C 83.85, H 10.08, N 6.20.

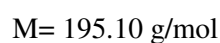
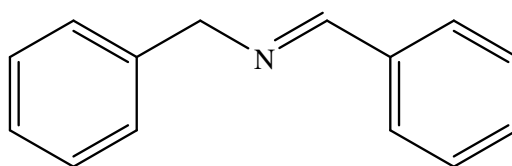
## 5.4 $\alpha$ -chirale Aminoalkine **6**

### 5.4.1 Darstellung der „symmetrischen“ Imine **5**

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 5):

0.65 g Kaliumcarbonat werden in 80 mL Toluol über Molsieb vorgelegt. 9.40 mmol des entsprechendenamins **18** und 9.40 mmol des Aldehyds **17** werden unter Rühren hinzugegeben. Das Ganze wird 18 Stunden bei 25 °C gerührt. Danach wird das Molsieb über Kieselgur abfiltriert und mit 200 mL Dichlormethan gewaschen. Das Dichlormethan wird im Vakuum eingengt und das Produkt nach dem Trocknen im Vakuum spektroskopisch untersucht.

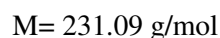
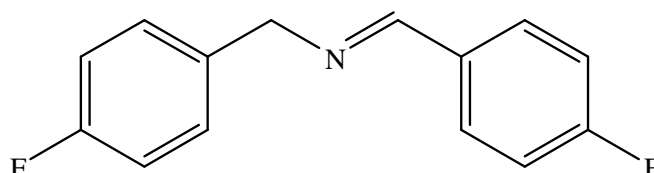
#### Darstellung von Benzyl-benzylidenamin (**5a**)



**AVV 5:** 1.03 mL Benzylamin, 0.996 mL Benzaldehyd, Kaliumcarbonat, Toluol und Dichlormethan werden zusammengegeben und gerührt. Nach Aufarbeitung erhält man 1.643 g (8.40 mmol, 90 %) des Produktes **5a**.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.88 (s, 2 H), 7.32-7.48 (m, 8 H), 7.84-7.87 (m, 2 H), 8.44 (s, 1 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 65.0 ( $\text{CH}_2$ ), 127.0 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 130.7 (CH), 136.3 (C), 139.4 (C), 161.9 (CH) ppm. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3062, 3027, 2871, 2840, 1957, 1885, 1811, 1644, 1601, 1580, 1496, 1452, 1397, 1343, 1311, 1292, 1026, 753, 734,  $694\text{ cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 195.1 (90) [ $\text{M}^+$ ], 194.1 (100) [ $\text{M}^+ - 1$ ], 167.1 (4), 165.0 (6), 152.0 (2), 118.0 (11), 117.0 (22), 104.0 (8), 91.1 (83), 89.0 (8), 77.0 (4), 65.0 (11), 51.0 (2), 39.0 (2), 32.0 (12).

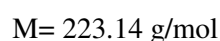
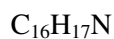
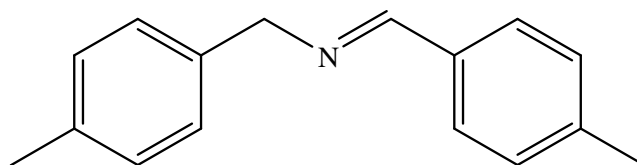
#### Darstellung von (4-Fluorobenzyl)-(4-fluorobenzyliden)amin (**5b**)



**AVV 5:** 1.17 g 4-Fluorbenzylamin, 1.18 g *p*-Fluorbenzaldehyd, Kaliumcarbonat, Toluol und Dichlormethan werden zusammengegeben und gerührt. Nach Aufarbeitung erhält man 1.924 g (8.33 mmol, 89 %) des Produktes **5b**.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.77 (s, 2 H), 7.01-7.33 (m, 6 H), 7.76-7.80 (m, 2 H), 8.35 (s, 1 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 64.2 ( $\text{CH}_2$ ), 115.2 (CH), 115.5 (CH), 115.6 (CH), 115.9 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 130.2 (CH), 130.3 (CH), 132.5 (C), 135.1 (C), 160.5 (C), 163.7 (CH), 166.1 (C) ppm. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3440, 3028, 2888, 1649, 1601, 1509, 1438, 1379, 1297, 1229, 1154, 1095, 1026, 1015, 837, 817, 754, 598, 550, 518,  $490\text{ cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 233.1 (2) [ $\text{M}^+$ ], 232.1 (16) [ $\text{M}^+$ ], 231.1 (72) [ $\text{M}^+$ ], 230.1 (42) [ $\text{M}^+$ ], 201.0 (3), 183.0 (4), 135.0 (25), 122.0 (6), 110.0 (30), 109.0 (100), 95.0 (4), 83.0 (12), 75.0 (2), 57.0 (2). **C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>F<sub>2</sub>N** (231.1): ber. C 72.73, H 4.76, N 6.06, gef. C 72.64, H 4.87, N 6.06.

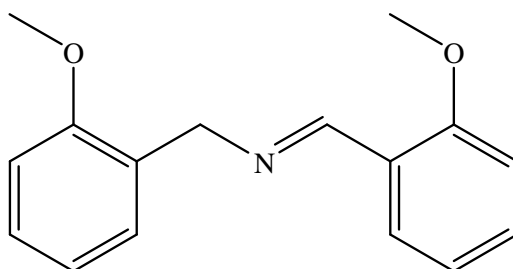
**Darstellung von (4-Methylbenzyl)-(4-methylbenzaldehyd)amin (5c)**



**AVV 5:** 1.14 g 4-Methylbenzylamin, 1.13 g *p*-Tolylaldehyd, Kaliumcarbonat, Toluol und Dichlormethan werden zusammengegeben und gerührt. Nach Aufarbeitung erhält man 1.978 g (8.90 mmol, 95 %) des Produktes **5c**.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.39 (d, *J* = 8 Hz, 6 H), 4.81 (s, 2 H), 7.18-7.29 (m, 6 H), 7.71 (d, *J* = 8 Hz, 2 H), 8.36 (s, 1 H), ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.1 (CH<sub>3</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>), 64.8 (CH<sub>2</sub>), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 136.4 (C), 136.5 (C), 140.9 (C), 161.6 (CH) ppm. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3439, 3048, 3022, 2915, 2854, 1648, 1604, 1572, 1514, 1420, 1375, 1337, 1307, 1300, 1171, 1045, 814, 797, 506, 481 cm<sup>-1</sup>. **MS** (25°C): (m/z) (%) = 224.1 (5) [M<sup>+</sup> + 1], 223.1 (23) [M<sup>+</sup>], 208.1 (3), 165.0 (2), 131.0 (18), 130.0 (5), 118.0 (4), 106.1 (33), 105.0 (100), 91.0 (5), 77.0 (6), 65.0 (1), 32.0 (2). **C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N** (223.1): ber. C 86.10, H 7.62, N 6.28, gef. C 85.90, H 7.67, N 6.30.

### Darstellung von (2-Methoxybenzyl)-(2-methoxybenzaldehyd)amin (**5d**)

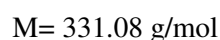
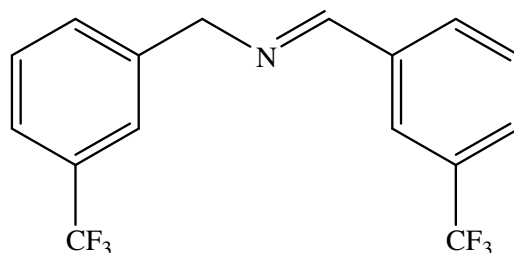


M= 255.13 g/mol

**AVV 5:** 1.29 g 2-Methoxybenzylamin, 1.28 g 2-Methoxybenzaldehyd, Kaliumcarbonat, Toluol und Dichlormethan werden zusammengegeben und gerührt. Nach Aufarbeitung erhält man 2.205 g (8.65 mmol, 92 %) des Produktes **5d**.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.85 (s, 6 H), 4.85 (s, 2 H), 6.90-6.99 (m, 4 H), 7.25-7.37 (m, 3 H), 8.04-8.08 (m, 1 H), 8.87 (s, 1 H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 55.1 (CH<sub>3</sub>), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 59.5 (CH<sub>2</sub>), 110.0 (CH), 110.8 (CH), 120.3 (C), 120.6 (C), 124.8 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 128.9 (CH), 131.5 (CH), 156.9 (C), 158.1 (C), 158.6 (CH) ppm. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3025, 2923, 2836, 1637, 1600, 1588, 1490, 1465, 1438, 1376, 1287, 1247, 1176, 1160, 1114, 1107, 1048, 1028, 754 cm<sup>-1</sup>. **MS** (25°C): (m/z) (%) = 256.2 (5) [M<sup>+</sup> + 1], 255.1 (15) [M<sup>+</sup>], 254.1 (11) [M<sup>+</sup> - 1], 240.0 (7), 226.1 (8), 224.0 (5), 148.1 (8), 136.1 (10), 134.0 (100), 121.0 (62), 119.0 (12), 107.0 (4), 93.1 (5), 91.0 (42), 77.0 (3), 65.0 (3), 32.0 (8). **C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>** (255.1): ber. C 75.27, H 6.71, N 5.49, gef. C 75.21, H 6.78, N 5.63.

### Darstellung von (3-Trifluormethylbenzyl)-(3-Trifluormethylbenzyliden)amin (**5e**)



**AVV 5:** 1.64 g 3-Trifluormethylbenzaldehyd, 1.65 g 3-Trifluormethylbenzylamin, Kaliumcarbonat, Toluol und Dichlormethan werden zusammengegeben und gerührt. Nach Aufarbeitung erhält man 2.330 g (9.13 mmol, 97 %) des Produktes **5e**.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.87 (d,  $J$  = 5.2 Hz, 6 H), 4.86 (s, 2 H), 6.88-7.03 (m, 4 H), 7.23-7.42 (m, 3 H), 8.06 (dd,  $J$  = 1.8 Hz,  $J$  = 7.7 Hz, 1 H), 8.87 (s, 1 H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 64.6 (CH<sub>2</sub>), 122.1 (CH), 122.5 (CH), 124.1 (CH), 124.8 (CH), 125.13 (CH), 125.85 (CH), 126.1 (CH), 127.6 (CH), 129.15 (CH), 129.35 (CH), 131.59 (CH), 131.61 (CH), 136.74 (C), 140.07 (C), 161.1 (CH) ppm. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3073, 2849, 1957, 1900, 1649, 1615, 1596, 1449, 1373, 1329, 1278, 1207, 1166, 1127, 1096, 1073, 1001, 923, 898, 874, 698, 683, 666 cm<sup>-1</sup>. **C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>F<sub>6</sub>N** (331.1): ber. C 58.01, H 3.35, N 4.23, gef. C 57.96, H 3.46, N 4.31.

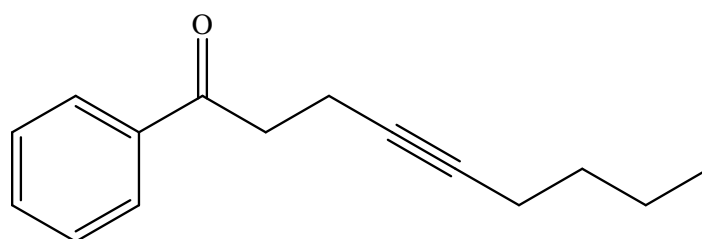
#### 5.4.2 Darstellung der Alkinone

##### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 6):

Man legt 1.2 Äquivalente Magnesiumspäne unter Argon in einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter vor und heizt die gesamte Apparatur noch einmal aus. Nach Aufrauen der Oberfläche vom Magnesium gibt man Tetrahydrofuran und einige Tropfen Dibromethan zu. Nach Einsetzen der Reaktion tropft man langsam unter Aufrechterhaltung der Reaktion 1 Äquivalent des jeweiligen Bromalkins **1** gelöst in Tetrahydrofuran zu. Anschließend refluxiert man für eine Stunde. Nach Abkühlen auf 0 °C tropft man langsam 1.2 Äquivalente Weinrebamid **7** gelöst in Tetrahydrofuran zu. Nach weiteren 30 min Rühren gibt man das Reaktionsgemisch auf eiskalte gesättigte

Ammoniumchlorid-Lösung. Man extrahiert die wässrige Phase dreimal mit MTBE. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die Lösungsmittel abkondensiert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Petrolether/Essigester 10:1).

#### Darstellung von 1-Phenylnon-4-in-1-on (8a)



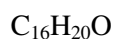
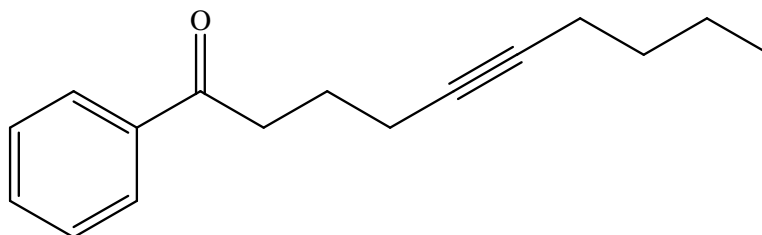
$$M = 214.14 \text{ g/mol}$$

**AAV 6:** Man legt 0.78 g (31.90 mmol) Magnesiumspäne unter Argon in einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter vor. Nach Aufrauhen der Oberfläche vom Magnesium gibt man 7.5 mL Tetrahydrofuran und einige Tropfen Dibromethan zu. Nach Einsetzen der Reaktion tropft man langsam unter Aufrechterhaltung der Reaktion 5.0 g (26.60 mmol) 1-Bromoct-3-in (**1c**) gelöst in 7.5 mL Tetrahydrofuran zu. Anschließend refluxiert man für eine Stunde. Nach Abkühlen auf 0 °C tropft man langsam 5.26 g (31.90 mmol) Weinrebamid **7** gelöst in 10 mL Tetrahydrofuran zu. Nach weiteren 30 min Rühren, Aufarbeiten und Reinigen erhält man 2.905 g (13.57 mmol, 51 %) 1-Phenylnon-4-in-1-on (**8a**) als gelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (t,  $J = 7$  Hz, 3 H), 1.31-1.49 (m, 4H), 2.10-2.15 (m, 2 H), 2.55-2.62 (m, 2 H), 3.15 (t,  $J = 7$  Hz, 2 H), 7.43-7.58 (m, 3 H), 7.95-7.98 (m, 2 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.5$  ( $\text{CH}_2$ ), 13.7 ( $\text{CH}_3$ ), 18.3 ( $\text{CH}_2$ ), 21.8 ( $\text{CH}_2$ ), 31.0 ( $\text{CH}_2$ ), 38.2 ( $\text{CH}_2$ ), 78.6 (C), 80.8 (C), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 133.0 (CH), 136.6 (C), 198.2 (C), ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu} = 2957, 2931, 2871, 1688, 1597, 1581, 1410, 1362, 1289, 1247, 1205, 1181, 1001, 972, 929, 744, 691, 647, 572 \text{ cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 214.1 (3) [ $\text{M}^+$ ], 172.1

(14), 171.1 (34), 157.1 (16), 144.1 (5), 120.1 (6), 106.0 (8), 105.0 (100), 94.1 (5), 77.0 (43).  
**C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O** (214.1): ber. C 84.07, H 8.47, O 7.47, gef. C 83.71, H 8.51.

### Darstellung von 1-Phenyldec-5-in-1-on (8b)



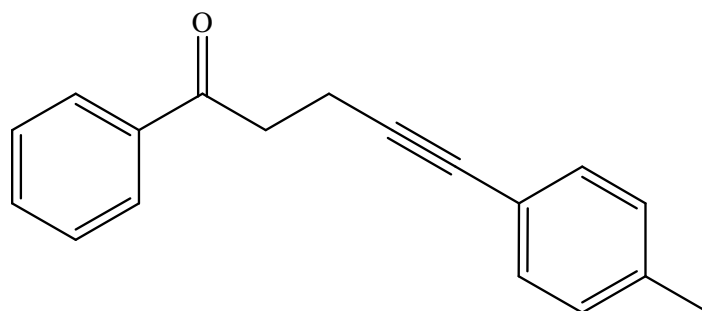
M= 228.15 g/mol

**AAV 6:** Man legt 1.42 g (58.50 mmol) Magnesiumspäne unter Argon in einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter vor. Nach Aufrauhnen der Oberfläche vom Magnesium gibt man 4 mL Tetrahydrofuran und einige Tropfen Dibrommethan zu. Nach Einsetzen der Reaktion tropft man langsam unter Aufrechterhaltung der Reaktion 9.89 g (48.70 mmol) 1-Bromnon-4-in (1d) gelöst in 19 mL Tetrahydrofuran zu. Anschließend refluxiert man für eine Stunde. Nach Abkühlen auf 0 °C tropft man langsam 8.04 g (48.70 mmol) Weinrebamid 7 gelöst in 19 mL Tetrahydrofuran zu. Nach weiteren 30 min Rühren, Aufarbeiten und Reinigen erhält man 7.958 g (34.88 mmol, 72 %) 1-Phenylnon-4-in-1-on (8b) als gelbe Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.89 (t, J = 7.2 Hz, 3 H), 1.32-1.50 (m, 4 H), 1.91 (quin, J = 7.0 Hz, 2 H), 2.11-2.17 (m, 2 H), 2.25-2.31 (m, 2 H), 3.08 (t, J = 7.3 Hz, 2 H), 7.41-7.46 (m, 2 H), 7.50-7.56 (m, 1 H), 7.95-7.99 (m, 2 H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.4 (CH<sub>3</sub>), 18.1 (CH<sub>2</sub>), 18.2 (CH<sub>2</sub>), 21.7 (CH<sub>2</sub>), 23.3 (CH<sub>2</sub>), 31.0 (CH<sub>2</sub>), 37.0 (CH<sub>2</sub>), 79.0 (C), 80.9 (C), 127.7 (CH), 128.3 (CH), 132.7 (CH), 136.8 (C), 199.4 (C) ppm. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  = 2957, 2933, 2872, 2861, 1687, 1598, 1449, 1368, 1321, 1231, 1200, 751, 745, 691 cm<sup>-1</sup>. MS (25°C): (m/z) (%) = 228.2 (6) [M<sup>+</sup>], 199.1 (2), 186.1 (10), 171.0 (9), 157.0 (2), 133.0 (4), 120.0 (78), 105.0 (100), 91.0 (3), 77.0 (26), 65.0 (2), 51.0 (4), 28.1 (13). **C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O** (228.2): ber. C 84.16, H 8.83, O 7.01, gef. C 84.05, H 8.87.



### Darstellung von 1-Phenyl-5-*p*-tolylpent-4-in-1-on (**8c**)

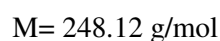
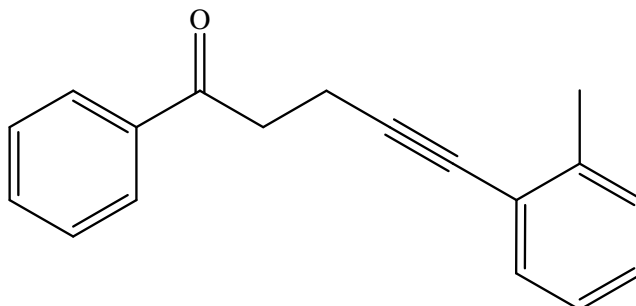


$$M = 248.12 \text{ g/mol}$$

**AAV 6:** Man legt 2.1 g (85.30 mmol) Magnesiumspäne unter Argon in einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter. Nach Aufrauen der Oberfläche vom Magnesium gibt man 15 mL Tetrahydrofuran und einige Tropfen Dibrommethan zu. Nach Einsetzen der Reaktion tropft man langsam unter Aufrechterhaltung der Reaktion 15.8 g (71.10 mmol) 4-Brom-1-*p*-tolylbut-1-in (**1e**) gelöst in 15 mL Tetrahydrofuran zu. Anschließend refluxiert man für eine Stunde. Nach Abkühlen auf 0 °C tropft man langsam 14.1 g (85.30 mmol) Weinrebamid **7** gelöst in 30mL Tetrahydrofuran zu. Nach weiteren 30 min Rühren, Aufarbeiten und Reinigen erhält man 10.548 g (42.66 mmol, 60 %) 1-Phenyl-5-*p*-tolylpent-4-in-1-on (**8c**) als gelben Feststoff.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.33$  (s, 3 H), 2.84 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 3.32 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2 H), 7.06 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.26 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.45-7.50 (m, 2 H), 7.56-7.60 (m, 1 H), 7.99 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.4$  ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 37.9 ( $\text{CH}_2$ ), 81.1 (C), 88.0 (C), 120.5 (C), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 131.4 (CH), 133.2 (CH), 136.6 (C), 137.7 (C), 198.1 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu} = 3027, 2917, 165, 1597, 1581, 1510, 1449, 1362, 1294, 1257, 1207, 1181, 1106, 1002, 963, 817, 742, 690, 570, 536 \text{ cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 248.1 (100) [ $\text{M}^+$ ], 205.1 (33), 186.0 (9), 162.0 (20), 151.0 (24), 128.1 (39), 105.0 (55), 77.0 (60).  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$  (248.1): ber. C 87.06, H 6.49, O 6.44, gef. C 86.78, H 6.44.

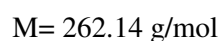
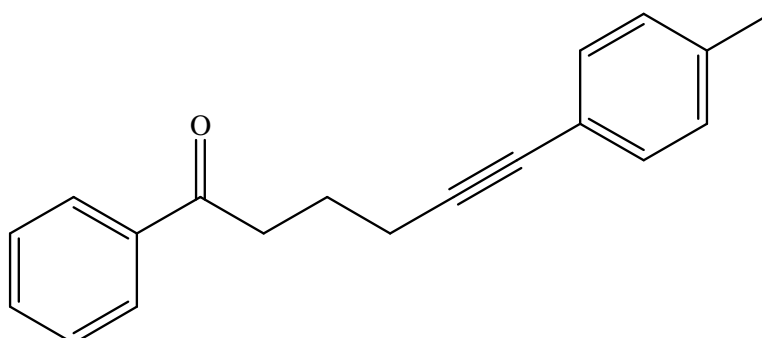
### Darstellung von 1-Phenyl-5-*o*-tolylpent-4-in-1-on (**8d**)



**AAV 6:** Man legt 1.92 g (79.10 mmol) Magnesiumspäne unter Argon in einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter. Nach Aufrauen der Oberfläche vom Magnesium gibt man 6 mL Tetrahydrofuran und einige Tropfen Dibromethan zu. Nach Einsetzen der Reaktion tropft man langsam unter Aufrechterhaltung der Reaktion 14.7 g (65.90 mmol) 4-Brom-1-*o*-tolylbut-1-in (**1f**) gelöst in 17 mL Tetrahydrofuran zu. Anschließend refluxiert man für eine Stunde. Nach Abkühlen auf 0 °C tropft man langsam 10.87 g (65.90 mmol) Weinrebamid **7** gelöst in 17 mL Tetrahydrofuran zu. Nach weiteren 30 min Rühren, Aufarbeiten und Reinigen erhält man 9.811 g (39.54 mmol, 60 %) 1-Phenyl-5-*p*-tolylpent-4-in-1-on (**8d**) als gelbe Flüssigkeit

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.38$  (s, 3 H), 2.90 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 3.34 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2 H), 7.06-7.13 (m, 1 H), 7.16-7.18 (m, 2 H), 7.33 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1 H), 7.44-7.50 (m, 2 H), 7.55-7.61 (m, 1 H), 7.97-8.05 (m, 2 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.5$  ( $\text{CH}_2$ ), 20.7 ( $\text{CH}_3$ ), 38.0 ( $\text{CH}_2$ ), 79.9 (C), 92.7 (C), 123.4 (C), 125.4 (CH), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 128.6 (CH), 129.3 (CH), 131.8 (CH), 133.2 (CH), 136.6 (C), 140.0 (C), 198.0 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu} = 3056, 3026, 2918, 2227, 1683, 1645, 1596, 1580, 1486, 1449, 1423, 1411, 1369, 1304, 1277, 1251, 1207, 1000, 965, 757, 741, 715, 688 \text{ cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 248.1 (94) [ $\text{M}^+$ ], 233.1 (10), 205.1 (22), 157.0 (15), 143.1 (11), 128.0 (48), 115.0 (18), 105.0 (100), 91.0 (11), 77.0 (56), 51.0 (11).  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$  (248.1): ber. C 87.06, H 6.49, O 6.44, gef. C 86.67, H 6.49.

### Darstellung von 1-Phenyl-6-*p*-tolylhex-5-in-1-on (**8e**)



**AAV 6:** Man legt 1.23 g (50.50 mmol) Magnesiumspäne unter Argon in einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter. Nach Aufrauen der Oberfläche vom Magnesium gibt man 10 mL Tetrahydrofuran und einige Tropfen Dibromethan zu. Nach Einsetzen der Reaktion tropft man langsam unter Aufrechterhaltung der Reaktion 10.0 g (42.10 mmol) 5-Brom-1-*p*-tolylpent-1-in (**1g**) gelöst in 10 mL Tetrahydrofuran zu. Anschließend refluxiert man für eine Stunde. Nach Abkühlen auf 0 °C tropft man langsam 8.33 g (50.50 mmol) Weinrebamid **7** gelöst in 25mL Tetrahydrofuran zu. Nach weiteren 30 min Rühren, Aufarbeiten und Reinigen erhält man 9.491 g (36.21 mmol, 86 %) 1-Phenyl-6-*p*-tolylhex-5-in-1-on (**8e**) als gelben Feststoff.

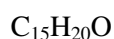
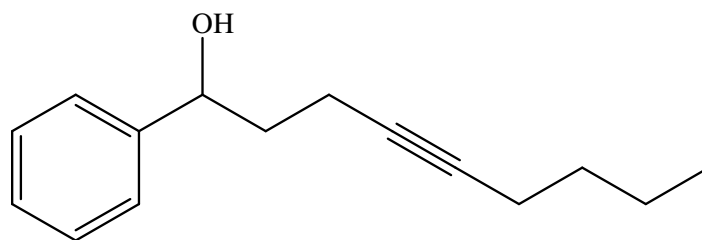
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.04 (quin, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 2.31 (s, 3 H), 2.53 (t, *J* = 6.7 Hz, 2 H), 3.16 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 7.06 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.26-7.29 (m, 2 H), 7.41-7.47 (m, 2 H), 7.51-7.57 (m, 1 H), 7.97-8.00 (m, 2 H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.9 (CH<sub>2</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 37.2 (CH<sub>2</sub>), 81.5 (C), 88.4 (C), 120.6 (C), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 131.4 (CH), 133.9 (CH), 137.0 (C), 137.6 (C), 199.7 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3028, 2938, 2197, 1906, 1685, 1598, 1581, 1510, 1449, 1408, 1369, 1321, 1231, 1202, 1180, 1106, 1000, 818, 744, 691, 569, 527 cm<sup>-1</sup>. **MS** (25°C): (*m/z*) (%) = 262.1 (21) [M<sup>+</sup>], 234.1 (42), 142.1 (100), 128.1 (9), 105.0 (17), 77.0 (20). **C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O** (262.1): ber. C 86.99, H 6.92, O 6.10, gef. C 87.01, H 7.00.

### 5.4.3 Reduktion der Alkinone

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 7):

Man legt 0.5 Äquivalente Lithiumaluminiumhydrid unter Argon in Diethylether vor. Nun tropft man langsam 1 Äquivalent des jeweiligen Alkinons **8** gelöst in Diethylether zu und rührt 4 Stunden bei 25 °C. Anschließend kühlt man das Reaktionsgemisch auf 0 °C ab und gibt solange H<sub>2</sub>O zu, bis es keine Gasentwicklung mehr gibt. Der entstandene Feststoff wird mit 10 %iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst. Man extrahiert die wässrige Phase dreimal mit MTBE. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die Lösungsmittel abkondensiert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, Petrolether/Essigester 1:1).

#### Darstellung von 1-Phenylnon-4-in-1-ol (**9a**)



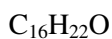
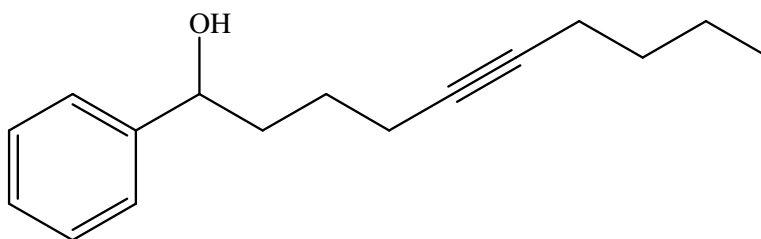
$$M = 216.15 \text{ g/mol}$$

**AAV 7:** Man legt 0.132 g (3.50 mmol) Lithiumaluminiumhydrid unter Argon in 38 mL Diethylether vor. Nun tropft man langsam 1.5 g (7.00 mmol) 1-Phenylnon-4-in-1-on (**8a**) gelöst in 6.9 mL Diethylether zu und rührt 4 Stunden bei 25 °C. Nach Aufarbeiten extrahiert man die wässrige Phase dreimal mit 45 mL MTBE. Nach Reinigen erhält man 1.437 g (6.65 mmol, 95 %) 1-Phenylnon-4-in-1-ol (**9a**) als gelbe Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.91 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 1.34-1.53 (m, 4 H), 1.78-2.12 (m, 2 H), 2.34-2.29 (m, 4 H), 4.81 (t, *J* = 6.5 Hz, 1 H), 7.22-7.29 (m, 1 H), 7.33-7.34 (m, 4 H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.6 (CH<sub>3</sub>), 15.5 (CH<sub>2</sub>), 18.4 (CH<sub>2</sub>), 21.9 (CH<sub>2</sub>), 31.1 (CH<sub>2</sub>), 38.0 (CH<sub>2</sub>), 73.4 (CH), 79.3 (C), 81.2 (C), 125.8 (CH), 127.5 (CH), 128.4 (CH), 144.2 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3371, 3063, 3029, 2956, 2931, 2872, 1725, 1493, 1454, 1433, 1378,

1330, 1252, 1202, 1061, 1026, 913, 761, 701, 538  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 216.2 (4)  $[\text{M}^+]$ , 215.1 (5), 173.1 (14), 162.0 (7), 160.1 (10), 159.1 (71), 155.1 (9), 151.0 (8), 145.1 (7), 139.1 (22), 120.1 (49), 107.1 (100), 105.0 (71), 103.1 (5), 91.1 (12), 81.1 (6), 79.1 (36), 77.0 (28). **C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O** (216.2): ber. C 83.28, H 9.32, O 7.40, gef. C 83.28, H 9.36.

#### Darstellung von 1-Phenyldec-5-in-1-ol (**9b**)

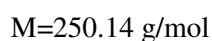
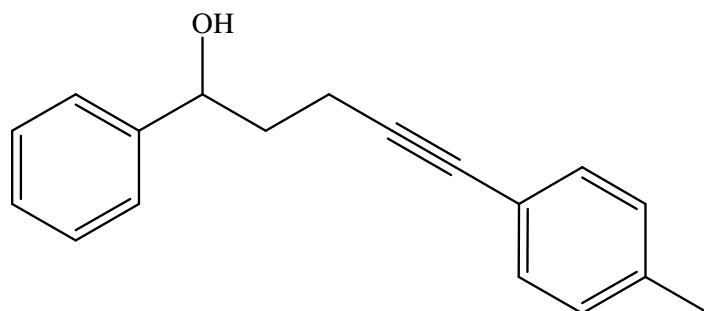


M= 230.17 g/mol

**AAV 7:** Man legt 0.652 g (17.10 mmol) Lithiumaluminiumhydrid unter Argon in 36 mL Diethylether vor. Nun tropft man langsam 7.795 g (34.20 mmol) 1-Phenyldec-5-in-1-on (**8b**) gelöst in 14 mL Diethylether zu und rührt 4 Stunden bei 25 °C. Nach Aufarbeiten extrahiert man die wässrige Phase dreimal mit 45 mL MTBE. Nach Reinigen erhält man 7.163 g (31.12 mmol, 91 %) 1-Phenyldec-5-in-1-ol (**9b**) als gelbe Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.89 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3 H), 1.31-1.42 (m, 5 H), 1.50-1.59 (m, 1 H), 1.66-1.95 (m, 2 H), 2.09-2.18 (m, 4 H), 4.66 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 1 H), 7.26-7.32 (m, 5 H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.5 ( $\text{CH}_3$ ), 18.4 ( $\text{CH}_2$ ), 18.5 ( $\text{CH}_2$ ), 21.9 ( $\text{CH}_2$ ), 25.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 38.0 ( $\text{CH}_2$ ), 74.1 (CH), 79.6 (C), 80.7 (C), 125.8 (CH), 127.4 (CH), 128.4 (CH), 144.6 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3365, 3085, 3063, 3029, 2956, 2932, 2871, 1685, 1493, 1454, 1434, 1378, 1331, 1251, 1201, 1065, 1026, 983, 760, 701, 629, 540  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 229.2 (1)  $[\text{M}^+ - 1]$ , 213.2 (5), 173.1 (5), 133.1 (16), 120.1 (12), 107.0 (40), 105.0 (22), 91.0 (18), 79.0 (100), 77.0 (81), 41.0 (57), 27.0 (58). **C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O** (230.2): ber. C 83.43, H 9.63, O 6.95, gef. C 83.37, H 9.75.

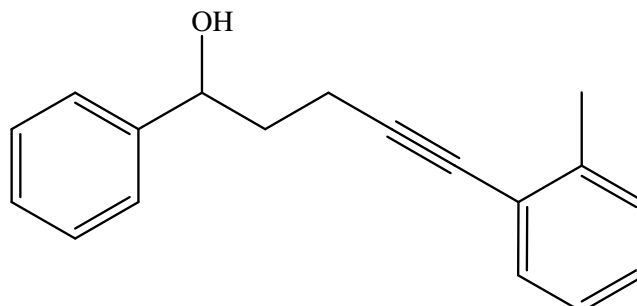
### Darstellung von 1-Phenyl-5-*p*-tolylpent-4-in-1-ol (**9c**)



**AAV 7:** Man legt 0.486 g (12.80 mmol) Lithiumaluminiumhydrid unter Argon in 11 mL Diethylether vor. Nun tropft man langsam 6.259 g (25.60 mmol) 1-Phenyl-5-*p*-tolylpent-4-in-1-on (**8c**) gelöst in 25 mL Diethylether zu und rührt 4 Stunden bei 25 °C. Nach Aufarbeiten extrahiert man die wässrige Phase dreimal mit 100 mL MTBE. Nach Reinigen erhält man 5.763 g (23.04 mmol, 90 %) 1-Phenyl-5-*p*-tolylpent-4-in-1-ol (**9c**) als gelbe Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.91-2.15 (m, 2 H), 2.33 (s, 3 H), 2.38-2.60 (m, 2 H), 4.90 (t, *J* = 6.6 Hz, 1 H), 7.07 (d, *J* = 7.9, 2 H), 7.25-7.40 (m, 7 H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.1 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 37.8 (CH<sub>2</sub>), 73.4 (C), 81.4 (C), 88.5 (C), 120.6 (C), 125.8 (CH), 127.6 (CH), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 131.4 (CH), 137.6 (C), 144.1 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3386, 3028, 2921, 1737, 1604, 1510, 1493, 1452, 1259, 1208, 1179, 1061, 1024, 944, 916, 817, 764, 701, 562, 527 cm<sup>-1</sup>. **MS** (25°C): (*m/z*) (%) = 250.1 (40) [M<sup>+</sup>], 232.1 (21), 217.1 (16), 173.1 (15), 145.1 (10), 128.1 (27), 105.0 (100), 77.0 (19). **C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O** (250.1): ber. C 86.36, H 7.25, O 6.39, gef. C 86.27, H 7.27.

### Darstellung von 1-Phenyl-5-*o*-tolylpent-4-in-1-ol (**9d**)

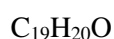
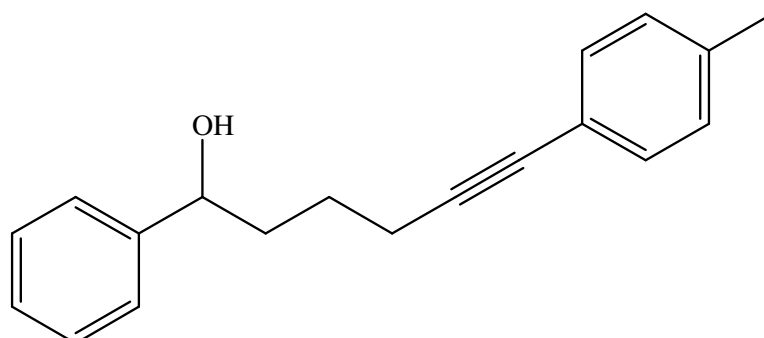


$$M = 250.14 \text{ g/mol}$$

**AAV 7:** Man legt 0.461 g (12.10 mmol) Lithiumaluminiumhydrid unter Argon in 26 mL Diethylether vor. Nun tropft man langsam 6.053 g (24.20 mmol) 1-Phenyl-5-*o*-tolylpent-4-in-1-on (**8d**) gelöst in 10 mL Diethylether zu und rührt 4 Stunden bei 25 °C. Nach Aufarbeiten extrahiert man die wässrige Phase dreimal mit 100 mL MTBE. Nach Reinigen erhält man 5.630 g (22.50 mmol, 93 %) 1-Phenyl-5-*o*-tolylpent-4-in-1-ol (**9d**) als gelbe Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.91-2.13 (m, 2 H), 2.20 (s, 1H), 2.42 (s, 3 H), 2.44-2.65 (m, 2 H), 4.90 (dd, *J* = 6.3 Hz, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 7.07-7.17 (m, 3 H), 7.24-7.38 (m, 6 H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.3 (CH<sub>2</sub>), 20.7 (CH<sub>3</sub>), 37.9 (CH<sub>2</sub>), 73.3 (CH), 80.1 (C), 93.3 (C), 123.5 (C), 125.4 (CH), 125.8 (CH), 127.6 (CH), 128.5 (CH), 129.3 (CH), 131.8 (CH), 139.8 (C), 144.1 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3549, 3380, 3062, 3027, 2847, 2921, 1487, 1453, 1430, 1380, 1333, 1085, 1061, 1025, 758, 701, 531 cm<sup>-1</sup>. **MS** (25°C): (m/z) (%) = 250.2 (5) [M<sup>+</sup>], 249.1 (7), 232.1 (10), 217.1 (9), 202.1 (6), 173.1 (4), 159.1 (5), 145.1 (16), 141.0 (19), 128.0 (50), 115.0 (26), 105.0 (100), 91.0 (8), 77.0 (22), 28.1 (9). **C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O** (250.1): ber. C 86.36, H 7.25, O 6.39, gef. C 86.03, H 7.31.

### Darstellung von 1-Phenyl-6-*p*-tolylhex-5-in-1-ol (**9e**)



$$M = 264.15 \text{ g/mol}$$

**AAV 7:** Man legt 0.583 g (15.35 mmol) Lithiumaluminiumhydrid unter Argon in 12.4 mL Diethylether vor. Nun tropft man langsam 8.05 g (30.70 mmol) 1-Phenyl-6-*p*-tolylhex-5-in-1-on (**8e**) gelöst in 31 mL Diethylether zu und rührt 4 Stunden bei 25 °C. Nach Aufarbeiten extrahiert man die wässrige Phase dreimal mit 45 mL MTBE. Nach Reinigen erhält man 7.703 g (29.17 mmol, 95 %) 1-Phenyl-6-*p*-tolylhex-5-in-1-ol (**9e**) als gelbe Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.52-1.77 (m, 2 H), 1.80-2.00 (m, 2 H), 2.31 (s, 3 H), 2.40 (t, *J* = 7 Hz, 2 H), 4.69 (t, *J* = 6.7 Hz, 1 H), 7.05 (d, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 7.22-7.34 (m, 7 H) ppm.  
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.2 (CH<sub>2</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>), 25.0 (CH<sub>2</sub>), 38.1 (CH<sub>2</sub>), 74.1 (CH), 81.0 (C), 88.9 (C), 120.8 (C), 125.8 (CH), 127.5 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 131.3 (CH), 137.4 (C), 144.6 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3356, 3061, 3028, 2945, 2866, 1604, 1510, 1493, 1453, 1331, 1209, 1065, 1023, 945, 914, 817, 762, 701, 628, 528 cm<sup>-1</sup>. **MS** (25°C): (m/z) (%) = 264.2 (5) [M<sup>+</sup>], 236.1 (12), 217.0 (10), 181.1 (9), 162.0 (23), 142.1 (73), 129.1 (100), 115.1 (27), 79.1 (41), 77.0 (35). **C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O** (264.2): ber. C 86.32, H 7.63, O 6.05, gef. C 86.42, H 7.53.

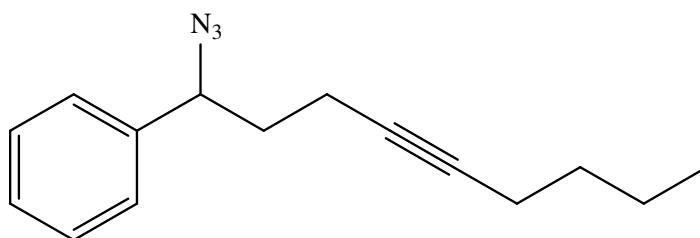


#### 5.4.4 Darstellung der Azidalkine 10

##### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 8):

Man legt 1 Äquivalent des jeweiligen Alkinols **9** in Tetrahydrofuran vor. Nun gibt man 1,3 Äquivalente  $\text{PPh}_3$  zu und kühlt auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Man gibt nach dem Lösen des  $\text{PPh}_3$  1,3 Äquivalente DPPA und 1,3 Äquivalente DIAD hinzu. Nach vollständigem Umsatz quencht man die Reaktionsmischung mit Diethylether und 5 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die Lösungsmittel abkondensiert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, Petrolether/Essigester 40:1).

##### Darstellung von 1-Phenylnon-1-aza-4-in (**10a**)



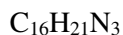
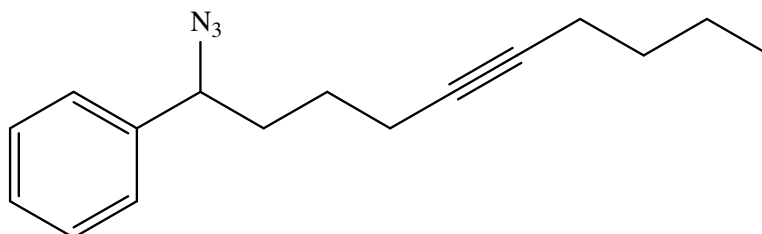
$$M = 241.16 \text{ g/mol}$$

**AAV 8:** Man legt 0.9 g (4.30 mmol) 1-Phenylnon-4-in-1-ol (**9a**) in 25 mL Tetrahydrofuran vor. Nun gibt man 1.47 g (5.60 mmol)  $\text{PPh}_3$  zu und kühlt auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Man gibt nach dem Lösen des  $\text{PPh}_3$  1.54 g (5.60 mmol) DPPA und 1.13 g (5.60 mmol) DIAD hinzu. Nach vollständigem Umsatz quencht man die Reaktionsmischung mit 50 mL Diethylether und 5 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die organische Phase wird mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Reinigen erhält man 0.649 g (2.69 mmol, 63 %) 1-Phenylnon-1-aza-4-in (**10a**) als gelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.92$  (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 1.35-1.54 (m, 4 H), 1.79-1.90 (m, 1 H), 1.91-2.03 (m, 1 H), 2.09-2.23 (m, 3 H), 2.23-2.34 (m, 1 H), 4.63 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1 H), 7.28-7.41 (m, 5 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.6$  ( $\text{CH}_3$ ), 15.8 ( $\text{CH}_2$ ), 18.4

(CH<sub>2</sub>), 21.9 (CH<sub>2</sub>), 31.1 (CH<sub>2</sub>), 35.5 (CH<sub>2</sub>), 65.0 (CH), 78.2 (C), 81.6 (C), 126.9 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 139.3 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3088, 3063, 3031, 2957, 2931, 2872, 2861, 2097, 1777, 1493, 1466, 1454, 1433, 1378, 1344, 1330, 1306, 1246, 1027, 759, 700, 559, 530 cm<sup>-1</sup>. **MS** (25°C): (m/z) (%) = 212.2 (3) [M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>], 199.2 (13), 184.2 (8), 170.1 (26), 156.1 (18), 143.1 (14), 129.1 (19), 117.1 (29), 104.1 (100), 91.0 (50), 77.0 (46), 67.0 (17), 51.0 (10), 41.0 (14), 28.1 (5). **C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>** (241.2): ber. C 74.65, H 7.94, N 17.41, gef. C 74.53, H 7.96, N 16.97.

### Darstellung von 1-Phenyldec-1-aza-5-in (10b)



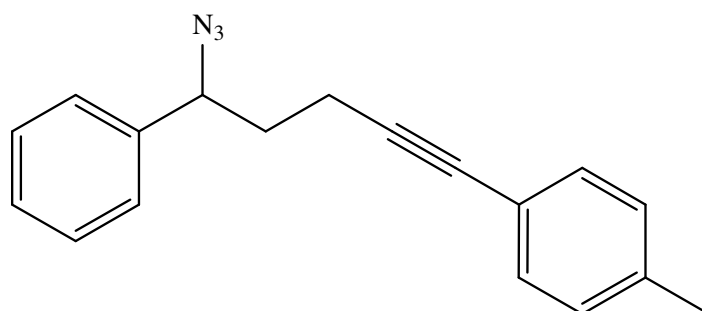
M = 255.17 g/mol

**AAV 8:** Man legt 7.118 g (31.00 mmol) 1-Phenyldec-5-in-1-ol (**9b**) in 170 mL Tetrahydrofuran vor. Nun gibt man 10.718 g (40.30 mmol) PPh<sub>3</sub> zu und kühlt auf 0 °C. Man gibt nach dem Lösen des PPh<sub>3</sub> 8.8 mL (40.30 mmol) DPPA und 8.1 mL (40.40 mmol) DIAD hinzu. Nach vollständigem Umsatz quencht man die Reaktionsmischung mit 100 mL Diethylether und 5 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die organische Phase wird mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Reinigen erhält man 4.584 g (17.98 mmol, 58 %) 1-Phenyldec-1-aza-5-in (**10b**) als gelbe Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.90 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.32-1.65 (m, 6 H), 1.80-2.01 (m, 2 H), 2.11-2.20 (m, 4 H), 4.44 (t, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 7.29-7.40 (m, 5 H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.6 (CH<sub>3</sub>), 18.4 (CH<sub>2</sub>), 21.9 (CH<sub>2</sub>), 25.6 (CH<sub>2</sub>), 31.1 (CH<sub>2</sub>), 35.1 (CH<sub>2</sub>), 65.9 (CH), 79.1 (C), 81.0 (C), 126.8 (CH), 128.2 (CH), 128.7 (CH), 139.6 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3087, 3068, 3029, 2955, 2932, 2863, 2095, 1493, 1454, 1434, 1331, 1309, 1244, 759, 700 cm<sup>-1</sup>. **MS** (25°C): (m/z) (%) = 255.2 (1) [M<sup>+</sup>], 226.1 (14) [M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>], 184.1 (32), 170.1

(38), 156.1 (20), 143.1 (23), 130.1 (65), 117.1 (73), 104.0 (100), 91.0 (53), 77.0 (56), 67.0 (9), 51.0 (7), 39.0 (2).  $C_{16}H_{21}N_3$  (255.2): ber. C 75.26, H 8.29, N 16.46, gef. C 75.64, H 8.35, N 15.83.

#### Darstellung von 1-Phenyl-5-*p*-tolylpent-4-in-1-azid (**10c**)

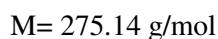
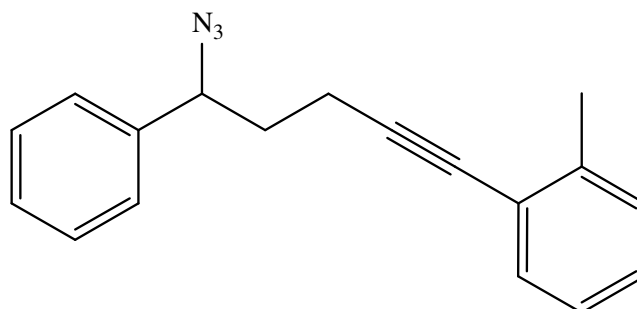


M= 275.14 g/mol

**AAV 8:** Man legt 6.159 g (24.60 mmol) 1-Phenyl-5-*p*-tolylpent-4-in-1-ol (**9c**) in 135 mL Tetrahydrofuran vor. Nun gibt man 8.511 g (32.00 mmol)  $PPh_3$  zu und kühlt auf 0 °C. Man gibt nach dem Lösen des  $PPh_3$  7 mL (32.00 mmol) DPPA und 6.4 mL (32.00 mmol) DIAD hinzu. Nach vollständigem Umsatz quencht man die Reaktionsmischung mit 100 mL Diethylether und 5 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die organische Phase wird mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Reinigen erhält man 4.264 g (15.50 mmol, 63 %) 1-Phenyl-5-*p*-tolylpent-4-in-1-azid (**10c**) als gelbe Flüssigkeit.

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.95-2.10 (m, 2 H), 2.32 (s, 3 H), 2.41-2.49 (m, 2 H), 6.69 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 1 H), 7.08 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2 H), 7.29-7.38 (m, 7 H) ppm.  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 16.4 ( $CH_2$ ), 21.3 ( $CH_3$ ), 35.2 ( $CH_2$ ), 65.0 (CH), 81.7 (C), 87.4 (C), 120.5 (C), 126.9 (CH), 128.3 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 131.4 (CH), 137.7 (C), 139.1 (C) ppm. IR (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3030, 2926, 2097, 1775, 1510, 1493, 1453, 1344, 1246, 1181, 1097, 1024, 893, 818, 761, 701, 555, 527  $cm^{-1}$ . MS (25°C): (m/z) (%) = 247.1 (12) [ $M^+$  -  $N_2$ ], 246.1 (24), 232.1 (6), 215.1 (4), 143.0 (100), 129.0 (35), 115.0 (15), 104.0 (55), 91.0 (16), 77.0 (15), 28.0 (16).  $C_{18}H_{17}N_3$  (275.1): ber. C 78.52, H 6.22, N 15.26, gef. C 76.85, H 6.36, N 14.86.

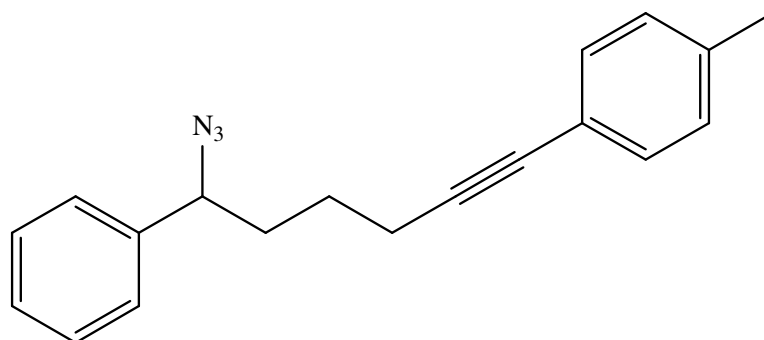
### Darstellung von 1-Phenyl-5-*o*-tolylpent-4-in-1-azid (**10d**)



**AAV 8:** Man legt 3.930 g (15.70 mmol) 1-Phenyl-5-*o*-tolylpent-4-in-1-ol (**9d**) in 89 mL Tetrahydrofuran vor. Nun gibt man 5.345 g (20.40 mmol)  $\text{PPh}_3$  zu und kühlt auf 0 °C. Man gibt nach dem Lösen des  $\text{PPh}_3$  4.4 mL (20.40 mmol) DPPA und 4.0 mL (20.40 mmol) DIAD hinzu. Nach vollständigem Umsatz quencht man die Reaktionsmischung mit 100 mL Diethylether und 5 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die organische Phase wird mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Reinigen erhält man 3.801 g (13.82 mmol, 88 %) 1-Phenyl-5-*o*-tolylpent-4-in-1-azid (**10d**) als gelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.93\text{-}2.16$  (m, 2 H), 2.43 (s, 3 H), 2.46-2.64 (m, 2 H), 4.72 (dd,  $J = 6.3$  Hz,  $J = 8.3$  Hz, 1 H), 7.08- 7.21 (m, 3 H), 7.29-7.42 (m, 6 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.6$  ( $\text{CH}_2$ ), 20.8 ( $\text{CH}_3$ ), 35.4 ( $\text{CH}_2$ ), 65.0 (CH), 80.6 (C), 92.2 (C), 123.3 (C), 125.5 (CH), 126.9 (CH), 127.8 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 131.9 (CH), 139.1 (C), 139.9 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu} = 3063, 3029, 2952, 2925, 2095, 1487, 1454, 1430, 1344, 1307, 1246, 1043, 1026, 758, 701, 559 \text{ cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 247.2 (5) [ $\text{M}^+ - \text{N}_2$ ], 246.1 (20), 232.1 (8), 215.1 (6), 170.1 (17), 156.0 (7), 143.0 (100), 128.0 (65), 115.0 (53), 104.0 (95), 91.0 (21), 77.0 (25), 65.0 (5), 51.0 (9), 39.0 (3), 28.1 (5).  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3$  (275.1): ber. C 78.52, H 6.22, N 15.26, gef. C 78.64, H 6.35, N 14.34.

### Darstellung von 1-Phenyl-6-*p*-tolylhex-5-in-1-azid (**10e**)



$$M = 289.16 \text{ g/mol}$$

**AAV 8:** Man legt 10.761 g (41.00 mmol) 1-Phenyl-6-*p*-tolylhex-5-in-1-ol (**9e**) in 221 mL Tetrahydrofuran vor. Nun gibt man 14.095 g (53.00 mmol)  $\text{PPh}_3$  zu und kühlt auf 0 °C. Man gibt nach dem Lösen des  $\text{PPh}_3$  11.6 mL (53.00 mmol) DPPA und 10.7 mL (53.00 mmol) DIAD hinzu. Nach vollständigem Umsatz quencht man die Reaktionsmischung mit 200 mL Diethylether und 5 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die organische Phase wird mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Reinigen erhält man 7.863 g (27.47 mmol, 67 %) 1-Phenyl-6-*p*-tolylhex-5-in-1-azid (**10e**) als gelbe Flüssigkeit.

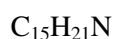
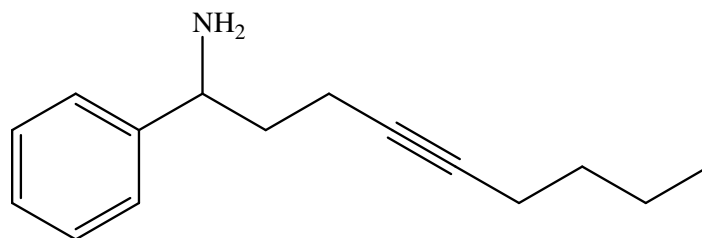
**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.49\text{-}1.76$  (m, 2 H), 1.86-2.06 (m, 2 H), 2.31 (s, 3 H), 2.41 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 4.46 (t,  $J = 7.1$  Hz, 1 H), 7.05 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.25-7.40 (m, 7 H) ppm.  **$^{13}\text{C NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.0$  ( $\text{CH}_2$ ), 21.3 ( $\text{CH}_3$ ), 25.3 ( $\text{CH}_2$ ), 35.2 ( $\text{CH}_2$ ), 65.9 (CH), 81.2 (C), 88.4 (C), 120.6 (C), 126.8 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 131.4 (CH), 137.6 (C), 139.5 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu} = 3061, 3029, 2948, 2921, 2866, 2096, 1510, 1493, 1454, 1433, 1332, 1245, 1180, 1029, 1020, 817, 762, 701, 528 \text{ cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): ( $m/z$ ) (%) = 289.2 (21) [ $\text{M}^+$ ], 260.1 (47), 246.1 (25), 233.1 (27), 193.1 (100), 184.1 (11), 178.1 (15), 165.1 (13), 143.1 (45), 142.1 (26), 129.1 (70), 128.1 (46), 116.1 (45), 115.1 (65), 91.0 (41), 77.0 (27), 51.0 (8), 39.0 (6), 28.1 (49).  **$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3$**  (289.2): ber. C 78.86, H 6.62, N 14.52, gef. C 79.65, H 6.78, N 13.48.

### 5.4.5 Darstellung der $\alpha$ -chiralen Aminoalkine **6**

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 9):

Man legt 3 Äquivalente Lithiumaluminiumhydrid unter Argon in Diethylether vor. Nun tropft man langsam 1 Äquivalent des jeweiligen Azidalkins **10** gelöst in Diethylether zu und rührt 4 Stunden bei 25 °C. Anschließend gibt man solange Wasser zu, bis es keine Gasentwicklung mehr gibt. Der entstandene Feststoff wird mit 2N Kaliumhydroxid-Lösung gelöst. Man extrahiert die wässrige Phase dreimal mit MTBE. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die Lösungsmittel abkondensiert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, Petrolether/Essigester 2:1).

#### Darstellung von 1-Phenylnon-1-amin-4-in (**6a**)



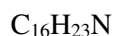
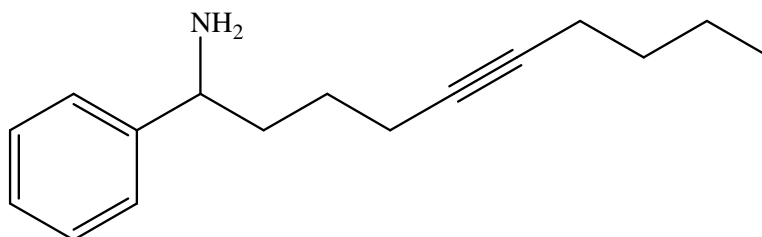
$$M = 215.17 \text{ g/mol}$$

**AAV 9:** Man legt 0.285 g (7.50 mmol) Lithiumaluminiumhydrid unter Argon in 4 mL Diethylether vor. Nun tropft man langsam 0.603 g (2.50 mmol) 1-Phenylnon-1-aza-4-in (**10a**) gelöst in 8 mL Diethylether zu und rührt 4 Stunden bei 25 °C. Nach Aufarbeiten und Reinigen erhält man 0.484 g (2.25 mmol, 90 %) 1-Phenylnon-1-amin-4-in (**6a**) als gelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.87$  (t,  $J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.35-1.50 (m, 4 H), 1.71 (s, 2 H), 1.76-1.84 (m, 2 H), 2.07-2.18 (m, 4 H), 3.99 (t,  $J = 6.9$  Hz, 1 H), 7.20-7.29 (m, 5 H) ppm.  
 $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.5$  ( $\text{CH}_3$ ), 15.9 ( $\text{CH}_2$ ), 18.3 ( $\text{CH}_2$ ), 21.8 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 38.5 ( $\text{CH}_2$ ), 54.9 (CH), 79.1 (C), 80.7 (C), 126.2 (CH), 126.9 (CH), 128.3 (CH), 145.8 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu} = 3374, 3061, 3027, 2956, 2931, 2860, 1727, 1603, 1492, 1453, 1378, 1330, 1072, 1027, 876, 763, 701, 536 \text{ cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 215.2 (2) [ $\text{M}^+$ ], 173.1

(12), 172.1 (11), 151.0 (7), 138.1 (4), 119.1 (6), 107.1 (9), 106.1 (100), 79.1 (9), 77.0 (5).  
**C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N** (215.2): ber. C 83.67, H 9.83, N 6.50, gef. C 83.38, H 9.94, N 6.46.

### Darstellung von 1-Phenyldec-5-in-1-amin (**6b**)

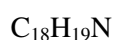
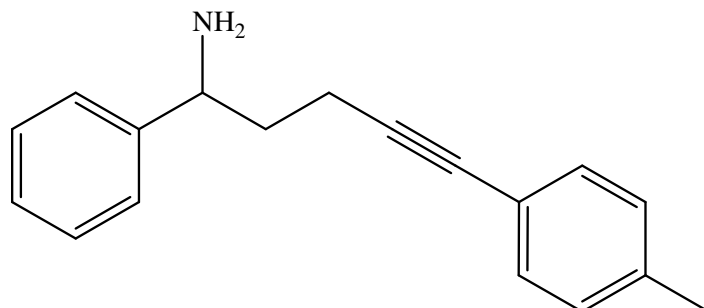


M= 229.18 g/mol

**AAV 9:** Man legt 2.584 g (54.00 mmol) Lithiumaluminiumhydrid unter Argon in 60 mL Diethylether vor. Nun tropft man langsam 4.584 g (18.00 mmol) 1-Phenyldec-1-aza-5-in (**10b**) gelöst in 21 mL Diethylether zu und rührt 4 Stunden bei 25 °C. Nach Aufarbeiten und Reinigen erhält man 4.001 g (17.46 mmol, 97 %) 1-Phenyldec-1-amin-5-in (**6b**) als gelbe Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.89 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 1.41-1.50 (m, 6 H), 1.72-1.77 (m, 2 H), 2.10-2.16 (m, 4 H), 3.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 1 H), 7.17-7.26 (m, 1 H), 7.27-7.35 (m, 4 H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.4 (CH<sub>3</sub>), 18.2 (CH<sub>2</sub>), 18.5 (CH<sub>2</sub>), 21.7 (CH<sub>2</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>), 31.0 (CH<sub>2</sub>), 38.5 (CH<sub>2</sub>), 55.7 (CH), 79.5 (C), 80.3 (C), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 128.2 (CH), 146.3 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3061, 3026, 2955, 2932, 2861, 1946, 1883, 1807, 1662, 1602, 1492, 1453, 1434, 1377, 1332, 1234, 1074, 1028, 879, 841, 761, 701, 539 cm<sup>-1</sup>. **MS** (25°C): (m/z) (%) = 230.2 (1) [M<sup>+</sup> + 1], 212.1 (8), 187.1 (2), 172.1 (4), 146.1 (23), 132.1 (31), 106.1 (100), 91.0 (24), 79.0 (31), 77.0 (22), 41.0 (21), 28.0 (22). **C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N** (229.2): ber. C 83.79, H 10.11, N 6.11, gef. C 83.59, H 10.11, N 5.96.

### Darstellung von 1-Phenyl-5-*p*-tolylpent-4-in-1-amin (**6c**)



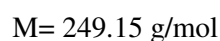
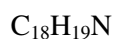
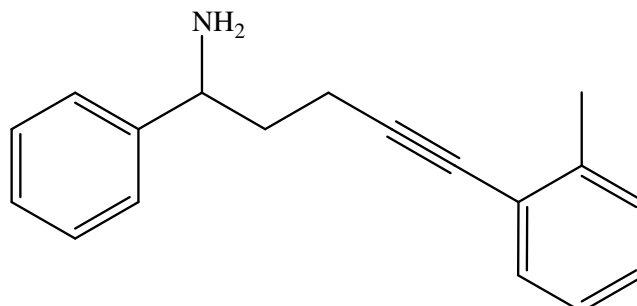
$$M = 249.15 \text{ g/mol}$$

**AAV 9:** Man legt 0.989 g (26.20 mmol) Lithiumaluminiumhydrid unter Argon in 30 mL Diethylether vor. Nun tropft man langsam 2.4 g (8.70 mmol) 1-Phenyl-5-*p*-tolylpent-4-in-1-azid (**10c**) gelöst in 10 mL Diethylether zu und rührt 4 Stunden bei 25 °C. Nach Aufarbeiten und Reinigen erhält man 2.103 g (8.44 mmol, 97 %) 1-Phenyl-5-*p*-tolylpent-4-in-1-amin (**6c**) als gelbe Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.58 (s, 2 H), 1.89-1.97 (m, 2 H), 2.31-2.45 (m, 5 H), 4.10 (t, *J* = 7.1 Hz, 1 H), 7.06 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.27-7.34 (m, 7 H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.6 (CH<sub>3</sub>), 21.3 (CH<sub>2</sub>), 38.2 (CH<sub>2</sub>), 55.1 (CH), 81.1 (C), 88.6 (C), 120.7 (C), 126.3 (CH), 127.0 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 131.3 (CH), 137.5 (C), 145.7 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3366, 3293, 3059, 3027, 2920, 2858, 2224, 1904, 1603, 1510, 1492, 1451, 1377, 1352, 1329, 1107, 1071, 1024, 872, 818, 764, 702, 558, 527 cm<sup>-1</sup>. **MS** (25°C): (m/z) (%) = 249.2 (41) [M<sup>+</sup>], 248.1 (22), 232.1 (86), 217.1 (24), 202.1 (6), 172.1 (16), 144.1 (13), 129.1 (13), 128.1 (13), 106.1 (100), 79.1 (14). **C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N** (249.2): ber. C 86.70, H 7.68, N 5.62, gef. C 86.32, H 7.60, N 5.58.



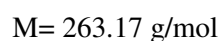
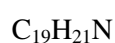
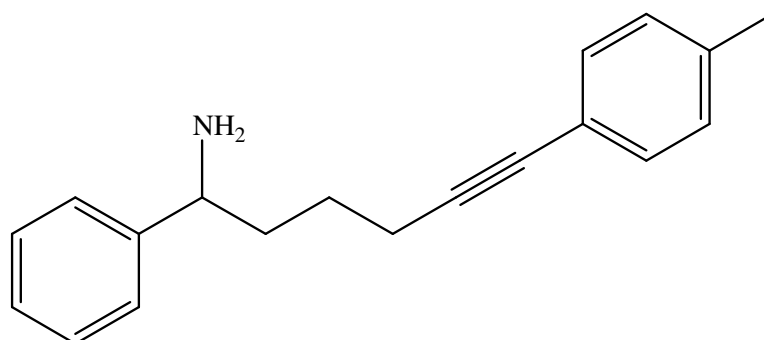
### Darstellung von 1-Phenyl-5-*o*-tolylpent-4-in-1-amin (**6d**)



**AAV 9:** Man legt 1.729 g (45.50 mmol) Lithiumaluminiumhydrid unter Argon in 40 mL Diethylether vor. Nun tropft man langsam 3.780 g (13.80 mmol) 1-Phenyl-5-*o*-tolylpent-4-in-1-azid (**10d**) gelöst in 22 mL Diethylether zu und rührt 4 Stunden bei 25 °C. Nach Aufarbeiten und Reinigen erhält man 2.441 g (9.80 mmol, 71 %) 1-Phenyl-5-*o*-tolylpent-4-in-1-amin (**6d**) als gelbe Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.53 (s, 2 H), 1.84-2.01 (m, 2 H), 2.29-2.52 (m, 5 H), 4.10 (t, *J* = 7.0 Hz, 1 H), 7.05-7.14 (m, 1 H), 7.15 (d, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 7.18-7.26 (m, 1 H), 7.28-7.38 (m, 5 H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.7 (CH<sub>2</sub>), 20.6 (CH<sub>3</sub>), 38.3 (CH<sub>2</sub>), 55.0 (CH), 79.9 (C), 93.3 (C), 123.5 (C), 125.3 (CH), 126.2 (CH), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 131.7 (CH), 139.7 (C), 145.7 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3372, 3295, 3061, 3025, 2919, 2855, 2223, 1953, 1919, 1885, 1808, 1601, 1487, 1453, 1430, 1379, 1028, 869, 758, 715, 701, 532 cm<sup>-1</sup>. **MS** (25°C): (m/z) (%) = 249.2 (29) [M<sup>+</sup>], 232.1 (36), 217.1 (21), 202.1 (7), 191.1 (2), 172.1 (9), 158.1 (6), 144.1 (23), 128.0 (53), 115.0 (20), 106.0 (100), 91.0 (7), 79.0 (22), 51.0 (4), 28.1 (9). **C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N** (249.2): ber. C 86.70, H 7.68, N 5.62, gef. C 86.43, H 7.66, N 5.45.

### Darstellung von 1-Phenyl-6-*p*-tolylhex-5-in-1-amin (**6e**)



**AAV 9:** Man legt 3.058 g (81.00 mmol) Lithiumaluminiumhydrid unter Argon in 90 mL Diethylether vor. Nun tropft man langsam 7.836 g (27.00 mmol) 1-Phenyl-6-*p*-tolylhex-5-in-1-azid (**10e**) gelöst in 31 mL Diethylether zu und rührt 4 Stunden bei 25 °C. Nach Aufarbeiten und Reinigen erhält man 4.695 g (18.00 mmol, 67 %) 1-Phenyl-6-*p*-tolylhex-5-in-1-amin (**6e**) als gelbe Flüssigkeit.

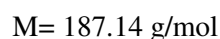
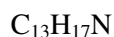
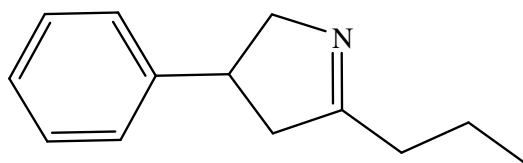
**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.39-1.49 (m, 3H), 1.56-1.58 (m, 1 H), 1.74-1.75 (m, 2 H), 2.24 (s, 3 H), 2.32 (t, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 3.82 (t, *J* = 6.9 Hz, 1 H), 7.00 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 7.20-7.38 (m, 7 H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.0 (CH<sub>2</sub>), 21.0 (CH<sub>3</sub>), 25.4 (CH<sub>2</sub>), 38.4 (CH<sub>2</sub>), 55.5 (CH), 80.6 (C), 88.8 (C), 120.6 (C), 125.9 (CH), 126.5 (CH), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 131.0 (CH), 137.0 (C), 146.1 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3372, 3306, 3081, 3060, 3026, 2938, 2861, 2227, 1949, 1908, 1812, 1603, 1510, 1492, 1453, 1378, 1359, 1331, 1027, 910, 877, 818, 763, 733, 701, 527 cm<sup>-1</sup>. **MS** (25°C): (*m/z*) (%) = 263.2 (8) [M<sup>+</sup>], 246.1 (4), 218.1 (5), 201.0 (5), 170.0 (3), 151.0 (9), 142.1 (64), 132.1 (82), 129.1 (11), 106.1 (100), 79.1 (9), 77.0 (8). **C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N** (263.2): ber. C 86.65, H 8.04, N 5.32, gef. C 86.49, H 8.06, N 5.27.

## 5.5 Hydroaminierungen mit den $\beta$ -chiralen Aminoalkinen **4**

### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 10):

Ein Äquivalent (1 mmol) des jeweiligen  $\beta$ -chiralen Aminoalkins **4**, 5 mol % (0.05 mmol) des jeweiligen Titan(IV)-Katalysators und 0.4 mL Toluol werden unter Argon in einen ausgeheizten Schlenkkolben bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und Temperaturen gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, Petrolether/Essigester 10:1  $\rightarrow$  2:1  $\rightarrow$  Essigester).

### Darstellung von 3-Phenyl-5-propyl-3,4-dihydro-2H-pyrrol (**19a**)

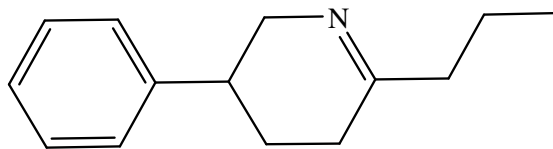


**AAV 10:** Nach dieser Vorschrift werden 187 mg 2-Phenylhept-4-in-1-amin (**4a**) eingesetzt und man erhält nach der Hydroaminierung 3-Phenyl-5-propyl-3,4-dihydro-2H-pyrrol (**19a**) als gelbe Flüssigkeit und zurückisoliertes Edukt-Amin.

Titan-Katalysator	T [°C]	t [h]	Ausbeute Imin	reisoliertes Amin
$\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$	105	24	185 mg, 0.99 mmol, 99 %	0 %
<b>I</b>	45	1	47 mg, 0.25 mmol, 25 %	137 mg, 0.73 mmol, 73 %
<b>I</b>	45	3	109 mg, 0.58 mmol, 58 %	73 mg, 0.39 mmol, 39 %
<b>I</b>	25	1	15 mg, 0.08 mmol, 8 %	170 mg, 0.91 mmol, 91 %
<b>I</b>	25	5	54 mg, 0.29 mmol, 29 %	133 mg, 0.71 mmol, 71 %
<b>I</b>	25	24	124 mg, 0.66 mmol, 66 %	60 mg, 0.32 mmol, 32 %

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.98 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3 H), 1.66 (se.,  $J$  = 7.4 Hz, 2 H), 2.33-2.38 (m, 2 H), 2.59 (dd,  $J$  = 6.8 Hz,  $J$  = 7.4 Hz, 1 H), 2.96 (dd,  $J$  = 9.6 Hz,  $J$  = 17.3 Hz, 1 H), 3.43-3.53 (m, 1 H), 3.82-3.89 (m, 1 H), 4.26 (dd,  $J$  = 8.5 Hz,  $J$  = 15.4 Hz, 1 H), 7.13-7.21 (m, 3 H), 7.25-7.30 (m, 2 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 19.6 ( $\text{CH}_2$ ), 35.7 ( $\text{CH}_2$ ), 42.7 ( $\text{CH}_2$ ), 46.0 ( $\text{CH}_2$ ), 68.8 (CH), 126.1 (CH), 126.6 (CH), 128.5 (CH), 145.1 (C), 177.3 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3062, 3027, 2959, 2934, 2871, 1643, 1603, 1494, 1456, 1429, 1380, 1353, 1319, 1299, 1156, 988, 759, 701  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 187.1 (33) [ $\text{M}^+$ ], 172.1 (31), 159.1 (100), 144.1 (20), 117.1 (28), 115.0 (16), 91.0 (14), 83.1 (37), 77.0 (8), 55.0 (41), 51.0 (3), 41.0 (8).  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$  (187.1): ber. C 83.37, H 9.15, N 7.48, gef. C, H, N.

#### Darstellung von 3-Phenyl-6-propyl-2,3,4,5-tetrahydropyridin (19b)



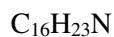
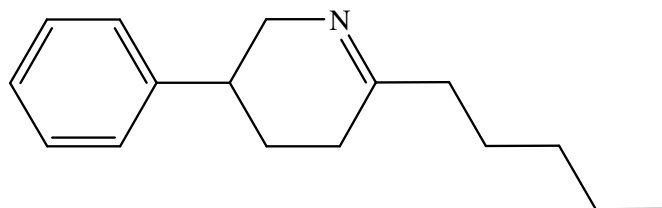
M = 201.15 g/mol

**AAV 10:** Nach dieser Vorschrift werden 201 mg 2-Phenyl-5-amin (4b) eingesetzt und man erhält nach der Hydroaminierung 3-Phenyl-6-propyl-2,3,4,5-tetrahydropyridin (19b) als gelbe Flüssigkeit und zurückisoliertes Edukt-Amin.

Titan-Katalysator	T [°C]	t [h]	Ausbeute Imin 19b	reisoliertes Amin 4b
(rac.)-EBTHI	105	24	197 mg, 0.98 mmol, 98 %	0 %
I	105	0.5	157 mg, 0.78 mmol, 78 %	40 mg, 0.20 mmol, 20 %
I	45	1	60 mg, 0.30 mmol, 30 %	137 mg, 0.68 mmol, 68 %
I	45	2	111 mg, 0.55 mmol, 55 %	86 mg, 0.43 mmol, 43 %
I	45	3	119 mg, 0.59 mmol, 59 %	78 mg, 0.39 mmol, 39 %
I	45	4	135 mg, 0.67 mmol, 67 %	58 mg, 0.29 mmol, 29 %

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.01 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3 H), 1.66 (quin.,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H), 1.78-1.92 (m, 1 H), 1.96-2.04 (m, 1 H), 2.22-2.39 (m, 4 H), 2.72-2.82 (m, 1 H), 3.46-3.55 (m, 1 H), 3.94-4.01 (m, 1 H), 7.22-7.37 (m, 5 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 19.5 ( $\text{CH}_2$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 38.7 ( $\text{CH}$ ), 56.0 ( $\text{CH}_2$ ), 126.0 ( $\text{CH}$ ), 126.6 ( $\text{CH}$ ), 128.1 ( $\text{CH}$ ), 143.8 (C), 170.2 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3061, 3028, 2959, 2930, 2871, 1947, 1874, 1804, 1664, 1602, 1494, 1455, 1423, 1375, 1332, 1156, 757, 701, 523  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) =  $[\text{M}^+]$  201.2 (40), 186.2 (50), 173.2 (100), 158.2 (10), 144.2 (4), 128.1 (4), 117.1 (8), 104.1 (40), 96.2 (26), 91.1 (17), 78.1 (9), 69.2 (28), 55.1 (9), 41.1 (8), 32.1 (13), 28.2 (44).  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$  (201.2): ber. C, H, N, gef. C, H, N.

#### Darstellung von 3-Phenyl-6-pentyl-2,3,4,5-tetrahydropyridin (19c)



M= 229.36 g/mol

**AAV 10:** Nach dieser Vorschrift werden 229 mg 2-Phenyldec-5-in-1-amin (**4c**) eingesetzt und man erhält 3-Phenyl-6-pentyl-2,3,4,5-tetrahydropyridin (**19c**) als gelbe Flüssigkeit und zurückisoliertes Edukt-Amin.

Titan-Katalysator	T [°C]	t [h]	Ausbeute Imin 19c	reisoliertes Amin 4c
Cp <sub>2</sub> TiMe <sub>2</sub>	105	24	218 mg, 0.95 mmol, 95 %	0 %
( <i>S,S</i> )-EBTHI	105	1	140 mg, 0.61 mmol, 61 %	83 mg, 0.36 mmol, 36 %
( <i>S,S</i> )-EBTHI	105	2	190 mg, 0.83 mmol, 83 %	32 mg, 0.14 mmol, 14 %
( <i>S,S</i> )-EBTHI	105	3	211 mg, 0.92 mmol, 92 %	11 mg, 0.05 mmol, 5 %
( <i>S,S</i> )-EBTHI	105	4	220 mg, 0.96 mmol, 96 %	0 %
<b>I</b>	105	3	222 mg, 0.97 mmol, 97 %	0 %
<b>I</b>	105	0.5	195 mg, 0.85 mmol, 85 %	28 mg, 0.12 mmol, 12 %
<b>I</b>	75	3	225 mg, 0.98 mmol, 98 %	0 %
<b>I</b>	55	3	163 mg, 0.71 mmol, 71 %	53 mg, 0.23 mmol, 23 %
<b>I</b>	45	3	112 mg, 0.49 mmol, 49 %	115 mg, 0.50 mmol, 50 %
<b>I</b>	45	0.5	25 mg, 0.11 mmol, 11 %	197 mg, 0.86 mmol, 86 %
<b>I</b>	45	1	71 mg, 0.31 mmol, 31 %	156 mg, 0.68 mmol, 68 %
<b>I</b>	45	2	94 mg, 0.41 mmol, 41 %	131 mg, 0.57 mmol, 57 %
<b>I</b>	45	3	117 mg, 0.51 mmol, 51 %	110 mg, 0.48 mmol, 48 %
<b>I</b>	45	4	181 mg, 0.79 mmol, 79 %	41 mg, 0.18 mmol, 18 %

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.91 (t, *J* = 6.9 Hz, 3 H), 1.29-1.37 (m, 4 H), 1.52-1.62 (m, 2 H), 1.76-1.90 (m, 1 H), 1.95-2.05 (m, 1 H), 2.20-2.25 (m, 1 H), 2.28-2.35 (m, 1 H), 2.43 (s, 1 H), 2.70-2.80 (m, 2 H), 3.41-3.50 (m, 1 H), 3.89-3.96 (m, 1 H), 7.19-7.35 (m, 5 H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 26.3 (CH<sub>2</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 39.1 (CH), 40.5 (CH<sub>2</sub>), 56.1 (C), 126.4 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 128.5 (CH), 144.1 (C) ppm.

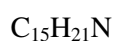
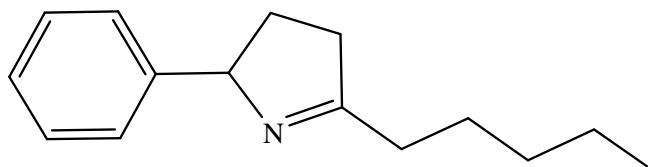
**IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3269, 3061, 3028, 2930, 2858, 1943, 1870, 1804, 1663, 1601, 1494, 1454, 1377, 1332, 1304, 1161, 1093, 758, 737, 700, 664, 573, 550 cm<sup>-1</sup>.

**MS** (25°C): (*m/z*) (%) = 230.2 (26) [M<sup>+</sup> + H], 200.1 (10), 186.1 (18), 173.1 (100), 144.0 (3), 115.0 (4), 104.0 (12), 91.0 (7), 78.0 (4), 69.0 (2), 55.0 (4), 41.0 (5), 28.1 (3).

**C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N** (229.4): ber. C 83.79, H 10.11, N 6.11, gef. C 82.87, H 9.89, N 5.92.

## 5.6 Hydrominierung mit $\alpha$ -chiralen Aminoalkinen 6

### Darstellung von 5-Pentyl-2-phenyl-3,4-dihydro-2H-pyrrol (20a)



$$M = 215.17 \text{ g/mol}$$

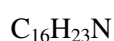
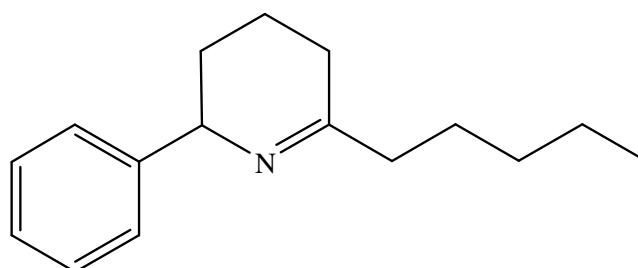
**AAV 11:** Nach dieser Vorschrift werden 215 mg 1-Phenylnon-1-amin-4-in (**6a**) eingesetzt und man erhält 5-Pentyl-2-phenyl-3,4-dihydro-2H-pyrrol (**20a**) als gelbe Flüssigkeit und zurückisoliertes Edukt-Amin.

Titan-Katalysator	T [°C]	t [h]	Ausbeute Imin 20a	reisoliertes Amin 6a
$\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$	105	24	213 mg, 0.99 mmol, 99 %	0 %
(S,S)-EBTHI	105	4	58 mg, 0.27 mmol, 27 %	155 mg, 0.72 mmol, 72 %
(S,S)-EBTHI	105	8	105 mg, 0.49 mmol, 49 %	103 mg, 0.48 mmol, 48 %
(S,S)-EBTHI	105	16	127 mg, 0.59 mmol, 59 %	82 mg, 0.38 mmol, 38 %
(S,S)-EBTHI	105	24	151 mg, 0.70 mmol, 70 %	60 mg, 0.28 mmol, 28 %
<b>I</b>	25	24	22 mg, 0.10 mmol, 10 % 15 %ee	192 mg, 0.89 mmol, 89 % 7 %ee
<b>I</b>	25	48	73 mg, 0.34 mmol, 34 % 11 %ee	140 mg, 0.65 mmol, 65 % 5 %ee
<b>II</b>	25	24	24 mg, 0.11 mmol, 11 % 9 %ee	187 mg, 0.87 mmol, 87 % 9 %ee

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.91 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3 H), 1.29-1.78 (m, 4 H), 2.35-2.71 (m, 5 H), 5.05 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 1 H), 7.18-7.33 (m, 5 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.3 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 32.2 ( $\text{CH}_2$ ), 33.8 ( $\text{CH}_2$ ), 37.7 ( $\text{CH}_2$ ), 75.4 (CH), 126.3 (CH), 128.2 (CH), 144.7 (C), 179.1 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3249, 3084, 3060, 3028, 2955, 2930, 2871, 2860, 1949, 1881, 1806, 1687, 1641, 1604, 1493, 1454, 1428, 1378,

1325, 1304, 1267, 757, 700  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 216.2 (36) [ $\text{M}^+$  + H], 186.1 (53), 172.1 (76), 159.1 (100), 158.1 (89), 156.1 (51), 144.1 (32), 130.1 (27), 117.1 (71), 104.0 (42), 91.0 (29), 82.1 (26), 77.0 (14), 57.0 (9), 41.0 (9). **C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N** (215.2): ber. C 83.67, H 9.83, N 6.50, gef. C, H, N.

### Darstellung von 6-Pentyl-2-phenyl-2,3,4,5-tetrahydropyridin (20b)



M= 229.18 g/mol

**AAV 11:** Nach dieser Vorschrift werden 229 mg 1-Phenyldec-1-amin-5-in (**6b**) eingesetzt und man erhält 6-Pentyl-2-phenyl-2,3,4,5-tetrahydropyridin (**20b**) als gelbe Flüssigkeit und zurückisoliertes Edukt-Amin.

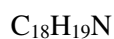
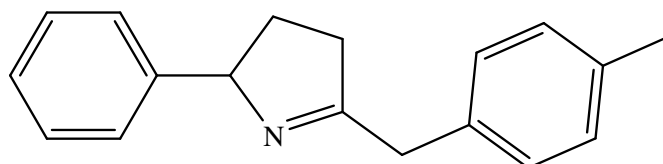
Titan-Katalysator	T [°C]	t [h]	Ausbeute Imin 20b	reisoliertes Amin 6b
Ind <sub>2</sub> TiMe <sub>2</sub>	105	24	211 mg, 0.92 mmol, 92 %	0 %
<b>I</b>	25	24	0 %	222 mg, 0.97 mmol, 97 %
<b>I</b>	45	2	0 %	220 mg, 0.96 mmol, 96 %
<b>I</b>	60	2	0 %	225 mg, 0.98 mmol, 98 %
<b>I</b>	60	24	128 mg, 0.56 mmol, 56 %	99 mg, 0.43 mmol, 43 %
<b>I</b>	60	48	156 mg, 0.68 mmol, 68 %	71 mg, 0.31 mmol, 31 %

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.91 (t, J = 6.9 Hz, 3 H), 1.29-1.37 (m, 4 H), 1.52-1.62 (m, 2 H), 1.76-1.90 (m, 1 H), 1.95-2.05 (m, 1 H), 2.20-2.25 (m, 1 H), 2.28-2.35 (m, 1 H), 2.43 (s, 1 H), 2.70-2.80 (m, 2 H), 3.41-3.50 (m, 1 H), 3.89-3.96 (m, 1 H), 7.19-7.35 (m, 5 H) ppm.  
<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 26.3 (CH<sub>2</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 39.1 (CH), 40.5 (CH<sub>2</sub>), 56.1 (C), 126.4 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 128.5 (CH), 144.1 (C)



ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3269, 3061, 3028, 2930, 2858, 1943, 1870, 1804, 1663, 1601, 1494, 1454, 1377, 1332, 1304, 1161, 1093, 758, 737, 700, 664, 573, 550  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 230.2 (26) [ $\text{M}^+$  + H], 200.1 (10), 186.1 (18), 173.1 (100), 144.0 (3), 115.0 (4), 104.0 (12), 91.0 (7), 78.0 (4), 69.0 (2), 55.0 (4), 41.0 (5), 28.1 (3). **C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N** (229.2): ber. C 83.79, H 10.11, N 6.11, gef. C 82.87, H 9.89, N 5.92.

### Darstellung von 5-(4-Methylbenzyl)-2-phenyl-3,4-dihydro-2H-pyrrol (**20c**)



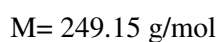
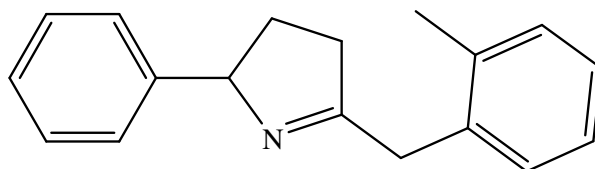
M= 249.15 g/mol

**AAV 11:** Nach dieser Vorschrift werden 249 mg 1-Phenyl-5-*p*-tolylpent-4-in-1-amin (**6c**) eingesetzt und man erhält 5-(4-Methylbenzyl)-2-phenyl-3,4-dihydro-2H-pyrrol (**20c**) als gelbe Flüssigkeit und zurückisoliertes Edukt-Amin.

Titan-Katalysator	T [°C]	t [h]	Ausbeute Imin <b>20c</b>	reisoliertes Amin <b>6c</b>
Cp <sub>2</sub> TiMe <sub>2</sub>	105	24	239 mg, 0.96 mmol, 96 %	0 %
<b>I</b>	25	24	50 mg, 0.20 mmol, 20 % 43 % <i>ee</i>	187 mg, 0.75 mmol, 75 % 0 % <i>ee</i>
<b>I</b>	25	168	242 mg, 0.97 mmol, 97 % 35 % <i>ee</i>	0 %
<b>II</b>	25	24	62 mg, 0.25 mmol, 25 % 63 % <i>ee</i>	179 mg, 0.72 mmol, 72 % 0 % <i>ee</i>
<b>II</b>	25	168	244 mg, 0.98 mmol, 98 % 7 % <i>ee</i>	0 %
( <i>S</i> )-BIPHENH <sub>2</sub>	25	24	187 mg, 0.75 mmol, 75 %	60 mg, 0.24 mmol, 24 %

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.33\text{-}2.63$  (m, 8 H), 3.75-3.80 (m, 2 H), 5.07-5.12 (m, 1 H), 7.16-7.33 (m, 9 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.7$  ( $\text{CH}_3$ ), 32.3 ( $\text{CH}_2$ ), 37.2 ( $\text{CH}_2$ ), 38.6 ( $\text{CH}_2$ ), 75.6 (CH), 126.2 (CH), 126.4 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (CH), 128.4 (CH), 129.8 (CH), 130.5 (CH), 135.3 (C), 136.9 (C), 144.5 (C), 177.3 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu} = 3236, 3059, 3030, 2921, 1680, 1607, 1453, 1272, 1178, 830, 760, 739, 701\text{ cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 249.2 (100) [ $\text{M}^+$ ], 220.2 (18), 181.1 (13), 161.1 (12), 144.1 (15), 131.1 (17), 119.1 (29), 117.1 (39), 105.0 (80), 91.0 (22), 83.9 (8), 57.0 (4), 43.0 (7).  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}$  (249.2): ber. C 86.70, H 7.68, N 5.62, gef. C 86.22, H 7.57, N 5.31.

#### Darstellung von 5-(2-Methylbenzyl)-2-phenyl-3,4-dihydro-2H-pyrrol (20d)



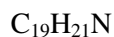
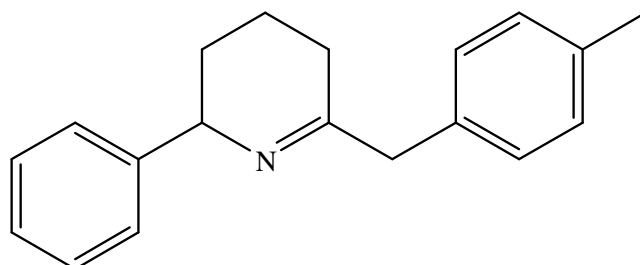
**AAV 11:** Nach dieser Vorschrift werden 249 mg 1-Phenyl-5-*o*-tolylpent-4-in-1-amin (**6d**) eingesetzt und man erhält 5-(2-Methylbenzyl)-2-phenyl-3,4-dihydro-2H-pyrrol (**20d**) als gelbe Flüssigkeit und zurückisoliertes Edukt-Amin.

Titan-Katalysator	T [°C]	t [h]	Ausbeute Imin <b>20d</b>	reisoliertes Amin <b>6d</b>
$\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$	105	24	239 mg, 0.96 mmol, 96 %	0 %
<b>I</b>	25	168	239 mg, 0.96 mmol, 96 %	0 %
<b>I</b>	25	24	242 mg, 0.97 mmol, 97 %	0 %
<b>I</b>	25	5	237 mg, 0.95 mmol, 95 %	0 %
<b>I</b>	25	1	189 mg, 0.76 mmol, 76 %	55 mg, 0.22 mmol, 22 %
<b>II</b>	25	168	242 mg, 0.97 mmol, 97 %	0 %
<b>II</b>	25	24	237 mg, 0.95 mmol, 95 %	0 %

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.33\text{-}2.63$  (m, 8 H), 3.75-3.80 (m, 2 H), 5.07-5.12 (m, 1 H), 7.16-7.33 (m, 9 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.7$  ( $\text{CH}_3$ ), 32.3 ( $\text{CH}_2$ ), 37.2

(CH<sub>2</sub>), 38.6 (CH<sub>2</sub>), 75.6 (CH), 126.2 (CH), 126.4 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (CH), 128.4 (CH), 129.8 (CH), 130.5 (CH), 135.3 (C), 136.9 (C), 144.5 (C), 177.3 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3027, 2963, 2928, 1697, 1665, 1639, 1602, 1493, 1453, 1429, 1326, 1288, 1261, 742, 700 cm<sup>-1</sup>. **MS** (25°C): (m/z) (%) = 250.2 (24) [M<sup>+</sup> + 1], 249.2 (100) [M<sup>+</sup>], 220.1 (14), 206.1 (2), 181.1 (3), 172.1 (9), 158.1 (7), 144.1 (24), 119.1 (22), 117.1 (36), 105.1 (39), 91.0 (35), 77.1 (17), 65.1 (9), 51.0 (6), 39.0 (3), 28.1 (15). **C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N** (249.2): ber. C 86.70, H 7.68, N 5.62, gef. C 86.38, H 7.62, N 5.42.

### Darstellung von 6-(4-Methylbenzyl)-2-phenyl-2,3,4,5-tetrahydropyridin (20e)



$$M = 263.17 \text{ g/mol}$$

**AAV 11:** Nach dieser Vorschrift werden 263 mg 1-Phenyl-6-*p*-tolylhex-5-in-1-amin (**6e**) eingesetzt und man erhält 6-(4-Methylbenzyl)-2-phenyl-2,3,4,5-tetrahydropyridin (**20e**) als gelbe Flüssigkeit und zurückisoliertes Edukt-Amin.

Titan-Katalysator	T [°C]	t [h]	Ausbeute Imin 20e	reisoliertes Amin 6e
Cp <sub>2</sub> TiMe <sub>2</sub>	105	24	250 mg, 0.95 mmol, 95 %	0 %
<b>I</b>	25	24	0 %	258 mg, 0.98 mmol, 98 %
<b>I</b>	60	24	0 %	255 mg, 0.97 mmol, 97 %
<b>I</b>	105	24	26 mg, 0.10 mmol, 10 %	229 mg, 0.87 mmol, 87 %

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.64-1.76 (m, 1 H), 2.34 (s, 3 H), 2.36-2.44 (m, 2 H), 2.46-2.64 (m, 2 H), 3.70-3.81 (m, 2 H), 5.08 (t, *J* = 9 Hz, 1 H), 7.12-7.35 (m, 9 H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.0 (CH<sub>3</sub>), 32.4 (CH<sub>2</sub>), 37.0 (CH<sub>2</sub>), 40.4 (CH<sub>2</sub>), 75.6 (CH), 126.4

(CH), 126.7 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 133.8 (C), 136.2 (C), 144.5 (C), 177.7 (C) ppm. **IR** (neat):  $\tilde{\nu}$  = 3058, 3025, 2936, 2864, 1656, 1603, 1512, 1493, 1450, 1360, 1301, 1272, 1246, 820, 754, 700  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** (25°C): (m/z) (%) = 263.2 (100) [ $\text{M}^+$  + H], 248.2 (5), 234.2 (10), 220.2 (5), 186.1 (5), 181.1 (46), 172.1 (13), 158.1 (23), 104.1 (30), 91.1 (16), 77.1 (9), 28.1 (6). **C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N** (263.2): ber. C 86.65, H 8.04, N 5.32, gef. C 85.99, H 7.86, N 4.76.

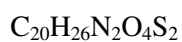
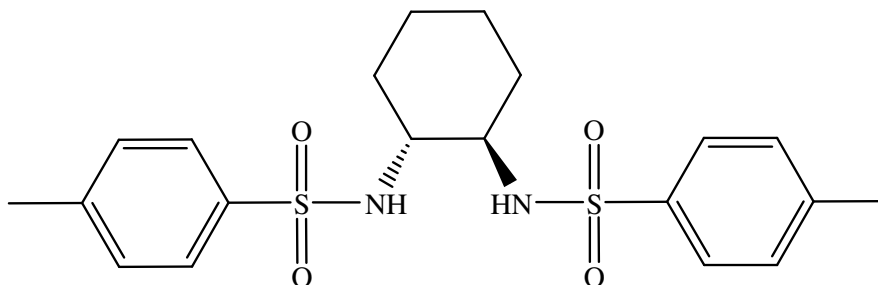
## 5.7 Titankatalysatoren

### 5.7.1 Darstellung der Liganden

#### **Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 12):**

In einen Schlenkkolben werden 8.77 mmol des (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-Diaminocyclohexan in 30 mL absolutem Dichlormethan vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Es werden 40 mmol Triethylamin hinzu gegeben und 10 min. gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf -55°C abgekühlt, mit 21.93 mmol (2.5 eq) Sulfonsäurechlorid versetzt und für 25 min. gerührt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird weitere zwei Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wird in 75 mL 1N Salzsäure gegossen und mit *tert*-Butylmethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die etherische Phase wird im Vakuum eingengt und 18 Stunden im Abzug stehen gelassen. Es bilden sich gelblichweiße Kristalle. Umkristallisation erfolgt aus Dichlormethan/*n*-Pentan. Die so erhaltenen Kristalle werden nochmals mit Dichlormethan gewaschen. Man erhält weiße Kristalle.

### Darstellung von *N,N*((1*R*,2*R*)-Cyclohex-1,2-diyl)bis(4-methylbenzylsulfonamid)

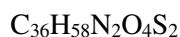
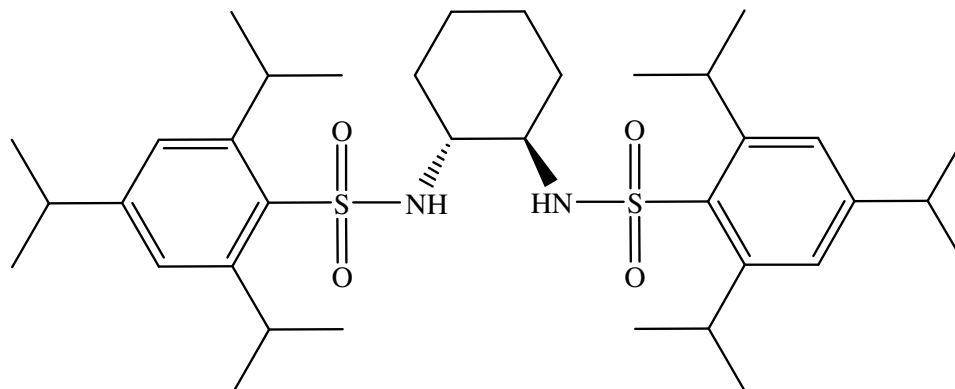


$$M = 422.13 \text{ g/mol}$$

**AAV 12:** 1 g (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-Diaminocyclohexan wird bei 0 °C in Dichlormethan und 5.61 mL Triethylamin 10 Minuten gerührt. Nach Abkühlen auf -55 °C werden 4.189 g *p*-Toluolsulfonylchlorid zugegeben. Nach beendeter Reaktion, Aufarbeitung und Umkristallisation erhält man 2.642 g (6.29 mmol, 72 %) als Ausbeute.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.08-1.10 (m, 4 H), 1.57-1.60 (m, 2 H), 1.60 (s, 1 H), 1.85-1.87 (m, 2 H), 2.43 (s, 6 H), 2.73-2.74 (m, 2 H), 4.75-4.77 (m, 2 H), 7.30 (d, *J* = 8.1 Hz, 4 H), 7.74 (d, *J* = 8.1 Hz, 4 H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.6 (CH<sub>3</sub>), 24.2 (CH<sub>2</sub>), 33.5 (CH<sub>2</sub>), 56.6 (CH), 127.2 (CH), 129.8 (CH), 137.0 (C), 143.6 (C) ppm. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3442, 3287, 2929, 2868, 1919, 1461, 1443, 1422, 1326, 1291, 1162, 1154, 1094, 1057, 1024, 1014, 815, 707, 671, 580, 551, 496 cm<sup>-1</sup>. **FAB+**: *m/z* (%) = 423.2 (100) [M<sup>+</sup> + 1], 422.2 (3) [M<sup>+</sup>], 267.1 (8), 252.1 (19), 155.0 (13), 154.0 (15), 139.0 (9), 137.0 (10), 136.0 (12). **C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>** (422.1): ber. C 56.85, H 6.20, N 6.36, S 15.18, O 15.15; gef. C 56.86, H 6.14, N 6.75.

### Darstellung von *N,N*((1*R*,2*R*)-Cyclohex-1,2-diyl)bis(2,4,6-triisopropylbenzylsulfonamid)



M= 646.38 g/mol

**AAV 12:** 1 g (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-Diaminocyclohexan wird bei 0 °C in Dichlormethan und 5.61 mL Triethylamin 10 Minuten gerührt. Nach Abkühlen auf -55 °C werden 6.636 g 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonsäurechlorid zugegeben. Nach beendeter Reaktion, Aufarbeitung und Umkristallisation erhält man 4.875 g (7.55 mmol, 86 %) als Ausbeute.

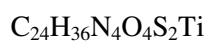
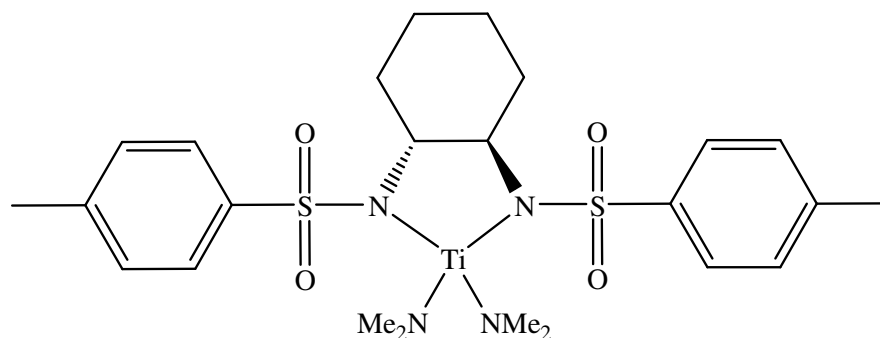
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.03-1.11 (m, 4 H), 1.26 (t, *J* = 6.6 Hz, 36 H), 1.56-1.57 (m, 2 H), 1.84-1.86 (m, 2 H), 2.83 (sep, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 3.12-3.14 (m, 2 H), 4.09 (sep, *J* = 6.8 Hz, 4 H), 5.05-5.07 (m, 2 H), 7.15 (s, 4 H) ppm. **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.5 (CH<sub>2</sub>), 23.6 (CH<sub>3</sub>), 24.4 (CH<sub>2</sub>), 24.8 (CH<sub>2</sub>), 24.9 (CH<sub>2</sub>), 33.4 (CH), 56.1 (CH<sub>2</sub>), 123.8 (CH), 133.4 (C), 150.2 (C), 152.8 (C) ppm. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3442, 3280, 2960, 2868, 1600, 1460, 1425, 1384, 1363, 1327, 1295, 1256, 1153, 1105, 1072, 1060, 1040, 900, 81, 663, 568 cm<sup>-1</sup>. **MS** (25 °C): *m/z* (%) = 646.4 (21) [M<sup>+</sup>], 645.4 (15), 632.4 (11), 631.4 (24), 556.0 (6), 506.0 (7), 463.0 (6), 429.0 (5), 413.0 (8), 382.3 (61), 381.3 (100), 380.3 (48), 379.2 (100), 282.2 (34), 268.1 (67), 267.1 (100), 265.1 (48), 187.2 (100), 175.2 (100). **C<sub>36</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>** (646.4): ber. C 66.83, H 9.04, N 4.33, S 9.91, O 9.89; gef. C 66.55, H 8.99, N 4.28.

## 5.7.2 Darstellung der Titankomplexe

### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 13):

In der Glovebox werden 1.06 mmol des Liganden in 10 mL absolutem Diethylether bei Raumtemperatur gerührt. Man löst 1.06 mmol Tetrakisdimethylaminotitan (0) in 1 ml Diethylether und gibt dies der gerührten Lösung hinzu. Die rotbraune Mischung wird solange gerührt, bis der komplette Ligand gelöst ist. Von der klaren dunkelroten Lösung wird das Lösungsmittel abgedampft. Nach Auskristallisation werden die Kristalle mit kaltem absolutem Diethylether gewaschen. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff.

### Darstellung von Komplex I:



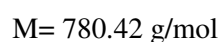
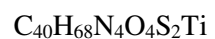
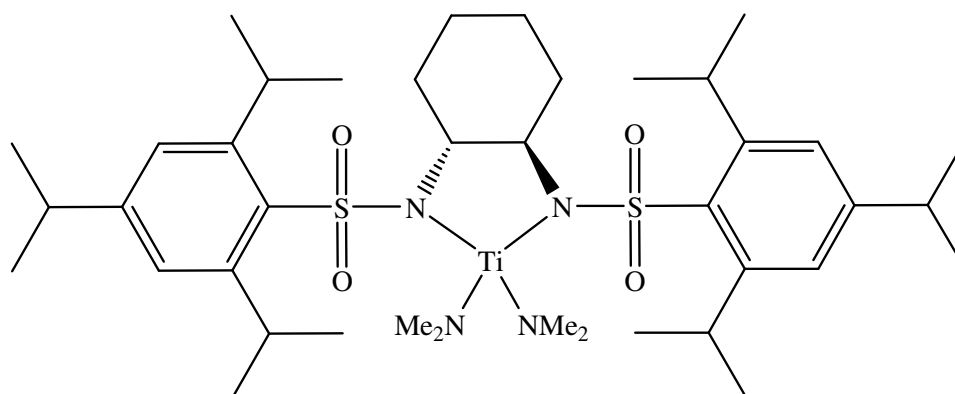
$$M = 556.17 \text{ g/mol}$$

**AAV 13:** 0.451 g *N,N*((1*R*,2*R*)-Cyclohex-1,2-diyl)bis(4-methylbenzylsulfonamid) werden in Diethyl-ether gerührt. 0.239 g Tetrakisdimethylaminotitan in einem mL Diethylether werden hinzugegeben. Nach Lösen des Liganden, Abdampfen des Lösungsmittels und Waschen des Feststoffes erhält man 0.55 g (2.02 mmol, 95 %) des Komplexes **I** als Ausbeute.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.90\text{-}1.14$  (m, 4 H),  $1.26\text{-}1.29$  (m, 2 H),  $1.87$  (s, 6 H),  $2.16\text{-}2.21$  (m, 2 H),  $3.55$  (s, 12 H),  $3.56\text{-}3.60$  (m, 2 H),  $6.80$  (d,  $J = 7.7$  Hz, 4 H),  $7.85$  (d,  $J = 7.7$  Hz, 4 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.1$  ( $\text{CH}_3$ )  $24.6$  ( $\text{CH}_3$ ),  $32.3$  ( $\text{CH}_2$ ),  $45.8$  (CH),  $65.7$  (CH),  $127.1$  (CH),  $128.5$  (CH),  $129.5$  (C),  $142.2$  (C) ppm. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2971, 2935, 2869, 2850, 2822, 2780, 1495, 1269, 1242, 1213, 1135, 1108, 1044, 990, 900, 760, 724, 685,$

634, 589  $\text{cm}^{-1}$ .  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Ti}$  (556.2): ber. C 51.79, H 6.52, N 10.07, S 11.52, O 11.50, Ti 8.60; gef. C 51.76, H 6.58, N 9.89, S 11.52.

### Darstellung von Komplex II:



**AAV 13:** 0.685 g *N,N*((1*R*,2*R*)-Cyclohex-1,2-diyl)bis(2,4,6-triisopropylbenzylsulfonamid) werden in Diethylether gerührt. 0.239 g Tetrakisdimethylaminotitan in 1 mL Diethylether werden hinzugegeben. Nach Lösen des Liganden, Abdampfen des Lösungsmittels und Waschen des Feststoffes erhält man 0.741 g (0.95 mmol, 90 %) des Komplexes **II** als Ausbeute.

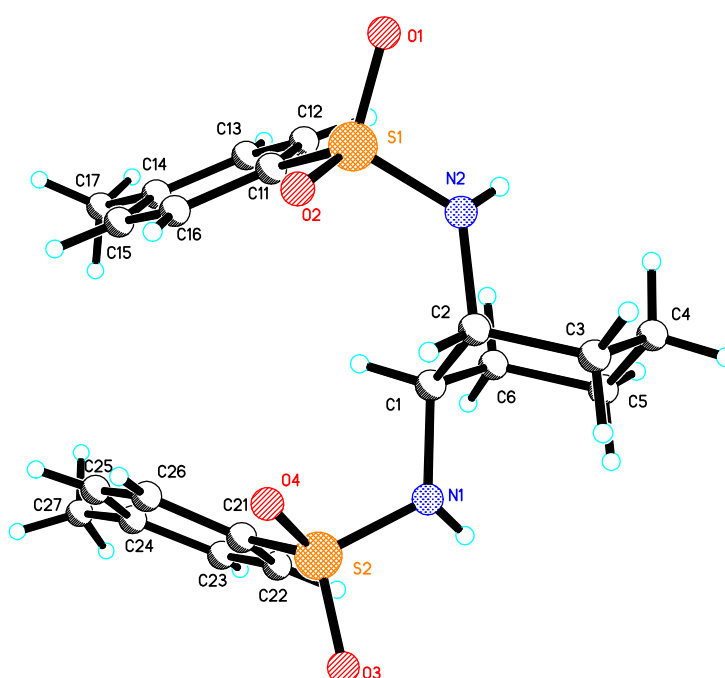
$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.90\text{-}0.93$  (m, 2 H), 1.03-1.05 (m, 2 H), 1.12 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H), 1.15-1.17 (m, 2 H), 1.33 (d,  $J = 6.9$  Hz, 12 H), 1.38 (d,  $J = 6.9$  Hz, 12 H), 1.93-1.95 (m, 2 H), 2.62 (sep,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 3.63 (s, 12 H), 3.77-3.79 (m, 2 H), 4.62 (sep,  $J = 6.7$  Hz, 4 H), 7.20 (s, 4 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.7$  ( $\text{CH}_3$ ) 24.5 ( $\text{CH}_3$ ), 25.0 ( $\text{CH}_2$ ), 25.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 32.6 ( $\text{CH}_2$ ), 34.3 (CH), 46.6 (CH), 65.2 (CH), 123.9 (C), 139.6(C), 150.3 (CH), 152.1 (C) ppm. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3279, 2959, 2931, 2868, 1601, 1463, 1424, 1362, 1317, 1279, 1253, 1152, 1105, 1072, 1043, 944, 894, 882, 809, 662, 571 \text{ cm}^{-1}$ . **FAB+**:  $m/z$  (%) = 780.4 (2) [ $\text{M}^+$ ], 779.4 (4), 739.4 (10), 738.4 (29), 737.4 (64), 736.4 (100), 735.4 (14), 734.4 (15), 709.3 (8), 649.4 (6), 648.4 (14), 647.4 (37), 646.4 (6), 645.4 (9).  $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Ti}$  (780.4): ber. C 61.52, H 8.78, N 7.17, S 8.21, O 8.19, Ti 6.13; gef. C 61.59, H 8.83, N 7.09.



## 6 Anhang

### 6.1 Röntgenstrukturen

#### 6.1.1 Röntgenstruktur von *N,N*((1*R*,2*R*)-Cyclohex-1,2-diyl)bis(4-methylbenzylsulfonamid)



**Tabelle 6.1:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung

---

Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse	422.55
Temperatur	296(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Z	4

Gitterkonstanten	a = 11.5671(6) Å	$\alpha = 90.0^\circ$
	b = 12.2546(7) Å	$\beta = 90.0^\circ$
	c = 15.3590(8) Å	$\gamma = 90.0^\circ$
Zellvolumen	2177.1(2) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.289 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.272 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.25 x 0.17 x 0.15 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	2.13 bis 23.25 °	
Indexgrenzen	-12 <h>h</h> 12, -13 <h>k</h> 13, -17 <h>l</h> 17	
Gemessene Reflexe	15078	
Unabhängige Reflexe	3128 (R(int) = 0.0412)	
Beobachtete Reflexe	2688 (I > 2s(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.94	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	3128 / 0 / 303	
Goodness-of-fit an F2	1.02	
R-Werte (I > 2s(I))	R1 = 0.036, wR2 = 0.086	
Flack-Parameter	0.06(8)	
Max/min		
Restelektronendichte	0.13 und -0.16 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 6.2:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>). U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
S1	0.1792(1)	-0.1539(1)	1.1661(1)	0.0632(2)
S2	0.1281(1)	-0.0912(1)	0.8336(1)	0.0621(2)
O1	0.2094(2)	-0.1524(2)	1.2571(1)	0.0746(6)

O2	0.1662(2)	-0.2554(2)	1.1230(2)	0.0862(7)
O3	0.1632(2)	-0.0914(2)	0.7437(1)	0.0744(6)
O4	0.1145(2)	-0.1924(2)	0.8776(1)	0.0776(6)
N1	0.2255(2)	-0.0213(2)	0.8829(1)	0.0600(6)
N2	0.2784(2)	-0.0869(3)	1.1186(2)	0.0653(7)
C1	0.2168(3)	-0.0040(2)	0.9785(2)	0.0540(7)
C2	0.2978(3)	-0.0847(3)	1.0237(2)	0.0679(8)
C3	0.4232(4)	-0.0553(6)	1.0054(3)	0.125(2)
C4	0.4507(4)	0.0627(8)	1.0272(3)	0.163(3)
C5	0.3726(5)	0.1378(5)	0.9815(2)	0.134(2)
C6	0.2466(4)	0.1122(3)	0.9998(2)	0.0861(11)
C11	0.0476(2)	-0.0827(2)	1.1560(2)	0.0561(7)
C12	0.0368(3)	0.0198(3)	1.1898(2)	0.0668(9)
C13	-0.0665(3)	0.0748(3)	1.1836(2)	0.0793(10)
C14	-0.1612(3)	0.0287(3)	1.1447(2)	0.0772(9)
C15	-0.1493(3)	-0.0738(4)	1.1112(2)	0.0887(11)
C16	-0.0452(4)	-0.1305(3)	1.1163(2)	0.0800(10)
C17	-0.2751(3)	0.0902(4)	1.1385(3)	0.1091(13)
C21	-0.0031(3)	-0.0197(2)	0.8409(2)	0.0598(7)
C22	-0.0087(3)	0.0861(3)	0.8123(2)	0.0806(10)
C23	-0.1122(4)	0.1402(3)	0.8151(2)	0.0866(11)
C24	-0.2124(3)	0.0931(3)	0.8452(2)	0.0681(8)
C25	-0.2031(4)	-0.0121(3)	0.8748(2)	0.0813(10)
C26	-0.1010(3)	-0.0689(3)	0.8735(2)	0.0770(10)
C27	-0.3251(3)	0.1527(3)	0.8457(2)	0.0899(10)

**Tabelle 6.3:**H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ).

Atom	x	y	z	Ueq
H3A	0.473	-0.1026	1.0394	0.15
H3B	0.4396	-0.0681	0.9444	0.15
H4A	0.4435	0.0737	1.0896	0.196

H4B	0.5299	0.0785	1.0109	0.196
H5A	0.3866	0.133	0.9194	0.161
H5B	0.389	0.212	0.9997	0.161
H6A	0.2303	0.1258	1.0608	0.103
H6B	0.1981	0.1605	0.9655	0.103
H17A	-0.29	0.1088	1.0788	0.164
H17B	-0.2706	0.1557	1.1727	0.164
H17C	-0.3365	0.0451	1.1601	0.164
H27A	-0.3418	0.1774	0.9037	0.135
H27B	-0.3855	0.1046	0.8265	0.135
H27C	-0.3206	0.2143	0.8072	0.135
H1	0.133(2)	-0.0137(19)	0.9947(14)	0.046(7)
H2	0.274(3)	-0.153(3)	1.003(2)	0.087(11)
H1N	0.251(2)	0.032(2)	0.8522(16)	0.043(8)
H2N	0.303(2)	-0.039(2)	1.1434(17)	0.045(9)
H12	0.099(3)	0.059(2)	1.2144(18)	0.067(9)
H13	-0.077(3)	0.140(3)	1.204(2)	0.102(13)
H15	-0.211(3)	-0.110(3)	1.085(2)	0.092(11)
H16	-0.036(3)	-0.193(3)	1.094(2)	0.071(10)
H22	0.054(3)	0.123(3)	0.792(2)	0.082(11)
H23	-0.122(3)	0.210(3)	0.799(3)	0.108(13)
H25	-0.264(3)	-0.047(3)	0.891(2)	0.093(13)
H26	-0.095(3)	-0.142(3)	0.891(2)	0.082(10)

**Tabelle 6.4:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ). Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S1	0.0809(5)	0.0593(4)	0.0493(4)	0.0027(3)	-0.0046(4)	0.0107(4)
S2	0.0842(5)	0.0573(4)	0.0449(4)	-0.0027(4)	-0.0079(4)	-0.0032(4)
O1	0.0979(16)	0.0772(13)	0.0486(11)	0.0128(10)	-0.0083(10)	0.0042(13)
O2	0.1173(19)	0.0573(11)	0.0838(15)	-0.0080(11)	-0.0128(14)	0.0172(13)

O3	0.1047(17)	0.0734(12)	0.0453(10)	-0.0112(10)	-0.0035(10)	-0.0022(14)
O4	0.1062(17)	0.0577(12)	0.0689(13)	0.0038(10)	-0.0061(12)	0.0012(12)
N1	0.0714(17)	0.0721(17)	0.0365(13)	-0.0008(12)	-0.0010(11)	-0.0049(14)
N2	0.0693(18)	0.0812(19)	0.0455(14)	-0.0031(14)	-0.0028(12)	0.0060(16)
C1	0.0589(19)	0.0660(17)	0.0372(15)	-0.0040(13)	0.0031(13)	0.0030(15)
C2	0.071(2)	0.091(2)	0.0414(15)	-0.0019(16)	-0.0029(14)	0.0218(19)
C3	0.060(3)	0.257(7)	0.058(2)	0.015(3)	0.0090(18)	0.051(4)
C4	0.085(3)	0.345(10)	0.060(3)	0.015(4)	-0.007(2)	-0.097(5)
C5	0.171(5)	0.177(5)	0.055(2)	0.004(3)	-0.013(3)	-0.107(4)
C6	0.133(3)	0.079(2)	0.0469(17)	-0.0089(15)	0.0031(18)	-0.011(2)
C11	0.0688(19)	0.0573(16)	0.0423(14)	0.0004(14)	-0.0006(13)	-0.0049(15)
C12	0.064(2)	0.0639(19)	0.073(2)	-0.0112(16)	0.0027(16)	-0.0059(18)
C13	0.074(2)	0.078(2)	0.086(2)	-0.008(2)	-0.0003(18)	0.014(2)
C14	0.071(2)	0.097(3)	0.064(2)	0.0069(18)	-0.0019(16)	0.004(2)
C15	0.073(3)	0.113(3)	0.080(2)	-0.008(2)	-0.0161(19)	-0.017(3)
C16	0.095(3)	0.074(2)	0.072(2)	-0.0129(18)	-0.0099(19)	-0.002(2)
C17	0.078(3)	0.137(3)	0.112(3)	0.007(3)	-0.009(2)	0.023(3)
C21	0.075(2)	0.0558(16)	0.0486(16)	0.0027(14)	-0.0101(16)	-0.0148(15)
C22	0.075(2)	0.067(2)	0.099(3)	0.0251(19)	0.012(2)	-0.006(2)
C23	0.092(3)	0.065(2)	0.102(3)	0.026(2)	0.010(2)	0.000(2)
C24	0.076(2)	0.0693(19)	0.0592(17)	-0.0022(16)	-0.0090(15)	-0.0121(18)
C25	0.074(3)	0.077(2)	0.093(3)	0.0074(19)	0.004(2)	-0.021(2)
C26	0.087(3)	0.059(2)	0.085(2)	0.0125(17)	-0.0068(19)	-0.019(2)
C27	0.082(2)	0.095(2)	0.092(3)	-0.010(2)	0.000(2)	-0.001(2)

**Tabelle 6.5:** Bindungslängen (Å).

---

S1-O2	1.417(2)
S1-O1	1.4403(19)
S1-N2	1.589(3)
S1-C11	1.761(3)
S2-O4	1.421(2)

S2-O3	1.4394(19)
S2-N1	1.605(3)
S2-C21	1.756(3)
N1-C1	1.488(3)
N1-H1N	0.85(3)
N2-C2	1.475(4)
N2-H2N	0.75(2)
C1-C6	1.501(4)
C1-C2	1.530(4)
C1-H1	1.00(3)
C2-C3	1.520(6)
C2-H2	0.93(3)
C3-C4	1.518(9)
C3-H3A	0.9700
C3-H3B	0.9700
C4-C5	1.469(8)
C4-H4A	0.9700
C4-H4B	0.9700
C5-C6	1.517(6)
C5-H5A	0.9700
C5-H5B	0.9700
C6-H6A	0.9700
C6-H6B	0.9700
C11-C12	1.365(4)
C11-C16	1.366(5)
C12-C13	1.374(5)
C12-H12	0.94(3)
C13-C14	1.370(5)
C13-H13	0.86(4)
C14-C15	1.364(5)
C14-C17	1.521(5)
C15-C16	1.393(5)
C15-H15	0.93(4)
C16-H16	0.85(3)

C17-H17A	0.9600
C17-H17B	0.9600
C17-H17C	0.9600
C21-C22	1.370(4)
C21-C26	1.379(5)
C22-C23	1.369(5)
C22-H22	0.90(3)
C23-C24	1.374(5)
C23-H23	0.90(4)
C24-C25	1.371(5)
C24-C27	1.495(5)
C25-C26	1.371(5)
C25-H25	0.86(4)
C26-H26	0.94(3)
C27-H27A	0.9600
C27-H27B	0.9600
C27-H27C	0.9600

---

**Tabelle 6.6:** Bindungswinkel (°)

---

O2-S1-O1	119.38(13)
O2-S1-N2	108.41(16)
O1-S1-N2	105.28(14)
O2-S1-C11	107.61(15)
O1-S1-C11	106.78(13)
N2-S1-C11	109.08(14)
O4-S2-O3	119.05(12)
O4-S2-N1	108.60(14)
O3-S2-N1	104.84(13)
O4-S2-C21	108.04(15)
O3-S2-C21	107.79(13)

N1-S2-C21	108.07(13)
C1-N1-S2	119.6(2)
C1-N1-H1N	117.5(17)
S2-N1-H1N	112.6(17)
C2-N2-S1	125.0(3)
C2-N2-H2N	115(2)
S1-N2-H2N	116(2)
N1-C1-C6	109.5(3)
N1-C1-C2	108.3(2)
C6-C1-C2	112.0(3)
N1-C1-H1	107.1(13)
C6-C1-H1	106.2(14)
C2-C1-H1	113.6(14)
N2-C2-C3	109.4(3)
N2-C2-C1	111.5(2)
C3-C2-C1	110.3(3)
N2-C2-H2	106(2)
C3-C2-H2	115(2)
C1-C2-H2	104(2)
C4-C3-C2	112.7(4)
C4-C3-H3A	109.10
C2-C3-H3A	109.10
C4-C3-H3B	109.10
C2-C3-H3B	109.10
H3A-C3-H3B	107.80
C5-C4-C3	111.3(4)
C5-C4-H4A	109.40
C3-C4-H4A	109.40
C5-C4-H4B	109.40
C3-C4-H4B	109.40
H4A-C4-H4B	108.00
C4-C5-C6	111.9(4)
C4-C5-H5A	109.20
C6-C5-H5A	109.20

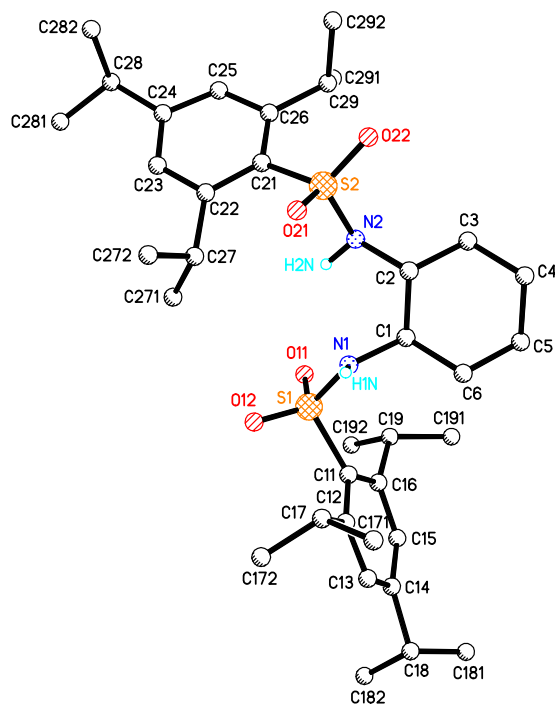


C4-C5-H5B	109.20
C6-C5-H5B	109.20
H5A-C5-H5B	107.90
C1-C6-C5	112.1(4)
C1-C6-H6A	109.20
C5-C6-H6A	109.20
C1-C6-H6B	109.20
C5-C6-H6B	109.20
H6A-C6-H6B	107.90
C12-C11-C16	119.5(3)
C12-C11-S1	120.1(2)
C16-C11-S1	120.3(3)
C11-C12-C13	120.3(3)
C11-C12-H12	123.4(18)
C13-C12-H12	116.2(18)
C14-C13-C12	121.5(4)
C14-C13-H13	115(3)
C12-C13-H13	123(3)
C15-C14-C13	117.6(4)
C15-C14-C17	121.3(4)
C13-C14-C17	121.0(4)
C14-C15-C16	121.7(4)
C14-C15-H15	122(2)
C16-C15-H15	116(2)
C11-C16-C15	119.3(4)
C11-C16-H16	118(2)
C15-C16-H16	123(2)
C14-C17-H17A	109.50
C14-C17-H17B	109.50
H17A-C17-H17B	109.50
C14-C17-H17C	109.50
H17A-C17-H17C	109.50
H17B-C17-H17C	109.50
C22-C21-C26	119.4(3)

C22-C21-S2	119.6(3)
C26-C21-S2	121.0(2)
C23-C22-C21	119.4(3)
C23-C22-H22	118(2)
C21-C22-H22	123(2)
C22-C23-C24	123.0(3)
C22-C23-H23	124(3)
C24-C23-H23	113(3)
C25-C24-C23	116.1(3)
C25-C24-C27	121.7(3)
C23-C24-C27	122.2(3)
C24-C25-C26	122.7(4)
C24-C25-H25	120(2)
C26-C25-H25	117(2)
C25-C26-C21	119.4(3)
C25-C26-H26	123(2)
C21-C26-H26	118(2)
C24-C27-H27A	109.50
C24-C27-H27B	109.50
H27A-C27-H27B	109.50
C24-C27-H27C	109.50
H27A-C27-H27C	109.50
H27B-C27-H27C	109.50

---

### 6.1.2 Röntgenstruktur von *N,N*((1*R*,2*R*)-Cyclohex-1,2-diyl)bis(2,4,6-triisopropylbenzylsulfonamid)



**Tabelle 6.7:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Summenformel	$C_{36}H_{58}N_2O_4S_2$	
Molmasse	646.96	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 20.0587(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.0457(5)$ Å	$\beta = 115.528(1)^\circ$
	$c = 12.9154(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3751.08(18)$ Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	$1.146$ g/cm <sup>3</sup>	

Absorptionskoeffizient $\mu$	0.180 mm <sup>-1</sup>
Kristallform	polyhedron
Kristallgröße	0.46 x 0.32 x 0.30 mm <sup>3</sup>
Kristallfarbe	colorless
Gemessener Theta-Bereich	1.70 bis 27.45 °
Indexgrenzen	-25 <h>h</h> 24, -12 <h>k</h> 20, -16 <h>l</h> 14
Gemessene Reflexe	10002
Unabhängige Reflexe	6686 (R(int) = 0.0483)
Beobachtete Reflexe	5707 (I >2s(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.95 and 0.92
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	6686 / 119 / 437
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.98
R-Werte (I>2s(I))	R1 = 0.041, wR2 = 0.092
Flack-Parameter	0.02(5)
Max/min	
Restelektronendichte	0.18 und -0.30 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle 6.8:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>). U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
S1	0.3019(1)	0.1979(1)	0.0177(1)	0.0280(1)
N1	0.3596(1)	0.2652(1)	0.0088(2)	0.0277(4)
H1N	0.3724(13)	0.2567(17)	-0.042(2)	0.035(7)
O11	0.3070(1)	0.2050(1)	0.1314(1)	0.0392(4)
O12	0.3195(1)	0.1192(1)	-0.0169(1)	0.0375(4)
S2	0.5650(1)	0.2966(1)	0.2432(1)	0.0265(1)
N2	0.4788(1)	0.3224(1)	0.2111(2)	0.0263(4)
H2N	0.4549(14)	0.2743(19)	0.203(2)	0.041(8)

O21	0.5716(1)	0.2512(1)	0.1512(1)	0.0373(4)
O22	0.6076(1)	0.3718(1)	0.2763(1)	0.0374(4)
C1	0.3618(1)	0.3522(1)	0.0452(2)	0.0262(5)
C2	0.4428(1)	0.3790(1)	0.1110(2)	0.0272(5)
C3	0.4478(2)	0.4696(2)	0.1514(2)	0.0419(6)
C4	0.4066(2)	0.5277(2)	0.0510(2)	0.0509(7)
C5	0.3263(2)	0.5015(2)	-0.0137(2)	0.0456(7)
C6	0.3204(1)	0.4118(2)	-0.0555(2)	0.0374(6)
C11	0.2099(1)	0.2255(1)	-0.0840(2)	0.0292(5)
C12	0.1882(1)	0.2027(2)	-0.2001(2)	0.0337(5)
C13	0.1138(1)	0.2110(2)	-0.2756(2)	0.0472(7)
C14	0.0616(1)	0.2420(2)	-0.2434(3)	0.0526(8)
C15	0.0859(1)	0.2703(2)	-0.1319(3)	0.0504(7)
C16	0.1590(1)	0.2651(2)	-0.0501(2)	0.0376(6)
C17	0.2395(1)	0.1726(2)	-0.2520(2)	0.0370(6)
C171	0.2336(2)	0.2293(2)	-0.3518(2)	0.0536(7)
C172	0.2237(2)	0.0815(2)	-0.2913(3)	0.0593(8)
C18	-0.0173(5)	0.2430(5)	-0.3428(10)	0.0597(19)
C18B	-0.0246(10)	0.2441(8)	-0.3096(11)	0.0597(19)
C19	0.1769(1)	0.3022(2)	0.0673(2)	0.0481(7)
C21	0.5867(1)	0.2265(1)	0.3614(2)	0.0261(4)
C22	0.5726(1)	0.1408(2)	0.3382(2)	0.0283(5)
C23	0.6057(1)	0.0858(2)	0.4295(2)	0.0340(5)
C24	0.6488(1)	0.1121(2)	0.5415(2)	0.0321(5)
C25	0.6538(1)	0.1974(2)	0.5622(2)	0.0333(5)
C26	0.6235(1)	0.2568(2)	0.4755(2)	0.0301(5)
C27	0.5193(1)	0.1029(2)	0.2231(2)	0.0355(6)
C28	0.6907(1)	0.0525(2)	0.6399(2)	0.0407(6)
C29	0.6327(1)	0.3482(2)	0.5121(2)	0.0378(6)
C181	-0.0582(3)	0.3208(4)	-0.3375(7)	0.0640(19)
C182	-0.0588(5)	0.1699(5)	-0.3223(8)	0.061(2)
C183	-0.0481(7)	0.1576(7)	-0.3675(13)	0.077(4)
C184	-0.0406(7)	0.3157(6)	-0.3963(12)	0.092(5)
C191	0.1477(2)	0.3916(2)	0.0579(4)	0.0829(12)

C192	0.1467(2)	0.2460(3)	0.1327(3)	0.0751(10)
C271	0.4577(1)	0.0565(2)	0.2388(3)	0.0509(7)
C272	0.5599(2)	0.0461(2)	0.1733(2)	0.0507(7)
C281	0.6572(2)	-0.0343(2)	0.6236(3)	0.0583(8)
C282	0.7707(2)	0.0486(2)	0.6567(2)	0.0567(8)
C291	0.6094(2)	0.3633(2)	0.6091(2)	0.0571(8)
C292	0.7128(2)	0.3753(2)	0.5472(3)	0.0540(7)

**Tabelle 6.9:** H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ).

Atom	x	y	z	Ueq
H1N	0.3724(13)	0.2567(17)	-0.042(2)	0.035(7)
H2N	0.4549(14)	0.2743(19)	0.203(2)	0.041(8)
H1	0.3379	0.3552	0.0989	0.031
H2	0.4682	0.3736	0.0596	0.033
H3A	0.4265	0.4741	0.2076	0.05
H3B	0.5003	0.4865	0.1903	0.05
H4A	0.409	0.5854	0.0796	0.061
H4B	0.4306	0.5269	-0.0018	0.061
H5A	0.3011	0.5389	-0.0802	0.055
H5B	0.3012	0.5068	0.0373	0.055
H6A	0.3415	0.4075	-0.1119	0.045
H6B	0.2677	0.3954	-0.0944	0.045
H13	0.0984	0.1945	-0.3531	0.057
H15	0.0507	0.2946	-0.1099	0.06
H17	0.2914	0.176	-0.191	0.044
H17A	0.2678	0.2097	-0.3823	0.08
H17B	0.2461	0.2866	-0.324	0.08
H17C	0.1829	0.2275	-0.4125	0.08
H17D	0.2303	0.0461	-0.2257	0.089
H17E	0.258	0.0636	-0.3228	0.089
H17F	0.1728	0.0764	-0.3505	0.089

H18	-0.0157	0.2379	-0.4188	0.072
H18B	-0.0477	0.2551	-0.256	0.072
H19	0.2319	0.3041	0.1114	0.058
H23	0.5987	0.0277	0.4148	0.041
H25	0.6792	0.2161	0.6392	0.04
H27	0.4964	0.1496	0.1678	0.043
H28	0.6905	0.0767	0.7112	0.049
H29	0.6001	0.3825	0.4445	0.045
H18A	-0.0275	0.3698	-0.331	0.096
H18B	-0.0691	0.318	-0.2706	0.096
H18C	-0.1045	0.3251	-0.4074	0.096
H18D	-0.0273	0.1202	-0.3025	0.091
H18E	-0.104	0.1592	-0.3922	0.091
H18F	-0.0716	0.1834	-0.2592	0.091
H18G	-0.0999	0.1596	-0.424	0.115
H18H	-0.0422	0.1156	-0.3091	0.115
H18I	-0.017	0.1429	-0.406	0.115
H18J	-0.0929	0.3145	-0.4511	0.139
H18K	-0.0098	0.3091	-0.4376	0.139
H18L	-0.0293	0.3691	-0.3555	0.139
H19A	0.1701	0.4266	0.0193	0.124
H19B	0.1604	0.4136	0.1349	0.124
H19C	0.0939	0.3916	0.0135	0.124
H19D	0.0927	0.2432	0.0913	0.113
H19E	0.1605	0.2689	0.2096	0.113
H19F	0.1674	0.1899	0.1391	0.113
H27A	0.4782	0.007	0.2866	0.076
H27B	0.4197	0.0393	0.1637	0.076
H27C	0.4357	0.0933	0.2762	0.076
H27D	0.5942	0.0795	0.1548	0.076
H27E	0.5238	0.0192	0.1035	0.076
H27F	0.5875	0.0034	0.2299	0.076
H28A	0.6613	-0.0616	0.5587	0.088
H28B	0.605	-0.03	0.6081	0.088

H28C	0.6837	-0.0672	0.6933	0.088
H28D	0.7722	0.028	0.5863	0.085
H28E	0.7988	0.0108	0.7203	0.085
H28F	0.7926	0.1044	0.6742	0.085
H29A	0.6453	0.3371	0.6798	0.086
H29B	0.5605	0.3391	0.5882	0.086
H29C	0.6077	0.4234	0.6215	0.086
H29D	0.746	0.3398	0.6101	0.081
H29E	0.7189	0.4335	0.5726	0.081
H29F	0.7246	0.3697	0.4815	0.081

**Tabelle 6.10:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ). Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S1	0.0282(3)	0.0265(3)	0.0254(2)	0.0026(2)	0.0077(2)	0.0024(2)
N1	0.0257(9)	0.0315(11)	0.0252(9)	-0.0047(8)	0.0104(8)	-0.0006(8)
O11	0.0451(9)	0.0424(10)	0.0294(8)	0.0070(8)	0.0155(7)	0.0042(8)
O12	0.0384(9)	0.0284(9)	0.0386(9)	0.0019(7)	0.0098(7)	0.0053(7)
S2	0.0266(2)	0.0295(3)	0.0227(2)	0.0031(2)	0.0099(2)	0.0005(2)
N2	0.0245(9)	0.0264(11)	0.0250(9)	0.0029(7)	0.0079(7)	-0.0015(8)
O21	0.0456(9)	0.0408(10)	0.0318(8)	0.0033(7)	0.0226(7)	0.0062(8)
O22	0.0332(9)	0.0386(10)	0.0358(8)	0.0056(8)	0.0103(7)	-0.0088(7)
C1	0.0284(11)	0.0258(12)	0.0260(10)	0.0010(9)	0.0132(9)	0.0030(9)
C2	0.0303(11)	0.0245(12)	0.0249(10)	0.0050(9)	0.0101(9)	0.0031(9)
C3	0.0460(14)	0.0267(13)	0.0437(15)	-0.0014(11)	0.0106(12)	-0.0019(11)
C4	0.0656(18)	0.0274(14)	0.0565(17)	0.0100(12)	0.0234(14)	0.0041(13)
C5	0.0524(16)	0.0379(15)	0.0441(15)	0.0119(12)	0.0186(13)	0.0166(12)
C6	0.0397(13)	0.0355(14)	0.0326(12)	0.0042(10)	0.0114(10)	0.0115(11)
C11	0.0269(11)	0.0247(12)	0.0314(11)	0.0036(9)	0.0080(9)	-0.0006(9)
C12	0.0277(11)	0.0347(13)	0.0324(11)	0.0027(11)	0.0068(9)	-0.0022(10)
C13	0.0309(12)	0.0583(19)	0.0383(13)	-0.0002(13)	0.0016(10)	-0.0037(12)



C14	0.0285(13)	0.0587(19)	0.0603(18)	0.0050(15)	0.0095(12)	0.0044(12)
C15	0.0290(12)	0.0501(18)	0.071(2)	0.0022(14)	0.0202(13)	0.0070(11)
C16	0.0304(12)	0.0361(14)	0.0481(14)	0.0015(11)	0.0185(11)	0.0002(10)
C17	0.0323(12)	0.0424(16)	0.0307(12)	-0.0062(10)	0.0082(10)	-0.0015(10)
C171	0.0473(16)	0.071(2)	0.0415(14)	0.0053(14)	0.0185(12)	-0.0008(14)
C172	0.0602(18)	0.0477(18)	0.066(2)	-0.0238(15)	0.0229(15)	-0.0105(14)
C18	0.027(3)	0.094(3)	0.053(6)	0.003(3)	0.013(3)	0.0065(18)
C18B	0.027(3)	0.094(3)	0.053(6)	0.003(3)	0.013(3)	0.0065(18)
C19	0.0422(14)	0.0509(17)	0.0563(16)	-0.0132(14)	0.0261(12)	0.0022(13)
C21	0.0273(10)	0.0278(11)	0.0227(9)	0.0038(8)	0.0103(8)	0.0034(9)
C22	0.0278(11)	0.0317(13)	0.0256(10)	0.0006(9)	0.0116(8)	0.0010(9)
C23	0.0379(13)	0.0251(12)	0.0360(12)	0.0003(10)	0.0130(10)	0.0025(10)
C24	0.0360(12)	0.0333(13)	0.0251(11)	0.0034(10)	0.0114(9)	0.0058(10)
C25	0.0384(12)	0.0364(13)	0.0226(10)	-0.0036(10)	0.0107(9)	0.0011(11)
C26	0.0323(11)	0.0311(13)	0.0292(11)	-0.0001(9)	0.0155(9)	0.0024(10)
C27	0.0378(13)	0.0307(13)	0.0284(11)	-0.0003(10)	0.0051(10)	0.0002(10)
C28	0.0513(16)	0.0355(15)	0.0282(11)	0.0027(11)	0.0105(11)	0.0117(11)
C29	0.0562(15)	0.0283(13)	0.0281(12)	-0.0022(10)	0.0175(11)	0.0035(11)
C181	0.042(3)	0.069(4)	0.066(4)	0.017(3)	0.008(3)	0.005(2)
C182	0.041(3)	0.069(4)	0.064(5)	0.001(3)	0.015(3)	0.001(3)
C183	0.029(6)	0.088(7)	0.079(10)	0.026(6)	-0.008(5)	-0.026(6)
C184	0.057(7)	0.059(6)	0.092(9)	0.004(6)	-0.034(6)	0.013(5)
C191	0.084(3)	0.062(2)	0.099(3)	-0.028(2)	0.036(2)	0.0169(19)
C192	0.077(2)	0.099(3)	0.065(2)	-0.014(2)	0.0459(18)	-0.018(2)
C271	0.0380(14)	0.0477(17)	0.0516(16)	0.0040(13)	0.0048(12)	-0.0070(12)
C272	0.0649(18)	0.0485(17)	0.0348(13)	-0.0122(12)	0.0178(13)	-0.0022(14)
C281	0.082(2)	0.0402(17)	0.0443(16)	0.0136(13)	0.0187(15)	0.0067(16)
C282	0.0522(17)	0.062(2)	0.0457(16)	0.0073(14)	0.0114(13)	0.0221(15)
C291	0.091(2)	0.0449(17)	0.0468(16)	-0.0044(13)	0.0398(16)	0.0100(16)
C292	0.0680(19)	0.0409(17)	0.0528(17)	-0.0118(13)	0.0258(14)	-0.0163(14)

---

**Tabelle 6.11:** Bindungslängen (Å).

---

S1-O11	1.4324(16)
S1-O12	1.4333(18)
S1-N1	1.623(2)
S1-C11	1.799(2)
N1-C1	1.468(3)
N1-H1N	0.81(3)
S2-O22	1.4345(17)
S2-O21	1.4471(17)
S2-N2	1.6473(19)
S2-C21	1.791(2)
N2-C2	1.488(3)
N2-H2N	0.89(3)
C1-C2	1.535(3)
C1-C6	1.537(3)
C1-H1	1.0000
C2-C3	1.534(3)
C2-H2	1.0000
C3-C4	1.521(4)
C3-H3A	0.9900
C3-H3B	0.9900
C4-C5	1.520(4)
C4-H4A	0.9900
C4-H4B	0.9900
C5-C6	1.524(4)
C5-H5A	0.9900
C5-H5B	0.9900
C6-H6A	0.9900
C6-H6B	0.9900
C11-C12	1.418(3)
C11-C16	1.421(3)
C12-C13	1.393(3)

C12-C17	1.528(3)
C13-C14	1.375(4)
C13-H13	0.9500
C14-C15	1.384(4)
C14-C18	1.550(11)
C14-C18B	1.566(19)
C15-C16	1.393(3)
C15-H15	0.9500
C16-C19	1.523(4)
C17-C172	1.537(4)
C17-C171	1.538(4)
C17-H17	1.0000
C171-H17A	0.9800
C171-H17B	0.9800
C171-H17C	0.9800
C172-H17D	0.9800
C172-H17E	0.9800
C172-H17F	0.9800
C18-C181	1.513(9)
C18-C182	1.524(9)
C18-H18	1.0000
C18B-C184	1.540(13)
C18B-C183	1.550(13)
C18B-H18B	1.0000
C19-C192	1.528(4)
C19-C191	1.534(4)
C19-H19	1.0000
C21-C22	1.410(3)
C21-C26	1.420(3)
C22-C23	1.391(3)
C22-C27	1.534(3)
C23-C24	1.392(3)
C23-H23	0.9500
C24-C25	1.389(3)

C24-C28	1.522(3)
C25-C26	1.395(3)
C25-H25	0.9500
C26-C29	1.528(3)
C27-C271	1.531(4)
C27-C272	1.535(4)
C27-H27	1.0000
C28-C281	1.522(4)
C28-C282	1.526(4)
C28-H28	1.0000
C29-C292	1.531(4)
C29-C291	1.533(4)
C29-H29	1.0000
C181-H18A	0.9800
C181-H18B	0.9800
C181-H18C	0.9800
C182-H18D	0.9800
C182-H18E	0.9800
C182-H18F	0.9800
C183-H18G	0.9800
C183-H18H	0.9800
C183-H18I	0.9800
C184-H18J	0.9800
C184-H18K	0.9800
C184-H18L	0.9800
C191-H19A	0.9800
C191-H19B	0.9800
C191-H19C	0.9800
C192-H19D	0.9800
C192-H19E	0.9800
C192-H19F	0.9800
C271-H27A	0.9800
C271-H27B	0.9800
C271-H27C	0.9800

C272-H27D	0.9800
C272-H27E	0.9800
C272-H27F	0.9800
C281-H28A	0.9800
C281-H28B	0.9800
C281-H28C	0.9800
C282-H28D	0.9800
C282-H28E	0.9800
C282-H28F	0.9800
C291-H29A	0.9800
C291-H29B	0.9800
C291-H29C	0.9800
C292-H29D	0.9800
C292-H29E	0.9800
C292-H29F	0.9800

---

**Tabelle 6.12:** Bindungswinkel (°)

---

O11-S1-O12	118.14(11)
O11-S1-N1	106.36(10)
O12-S1-N1	106.58(11)
O11-S1-C11	109.03(11)
O12-S1-C11	107.59(10)
N1-S1-C11	108.83(10)
C1-N1-S1	122.25(16)
C1-N1-H1N	116(2)
S1-N1-H1N	115.3(19)
O22-S2-O21	114.44(10)
O22-S2-N2	106.81(10)
O21-S2-N2	112.13(10)
O22-S2-C21	112.31(10)

O21-S2-C21	108.05(10)
N2-S2-C21	102.50(10)
C2-N2-S2	115.86(15)
C2-N2-H2N	112.8(17)
S2-N2-H2N	105.3(17)
N1-C1-C2	108.74(17)
N1-C1-C6	112.95(18)
C2-C1-C6	110.56(19)
N1-C1-H1	108.10
C2-C1-H1	108.10
C6-C1-H1	108.10
N2-C2-C3	110.29(18)
N2-C2-C1	108.19(17)
C3-C2-C1	110.63(18)
N2-C2-H2	109.20
C3-C2-H2	109.20
C1-C2-H2	109.20
C4-C3-C2	111.0(2)
C4-C3-H3A	109.40
C2-C3-H3A	109.40
C4-C3-H3B	109.40
C2-C3-H3B	109.40
H3A-C3-H3B	108.00
C5-C4-C3	110.9(2)
C5-C4-H4A	109.50
C3-C4-H4A	109.50
C5-C4-H4B	109.50
C3-C4-H4B	109.50
H4A-C4-H4B	108.00
C4-C5-C6	111.0(2)
C4-C5-H5A	109.40
C6-C5-H5A	109.40
C4-C5-H5B	109.40
C6-C5-H5B	109.40

H5A-C5-H5B	108.00
C5-C6-C1	110.9(2)
C5-C6-H6A	109.50
C1-C6-H6A	109.50
C5-C6-H6B	109.50
C1-C6-H6B	109.50
H6A-C6-H6B	108.10
C12-C11-C16	120.5(2)
C12-C11-S1	117.33(17)
C16-C11-S1	122.14(18)
C13-C12-C11	117.6(2)
C13-C12-C17	116.4(2)
C11-C12-C17	125.98(19)
C14-C13-C12	123.3(3)
C14-C13-H13	118.40
C12-C13-H13	118.40
C13-C14-C15	117.5(2)
C13-C14-C18	113.1(4)
C15-C14-C18	129.3(4)
C13-C14-C18B	130.5(5)
C15-C14-C18B	111.8(5)
C18-C14-C18B	18.8(5)
C14-C15-C16	123.5(3)
C14-C15-H15	118.20
C16-C15-H15	118.20
C15-C16-C11	117.1(2)
C15-C16-C19	116.8(2)
C11-C16-C19	126.1(2)
C12-C17-C172	111.3(2)
C12-C17-C171	110.9(2)
C172-C17-C171	110.8(2)
C12-C17-H17	107.90
C172-C17-H17	107.90
C171-C17-H17	107.90

C17-C171-H17A	109.50
C17-C171-H17B	109.50
H17A-C171-H17B	109.50
C17-C171-H17C	109.50
H17A-C171-H17C	109.50
H17B-C171-H17C	109.50
C17-C172-H17D	109.50
C17-C172-H17E	109.50
H17D-C172-H17E	109.50
C17-C172-H17F	109.50
H17D-C172-H17F	109.50
H17E-C172-H17F	109.50
C181-C18-C182	106.3(7)
C181-C18-C14	110.6(7)
C182-C18-C14	106.8(7)
C181-C18-H18	111.00
C182-C18-H18	111.00
C14-C18-H18	111.00
C184-C18B-C183	113.1(11)
C184-C18B-C14	104.3(11)
C183-C18B-C14	106.2(11)
C184-C18B-H18B	111.00
C183-C18B-H18B	111.00
C14-C18B-H18B	111.00
C16-C19-C192	109.9(2)
C16-C19-C191	111.7(3)
C192-C19-C191	111.5(3)
C16-C19-H19	107.90
C192-C19-H19	107.90
C191-C19-H19	107.90
C22-C21-C26	121.37(19)
C22-C21-S2	118.57(16)
C26-C21-S2	119.81(17)
C23-C22-C21	117.39(19)



C23-C22-C27	116.7(2)
C21-C22-C27	125.8(2)
C22-C23-C24	122.9(2)
C22-C23-H23	118.50
C24-C23-H23	118.50
C25-C24-C23	117.4(2)
C25-C24-C28	119.3(2)
C23-C24-C28	123.3(2)
C24-C25-C26	123.2(2)
C24-C25-H25	118.40
C26-C25-H25	118.40
C25-C26-C21	116.8(2)
C25-C26-C29	117.1(2)
C21-C26-C29	126.1(2)
C271-C27-C22	109.3(2)
C271-C27-C272	111.8(2)
C22-C27-C272	111.58(19)
C271-C27-H27	108.00
C22-C27-H27	108.00
C272-C27-H27	108.00
C281-C28-C24	114.0(2)
C281-C28-C282	110.9(2)
C24-C28-C282	108.3(2)
C281-C28-H28	107.80
C24-C28-H28	107.80
C282-C28-H28	107.80
C26-C29-C292	109.6(2)
C26-C29-C291	111.4(2)
C292-C29-C291	111.3(2)
C26-C29-H29	108.10
C292-C29-H29	108.10
C291-C29-H29	108.10
C18-C181-H18A	109.50
C18-C181-H18B	109.50

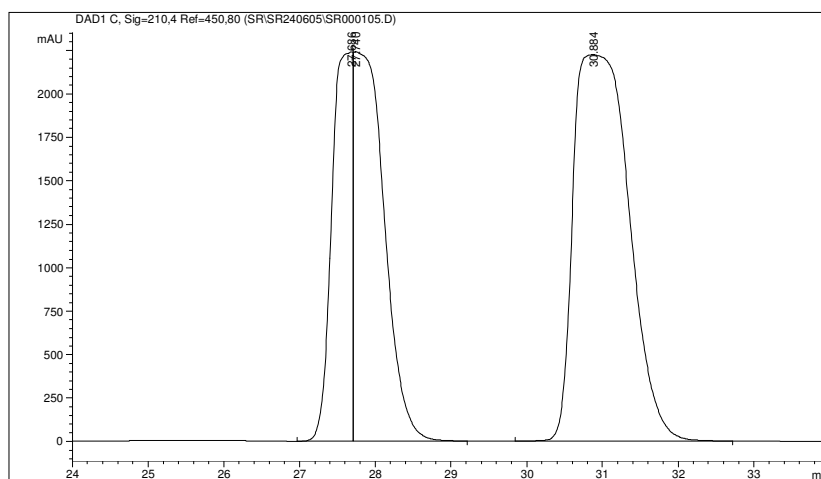
H18A-C181-H18B	109.50
C18-C181-H18C	109.50
H18A-C181-H18C	109.50
H18B-C181-H18C	109.50
C18-C182-H18D	109.50
C18-C182-H18E	109.50
H18D-C182-H18E	109.50
C18-C182-H18F	109.50
H18D-C182-H18F	109.50
H18E-C182-H18F	109.50
C18B-C183-H18G	109.50
C18B-C183-H18H	109.50
H18G-C183-H18H	109.50
C18B-C183-H18I	109.50
H18G-C183-H18I	109.50
H18H-C183-H18I	109.50
C18B-C184-H18J	109.50
C18B-C184-H18K	109.50
H18J-C184-H18K	109.50
C18B-C184-H18L	109.50
H18J-C184-H18L	109.50
H18K-C184-H18L	109.50
C19-C191-H19A	109.50
C19-C191-H19B	109.50
H19A-C191-H19B	109.50
C19-C191-H19C	109.50
H19A-C191-H19C	109.50
H19B-C191-H19C	109.50
C19-C192-H19D	109.50
C19-C192-H19E	109.50
H29A-C291-H29C	109.50
H29B-C291-H29C	109.50
C29-C292-H29D	109.50
C29-C292-H29E	109.50

H29D-C292-H29E	109.50
C29-C292-H29F	109.50
H29D-C292-H29F	109.50
H29E-C292-H29F	109.50

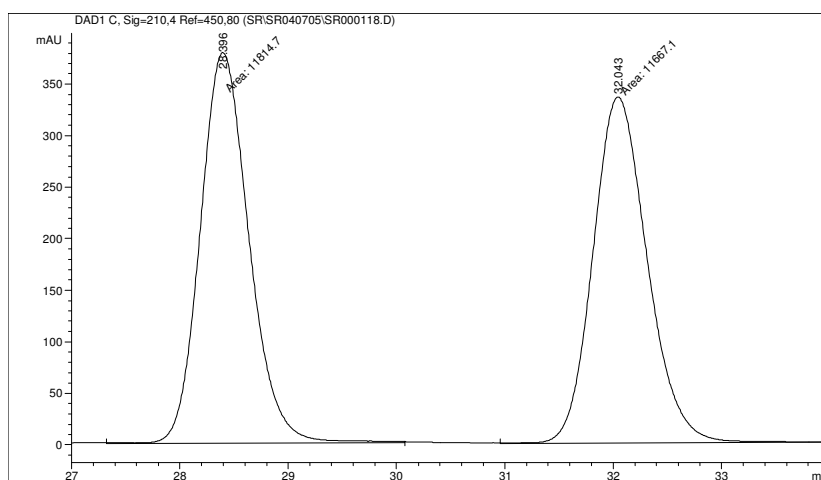
---

## 6.2 HPLC-Spektren

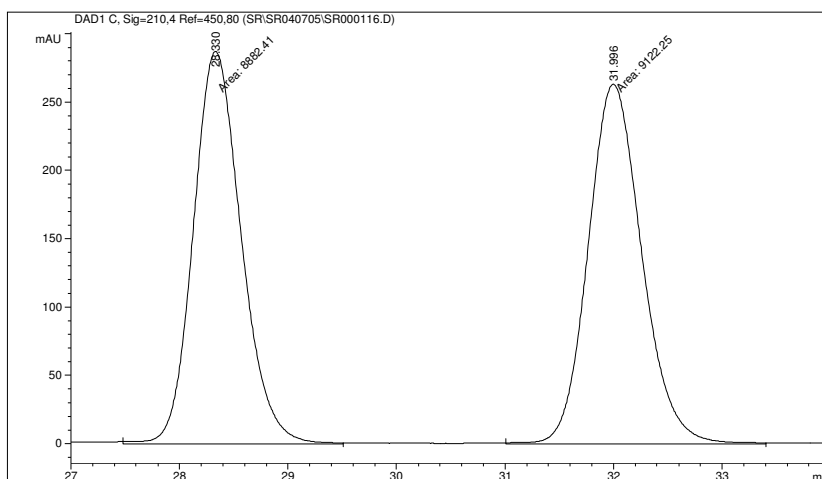
### 6.2.1 Spektren der $\beta$ -chiralen Aminoalkine 4



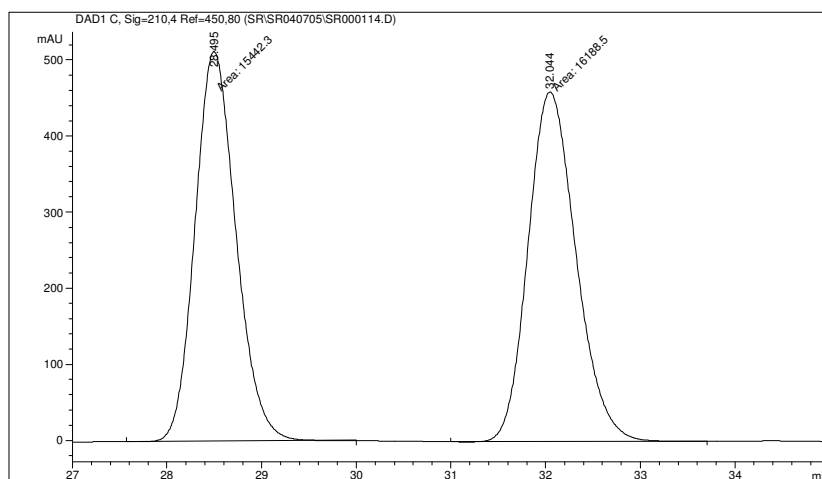
Hydroaminierung mit  $Cp_2TiMe_2$  bei 105 °C und 24 h (50 %: 50%)



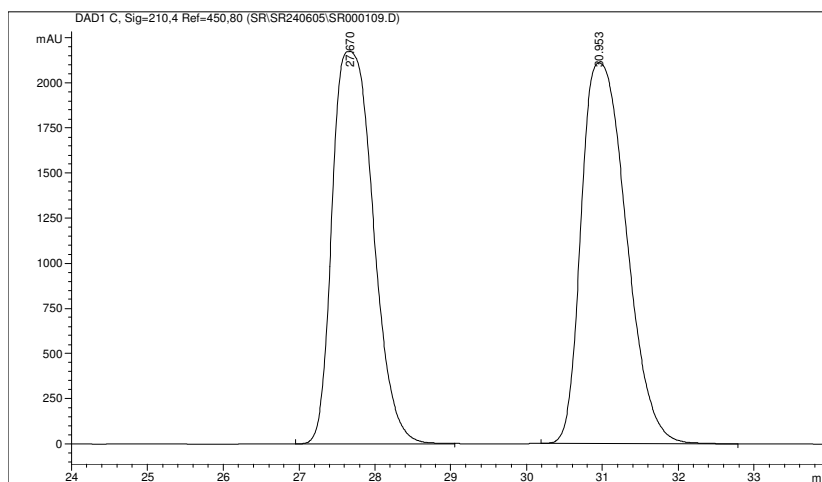
Hydroaminierung mit **I** bei 45 °C und 3 h (50 %: 50%)



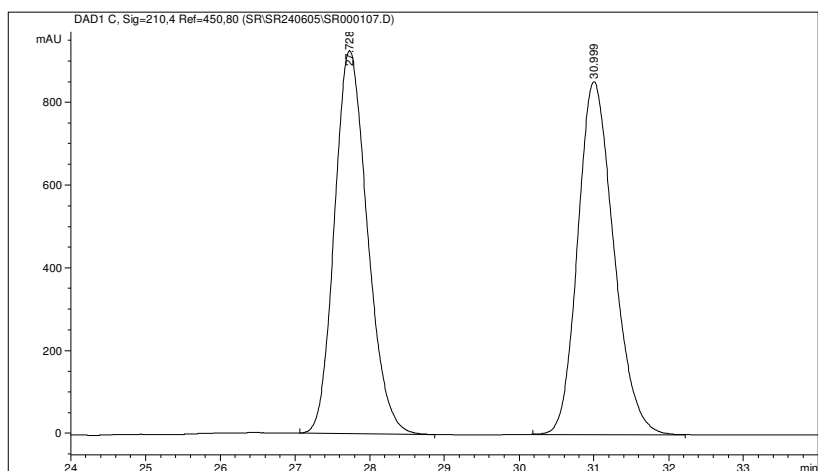
Hydroaminierung mit I bei 45 °C und 1 h (50 %: 50%)



Hydroaminierung mit I bei 25 °C und 24 h (50 %: 50%)

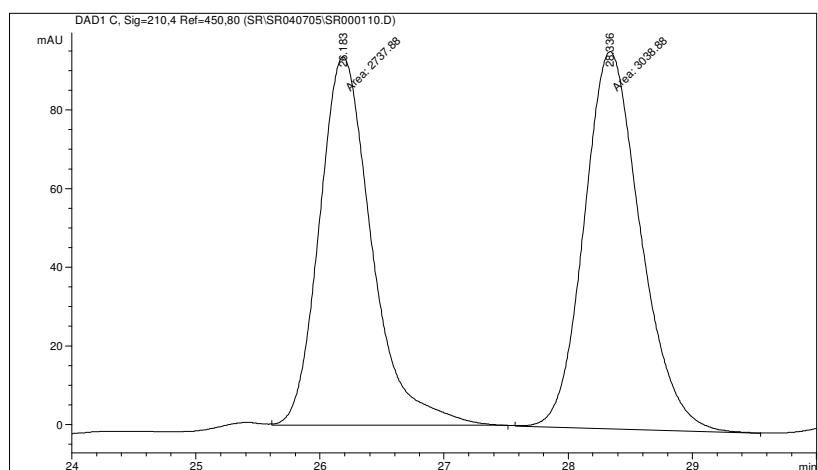


Hydroaminierung mit I bei 25 °C und 5 h (50 %: 50%)

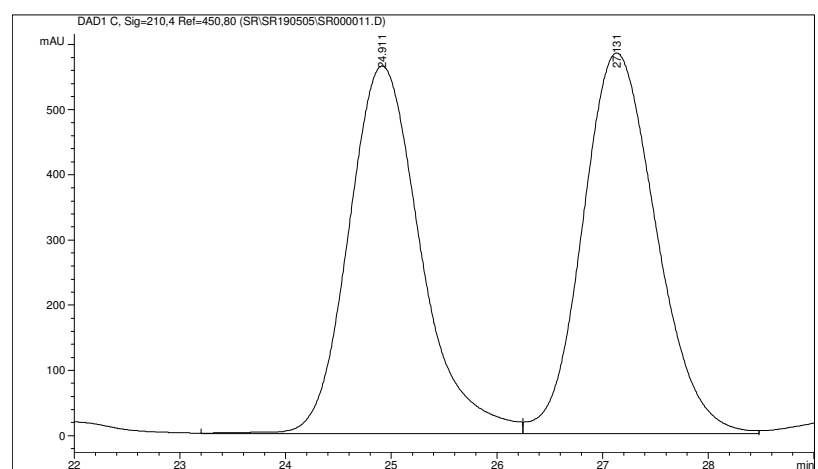


Hydroaminierung mit **I** bei 25 °C und 1 h (50 %: 50%)

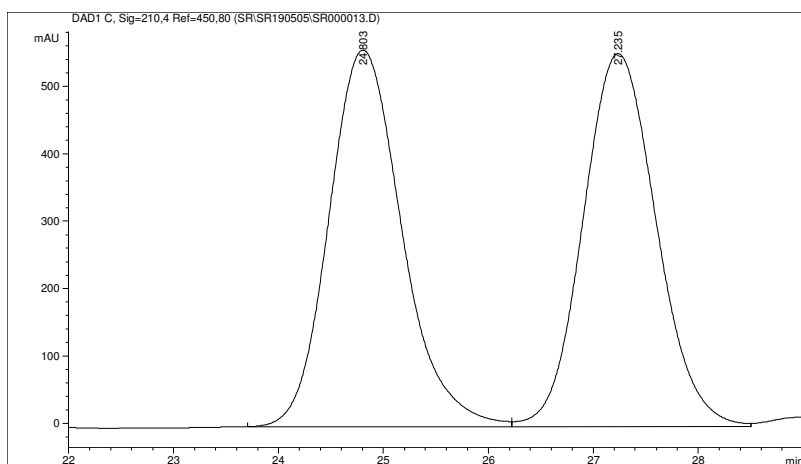
**Abb. 3:** HPLC-Spektren von **19a** nach intramolekularer Hydroaminierung von **4a**



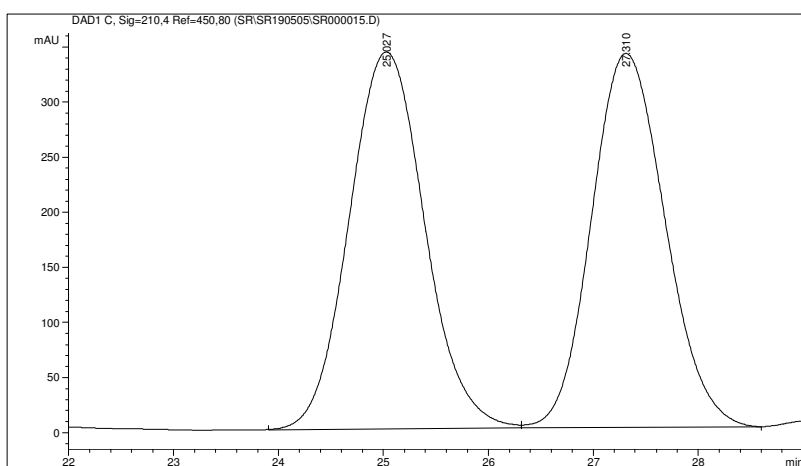
Hydroaminierung mit *S,S*-(EBTHI)TiMe<sub>2</sub> bei 105 °C und 1 h (50 %: 50%)



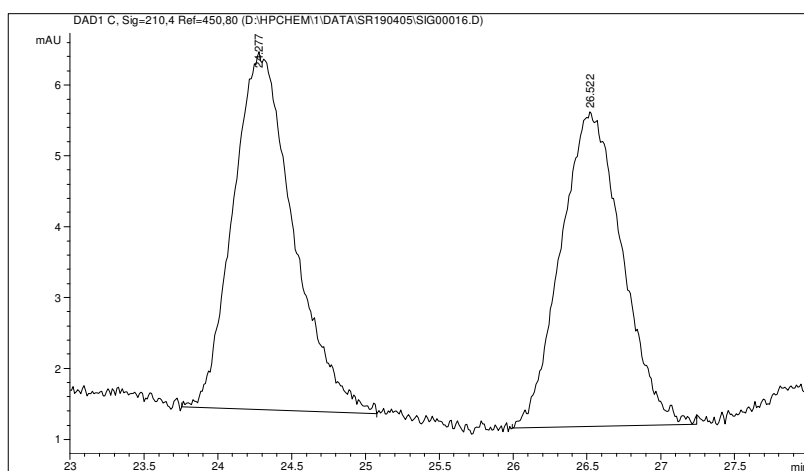
Hydroaminierung mit *S,S*-(EBTHI)TiMe<sub>2</sub> bei 105 °C und 2 h (50 %: 50%)



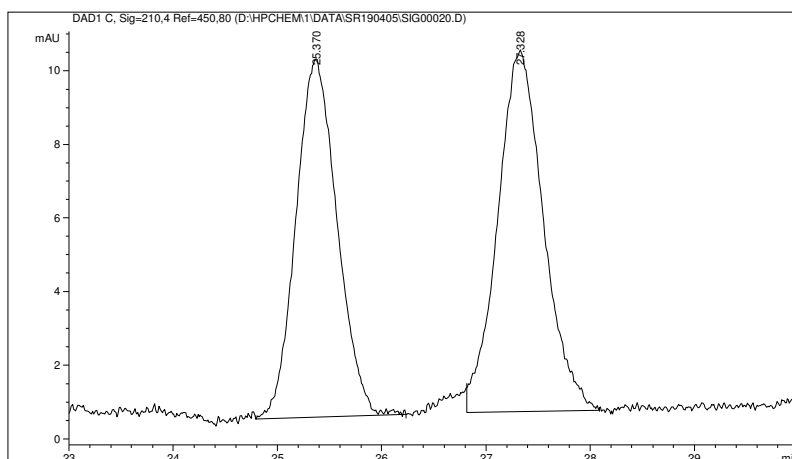
Hydroaminierung mit *S,S*-(EBTHI)TiMe<sub>2</sub> bei 105 °C und 3 h (50 %: 50%)



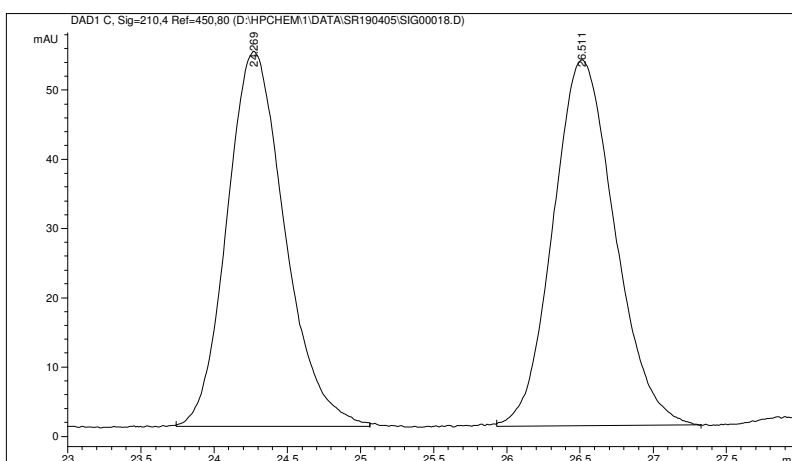
Hydroaminierung mit *S,S*-(EBTHI)TiMe<sub>2</sub> bei 105 °C und 4 h (50 %: 50%)



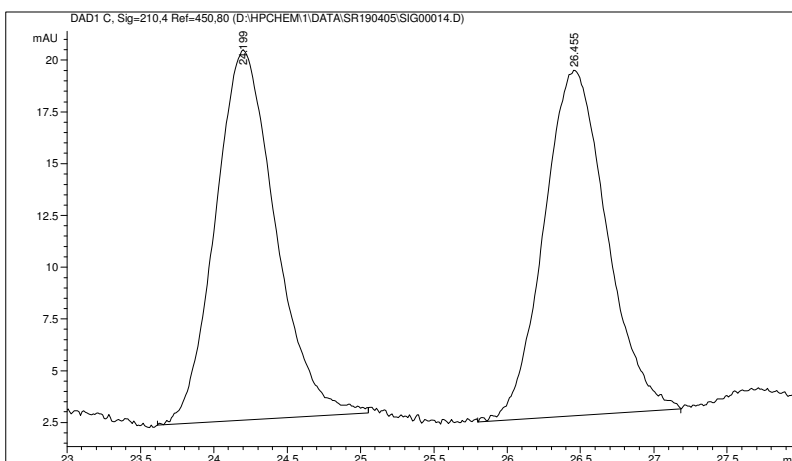
Hydroaminierung mit **I** bei 45 °C und 1 h (50 %: 50%)



Hydroaminierung mit **I** bei 45 °C und 2 h (50 %: 50%)



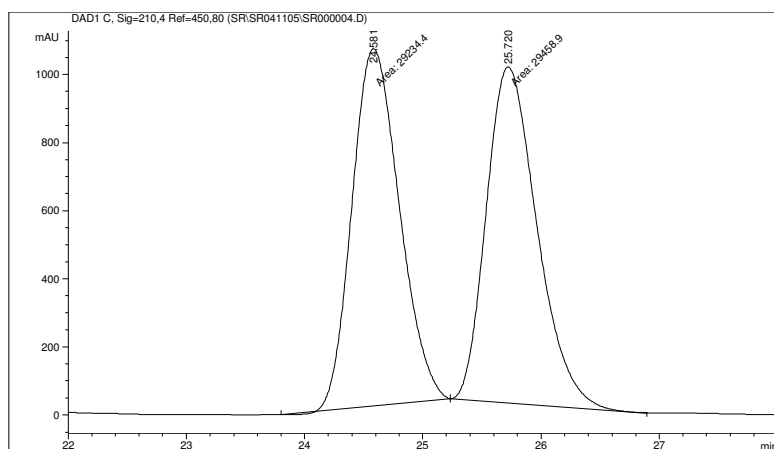
Hydroaminierung mit **I** bei 45 °C und 3 h (50 %: 50%)



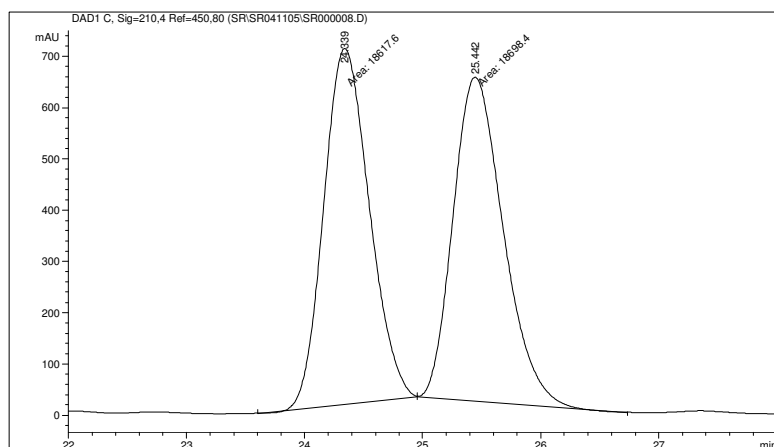
Hydroaminierung mit **I** bei 45 °C und 4 h (50 %: 50%)

**Abb. 4:** HPLC-Spektren von **19c** nach intramolekularer Hydroaminierung von **4c**

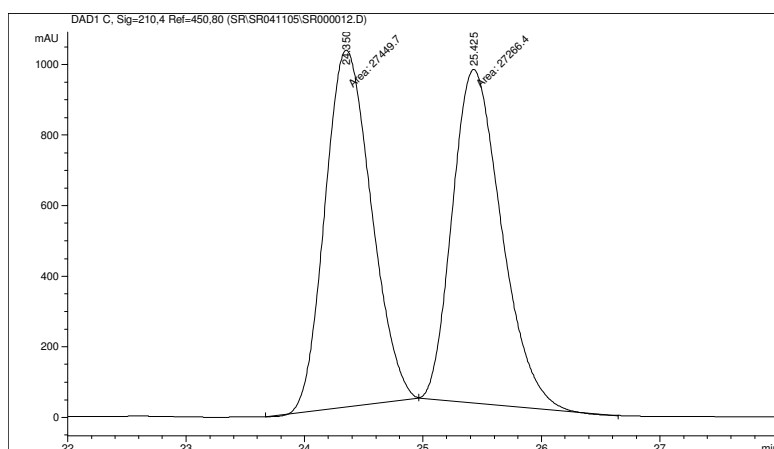
## 6.2.2 Spektren der $\alpha$ -chiralen Aminoalkine 6



Hydroaminierung mit *S,S*-(EBTHI)TiMe<sub>2</sub> bei 105 °C und 4 h (50 %: 50%)

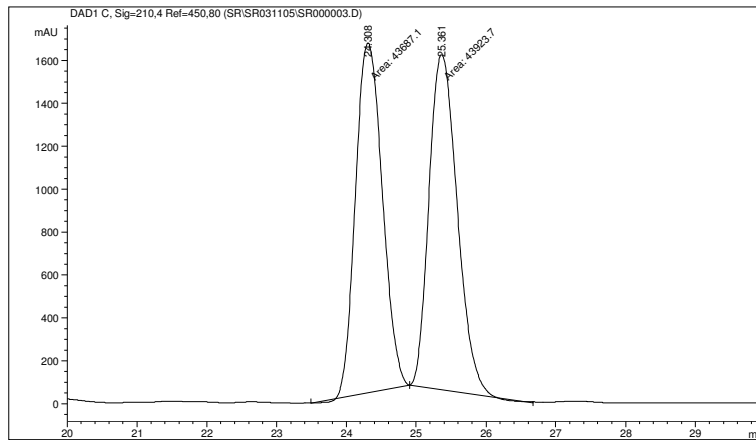


Hydroaminierung mit *S,S*-(EBTHI)TiMe<sub>2</sub> bei 105 °C und 8 h (50 %: 50%)



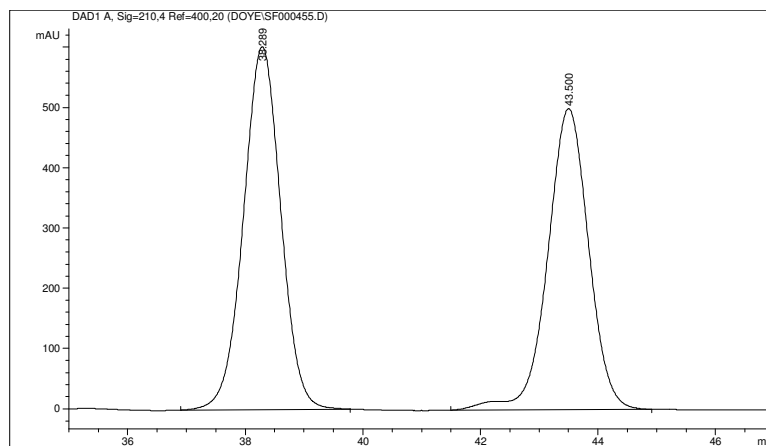
Hydroaminierung mit *S,S*-(EBTHI)TiMe<sub>2</sub> bei 105 °C und 16 h (50 %: 50%)



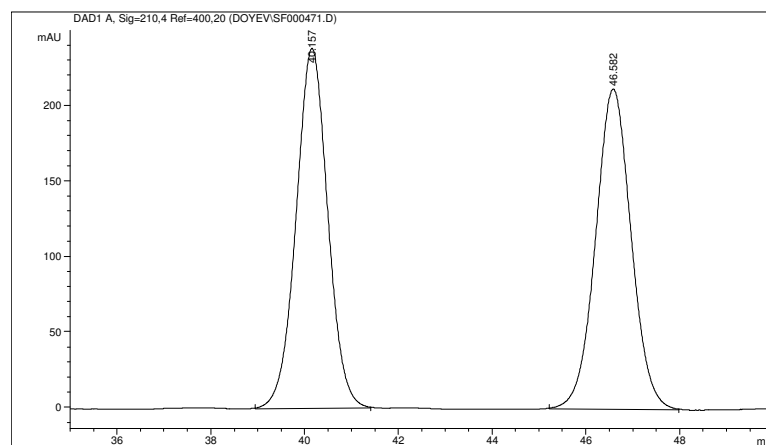


Hydroaminierung mit *S,S*-(EBTHI)TiMe<sub>2</sub> bei 105 °C und 24 h (50 %: 50%)

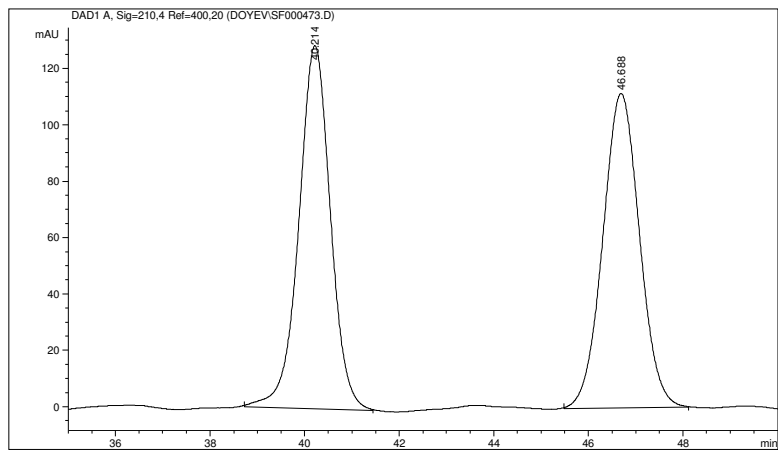
**Abb. 5:** HPLC-Spektren von **20a** nach intramolekularer Hydroaminierung von **6a**



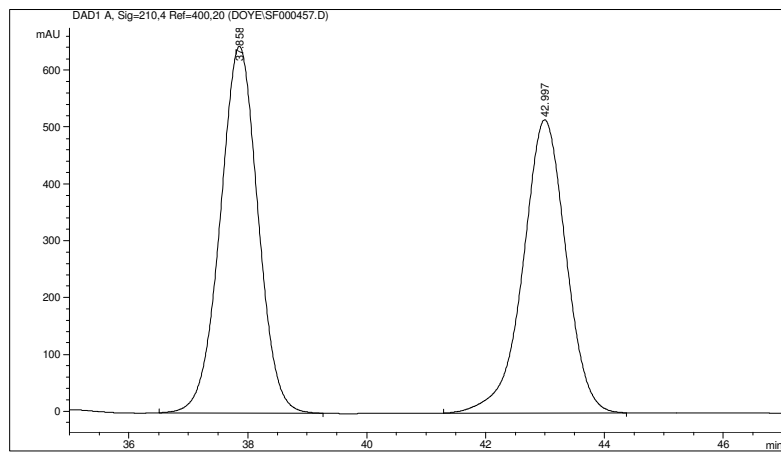
Hydroaminierung mit **I** bei 25 °C und 24 h (50 %: 50%)



Hydroaminierung mit **I** bei 25 °C und 5 h (50 %: 50%)



Hydroaminierung mit **I** bei 25 °C und 1 h (50 %: 50%)



Hydroaminierung mit **II** bei 25 °C und 24 h (50 %: 50%)

**Abb. 6:** HPLC-Spektren von **20d** nach intramolekularer Hydroaminierung von **6d**

## Literaturverzeichnis

- [01] a) H. Meerwein, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1965**, Bd. 6/3, 19; b) V. Franzen, H. Kropf, R. Schröder, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1979**, Bd. 6/1a/1, 474.
- [02] G. Cardillo, M. Orena, *Methods of Organic Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**, Vol. E21e, 4698.
- [03] G. Heilen, H. J. Mercker, D. Frank, R. A. Reck, R. Jäckh, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, **1985**, Vol. A2, 1.
- [04] a) J. Barluenga, F. Aznar, *Synthesis* **1977**, 195; b) J. Barluenga, F. Aznar, R. Liz, R. Rodes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1980**, 2732.
- [05] a) H. Meerwein, *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), G. Thieme Verlag, Stuttgart **1965** (4. Auflage), Bd. 6/3, 19; b) V. Franzen, H. Kropf, R. Schröder, *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), G. Thieme Verlag, Stuttgart **1979** (4. Auflage), Bd. 6/1a1, 474.
- [06] a) K. Utimoto, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 1845, b) A. Arcadi, S. Cacchi, F. Marinelli, *Tet. Lett.* **1989**, 30, 2581.
- [07] G. Gardillo, M. Orena, *Methods of Organic Chemistry* (Houben-Weyl), G. Thieme Verlag, Stuttgart **1995** (4<sup>th</sup> Ed.) Vol. E21e, 4698.
- [08] T.E. Müller, *Tet. Lett.* **1998**, 39, 5961.
- [09] M.S. Gibson, *The Chemistry of Amino Group* (Hrsg.: S. Patai), Interscience, New York, **1968**, 61.
- [10] Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9295.
- [11] A. Haskel, T. Straub, M. S. Eisen, *Organometallics* **1996**, 111, 3416.
- [12] D. Tzakis, C. Koradin, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 6193.
- [13] D. J. Arriola, M. Bokota, F. J. Timmers, *PCT Int. Appl.*, **2004**, 22; J. Klosin, J. W. Kruper, N. P. Nickios, R. G. Rorf, J. Soto, D. D. Graf, *U.S. Pat. Appl. Publ.*, **2003**, 32.
- [14] J. Walsh, A.M. Baranger, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1708.
- [15] a) H. Siebenreicher, S. Doye, *Prakt. Chem.* **2000**, 342, 102; b) E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3389.
- [16] I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4411.
- [17] F. Pohlki, S. Doye, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2305.

- [18] P.L. McGrane, M. Jensen, T. Livinghouse, *J. Org. Chem.* **1992**, *114*, 5459.
- [19] M.R. Gagne, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275.
- [20] I. Bytschkov, S. Doye, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 3715.
- [21] L. Pasteur, *C. R. Hebd. Seance Acad. Sci.* **1848**, *26*, 535.
- [22] L. Pasteur, *C. R. Hebd. Seance Acad. Sci.* **1857**, *45*, 1032.
- [23] L. Pasteur, *C. R. Hebd. Seance Acad. Sci.* **1858**, *46*, 615.
- [24] E. J. Ariens, J. J. S. van Rensen, W. Welling, *Stereoselectivity of pesticides: biological and chemical Problems*, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [25] C. C. Pfeiffer, *Science* **1956**, *7*, 29.
- [26] Food & Drug Administration, *Chirality* **1992**, *4*, 338.
- [27] a) W. Marckwald, A. McKenzie, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32*, 2130; b) W. Marckwald, A. McKenzie, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 469.
- [28] V. S. Martin, S. S. Woodard, T. Katsuki, Y. Yamada, M. Ikeda, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6237.
- [29] a) M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Asym. Synthesis*, Vol. 5, Academic Press, New York, **1985**, S. 247; b) K. B. Sharpless, T. R. Verhoeven, *Aldrichimica Acta* **1979**, *12*, 63; c) A. Pfenninger, *Synthesis* **1986**, 89.
- [30] T. Livinghouse, *Organometallics* **1997**, *16*, 1523.
- [31] L. Ackermann, R.G. Bergman, Rebecca N. Loy, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11956.
- [32] R. Appel, *Tertiary Phosphane/Tetrachloromethane, a Versatile Reagent for Chlorination, Dehydration, and P-N Linkage.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, *14*, **1975**, 801.
- [33] D.L.J. Clive, D.C. Cole, *J. Chem. Soc. Perkins Trans. 1* **1991**, 3263.
- [34] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
- [35] J. K. Crandall, W. J. Michaely, *J. Org. Chem.*, **1984**, *22*, 4244.
- [36] R. F. Nystrom,
- [37] B.R. Brown, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2756.
- [38] E. Wiberg, A. Jahn, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 580.
- [39] R. F. Nystrom, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 2544.
- [40] Co. Young, I.E. Ney, I.P. Wolfe, *Organic Letters* **2005**, *7*, 2575.
- [41] a) H. Takahashi, T. Kawakita, M. Ohno, M. Yoshhioka, S. Kobayashi, *Tetrahedron* . **1992**, *48*, 5691; b) S. Pritchett, P. Gantzel, P. J. Walsh, *Organometallics* **1999**, *18*, 823.
- [42] F. Pohlki, I. Bytschkov, H. Siebeneicher, A. Heutling, W. A. König, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1967.

# Lebenslauf

## Persönliche Angaben

Name Sven Riedel  
Anschrift O7 28, 68161 Mannheim  
Geburtstag/-ort 27. Juli 1974 / Hannover  
Familienstand ledig  
Nationalität deutsch

## Schulische Ausbildung

1986 – 1990 Gymnasium – Lehrte  
1990 – 1995 Gymnasium – Burgdorf  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

## Wehrdienst

Okt. '95 – Sept. '96 Wehrdienst – Munster

## Ausbildung

Okt. '96 – Juli '03 Studium Chemie (Diplom), Universität Hannover, Fächerkombination  
Hauptstudium: Anorganische Chemie, Organische Chemie,  
Physikalische Chemie, Technische Chemie

Jan. '03 – Juli '03  
Diplomarbeit Thema: Dianionische Oxy- Cope- Umlagerung mit Benzil- Derivaten  
Institut für Organische Chemie, Universität Hannover,  
Prof. Dr. H. Butenschön

Okt. '03 – Okt. '08  
Promotion Thema: Kinetische Racematspaltung bei der intramolekularen  
Hydroaminierung von Aminoalkinen mit Titankatalysatoren, Institut für  
Organische Chemie, Universität Heidelberg, Prof. Dr. S. Doye

## Studienbegleitenden Tätigkeiten

2000 Betreuung des chemischen Praktikums der Mediziner, Medizinische  
Hochschule Hannover (MHH)  
2001 Studentische Hilfskraft, Institut für Siedlungswasserwirtschaft und  
Abfalltechnik, Universität Hannover (ISAH)

- 2002 – 2003      Studentische Hilfskraft, Curie-AG des Fachbereichs Chemie,  
Universität Hannover
- 2003 – 2006      Leiter des Organisch Chemischen Grundpraktikums für  
Naturwissenschaftler, Universität Heidelberg
- 2003 – 2006      Sicherheitsbeauftragter im Arbeitskreis Doye, Universität Heidelberg

### **Berufliche Tätigkeit**

- Seit Nov. '06      Angestellter bei GSG Mess- und Analysegeräte GmbH (Bruchsal)